

# **Analyse nanoporöser Leichtmetallhydrid- Kohlenstoff-Komposite zur Anwendung als Wasserstoffspeicher**

Analysis of nanoporous carbons infiltrated with light metal  
hydrides as hydrogen storage

NORMAN FREUDENREICH

Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat)

angefertigt an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der  
Universität Hamburg 2024

1. Gutachter      Prof. Dr. Michael Fröba  
2. Gutachter      Prof. Dr. Michael Steiger

Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Michael Fröba (Vorsitz)

Prof. Dr. Volker Abetz (stellvertretender Vorsitz)

Prof. Dr. Wolfgang Maison

20.09.2024

Datum Disputation

21.10.2024

Datum Druckfreigabe

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2016 bis April 2024 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
Abkürzungsverzeichnis .....	IV
Verwendete Formelsymbole .....	VI
1. Zusammenfassung und Ausblick .....	1
2. Summary .....	5
3. Einleitung .....	8
3.1 Metallhydride .....	11
3.2 Metallhydride als Wasserstoffspeicher .....	15
3.2.1 Lithiumborhydrid ( $\text{LiBH}_4$ ) .....	22
3.2.2 Magnesiumhydrid ( $\text{MgH}_2$ ) .....	25
3.2.3 Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) .....	27
3.2.4 Magnesiumborhydrid ( $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ) .....	29
3.3 Modifikation der Eigenschaften von Metallhydriden .....	34
3.3.1 Nanostrukturierung von Metallhydriden .....	36
3.3.2 Destabilisierung der Metallhydride .....	44
3.4 Poröse Materialien .....	53
3.5 Verfahren zur Synthese poröser Kohlenstoffe .....	54
3.5.1 Synthese poröser Kohlenstoffe mittels Endo-Templat-Verfahren .....	56
3.5.2 Synthese poröser Kohlenstoffe durch Phasenseparation .....	60
4. Analysemethoden .....	63
4.1 Elektronenmikroskopie .....	63
4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	65
4.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	68
4.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) .....	69
4.3 Stickstoffphysisorption .....	70
4.4 Thermische Analyse .....	76
4.4.1 Thermogravimetrie (TG) .....	77
4.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....	78
4.4.3 Simultane thermische Analyse (STA) .....	80
5. Motivation und Aufgabenstellung .....	81
6. Ergebnisse und Diskussion .....	83

6.1	Synthese der mesoporösen Kohlenstoffmatrices .....	83
6.1.1	Synthese schwammartiger, mesopöser Kohlenstoffmatrices .....	84
6.1.2	Synthese geordneter, mesopöser Kohlenstoffmatrices .....	101
6.2	Nanostrukturierung von Di- <i>n</i> -butylmagnesium durch Lösungsmittelimprägnierung .....	109
6.3	Umwandlung von MgBu <sub>2</sub> und Herstellung der MgH <sub>2</sub> -Komposite .....	144
6.4	Nanostrukturierung von Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> durch Schmelzimprägnierung .....	162
6.5	Nanostrukturierung von LiAlH <sub>4</sub> durch Schmelzimprägnierung .....	183
6.6	Nanostrukturierung von LiBH <sub>4</sub> durch Schmelzimprägnierung .....	204
6.6.1	Analyse gemahlener und schmelzimprägnierter LiBH <sub>4</sub> -Komposite .....	204
6.6.2	Einfluss des mittleren Porendurchmessers der porösen Kohlenstoffmatrix auf das Phasenverhalten von LiBH <sub>4</sub> .....	224
6.7	Nanostrukturierung von LiBH <sub>4</sub> und LiAlH <sub>4</sub> durch Zwei-Schritt-Schmelzimprägnierung .....	240
6.8	Vergleich von gemahlener und schmelzimprägnierter LiBH <sub>4</sub> -Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Kohlenstoff-Komposite .....	258
6.9	Nanostrukturierung von LiBH <sub>4</sub> und MgH <sub>2</sub> durch Schmelzimprägnierung der MgH <sub>2</sub> -Kohlenstoff-Komposite mit LiBH <sub>4</sub> .....	278
6.10	Untersuchungen zur Reaktionskinetik und H <sub>2</sub> -Speicherkapazität der RHC-Kohlenstoff-Komposite .....	299
6.10.1	Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der RHC-Kohlenstoff-Komposite .....	299
6.10.1.1	Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der LiBH <sub>4</sub> -Kohlenstoff-Komposite	301
6.10.1.2	Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der LiAlH <sub>4</sub> -Kohlenstoff-Komposite	303
6.10.1.3	Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Kohlenstoff-Komposite	309
6.10.1.4	Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der LiBH <sub>4</sub> -MgH <sub>2</sub> -Kohlenstoff-Komposite .....	312
6.10.1.5	Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der LiBH <sub>4</sub> -LiAlH <sub>4</sub> -Kohlenstoff-Komposite .....	314
6.10.1.6	Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der LiBH <sub>4</sub> -Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Kohlenstoff-Komposite .....	318
6.10.2	Untersuchungen zur H <sub>2</sub> -Kapazität und Reversibilität der RHC-Kohlenstoff-Komposite	323
7.	Experimenteller Teil .....	343
7.1	Messgeräte .....	343
7.2	Synthesen .....	345
7.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese schwammartiger, mesoporöser Kohlenstoffe (SMK)	345
7.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese des Resol-Präkursors .....	348

7.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur silicaunterstützten Synthese von geordneten, mesoporösen Kohlenstoffen mit unterschiedlicher Porengeometrie (OMK) .....	348
7.2.4	Synthese von $\gamma$ -Magnesiumborhydrid ( $\gamma$ -Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) .....	349
7.2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Imprägnierung poröser Kohlenstoffe mit <i>n</i> -Dibutylmagnesium mittels <i>incipient wetness</i> -Methode mit anschließender Umwandlung des MgBu <sub>2</sub> zu MgH <sub>2</sub> .....	350
7.2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der <i>n</i> -Dibutylmagnesium-Diethylether-Lösung ( <i>c</i> = 1 mol/L) .....	350
7.2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Imprägnierung poröser Kohlenstoffe mit <i>n</i> -Dibutylmagnesium durch Überschussevaporations-Imprägnierung .....	351
7.2.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung der mit <i>n</i> -Dibutylmagnesium imprägnierten, porösen Kohlenstoffe .....	352
7.2.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung physikalischer Mischungen der porösen Kohlenstoffe mit Lithiumborhydrid .....	353
7.2.10	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung der porösen Kohlenstoffe mit Lithiumborhydrid mittels Schmelzimprägnierung .....	355
7.2.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung der Magnesiumhydrid-Komposite mit Lithiumborhydrid mittels Schmelzimprägnierung .....	357
7.2.12	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung der porösen Kohlenstoffe mit Magnesiumborhydrid mittels Schmelzimprägnierung .....	358
7.2.13	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur simultanen Beladung der porösen Kohlenstoffe mit Lithiumborhydrid und Magnesiumborhydrid mittels Schmelzimprägnierung .....	359
7.2.14	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung der porösen Kohlenstoffe mit Lithiumaluminiumhydrid mittels Schmelzimprägnierung .....	360
7.2.15	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung der porösen Kohlenstoffe mit Lithiumborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid mittels Schmelzimprägnierung .....	361
8.	Literaturverzeichnis .....	363
9.	Anhang .....	374
a)	Chemikalienverzeichnis .....	374
b)	Danksagung .....	377
c)	Abbildungen und Tabellen .....	379
10.	Eidesstattliche Versicherung .....	467

# Abkürzungsverzeichnis

BET-Methode	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller
BJH-Methode	Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung nach Barrett, Joyner und Halenda
CIPS	engl. <i>Chemically Induced Phase Separation</i>
CMK	engl. <i>Carbon Mesosstructured by Korea Advanced Institute of Science and Technology</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDXS	engl. <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
EELS	engl. <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
EISA	engl. <i>Evaporation Induced Self-Assembly</i>
EtOH	Ethanol
Gew.-%	Gewichtsprozent
GMK	geordneter, mesoporöser Kohlenstoff
HPDSC	engl. <i>High Pressure Differential Scanning Calorimetry</i>
ICM	engl. <i>Increasing Concentration Method</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MOF	engl. <i>Metal-Organic Framework</i>
MS	Massenspektrometrie
OMC	engl. <i>Ordered Mesoporous Carbon</i>
P4VP	Poly-4-vinylpyridin

PEO	Polyethylenoxid
PPO	Polypropyleneoxid
PS	Polystyrol
P-XRD	engl. <i>X-Ray Powder diffraction</i> (P-XRD), Röntgenpulverdiffraktometrie
QSDFE	<i>Quenched Solid Density Functional Theory</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
RHC	engl. <i>Reactive Hydride Composite</i>
SAED	engl. <i>Selected Area Electron Diffraction</i>
SAXS	engl. <i>Small Angle X-ray Scattering</i>
SDA	engl. <i>Structure Directing Agent</i>
SMK	schwammartiger, mesoporöser Kohlenstoff
STA	Simultane thermische Analyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermogravimetrie
TIPS	engl. <i>Thermally Induced Phase Separation</i>
TOA	Triethylorthoacetat

## Verwendete Formelsymbole

$p_{H_2}$	Wasserstoffdruck
$p_{PI}$	Plateaudruck
$A$	Signalfläche
$a$	Zellkonstante
$C$	Konstante, siehe Gleichung 3.4
$d$	Abstand zwischen zwei Netzebenen
$d_{average}$	durchschnittliche Porengröße
$d_P$	Porendurchmesser
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_{des}$	Desorptionswärme der ersten Schicht
$E_V$	Verdampfungswärme der übrigen Schichten
$h, k, l$	Miller-Indizes
$K$	Gleichgewichtskonstante
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_{ad/des}$	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption bzw. Desorption
$m$	Masse
$n$	natürliche Zahl
$p$	Druck
$P$	Polymerisationsgrad
$p_0$	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs
$p_{ad}$	Druck des Adsorptivs
$R$	Allgemeine Gaskonstante
$S$	spezifische Oberfläche

$T$	Temperatur
$V_{ad}$	adsorbiertes Volumen
$V_M$	Volumen einer Monolage (Monolagenkapazität)
$v$	Geschwindigkeit
$w$	Gewichtsanteil
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\Delta G_R$	Änderung der Gibbs-Energie
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie
$\Delta S_R$	Reaktionsentropie
$\theta$	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung
$\Phi$	Wärmestrom
$q$	Wärme
$t$	Zeit
$K(T)$	Kalibrierfaktor, siehe Gleichung 2.5 und 2.6
$S$	Empfindlichkeitskalibrierfaktor
$\varphi$	Volumenanteil
$\lambda$	Wellenlänge
$\chi$	Wechselwirkungsparameter
$\chi^P$	Elektronegativität nach Pauling
$h$	Plancksches Wirkungsquantum



## 1. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Leichtmetallhydrid-Kohlenstoff-Kompositen, welche als reversible Wasserstoffspeicher Anwendung finden sollen. Hierzu wurden mittels Endotemplatverfahren und Phasenseparation mikro- und mesoporöse Kohlenstoffe hergestellt. Die mittels Endotemplatverfahren hergestellten Kohlenstoffe besaßen zwar nur eine geringe Ordnung in der Anordnung der Poren, dafür aber schmale Porengrößenverteilungen mit Porendurchmessern zwischen 6.0-6.4 nm, spezifischen Oberflächen bis zu 1075 m<sup>2</sup>/g sowie Porenvolumina von 1.61-1.63 cm<sup>3</sup>/g. Die mittels Phasenseparation hergestellten Kohlenstoffe wiesen schwammartige, unregelmäßig angeordnete Poren auf, deren Durchmesser sich allerdings durch die Variation der Syntheseparameter gut zwischen 8 nm und 28 nm einstellen ließen und die spezifische Oberflächen zwischen 485 m<sup>2</sup>/g und 1544 m<sup>2</sup>/g sowie Porenvolumina zwischen 0.789 cm<sup>3</sup>/g und 1.27 cm<sup>3</sup>/g besaßen. Die hergestellten Kohlenstoffe waren zudem thermisch stabil und setzten während der thermischen Analyse in Inertgasatmosphäre keine nennenswerten Mengen an Verunreinigungen frei.

Untersucht wurden die Leichtmetallhydride LiBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub> sowie die Hydridgemische 2 LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>, 2 LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> und LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Die Hydride bzw. Hydridgemische wurden mittels unterschiedlicher Imprägnierverfahren in die porösen Kohlenstoffe eingelagert und anschließend charakterisiert. Die LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite konnten mittels Schmelzimprägnierung hergestellt werden. Durch die Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub> konnte neben der Zersetzungstemperatur ebenfalls der Festphasenübergang von *o*-LiBH<sub>4</sub> zu *h*-LiBH<sub>4</sub> sowie das Schmelzen zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Weitere Untersuchungen konnten zeigen, dass die Verschiebung der Phasenumwandlung und des Schmelzens auf die Verringerung der jeweiligen Übergangsenthalpie zurückgeführt werden kann. LiAlH<sub>4</sub> konnte mit mäßigem Erfolg mittels Schmelzimprägnierung in die porösen Kohlenstoffe eingebracht werden, da es sich trotz hohem H<sub>2</sub>-Druck und Temperaturen knapp über der Schmelztemperatur während der Imprägnierung partiell zersetzte. Dennoch zeigte die weitere Charakterisierung dieser Kompositmaterialien ebenfalls eine Reduktion der Zersetzungstemperaturen, sodass die Nanostrukturierung auch für dieses Metallhydrid eine Verbesserung der Reaktionskinetik ergab. Die Nanostrukturierung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> war ebenfalls problematisch, weil sich Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ebenfalls während der Schmelzimprägnierung partiell zersetzte. Dennoch zeigten die Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite verringerte

Zersetzungstemperaturen. Eine alternative Methode zur zersetzungsfreien Imprägnierung der porösen Kohlenstoffe mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  und  $\text{LiAlH}_4$ , liegt in der Lösungsmittelimprägnierung. Diese bringt jedoch den Nachteil mit sich, dass das Lösungsmittel vollständig entfernt werden muss und der erreichbare gravimetrische Beladungsgrad jeweils von der Löslichkeit des Metallhydrids im verwendeten Lösungsmittel abhängt. Weil  $\text{MgH}_2$  weder mittels Schmelz- noch Lösungsmittelimprägnierung in die Kohlenstoffe eingebracht werden kann, wurde der Umweg über die Lösungsmittelimprägnierung mit  $\text{MgBu}_2$ , welches nachfolgend zu  $\text{MgH}_2$  umgewandelt wurde, gewählt. Die Imprägnierung erfolgte mittels der Methoden der kapillaren Imprägnierung sowie der neu entwickelten Überschussevaporations-Imprägnierung. Die hergestellten  $\text{MgBu}_2$ -Kohlenstoff-Komposite wiesen verringerte Zersetzungstemperaturen sowohl für  $\text{MgBu}_2$  als auch für das bei der Zersetzung gebildete  $\text{MgH}_2$  auf. Die STA dieser Proben ergab jedoch auch, dass bei der Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  polymerartige Kohlenstoffverunreinigungen entstehen, die auch nach der Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu  $\text{MgH}_2$  noch in den Proben zu finden waren.

Nachdem die Kohlenstoffe erfolgreich mit jeweils einem Metallhydrid beladen werden konnten und sich in diesen Kompositmaterialien eine Verbesserung der Zersetzungskinetik feststellen ließ, wurden im nächsten Schritt die RHC-Kohlenstoffe hergestellt. Die  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite wurden erfolgreich durch Schmelzimprägnierung der  $\text{MgH}_2$ -Proben mit  $\text{LiBH}_4$  hergestellt, wobei parallel zur Imprägnierung der Großteil der polymerartigen Kohlenstoffverunreinigungen entfernt werden konnten. Die Ergebnisse der STA und  $\text{N}_2$ -Physisorption zeigten eine erfolgreiche Beladung der Poren und eine Verbesserung der Zersetzungskinetik von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$ . Mittels eines HP-DSC-Experimentes konnten zudem Hinweise auf synergistische Effekte zwischen  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$  festgestellt werden, die eine Verringerung der Reaktionsenthalpie und damit verbunden eine weitere Verringerung der Zersetzungstemperatur zur Folge haben. Die  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite konnten erfolgreich mittels einer Ein-Schritt-Schmelzimprägnierung hergestellt werden, bei der die eutektische Schmelze des RHC ausgenutzt wurde, um die Metallhydride unterhalb ihrer Zersetzungstemperaturen in die Poren der Kohlenstoffe einzulagern. Dadurch gelang es  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  in die Poren einzubringen, ohne dass es sich während der Imprägnierung zersetzt. Die Kompositmaterialien wiesen deutliche Verbesserungen der Reaktionskinetik und damit verbunden, deutliche Verringerungen der Zersetzungstemperaturen auf. Die  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite konnten erfolgreich mittels einer Zwei-Schritt-Schmelzimprägnierung hergestellt werden, bei der zunächst  $\text{LiBH}_4$  und im Anschluss  $\text{LiAlH}_4$  in die Poren eingelagert wurde. Zwar fand während der zweiten Imprägnierung eine partielle Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$

statt, aber das dabei entstandene  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  gelangte nachweislich in die Poren, so dass auch diese Proben Verbesserungen der Reaktionskinetiken zeigten.

Nachdem die RHC-Kohlenstoff-Komposite hergestellt waren, wurden sie noch genauer hinsichtlich der Veränderung der Reaktionskinetik sowie auf die Reversibilität der  $\text{H}_2$ -Aufnahme und –Abgabe untersucht. Die Kissinger-Analyse zur näherungsweisen Bestimmung der Aktivierungsenergien der Zersetzungsprozesse konnte für die meisten Metallhydrid-Komposite die Verringerung kinetischer Barrieren und eine damit verbundene Senkung der Aktivierungsenergie nachweisen. Lediglich die Ergebnisse der Analyse der  $\text{LiAlH}_4$ - und  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Proben waren nicht eindeutig, was aber auf sehr schwach ausgeprägte oder fehlende Peakmaxima zurückgeführt werden kann, die in sehr ungenauen Ergebnissen resultierte. Um diese Problematik zu umgehen und auch die Aktivierungsenergien der übrigen Kompositmaterialien noch genauer bestimmen zu können, sollten zukünftige DSC-Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie bei höheren Heizraten durchgeführt werden, wodurch die DSC-Peaks schärfer und die Bestimmung der Peakmaxima genauer werden.

Die Reversibilität der  $\text{H}_2$ -Aufnahme und –Abgabe in den RHC-Kohlenstoff-Kompositen wurde zunächst in Vorversuchen mittels HP-DSC untersucht. Diese ergaben die Reversibilität aller drei untersuchten Proben, wobei besonders die  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Probe vielversprechende Ergebnisse lieferte. In den im Anschluss durchgeführten Sievert-Messungen wiesen jedoch alle drei untersuchten Proben geringe reversible  $\text{H}_2$ -Kapazitäten auf. Weil sowohl die  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Probe als auch die  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  bereits bei der ersten Desorption überraschend geringe Mengen an  $\text{H}_2$  freisetzten (verglichen mit der anhand der STA-Ergebnisse erwarteten Menge), wird eine Kontamination der Proben als mögliche Ursache vermutet. Die P-XRDs der Rückstände der Sievert-Analyse zeigten für genau diese beiden Proben die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie  $\text{MgO}$  und  $\text{LiMgBO}_3$ , die nicht rehydrierbar sind und somit für den Verlust an reversibler  $\text{H}_2$ -Kapazität verantwortlich sind. Um in Zukunft RHC-Komposite mit höherer reversibler  $\text{H}_2$ -Kapazität zu erhalten, müssen solche Kontamination unbedingt vermieden werden. Hierzu könnte es hilfreich sein, die genaue Ursache der Kontamination zu ergründen und gegebenenfalls die porösen Kohlenstoffe als Ursache auszuschließen oder zu bestätigen, da während der STA jeglicher Metallhydrid-Kohlenstoff-Komposite die Freisetzung geringer Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  beobachtet wurde. Im Hinblick auf das vielversprechendste  $\text{H}_2$ -Speichermaterial unter den untersuchten RHC-Kompositen sollten zukünftige Arbeiten auf das  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposit konzentriert werden, da dieses in einer simplen Ein-Schritt-Schmelzimpregnierung bei vergleichsweise milder Temperatur

hergestellt werden kann, wodurch das Erreichen hoher Beladungsgrade und somit hoher H<sub>2</sub>-Kapazitäten möglich wird. Die deutliche Verringerung der Zersetzungstemperatur erscheint vielversprechend und lässt sich möglicherweise durch die Verwendung eines geeigneten Katalysators weiter senken.

## 2. Summary

The aim of this work was the synthesis and characterization of light metal hydride-carbon composites, which should be used as reversible hydrogen storage. For this purpose, micro- and mesoporous carbons were produced using endotemplating processes and phase separation. The carbons produced by the endotemplating process had only a slight order in the arrangement of the pores, but narrow pore size distributions with pore diameters between 6.0-6.4 nm, specific surface areas up to 1075 m<sup>2</sup>/g and pore volumes of 1.61-1.63 cm<sup>3</sup>/g. The carbons produced by phase separation had sponge-like, irregularly arranged pores, the diameter of those could be easily adjusted between 8 nm and 28 nm by varying the synthesis parameters, the specific surface areas were between 485 m<sup>2</sup>/g and 1544 m<sup>2</sup>/g and pore volumes were between 0.789 cm<sup>3</sup>/g and 1.27 cc/g. The carbons produced were also thermally stable and did not release any significant amounts of impurities during the thermal analysis in an inert gas atmosphere.

The light metal hydrides LiBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub> and the hydride mixtures 2 LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>, 2 LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> and LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> were investigated. The hydrides or hydride mixtures were embedded in the porous carbons using different impregnation techniques and characterized afterwards. The LiBH<sub>4</sub>-carbon composites could be produced by melt impregnation. Due to the nanostructuring of LiBH<sub>4</sub>, not only the decomposition temperature but also the solid-phase transition from *o*-LiBH<sub>4</sub> to *h*-LiBH<sub>4</sub> and the melting could be shifted to lower temperatures. Further investigations were able to show that the shift in phase transition and melting can be attributed to the reduction in the respective transition enthalpy. LiAlH<sub>4</sub> could be introduced into the porous carbons with moderate success by means of melt impregnation, since it partially decomposed during the impregnation despite the high H<sub>2</sub> pressure and temperatures just above the melting temperature. Nevertheless, the further characterization of these composite materials also showed a reduction in the decomposition temperatures, so that the nanostructuring also resulted in an improvement in the reaction kinetics for this metal hydride. The nanostructuring of Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was also problematic because Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> also partially decomposed during melt impregnation. Nevertheless, the Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-carbon composites showed reduced decomposition temperatures. An alternative method for decomposition-free impregnation of porous carbons with Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and LiAlH<sub>4</sub> is solvent impregnation. However, this has the disadvantage that the solvent has to be removed completely and the degree of gravimetric loading that can be achieved depends in each case on the solubility of the metal hydride in the solvent used. Because MgH<sub>2</sub> cannot be introduced into the carbon either by means of melt or solvent impregnation, the detour via solvent impregnation with

MgBu<sub>2</sub>, which was subsequently converted to MgH<sub>2</sub>, was chosen. The impregnation was carried out using the methods of capillary impregnation and the newly developed excess evaporation impregnation. The MgBu<sub>2</sub>-carbon-composites produced showed reduced decomposition temperatures for both MgBu<sub>2</sub> and the MgH<sub>2</sub> formed during decomposition. However, the STA of these samples also revealed that the decomposition of MgBu<sub>2</sub> produces polymer-like carbon impurities, which were still present in the samples even after the conversion of MgBu<sub>2</sub> to MgH<sub>2</sub>.

After the carbons could be successfully loaded with one metal hydride each and an improvement in the decomposition kinetics could be determined in these composite materials, the next step was to produce the RHC carbons. The LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-carbon composites were successfully prepared by melt impregnation of the MgH<sub>2</sub> samples with LiBH<sub>4</sub>, where most of the polymer-like carbon impurities could be removed in parallel to the impregnation. The results of STA and N<sub>2</sub> physisorption showed a successful loading of the pores and an improvement in the decomposition kinetics of LiBH<sub>4</sub> and MgH<sub>2</sub>. Using an HP-DSC experiment, it was also possible to determine indications of synergistic effects between LiBH<sub>4</sub> and MgH<sub>2</sub>, which result in a reduction in the reaction enthalpy and, associated with this, a further reduction in the decomposition temperature. The LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-carbon composites were successfully prepared using a one-step melt impregnation, in which the eutectic melt of the RHC was used to embed the metal hydrides in the pores of the carbon below their decomposition temperatures. This made it possible to introduce Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> into the pores without it decomposing during the impregnation. The composite materials showed significant improvements in reaction kinetics and, associated with this, significant reductions in decomposition temperatures. The LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-carbon composites were successfully produced using a two-step melt impregnation, in which first LiBH<sub>4</sub> and then LiAlH<sub>4</sub> were embedded in the pores. Partial decomposition of LiAlH<sub>4</sub> took place during the second impregnation, but the resulting Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> demonstrably got into the pores, so that these samples also showed improvements in the reaction kinetics.

After the RHC-carbon composites were fabricated, they were further investigated in terms of the change in reaction kinetics and the reversibility of H<sub>2</sub> uptake and release. The Kissinger analysis for the approximate determination of the activation energies of the decomposition processes was able to demonstrate the reduction of kinetic barriers and an associated reduction in the activation energy for most metal hydride composites. Only the results of the analysis of the LiAlH<sub>4</sub> and Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> samples were inconclusive, which can be attributed to very weak or missing peak maxima, which resulted in very inaccurate results. In order to circumvent this

problem and to be able to determine the activation energies of the other composite materials even more precisely, future DSC measurements to determine the activation energy should be carried out at higher heating rates, which will make the DSC peaks sharper and the determination of the peak maxima more accurate.

The reversibility of H<sub>2</sub> uptake and release in the RHC-carbon composites was first investigated in preliminary tests using HP-DSC. These revealed the reversibility of all three samples examined, with the LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sample in particular providing promising results. In the subsequent Sievert measurements, however, all three samples examined showed low reversible H<sub>2</sub> capacities. Because both the LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> sample and the LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> released surprisingly small amounts of H<sub>2</sub> from the first desorption (compared to the amount expected from the STA results), contamination of the samples is supposed to be a possible cause. The P-XRDs of the residues of the Sievert analysis showed the formation of undesired by-products such as MgO and LiMgBO<sub>3</sub>, which are not rehydratable and are therefore responsible for the loss of reversible H<sub>2</sub> capacity, for precisely these two samples. In order to obtain RHC composites with higher reversible H<sub>2</sub> capacity in the future, such contamination must be avoided at all costs. To this end, it might be helpful to determine the exact cause of the contamination and, if necessary, to rule out or confirm the porous carbons as the cause, since small amounts of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> were observed to be released during the STA of any metal hydride-carbon composite. Regarding the most promising H<sub>2</sub> storage material among the RHC composites studied, future work should be focused on the LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> composite, as it can be prepared in a simple one-step melt impregnation at a comparatively mild temperature, thereby it is possible to achieve high loading levels and thus high H<sub>2</sub> capacities. The significant reduction in the decomposition temperature seems promising and can possibly be further reduced by using a suitable catalyst.

### 3. Einleitung

Der weltweite Energiebedarf ist in den vergangenen zehn Jahren des 21. Jahrhunderts um ca. 8 % gestiegen und wird aufgrund zunehmendem Bevölkerungswachstum auch in Zukunft weiter zunehmen.<sup>[1]</sup> Ein weiterhin zunehmendes Problem stellt außerdem der anthropogene Klimawandel dar, der durch die deutlich gestiegene Emission von Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid und Methan weiterhin verstärkt wird und dessen Einfluss zunehmend sichtbarer wird. Dieser ökologische Aspekt und auch die immer weiter sinkende Verfügbarkeit fossiler Energieträger, die momentan immer noch über 80 % des Energiebedarfs decken, machen es umso wichtiger, die Entwicklung und Nutzung nachhaltiger Energieträger zu fördern. Vor allem die Bedeutung des Wasserstoffs ( $H_2$ ) als alternativer Energieträger hat neben der Nutzung von Solar-, Wind- oder Nuklearenergie in den vergangenen Jahrzehnten deutlich zugenommen, da dieser aufgrund seiner vorteilhaften Eigenschaften das Potential besitzt, die klassischen, fossilen Energieträger zu ersetzen. Durch die Verbrennung innerhalb einer Brennstoffzelle kann dieser zur Stromgewinnung genutzt werden und somit, neben der Verwendung als Kraftstoff in Fahrzeugen, auch für stationäre Anwendungen genutzt werden. Die gravimetrische Energiedichte von Wasserstoff beträgt  $120 \text{ MJ/kg}^{[2]}$  und liegt damit deutlich über der von flüssigen, fossilen Brennstoffen (Benzin besitzt eine gravimetrische Energiedichte von  $46.4 \text{ MJ/kg}$ , die von Diesel ist mit  $45.4 \text{ MJ/kg}$  etwas geringer).<sup>[3]</sup> Bei der Verbrennung von Wasserstoff entstehen außerdem keine klimawirksamen Verbrennungsprodukte, sondern lediglich Wasser, welches zudem die chemische Verbindung darstellt, in der der Großteil des Wasserstoffs gebunden ist. Andere Formen in denen Wasserstoff gebunden ist, sind z.B. Kohlenwasserstoffe oder Biomasse. In molekularer Form liegen dagegen weniger als 1 % des Wasserstoffs vor.<sup>[4]</sup> Daher steht unter anderem die Entwicklung von Methoden zur nachhaltigen Erzeugung von molekularem Wasserstoff derzeit im Fokus der Forschung. Aus Wasser lässt sich molekularer Wasserstoff unter anderem durch Thermolyse,<sup>[6]</sup> Elektrolyse<sup>[7]</sup> oder auch durch photochemische Reaktionen<sup>[8]</sup> erzeugen. Da sich die für die Wasserstoffgewinnung erforderliche Elektrizität z.B. effektiv durch den Einsatz von Windkraft- und Photovoltaik-Anlagen gewinnen lässt, kann der Wasserstoff auf nachhaltige Weise gewonnen werden und stellt damit auch eine Möglichkeit dar, überschüssige Energie aus anderen regenerativen Energiequellen zu speichern. Weitere Ansätze zur nachhaltigen Produktion von molekularem Wasserstoff sind unter anderem die katalysierte Dampfreformierung von Glycerol,<sup>[9]</sup> welches bei der Produktion von Biodiesel als Nebenprodukt erhalten wird, oder die Fermentierung von Biomasse durch spezifische Bakterien in Bioreaktoren.<sup>[10]</sup> Ein weiterer wichtiger

Forschungsschwerpunkt liegt aktuell in der Speicherung des Wasserstoffs. Die Speicherung von Wasserstoff kann grundsätzlich auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen: konventionell als Gas oder Flüssigkeit oder chemisch gebunden. Obwohl Wasserstoff eine hohe gravimetrische Energiedichte besitzt, ist die volumetrische Energiedichte aufgrund der geringen Dichte des Wasserstoffs mit  $0.0129 \text{ MJ/L}^{[11]}$  sehr gering (zum Vergleich: Diesel und Benzin besitzen volumetrische Energiedichten von  $38,6 \text{ MJ/L}$  und  $34.2 \text{ MJ/L}^{[12]}$ ) und liegt damit deutlich unter den klassischen Brennstoffen. Um höhere volumetrische Energiedichten zwischen  $2.9 \text{ MJ/L}$  und  $4.6 \text{ MJ/L}$  zu erreichen, muss der Wasserstoff bei hohem Druck ( $200 - 700 \text{ bar}$ ) gespeichert werden.<sup>[4]</sup> Um den Wasserstoff zu komprimieren muss jedoch erst einmal viel Energie aufgewendet werden. Außerdem steht der Hochdrucktank durch die ständigen Druckänderungen unter dauerhafter Belastung, muss zudem möglichst resistent gegenüber Versprödung sein und darf kein zu hohes Eigengewicht haben, da ansonsten die gravimetrische Speicherdichte bezogen auf das komplette Tanksystem sinkt. Daher fallen die Designanforderungen an geeignete Hochdrucktanks entsprechend anspruchsvoll aus. Durch die Speicherung als Flüssigkeit lässt sich die volumetrische Energiedichte sogar noch höher auf  $8.4 \text{ MJ/L}$  steigern. Aufgrund des sehr niedrigen Kondensationspunkts muss jedoch viel Energie für die Kühlung des Wasserstoffs aufgewendet werden (ca.  $2.6 \text{ MJ/L Wasserstoff}^{[11]}$ ) und durch Verdampfen des flüssigen Wasserstoffs besteht die Gefahr von erheblichem Überdruck, daher ergeben sich für geeignete Cryotanks ebenfalls enorme technische Anforderungen. Eine simple Methode Speicherung von Wasserstoff liegt in der physikalischen Speicherung bzw. Adsorption des Gases in Materialien mit sehr hoher Oberfläche. Hierzu zählen unter anderem aktivierte Kohlenstoffe und metall-organische Gerüstverbindungen (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs).<sup>[4]</sup> Um hierbei ausreichend hohe Speicherdichten für z.B. mobile Anwendungen zu erreichen, muss das Material jedoch stark gekühlt werden, da die Wechselwirkungen zwischen dem Wasserstoff und dem Adsorbens ansonsten zu schwach sind.<sup>[13] [14]</sup> Eine Möglichkeit zur chemischen Speicherung des Wasserstoffs bietet die Materialklasse der Metallhydride. Konventionelle Metallhydride, die durch Reaktion mit Wasserstoff durch eine Vielzahl an Metallen oder Legierungen gebildet werden, standen lange im Fokus der Forschung. Viele dieser Verbindungen können den Wasserstoff unter vergleichsweise geringen Temperaturen (z.B.  $25 \text{ °C}$  für  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $30 \text{ °C}$  für  $\text{FeTiH}_2$ ) reversibel abgeben und aufnehmen. Allerdings weisen diese Hydride oft nur geringe gravimetrische Wasserstoffspeicherdichten ( $< 2 \text{ Gew.}\%$ ) auf, welche vor allem für mobile Anwendungen zu gering sind. Die vom U.S. *Department of Energy* (DOE) festgelegten und ständig aktualisierten Ziele für mobile Wasserstoffspeicher, sehen als ultimatives Ziel für ein

geeignetes Tanksystem, eine volumetrische Speicherdichte von  $50 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$  und eine gravimetrische Speicherdichte von 1.8 Gew.% vor.<sup>[15]</sup> Da diese Ziele für das gesamte Tanksystem (also Hülle, Füllmaterial, Sicherheitssysteme etc. ) gelten, ist es schwer vorstellbar, diese Ziele mit Metallhydriden zu erreichen, deren gravimetrische  $\text{H}_2$ -Dichte um die 5 Gew.% beträgt. Deutlich höhere gravimetrische Speicherdichten besitzen dagegen komplexe Metallhydride. Hierbei handelt es sich um ionische Verbindungen aus Leichtmetallen und wasserstoffhaltigen komplexen Anionen. Allerdings wird deren Einsatz durch langsame Reaktionskinetiken, eine hohe thermodynamische Stabilität und unzureichende Reversibilität erschwert.<sup>[14]</sup> Neben dem Einsatz von Katalysatoren besteht eine Möglichkeit diese nachteiligen Eigenschaften auszugleichen darin, die Hydride zu nanostrukturieren. Dies wird entweder durch die direkte Synthese von Nanopartikeln, durch Verringerung der Partikelgröße durch mechanisches Mahlen oder durch die Einlagerung in porösen Materialien wie z.B. mesoporöse Polymere oder Kohlenstoffe erreicht. Durch die verringerte Partikelgröße ergeben sich deutlich verbesserte Reaktionskinetiken und Reversibilitäten verglichen mit den Volumenmaterialien.<sup>[16]</sup> Um die hohe thermodynamische Stabilität herabzusetzen, werden die Hydride mit anderen Reaktanden zu einem sogenannten *reactive hydride composite* (RHC) kombiniert, um den Reaktionspfad zu verändern. Dadurch werden bei der Reaktion der Hydride miteinander stabilere Zwischenprodukte erhalten, durch deren Bildung die Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion verglichen mit den Einzelreaktionen der Hydride verringert ist. Werden diese beiden Ansätze kombiniert, so lassen sich Kompositmaterialien mit hoher gravimetrischer Speicherdichte und deutlich verbesserten Eigenschaften bei der Wasserstoffauf- und -abgabe sowie der Reversibilität herstellen.<sup>[14]</sup>

### 3.1 Metallhydride

Die Metallhydride werden je nach Bindungsart zwischen salzartigen, metallischen und kovalenten Metallhydriden unterschieden. Die Zuordnung zu einer der Typen kann recht einfach anhand der Position des Metalls innerhalb des Periodensystems gemacht werden. Alle Metalle der Alkali- und Erdalkalimetalle (ausgenommen Beryllium) bilden ionische Metallhydride, die Metalle der Gruppe 3-8 bilden metallische Hydride und alle verbliebenden Metalle rechts der achten Gruppe sowie Beryllium bilden kovalente Hydride.<sup>[17]</sup> Als gesonderte Gruppe können noch die komplexen Hydride genannt werden, in denen ionische und kovalente Bindungen präsent sind. Diese setzen sich meist aus einem Kation der Alkali- oder Erdalkalimetalle und einem komplexen Anion, in dem der Wasserstoff kovalent gebunden ist, zusammen.

In kovalenten Hydriden ist die Differenz der Elektronegativität gering, daher besitzen diese Moleküle auch eine geringe Polarität bzw. keine oder nur kleine Dipolmomente und/oder Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch nur geringe attraktive Wechselwirkungen zwischen den Molekülen herrschen und die meisten dieser Hydride bei Raumtemperatur gasförmig oder flüssig sind. Zudem sind viele kovalente Hydride nur bei sehr tiefen Temperaturen stabil. Große Unterschiede gibt es vor allem in der Struktur dieser Substanzen. Borwasserstoff ( $\text{BH}_3$ ) existiert z.B. nur als Dimer, da die Boratome so ein Elektronenoktett in der äußersten Schale erreichen.<sup>[18]</sup> Aluminiumhydrid ( $\text{AlH}_3$ )<sup>[19]</sup> und Berylliumhydrid ( $\text{BeH}_2$ )<sup>[20]</sup> liegen als Polymere vor, wohingegen Galliumwasserstoff je nach Aggregatzustand entweder als Dimer (gasförmig) oder als Oligomer (fest, flüssig) vorliegt.<sup>[21]</sup> Die Hydride des Zinks und Cadmiums liegen als binäre Hydride der Form  $\text{MX}_2$  vor, wobei nur das Zinkhydrid bei Raumtemperatur stabil ist.<sup>[20]</sup> Das Kupferhydrid ( $\text{CuH}$ ) bildet polymere Strukturen die im Wurtzit-Typ kristallisieren,<sup>[20]</sup> wohingegen Silberhydrid ( $\text{AgH}$ ) nur als gasförmiges, instabiles Monomer dargestellt werden kann.<sup>[20]</sup> Die Darstellung der kovalenten Hydride lässt sich durch Hydridolyse, also der Umsetzung von Metallhalogeniden mit Hydriden erreichen. Kupferhydrid kann z.B. durch die Reaktion von Kupferiodid mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten werden.<sup>[22]</sup> Aufgrund ihrer geringen Stabilität und schwierigen Handhabung gibt es für die meisten der kovalenten Hydride keine Anwendungsgebiete. Ausnahmen hierfür sind aber z.B. Borwasserstoff, welcher zur Hydroborierung in der organischen Synthese<sup>[23]</sup> verwendet werden kann und Aluminiumhydrid welches als Additiv in Raketentreibstoffen verwendet wird.<sup>[24]</sup>

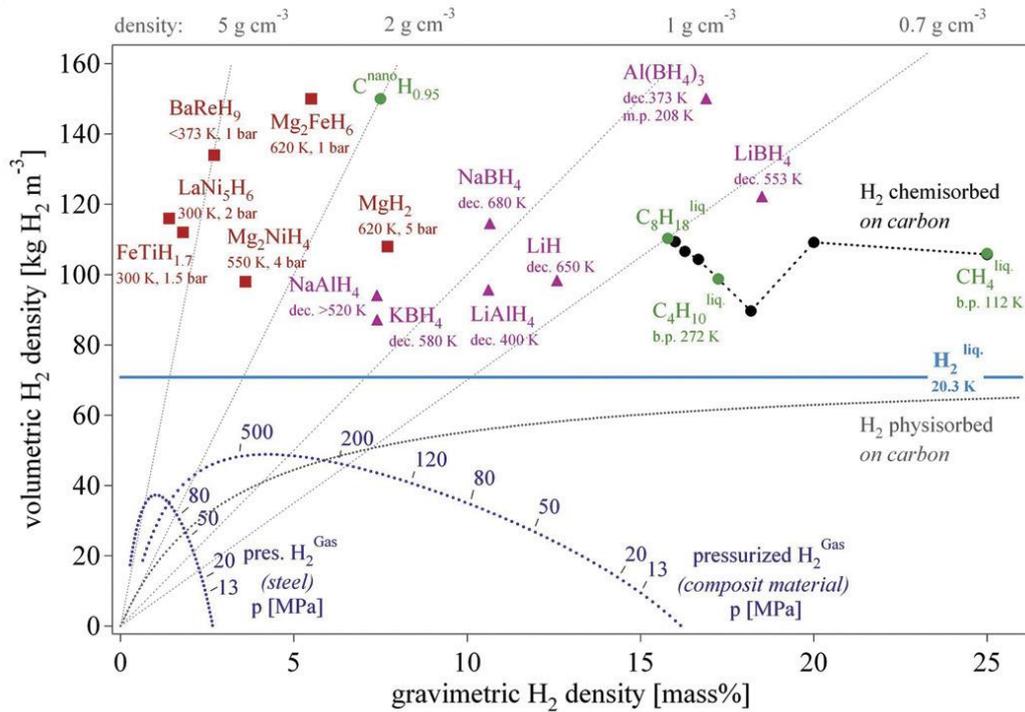
Die metallischen Hydride, die vom überwiegenden Teil der Übergangsmetalle (inkl. Lanthanoide und Actinoide) gebildet werden, können als Einlagerungsverbindungen betrachtet werden. Die Metallatome behalten hierbei ihre dichteste Kugelpackung bei, während die Wasserstoffatome in die Oktaeder- oder Tetraederlücken eingelagert werden. Hieraus ergeben sich je nach Besetzung der Lücken unterschiedliche Grenzzusammensetzungen: MH bei Besetzung aller Oktaederlücken,  $MH_2$  bei Besetzung aller Tetraederlücken und  $MH_3$  bei vollständiger Besetzung aller Lücken. Für den Großteil der metallischen Hydride wird die bevorzugte Grenzzusammensetzung  $MH_2$  gefunden, es werden also alle Tetraederlücken vollständig mit Wasserstoffatomen gefüllt. Allerdings ist der Homogenitätsbereich der Metallhydridphasen auch sehr breit, wodurch die ideale Stöchiometrie teilweise beträchtlich unterschritten werden kann, die Tetraederlücken also nur teilweise besetzt sind. Bei vollständiger Füllung der Tetraederlücken und kubisch-dichtester Packung der Metallatome kann die Hydridstruktur auch als Fluoritstruktur ( $CaF_2$ -Typ) gedeutet werden. Bei Yttrium, den Lanthanoiden und Actinoiden können zusätzlich die Oktaederlücken besetzt werden, wodurch Hydride mit höherer Grenzzusammensetzung gebildet werden. Allerdings können nur im Fall der leichteren Lanthanoide (Lanthan bis Neodym) alle Oktaederlücken vollständig besetzt und die Stöchiometrie  $MH_3$  erreicht werden. Bei den übrigen Lanthanoiden, Actinoiden und Yttrium werden die Oktaederlücken nur teilweise besetzt.<sup>[20]</sup> Die metallischen Hydride besitzen teilweise ähnliche Eigenschaften wie die reinen Metalle und ähneln diesen in ihrer elektrischen Leitfähigkeit und dem metallischen Glanz, allerdings verlieren sie die charakteristische Duktilität und sind eher spröde und hart.<sup>[25]</sup> Herstellen lassen sie sich durch die direkte Hydrierung der reinen Metalle bei erhöhter Temperatur (z.B. 300 °C für  $TiH_2$  und  $ZrH_2$ , 400 °C für  $HfH_2$ ).<sup>[26]</sup> Da es sich bei den metallischen Hydriden, im Gegensatz zu den kovalenten Hydriden, um stabile Verbindungen handelt, gibt es für diese eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten. So wird Titanhydrid z.B. als Additiv in der metallurgischen Industrie verwendet, um die Bildung von Oxidfilmen bei der Sinterung von Metallpulvern zu reduzieren und Kohlenstoff zu entfernen, wodurch dichtere Materialien erhalten werden. Zirkoniumhydrid dagegen wird unter anderem in Kernreaktoren als Moderator verwendet, um die bei der Spaltung entstehenden Neutronen abzubremesen und so die Wahrscheinlichkeit für weitere Spaltungsereignisse zu erhöhen.<sup>[26]</sup> Yttriumhydrid kann als schaltbarer Spiegel verwendet werden,<sup>[25]</sup> wird allerdings, so wie das Lanthanhydrid auch, als Material zur Supraleitung untersucht.<sup>[28],[29]</sup>

Die ionischen Metallhydride, die von den Alkali- und Erdalkalimetallen (Beryllium ausgeschlossen) sowie von Europium und Ytterbium gebildet werden, sind typischerweise aus Metallkationen und Hydridanionen aufgebaut.<sup>[20]</sup> Da das Hydridanionen aufgrund seiner Elektronenkonfiguration formal als Teil der Halogen-Gruppe betrachtet werden kann, ist nicht überraschend, dass die ionischen Metallhydride ähnliche Eigenschaften (Härte, Sprödigkeit, optische Eigenschaften, Kristallstruktur) wie die jeweiligen Metallhalogenide besitzen.<sup>[30]</sup> Die von den Alkalimetallen gebildeten Hydride kristallisieren ausschließlich in der Natriumchlorid-Struktur. Die Hydride des Calciums, Strontiums, Bariums sowie das Dihydrid des Ytterbiums besitzen dagegen zwei, von der Temperatur abhängige, Modifikationen. Die beständige  $\alpha$ -Modifikation kristallisiert im Bleidichlorid-Typ, bei höheren Temperaturen erfolgt der Übergang in die  $\beta$ -Modifikation die in der Fluorit-Struktur kristallisiert. Der Phasenübergang liegt für die Erdalkalimetalle zwischen 600 °C und 855 °C, bei Ytterbium erfolgt dieser Übergang schon bei Temperaturen größer als Raumtemperatur. Das Dihydrid des Europiums besitzt lediglich eine Modifikation die ebenfalls im Bleidichlorid-Typ kristallisiert. Magnesiumhydrid als verbliebenes ionisches Metallhydrid kristallisiert als einzige dieser Verbindungen im Rutil-Typ.<sup>[20]</sup> Obwohl die ionischen Hydride typische Strukturen ionischer Verbindungen ausbilden, ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den elektropositiven Metallen und dem Hydridanion dennoch geringer als z.B. bei den Metallhalogeniden. Daher werden die Bindungen als ionisch mit kovalentem Anteil eingeordnet. Der kovalente Anteil nimmt mit sinkendem Radius des Kations und steigender positiver Ladung zu. Daher wird der kovalente Anteil innerhalb der Alkalimetallhydride von Cäsiumhydrid zu Lithiumhydrid und innerhalb der Erdalkalimetallhydride von Bariumhydrid zu Magnesiumhydrid größer. Der kovalente Bindungsanteil im Magnesiumhydrid ist bereits so hoch, dass dieses an der Grenze zu den kovalenten Hydriden steht.<sup>[20]</sup> Die Synthese der ionischen Metallhydride erfolgt durch direkte Umsetzung der Elemente bei hoher Temperatur.<sup>[33]</sup> Die meisten ionischen Metallhydride werden entweder als direktes Reduktionsmittel in der organischen Synthese (z.B.  $\text{CaH}_2$ ) oder zur Synthese komplexer Reduktionsmittel wie  $\text{LiAlH}_4$  (Synthese aus  $\text{LiH}$ ) oder  $\text{NaBH}_4$  (Synthese aus  $\text{NaH}$ ) genutzt. Magnesiumhydrid besitzt aufgrund seines hybriden Bindungscharakters eine geringere Stabilität als die übrigen ionischen Metallhydride und wird daher als Speichermaterial für Wasserstoff und thermochemische Energie untersucht.<sup>[26]</sup>

Bei den komplexen Metallhydriden handelt es sich um ternäre Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $A_xM_yH_z$  (A: Kation der Alkali- oder Erdalkalimetalle; M: zentrales Metallatom eines Komplexanions, H: Wasserstoff). Der Wasserstoff ist in diesen innerhalb eines Komplexanions kovalent an ein zentrales Atom gebunden. In der Regel handelt es sich bei diesem zentralen Atom um ein Metall, das eher zur Bildung von kovalenten oder metallischen Hydriden neigt wie z.B. Bor und Aluminium sowie den Übergangsmetalle. Dem komplexen Anion steht häufig ein Kation der Alkali- oder Erdalkalimetalle gegenüber, also solcher Metalle, die ionische Hydride bilden. Strukturell betrachtet ähnelt das komplexe Anion klassischen Komplexverbindungen. So ist das Metallatom in der Regel tetraedrisch ( $MH_4$ ) oder oktaedrisch ( $MH_6$ ) koordiniert, allerdings gibt es auch einige Beispiele für Hydridokomplexe der Übergangsmetalle mit quadratisch planarer Koordination ( $PtH_4$ ) oder höherer Koordinationszahl (z.B. für Ruthenium, Rhenium und Osmium).<sup>[31]</sup> Die komplexen Metallhydride lassen sich nicht oder nur unter sehr extremen Bedingungen (Synthese von  $LiBH_4$  bei  $700\text{ °C}$  und  $150\text{ bar H}_2$ )<sup>[32]</sup> direkt aus den Elementen synthetisieren. Natriumborhydrid ( $NaBH_4$ ) und Lithiumaluminiumhydrid ( $LiAlH_4$ ) sind die für die Industrie wichtigsten komplexen Hydridverbindungen und werden in großen Mengen technisch hergestellt.  $NaBH_4$  wird im Brown-Schlesinger-Prozess durch die Umsetzung von Natriumhydrid mit Trimethylborat gewonnen,<sup>[26]</sup>  $LiAlH_4$  kann durch die Umsetzung von Lithiumhydrid mit Aluminiumchlorid erhalten werden.<sup>[33]</sup> Weitere Hydridoborate und Hydridoaluminate lassen sich anschließend durch Metathesereaktion mit diesen beiden Substanzen erhalten. Hauptsächlich werden komplexe Metallhydride in der organischen Synthese zur Reduktion genutzt, allerdings werden einige dieser Substanzen seit einiger Zeit auch als Wasserstoffspeicher erforscht.<sup>[26]</sup>

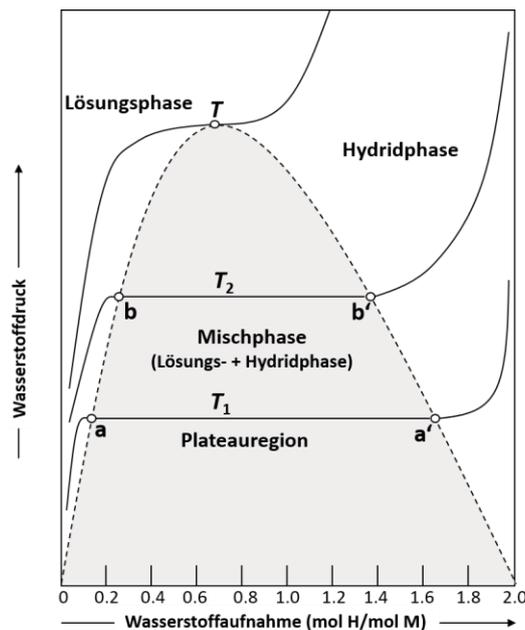
## 3.2 Metallhydride als Wasserstoffspeicher

Wasserstoff in chemisch gebundener Form als Metallhydrid, anstatt als komprimiertes Gas oder Flüssigkeit zu speichern, umgeht einige Problematiken, die die konventionellen Speichermethoden mit sich bringen. So sind z.B. die Anforderungen bezüglich der Sicherheit des Tanksystems deutlich geringer, da der Wasserstoff nicht unter hohem Druck oder im molekularen Zustand gespeichert wird, sondern erst durch thermische Energie freigesetzt wird, wenn er gebraucht wird. Zudem besitzen Metallhydride eine höhere volumetrische Wasserstoffspeicherdichte, wodurch sich das Volumen des Tanksystems enorm verringern lässt (ca. ein Drittel eines Wasserstoffdrucktanks bei 345 bar), was besonders für mobile Anwendungen attraktiv ist.<sup>[34]</sup> Abbildung 1 zeigt die gravimetrische und volumetrische Speicherdichte einiger Metallhydride und Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu Wasserstoff der unter hohem Druck, als Flüssigkeit oder in porösen Kohlenstoffen adsorbiert gespeichert ist. Aus dem vorangegangenen Kapitel ist bekannt, dass kovalente Metallhydride aufgrund ihrer Instabilität nicht als Speicher für Wasserstoff in Frage kommen. Für diese stehen die metallischen und ionischen Metallhydride (und hier besonders die komplexen Metallhydride) im Fokus.



**Abbildung 1:** Volumetrische und gravimetrische Wasserstoffdichte einiger Metallhydride und konventionell gespeichertem Wasserstoff. Rote Quadrate: metallische Metallhydride; violette Dreiecke: komplexe Metallhydride; grüne Kreise: Kohlenwasserstoffe; schwarze Kreise: durch Kohlenstoff chemisorbierter Wasserstoff; blaue Linie: flüssiger Wasserstoff; schwarz-gepunktete Linie: durch Kohlenstoff adsorbierter Wasserstoff; blau-gepunktete Linien: unter hohem Druck gespeicherter Wasserstoff in einem Tank aus Stahl (Dichte 6500 kg/m<sup>3</sup>) und einem hypothetischen Kompositmaterial (Dichte 3000 kg/m<sup>3</sup>).<sup>[35]</sup> Copyright © 2003 Elsevier Science Ltd.

Die Aufnahme von Wasserstoff in Metalle, also die Hydrierung, hängt vom Wasserstoffdruck und der Temperatur ab und kann als Druck-Zusammensetzungs-Isotherme dargestellt werden (Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Druck-Zusammensetzungs-Isotherme der Bildung eines Metallhydrids mit der Grenzzusammensetzung MH<sub>2</sub> sowie schematische Darstellung der verschiedenen Phasen der Wasserstoffaufnahme. Darstellung nach HOLLEMANN und WIBERG.<sup>[20]</sup>

Findet die Hydrierung unterhalb der kritischen Temperatur  $T$  statt, so lässt sich diese in drei Phasen unterteilen. In der ersten Phase bildet sich durch Aufnahme des Wasserstoffs durch das feste Metall eine feste Lösung, die auch als Lösungs- oder  $\alpha$ -Phase bezeichnet wird. Die Wasserstoffmenge, die in dieser gelöst werden kann, erhöht sich mit steigendem Druck, bis die von der Reaktionstemperatur abhängige Grenze der maximalen Wasserstofflöslichkeit erreicht ist (Wasserstoffanteil der Grenzzusammensetzungen  $MH_b > MH_a$ ). An die Lösungsphase schließt sich ein Plateaubereich an, dessen Breite ebenfalls temperaturabhängig ist. In diesem beginnt die Bildung der kristallinen Metallhydridphase (wird auch als  $\beta$ -Phase bezeichnet), in welche die Wasserstoffatome kristallographisch definierte Plätze einnehmen. Es entsteht eine Mischphase aus voneinander abgegrenzter Lösungs- und Metallhydridphase. Während der Wasserstoffdruck konstant bleibt, nimmt das Metall bis zur vollständigen Umsetzung der Lösungs- in die Hydridphase weiter Wasserstoff auf. Die Grenze des Plateaubereichs wird durch die temperaturabhängige, untere Phasengrenze der Hydridphase des jeweiligen Metallhydrids gebildet und durch die Grenzzusammensetzungen  $MH_{b'}$  und  $MH_{a'}$  markiert. Der Plateaubereich entspricht zudem dem Druck bei einer gegebenen Temperatur, bei dem Metallhydrid und Wasserstoff im Gleichgewicht stehen. Dieser entspricht also den Bedingungen die für die Aufnahme oder Abgabe des Wasserstoffs charakteristisch sind. Soll ein Metallhydrid als Wasserstoffspeicher verwendet werden, so ist die Kenntnis über diese Bedingungen von großer Bedeutung.

Bei weiter steigendem Wasserstoffdruck wird nun weiter Wasserstoff aufgenommen, bis die jeweilige ideale Grenzstöchiometrie erreicht ist. Die Menge Wasserstoff, die im Anschluss an den Plateaubereich noch aufgenommen werden kann, hängt von der Phasenbreite der Hydridphase ab. Diese kann, wie in Kapitel 3.1 erwähnt, für metallische Metallhydride sehr breit sein, für ionische Metallhydride ist sie jedoch sehr schmal, wodurch die Grenzzusammensetzungen  $MH_{a'}$  und  $MH_{b'}$  im Fall der ionischen Metallhydride den idealen Stöchiometrien entsprechen. Die Breite des Plateaubereichs entspricht der Menge Wasserstoff die, bis zur vollständigen Bildung der Metallhydridphase, aufgenommen werden kann und hängt, wie zuvor beschrieben, von der Reaktionstemperatur ab. Abbildung 2 zeigt zudem, dass die Bildung der Metallhydridphase ( $a'$  und  $b'$ ) bei erhöhter Temperatur bei einem geringeren Wasserstoffanteil erfolgt. Dies setzt allerdings einen höheren Wasserstoffdruck voraus. Dies muss berücksichtigt werden, wenn ein Metallhydrid als Speichersystem verwendet werden soll.<sup>[20],[37]</sup>

Die Ergebnisse einer Druck-Zusammensetzungs-Isotherme können dazu genutzt werden, um Erkenntnisse über thermodynamische Größen wie z.B. die Reaktionsenthalpie und –entropie zu gewinnen. Bei konstantem Druck, steht das Gleichgewicht einer Reaktion (im Falle der De/Rehydrierung eines Metallhydrids entspricht dieses dem Plateau-Bereich) im Zusammenhang mit der Temperatur. Dieser Zusammenhang wird durch die Van't-Hoff-Gleichung wiedergegeben:<sup>[38]</sup>

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2} \quad (3.1)$$

$K$	Gleichgewichtskonstante
$T$	Temperatur [K]
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie [J/mol]
$R$	Allgemeine Gaskonstante [8.314 J/K mol]

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R$  hängt mit der Gleichgewichtskonstante  $K$  nach Gleichung 3.2 und mit der Reaktionsenthalpie bzw. –entropie nach Gleichung 3.3 im zusammen:<sup>[38]</sup>

$$\Delta G_R = -RT \ln K \quad (3.2)$$

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R \quad (3.3)$$

$\Delta G_R$	freie Reaktionsenthalpie [J/mol]
$R$	allgemeine Gaskonstante [8.314 J/K mol]
$T$	Temperatur [K]
$K$	Gleichgewichtskonstante
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie [J/mol]
$\Delta S_R$	Reaktionsentropie [J/K mol]

Durch die Kombination der Gleichungen 3.2 und 3.3 kann die lineare Form der Van't-Hoff-Gleichung erhalten werden:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_R}{RT} + \frac{\Delta S_R}{R} \quad (3.4)$$

Da der Plateaudruck dem Gleichgewicht der De/Rehydrierung eines Metallhydrids entspricht, kann dieser mit der Gleichgewichtskonstante gleichgesetzt werden und somit der Logarithmus des Plateaudrucks gegen die reziproke Temperatur aufgetragen werden, um den Van't-Hoff-Plot zu erhalten (Abbildung 3). Durch lineare Regression kann basierend auf Gleichung 3.4 aus der Steigung die Reaktionsenthalpie und aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse die Reaktionsentropie berechnet werden.<sup>[36]</sup> Gleichung 3.4 kann nun weiter umgeformt werden, um einen Ausdruck für die Abhängigkeit der Desorptionstemperatur bei einem Plateaudruck von 1 bar von der Reaktionsenthalpie – und entropie zu erhalten. Da die Gleichgewichtskonstante wie zuvor erwähnt mit dem Plateaudruck gleichgesetzt werden kann, gilt bei einem Plateaudruck von 1 bar:

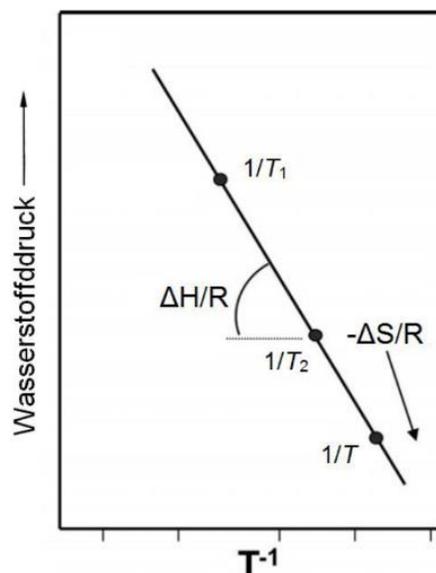
$$\ln 1 = -\frac{\Delta H_R}{RT_{\text{des}}(1 \text{ bar H}_2)} + \frac{\Delta S_R}{R} \quad (3.5)$$

$T_{\text{des}}$  = Desorptionstemperatur [K]

Da  $\ln(1) = 0$  gilt, kann Gleichung 3.5 weiter nach  $T_{\text{des}}$  umgestellt werden und schließlich kann der folgende Ausdruck für die Desorptionstemperatur bei einem Plateaudruck von 1 bar erhalten werden:

$$T_{\text{des}}(1 \text{ bar H}_2) = \frac{\Delta H_R}{\Delta S_R} \quad (3.6)$$

Die Entropie entspricht hierbei dem Übergang von Hydridwasserstoff zu molekularem Wasserstoff und beträgt für die meisten Metall-Wasserstoff-Systeme ungefähr 130 J/(K mol H<sub>2</sub>). Ist die Reaktionsenthalpie eines Metallhydrides bekannt, lässt sich mittels Gleichung 3.6 die Desorptionstemperatur bei einem Plateaudruck von 1 bar berechnen. Umgekehrt lässt sich jedoch auch berechnen wie hoch die Reaktionsenthalpie maximal sein darf, um eine Desorption des Wasserstoffs bei einer bestimmten Temperatur zu erreichen. Soll der Wasserstoff z.B. bereits bei 25 °C abgegeben werden, so muss die Reaktionsenthalpie der Zersetzung eines Hydrids 39.2 kJ/mol H<sub>2</sub> betragen.



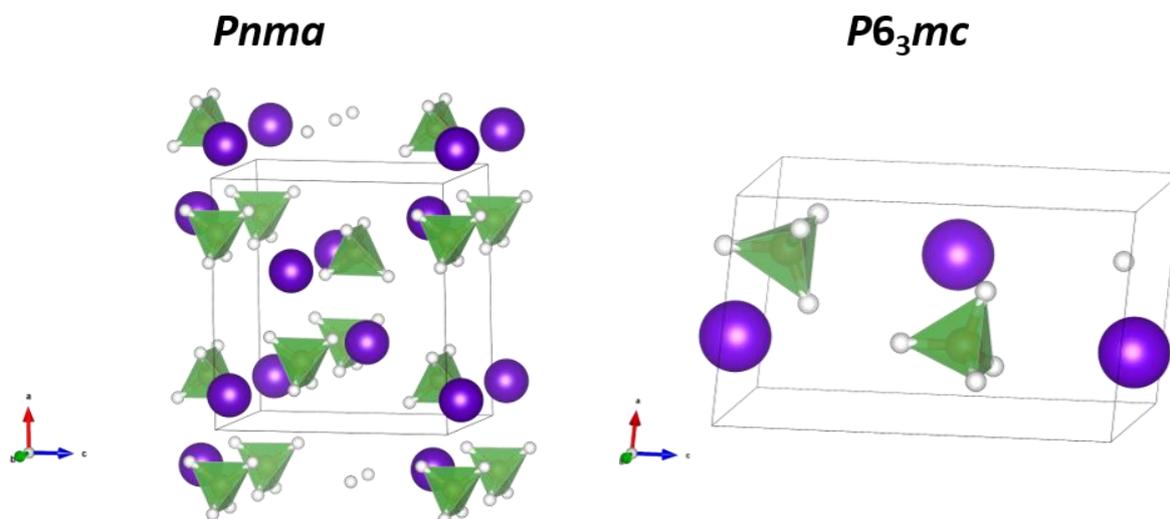
**Abbildung 3:** Van't Hoff-Plot bezogen auf die Dehydrierung eines Metallhydrids. Adaptiert<sup>[36]</sup>  
Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

Einige metallische Metallhydride (rot in Abbildung 1) besitzen sehr hohe volumetrische Wasserstoffdichten und sind in der Lage, den Wasserstoff schnell bei Raumtemperatur und Normaldruck abzugeben. Allerdings handelt es sich bei diesen Hydriden um Verbindungen der Übergangsmetalle, weshalb die gravimetrische Wasserstoffdichte sehr gering ist. Solche Metallhydride können dort als Speicher verwendet werden, wo das hohe Gewicht des Speichermaterials keine Rolle spielt, also z.B. in stationären Anwendungen oder im Bereich der marinen Technologien. Ein Beispiel hierfür stellt das U-Boot des Typ 212 der deutschen Marine dar, welches  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  als Speichermaterial verwendet.<sup>[39]</sup> Die Metallhydride der Leichtmetalle und hier insbesondere  $\text{MgH}_2$  und die komplexen Hydride die Borhydrid- ( $\text{BH}_4^-$ ) und Alanat- ( $\text{AlH}_4^-$ ) Anionen beinhalten, besitzen dagegen sowohl hohe volumetrische als auch hohe gravimetrische  $\text{H}_2$ -Dichten. Allerdings weisen diese Materialien auch Eigenschaften auf, die ihren Einsatz als Speicher erschweren. Hierzu gehören unter anderem eine schlechte Reversibilität der Wasserstoffaufnahme und -abgabe, eine unvorteilhafte Thermodynamik, wodurch die Wasserstoffabgabe oft nur bei sehr hohen Temperaturen stattfindet, sowie langsame Reaktionskinetiken.<sup>[40]</sup> Nachdem 1997 aber zum ersten Mal durch BOGDANOVIĆ *et al.* gezeigt wurde, dass es möglich ist, mithilfe eines titanbasierten Katalysators,  $\text{NaAlH}_4$  bei moderaten Bedingungen reversibel als Wasserstoffspeicher zu verwenden,<sup>[41]</sup> geriet diese Gruppe von Metallhydriden wieder zunehmend in den Fokus der Forschung.

Im Folgenden sollen die für diese Arbeit relevanten Metallhydride näher beleuchtet werden, während im Späteren darauf eingegangen wird, wie diese Materialien hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Wasserstoffspeicher optimiert werden können.

### 3.2.1 Lithiumborhydrid (LiBH<sub>4</sub>)

Lithiumborhydrid ist ein weißer, kristalliner Feststoff und gehört zu den komplexen, ionischen Metallhydriden. Die Dichte beträgt 0.666 g/cm<sup>3</sup><sup>[42]</sup> und liegt damit zwischen den Dichten des reinen Lithiums (0.534 g/cm<sup>3</sup>)<sup>[43]</sup> und des ionischen Lithiumhydrids (0.769 g/cm<sup>3</sup>).<sup>[42]</sup> Es ist aufgrund seines ionischen Charakters unlöslich in unpolaren, organischen Lösungsmitteln. Lithiumborhydrid besitzt neben der bei Standardbedingungen stabilen Modifikation, noch drei weitere: Eine Hochtemperaturphase und zwei weitere, die nur bei sehr hohem Druck stabil sind. Die Tieftemperaturphase kristallisiert in einer orthorhombisch-verzerrten Natriumchlorid-Struktur (Raumgruppe *Pnma*).<sup>[20]</sup> Jede Elementarzelle enthält vier Moleküle, wobei jedes Li<sup>+</sup>-Ion tetraedrisch von vier [BH<sub>4</sub><sup>-</sup>]-Ionen umgeben ist. Der Wasserstoff innerhalb des komplexen Anions ist kovalent gebunden und das Anion besitzt nahezu ideale tetraedrische Geometrie.

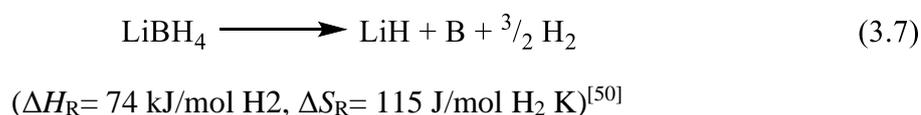


**Abbildung 4:** Kristallstrukturen des LiBH<sub>4</sub> (Lithium: violett, Bor: beige, Wasserstoff: weiß), links: orthorhombische Tieftemperaturphase (Raumgruppe *Pnma*, Blickrichtung entlang der *b*-Achse),<sup>[44]</sup> rechts: hexagonale Hochtemperaturphase (Raumgruppe *P6<sub>3</sub>mc*, Blickrichtung entlang der *b*-Achse);<sup>[45]</sup> die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mittels des Programms *VESTA*.<sup>[46]</sup>

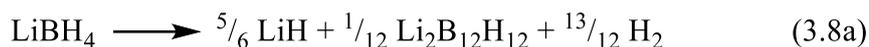
Bei ca. 107 °C geht das LiBH<sub>4</sub> von der orthorhombischen Phase in eine hexagonale Phase (Wurtzit-Typ, Raumgruppe *P6<sub>3</sub>mc*) über. Strukturell betrachtet sind sich die beiden Phasen sehr ähnlich, Lithium und die [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anionen sind ebenfalls tetraedrisch koordiniert. Allerdings befinden in der Elementarzelle der Hochtemperaturphase aufgrund einer höheren Symmetrie und der daraus resultierenden kleineren Elementarzelle nur zwei statt vier Moleküle. Außerdem wird der Abstand zwischen den Lithium- und Boratomen (*Pnma*-Phase, Li-B-Abstand entlang der *a*-Achse: 2.592 Å; *P6<sub>3</sub>mc*-Phase, Li-B-Abstand entlang der *c*-Achse: 4.032 Å) aufgeweitet.<sup>[44]</sup> Die Hochdruckphasen des LiBH<sub>4</sub> sind im Rahmen dieser Arbeit nicht von Relevanz und sollen daher nicht näher erläutert werden. Die Synthese von LiBH<sub>4</sub> aus den

Elementen ist möglich, benötigt aber extrem hohe Temperaturen von 700 °C und einen Wasserstoffdruck von 150 bar.<sup>[47]</sup> Besser geeignet ist hier eine Metathesereaktion von Lithiumchlorid oder -bromid mit Natriumborhydrid<sup>[48]</sup> oder die Umsetzung von Lithiumhydrid mit Bortrifluorid.<sup>[49]</sup> LiBH<sub>4</sub> ist extrem hydrolyseempfindlich und da es zusätzlich hygroskopisch ist, zersetzt es sich schnell in Kontakt mit feuchter Luft unter Bildung von Lithiummetaborat und Wasserstoff. Die Handhabung dieses Materials sollte also ausschließlich in inerter Atmosphäre erfolgen.<sup>[26]</sup>

Neben seiner Funktion als Reduktionsmittel in der organischen Synthese, ist Lithiumborhydrid eines der vielversprechendsten Materialien zur Speicherung von Wasserstoff, da es über eine hohe gravimetrische (18.5 Gew.%) und volumetrische (121 kg/m<sup>3</sup>) Wasserstoffdichte verfügt. Die vereinfachte Zersetzungsreaktion lautet:



Die thermische Analyse von LiBH<sub>4</sub> mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) zeigt vier Signale für endotherme Ereignisse bei ca. 120 °C, 290 °C, 500 °C und 620 °C. Das erste Signal entspricht der zuvor erläuterten Phasenumwandlung und ist vollkommen reversibel. Das zweite Signal entspricht der Schmelze des LiBH<sub>4</sub>, wobei ein geringer Anteil dabei bereits zersetzt wird und Wasserstoff freisetzt. Das dritte Signal entspricht der Zersetzung des LiBH<sub>4</sub> wobei ca. 70 % (oder 13.1 Gew.%) des Wasserstoffs frei werden. Das letzte Signal entspricht schließlich der Zersetzung des in der vorangegangenen Zersetzungsreaktion gebildeten Lithiumhydrids. Da die Zersetzung des Lithiumhydrids erst bei extrem hoher Temperatur stattfindet und zudem nur bei Temperaturen über 700 °C reversibel ist, liegt der, für die reversible Speicherung nutzbare Wasserstoffanteil bei ca. 13.1 Gew.%.<sup>[51]</sup> Da die Ergebnisse der dynamischen Differenzkalorimetrie lediglich eine Zersetzungsreaktion zeigen, liegt es nahe eine simple Wasserstofffreisetzung via Gleichung 1.7 anzunehmen. Der tatsächliche Zersetzungsmechanismus des LiBH<sub>4</sub> ist jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt und hängt zudem von den Reaktionsbedingungen ab. Eine größere Studie von YAN *et al.* kam zu dem Ergebnis, dass LiBH<sub>4</sub>, abhängig von der Reaktionstemperatur und dem Wasserstoffdruck entweder anhand Gleichung 1.7 zerfällt, oder über eine Zwischenreaktion (Gleichung 1.8) zunächst Lithiumdodecaborid (Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>) gebildet wird, das im Anschluss weiter zu Lithiumhydrid, Bor und Wasserstoff zerfällt.<sup>[52]</sup>



$$(\Delta H_{\text{R}} = 44.4 \text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_{\text{R}} = 97.4 \text{ J/mol H}_2 \text{ K})^{[53]}$$

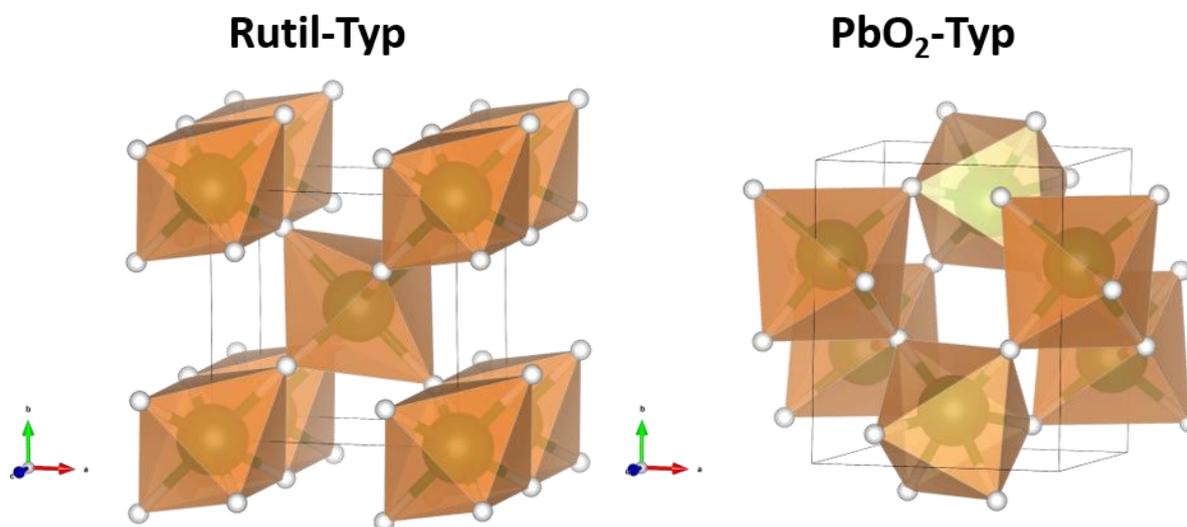


$$(\Delta H_{\text{R}} = 133.0 \text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_{\text{R}} = 110 \text{ J/mol H}_2 \text{ K})^{[54]}$$

Weitere Untersuchungen durch PITT *et al.* ergaben ebenfalls die Bildung eines Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>-Polymorphs mit anschließendem Zerfall zu wasserstoffärmeren Zwischenprodukten. Zudem wurde die Bildung einer amorphen Lithiumborlegierung beobachtet.<sup>[55]</sup> Da der Mechanismus der Zersetzung des LiBH<sub>4</sub> noch nicht vollständig verstanden ist, liegt es nahe auch für die Rehydrierung einen komplexeren Mechanismus zu erwarten. Dies, gepaart mit der hohen thermischen Stabilität des LiBH<sub>4</sub>, sowie der Tatsache, dass die Regenerierung des LiBH<sub>4</sub> aus LiH und B nur bei Temperaturen und Wasserstoffdrücken von über 700 °C und 100 bar gelingt,<sup>[56]</sup> erschweren den Einsatz als Wasserstoffspeichermaterial. Aufgrund seines großen Potenzials als Speichermaterial, wird jedoch ein hoher Forschungsaufwand betrieben, um dieses durch gezielte Verbesserung einzelner Eigenschaften praktisch nutzbar zu machen.

### 3.2.2 Magnesiumhydrid ( $\text{MgH}_2$ )

Magnesiumhydrid ist ein weißer Feststoff und zählt zu den ionischen Metallhydriden, dessen Bindungen jedoch erhebliche kovalente Anteile besitzen, weshalb es eher als Grenzfall zwischen ionischen und kovalenten Metallhydriden zu betrachten ist. Im Gegensatz zu anderen Metallhydriden ist die Dichte mit  $1.45 \text{ g/cm}^3$  geringer als die des reinen Metalls ( $\rho_{\text{Magnesium}} = 1.74 \text{ g/cm}^3$ ).<sup>[20]</sup> Magnesiumhydrid kristallisiert unter Normalbedingungen in der Rutil-Struktur (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) (Abbildung 5). In dieser Struktur ist jedes Magnesiumion oktaedrisch von sechs Wasserstoffatomen und jedes Wasserstoffatom trigonal planar von drei Magnesiumatomen umgeben. Neben dieser, auch als  $\alpha$ - $\text{MgH}_2$  bezeichneten Modifikation, besitzt es noch zwei weitere Modifikationen, die allerdings nur bei sehr hohem Druck gebildet werden. Das in einer kubisch, verzerrten  $\text{CaF}_2$ -Struktur kristallisierende  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  (Raumgruppe  $P\bar{a}3$ ) bildet sich erst bei einem Druck von ca. 70000 bar und ist für die praktische Anwendung des  $\text{MgH}_2$  nicht weiter von Bedeutung. Das  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$ , welches in der orthorhombischen  $\text{PbO}_2$ -Struktur kristallisiert (Raumgruppe  $Pbcn$ ), bildet sich bei Raumtemperatur bereits ab einem Druck von 10000 bar und wird teilweise nach mechanischen Herstellungsverfahren und Hochdrucksynthesen gefunden.<sup>[57]</sup>



**Abbildung 5:** Kristallstrukturen des  $\text{MgH}_2$  (Magnesium: grün, Wasserstoff: weiß), links: Rutil-Typ, Blickrichtung entlang der c-Achse;<sup>[58]</sup> rechts: orthorhombischer Bleioxid-Typ Blick entlang der c-Achse;<sup>[58]</sup> die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mittels des Programms VESTA.<sup>[46]</sup>

Die Synthese von Magnesiumhydrid aus den Elementen ist bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $200 \text{ bar H}_2$  möglich, allerdings wird hierbei ein makrokristallines Material erhalten, welches eine vergleichsweise geringe Reaktivität besitzt. Durch die Hydrierung von Magnesiumdiorganyleen wie z.B. dem Dibutylmagnesium ( $\text{MgBu}_2$ ), lässt sich dagegen mikrokristallines  $\text{MgH}_2$  herstellen, das über

eine hohe Reaktivität verfügt. Die Hydrierung des  $\text{MgBu}_2$  läuft zudem bei einer deutlich geringeren Temperatur von  $200\text{ °C}$  und einem  $\text{H}_2$ -Druck von lediglich  $50\text{ bar}$  ab.<sup>[59]</sup> Die Reaktivität des mikrokristallinen  $\text{MgH}_2$  ist so hoch, dass es sich sofort an Luft entzündet, das makrokristalline Material ist dagegen beständig. Beide Formen reagieren allerdings heftig mit Wasser, wobei Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) und Wasserstoff gebildet werden.<sup>[20]</sup> Magnesiumhydrid kann unter anderem dazu verwendet werden, Magnesiumorganyl-Verbindungen herzustellen.<sup>[60]</sup> Außerdem kann die Reaktion von Magnesium mit Wasserstoff dazu genutzt werden, um Wasserstoff aus einem Gasgemisch abzutrennen und durch die Zersetzung des entstandenen  $\text{MgH}_2$  hochreinen Wasserstoff zu gewinnen.<sup>[61]</sup> Viel wichtiger ist allerdings die mögliche Verwendung als Wasserstoffspeicher, da  $\text{MgH}_2$  eine hohe gravimetrische und volumetrische Wasserstoffdichte ( $7.6\text{ Gew.}\%$ ,  $110\text{ kg H}_2/\text{m}^3$ ; siehe auch Abbildung 1) besitzt. Da Magnesium zu den häufigsten Elementen auf der Erde gehört, zeichnet sich das  $\text{MgH}_2$  zudem durch eine hohe Verfügbarkeit und vergleichsweise niedrige Kosten aus. Allerdings besitzt  $\text{MgH}_2$  eine hohe thermodynamische Stabilität, wodurch die Freisetzung von Wasserstoff nach Gleichung 1.6 erst bei Temperaturen um  $280\text{ °C}$  beginnt.<sup>[26]</sup>

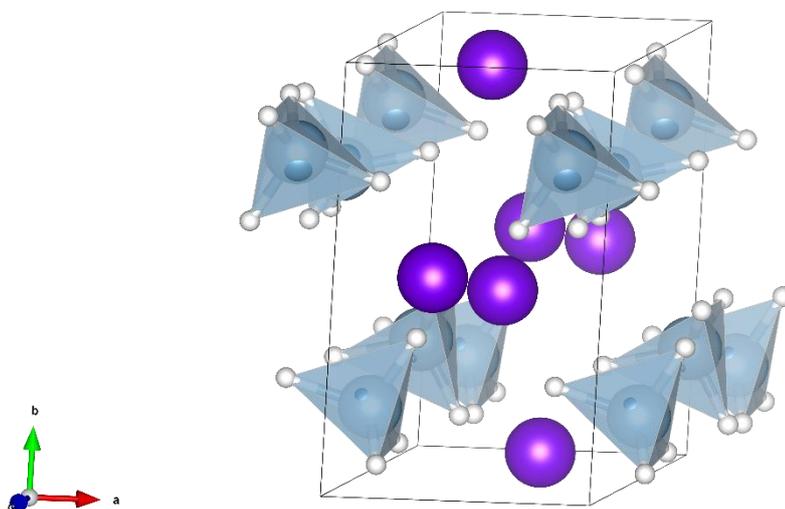


$$(\Delta H_{\text{R}} = 74.7\text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_{\text{R}} = 130\text{ J/mol H}_2\text{ K})^{[62]}$$

Hierzu kommt außerdem eine träge Reaktionskinetik. Diese ist bedingt durch Oxidverunreinigungen auf der Oberfläche der  $\text{MgH}_2$ -Partikel, ein langsames Diffusionsverhalten des Wasserstoffs innerhalb des makrokristallinen  $\text{MgH}_2/\text{Mg}$ -Systems sowie einer geringen Dissoziationsrate des Wasserstoffes auf der Oberfläche des Magnesium.<sup>[63]</sup> Hierdurch werden viele Stunden benötigt, um das  $\text{MgH}_2$  vollständig zu hydrieren oder dehydrieren, wodurch die Anwendung als Speichermaterial erschwert wird.<sup>[64]</sup> Wird mikrokristallines  $\text{MgH}_2$  verwendet, so lässt sich die Reaktionskinetik verbessern (auf die Gründe hierfür wird näher in Kapitel 3.3.1 eingegangen), allerdings nimmt die Kristallitgröße durch wiederholtes De/Rehydrieren durch Agglomeration wieder zu, wodurch auch die Reaktionskinetik zunehmend langsamer wird. Daher wird, ähnlich wie für  $\text{LiBH}_4$  ein recht großer Forschungsaufwand betrieben, um die Eigenschaften des  $\text{MgH}_2$  zu modifizieren und es als Speichermaterial zugänglich zu machen.

### 3.2.3 Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ )

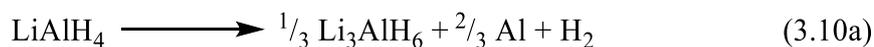
Lithiumaluminiumhydrid ist ein grauweißer, kristalliner Feststoff und gehört zu den komplexen, ionischen Metallhydriden. Die Dichte beträgt  $0.917 \text{ g/cm}^3$ <sup>[65]</sup> und es kristallisiert bei Standardbedingungen in einer monoklinen Struktur (siehe Abbildung 6, Raumgruppe  $P2_1/c$ ) in der jedes Lithiumion von fünf Wasserstoffen bzw. Tetrahydridoaluminat-Komplexen umgeben ist.<sup>[66]</sup> Neben dieser als  $\alpha\text{-LiAlH}_4$  bezeichneten Phase, besitzt  $\text{LiAlH}_4$  noch zwei weitere, nur bei hohen Drücken stabile Modifikationen,<sup>[67]</sup> die aber nur der Vollständigkeit halber erwähnt und nicht weiter thematisiert werden sollen.



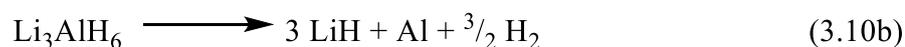
**Abbildung 6:** Kristallstruktur des  $\text{LiAlH}_4$  in Blickrichtung der  $c$ -Achse (Lithium: violett, Aluminium: Blau, Wasserstoff: weiß);<sup>[68]</sup> die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mittels des Programms VESTA.<sup>[46]</sup>

Lithiumaluminiumhydrid lässt sich nicht direkt aus den Elementen herstellen, allerdings ist die Synthese aus Lithiumhydrid und Aluminium bei  $140 \text{ °C}$  und  $345 \text{ bar H}_2$  möglich. Um den hohen  $\text{H}_2$ -Druck zu vermeiden, eignet sich entweder eine Metathesereaktion zwischen Natriumaluminiumhydrid und Lithiumchlorid<sup>[69]</sup> oder die Synthese aus Lithiumhydrid und Aluminiumtrichlorid in Diethylther.<sup>[33]</sup> Das extrem hydrolyseempfindliche  $\text{LiAlH}_4$  zersetzt sich bei Kontakt mit Wasser sofort unter Bildung von Wasserstoff und Lithiumtetrahydroxidoaluminat ( $\text{Li}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ). In Abwesenheit von Feuchtigkeit ist es allerdings weitestgehend stabil, zerfällt aber zu einem geringen Anteil, wobei sich Aluminium bildet (zunehmende gräuliche Färbung des  $\text{LiAlH}_4$ ).<sup>[26]</sup> Die klassischen Anwendungsgebiete für

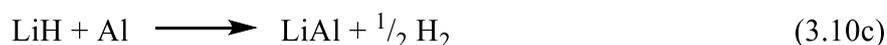
LiAlH<sub>4</sub> sind die organische Synthese, in der es als Reduktionsmittel eingesetzt wird.<sup>[20]</sup> Dank seines hohen Wasserstoffanteils (10.6 Gew.%, 96.7 g/L) ist es zudem eines der vielversprechendsten Materialien zur Speicherung von Wasserstoff. Verglichen mit z.B. LiBH<sub>4</sub> ist sowohl der gravimetrische als auch der volumetrische H<sub>2</sub>-Anteil deutlich geringer, allerdings wird für die Freisetzung des Wasserstoffs eine wesentlich geringere Temperatur von ca. 200 °C benötigt. Die thermische Analyse des LiAlH<sub>4</sub> mittels dynamischer Differenzkalorimetrie zeigt vier Signale bei 175 °C, 200 °C, 265 °C und 430 °C, von denen alle außer dem Zweiten endothermen Ereignissen zugeordnet werden können. Das erste Signal entspricht dem Schmelzen des LiAlH<sub>4</sub>, ohne dass dabei eine Zersetzung stattfindet oder Wasserstoff freigesetzt wird. Die übrigen drei Signale können den Zersetzungsreaktionen von LiAlH<sub>4</sub> zugewiesen werden, welches wie LiBH<sub>4</sub> über mehrere Reaktionsschritte zerfällt. Im Gegensatz zum LiBH<sub>4</sub> ist dieser Mechanismus jedoch aufgeklärt und läuft nach den folgenden Reaktionen ab.<sup>[70]</sup>



$$(\Delta H_R = -10 \text{ kJ/mol H}_2, ^{[71]} \Delta S_R = 106.1 \text{ J/mol H}_2 \text{ K}^{[72]})$$



$$(\Delta H_R = 25 \text{ kJ/mol H}_2, ^{[71]} \Delta S_R = 125.9 \text{ J/mol H}_2 \text{ K}^{[72]})$$



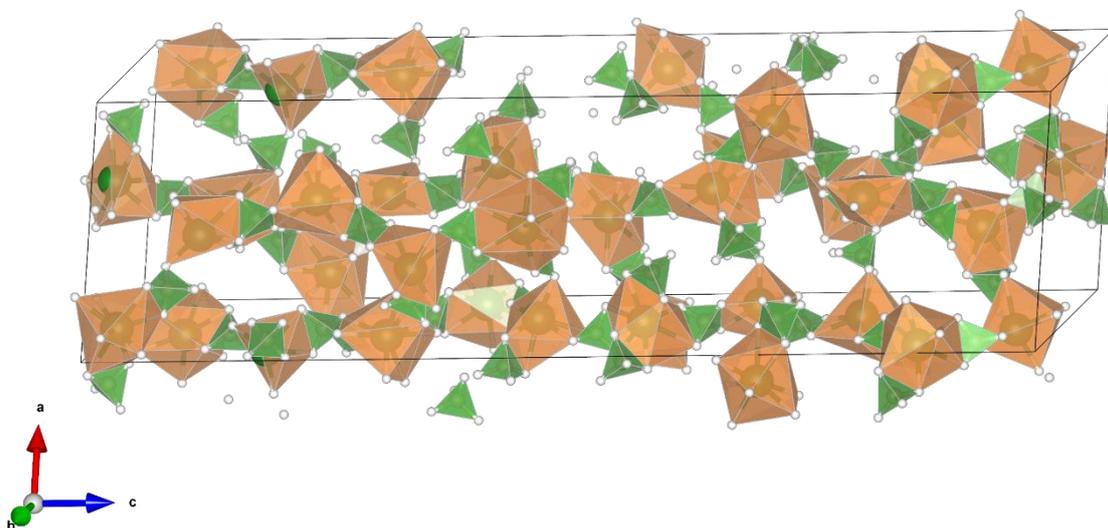
$$(\Delta H_R = 80.4 \text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_R = 117 \text{ J/mol H}_2 \text{ K})^{[73]}$$

Da die Zersetzung des Lithiumhydrids nur bei sehr hoher Temperatur stattfindet und dessen Rehydrierung nur bei extremen Bedingungen funktioniert (siehe Kapitel 3.2.1), sinkt die für die Wasserstoffspeicherung nutzbare Wasserstoffkapazität auf 7.7 Gew.%. Die exotherme Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> zu Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> ist aus thermodynamischer Sicht problematisch. Theoretische Berechnungen der Gibbs-Energien dieser beiden Substanzen haben ergeben, dass das Zersetzungsprodukt Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, unabhängig von Temperatur und Druck, immer stabiler als das Edukt LiAlH<sub>4</sub> ist und dieser Reaktionsschritt daher praktisch irreversibel ist.<sup>[74]</sup> Hierdurch sinkt die verfügbare Wasserstoffkapazität letztendlich auf 2.7 Gew.%. Die Zersetzung von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> ist somit aus theoretischer Sicht der einzige wirklich reversible Schritt im Zersetzungsprozess des LiAlH<sub>4</sub>. Aus praktischer Sicht allerdings zeigt sich, dass eine Rehydrierung nur unter Einsatz eines titanbasierten Katalysators gelingt.<sup>[75]</sup> Letztendlich zeigt sich LiAlH<sub>4</sub> als problematisches Speichermaterial mit geringer Wasserstoffkapazität und

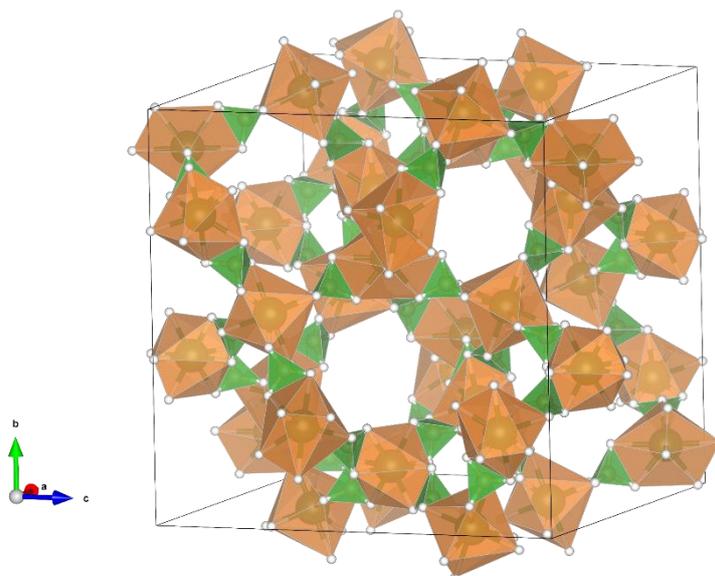
Reversibilität, so dass es einer Optimierung dieser Eigenschaften bedarf, um als Speichermaterial eingesetzt werden zu können.

### 3.2.4 Magnesiumborhydrid ( $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ )

Magnesiumborhydrid ist ein weißer, kristalliner Feststoff und zählt zu den komplexen, ionischen Metallhydriden. Es besitzt eine Vielzahl an Modifikationen, die jedoch im Gegensatz zu den Modifikationen des  $\text{LiBH}_4$  oder  $\text{LiAlH}_4$ , nicht nur bei hoher Temperatur oder Druck gebildet werden, sondern teilweise in Abhängigkeit der Synthesebedingungen zugänglich sind. Da aber auch temperaturinduzierte Phasenübergänge beobachtet werden können, ist es möglich, die Modifikationen zusätzlich in Tief- und Hochtemperaturphasen einzuteilen. Durch Solvothermalsynthese zugänglich sind amorphes  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , die beiden Tieftemperaturphasen  $\alpha$ - und  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , sowie die Hochtemperaturphase  $\beta$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .  $\alpha$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  ist die Tieftemperaturphase mit der höchsten Dichte ( $0.783 \text{ g/cm}^3$ ) und kristallisiert in hexagonaler Struktur (Raumgruppe  $P6_122$ ).<sup>[76]</sup> In dieser Struktur (siehe Abbildung 7 oben) ist jedes Magnesiumion von vier Tetrahydridoborat-Komplexen verzerrt, tetraedrisch koordiniert und jeder dieser Komplexe wird von zwei Magnesiumionen koordiniert. Hieraus ergibt sich für das Magnesium eine eher unübliche Koordinationszahl von acht.<sup>[77]</sup>



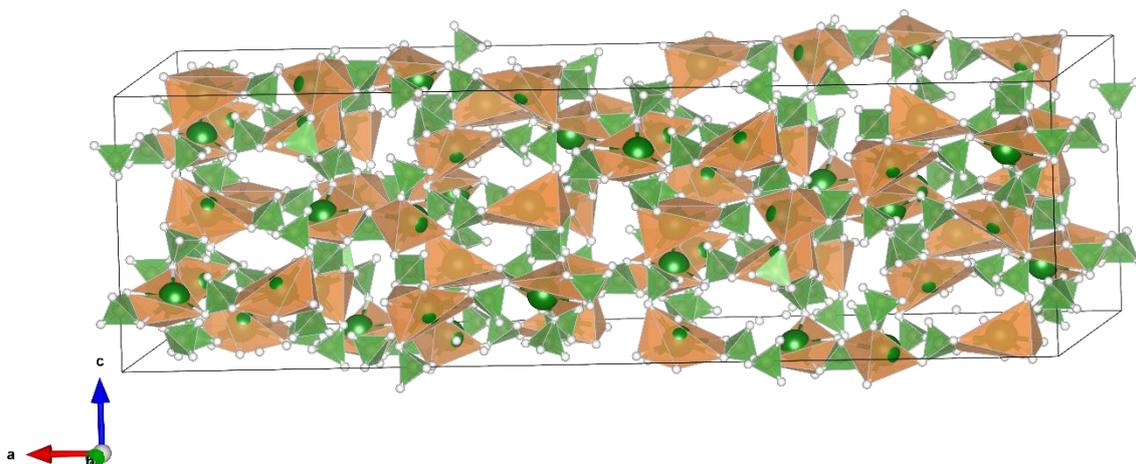
**Abbildung 7:** Kristallstruktur des  $\alpha$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  entlang der  $b$ -Achse (Magnesium: grün, Bor: beige, Wasserstoff: weiß);<sup>[77]</sup> die Visualisierung der Kristallstruktur erfolgte mittels des Programms VESTA<sup>[46]</sup>



**Abbildung 8:** Kristallstruktur des  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> entlang der  $a$ -Achse (Magnesium: grün, Bor: beige, Wasserstoff: weiß),<sup>[79]</sup> die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mittels des Programms VESTA<sup>[46]</sup>

Die Kristallstruktur des  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$ ) ist ähnlich der  $\alpha$ -Phase eine hochsymmetrische Phase, in welcher das Magnesiumion tetraedrisch von vier BH<sub>4</sub>-Gruppen umgeben. Außerdem besitzt diese Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Phase ein dreidimensionales Netzwerk aus die Struktur durchdringenden Kanälen (siehe Abbildung 8).<sup>[78]</sup> Das leere Volumen innerhalb der Kristallstruktur beträgt 33 %, wohingegen  $\alpha$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> lediglich ein Leervolumen von 6.4 % besitzt. Hieraus ergibt sich zum einen die deutlich geringere Dichte der  $\gamma$ -Phase (0.550 g/cm<sup>3</sup>) und zum anderen eine mittels Stickstoffphysisorption bestimmbare spezifische Oberfläche von 1160 m<sup>2</sup>/g sowie ein Porenvolumen von 0.6 cm<sup>3</sup>/g.<sup>[78]</sup>

Sowohl die  $\alpha$ -Phase als auch die  $\gamma$ -Phase unterlaufen eine irreversible, thermisch induzierte Phasenumwandlung.  $\alpha$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wandelt sich ab einer Temperatur von 180 °C irreversibel zu  $\beta$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> um. Dieses kristallisiert in orthorhombischer Struktur (Raumgruppe  $Fddd$ , siehe Abbildung 9). Das Magnesiumion ist in dieser ebenfalls von vier BH<sub>4</sub>-Gruppen umgeben, allerdings ist die tetraedrische Geometrie im Gegensatz zur  $\alpha$ -Phase weniger verzerrt. Dieser geringere Verzerrungsgrad wird als einer der möglichen Gründe für die Irreversibilität der Phasenumwandlung betrachtet.<sup>[80]</sup>



**Abbildung 9:** Kristallstruktur des  $\beta$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  entlang der  $b$ -Achse (Magnesium: grün, Bor: beige, Wasserstoff: weiß), da die Kristallstruktur aus Synchrotron-Pulverdaten bestimmt wurde, konnte die Position der Wasserstoffatome nicht genau angegeben werden;<sup>[80]</sup> die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mittels des Programms VESTA.<sup>[46]</sup>

Die Phasenumwandlung des  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  ist dagegen etwas komplizierter. Ab einer Temperatur von 150 °C beginnen sich zwei neue Phasen zu bilden. Die Struktur der einen Phase entspricht der einer verzerrten  $\beta$ -Phase und wird daher als  $\beta'$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  bezeichnet. Zusätzlich bildet sich eine als  $\varepsilon$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  bezeichnete Phase, die allerdings bei weiter steigender Temperatur in die  $\beta'$ -Phase übergeht.<sup>[79]</sup> Weitere bekannte Modifikationen sind die  $\delta$ - und  $\zeta$ -Phasen, die jedoch nicht näher erläutert werden sollen, da es sich bei der ersteren um eine Hochdruckmodifikation handelt<sup>[81]</sup> und zweitens lediglich als isostrukturelle Form zu  $\alpha$ - $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$  bestimmt wurde.<sup>[82]</sup>

Durch die Wahl unterschiedlicher Synthesen, lässt sich die Phase des erhaltenen  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  beeinflussen. So lässt sich  $\alpha$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  durch eine Solvothermalsynthese von Magnesiumhydrid in einem Borantrimethylamin-Komplex herstellen.<sup>[83]</sup> Das  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  ist durch eine Synthese von Dibutylmagnesium mit einem Dimethylsulfid-Boran-Komplex zugänglich.<sup>[84]</sup>  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  ist, wie alle zuvor beschriebenen Hydride, extrem hydrolyseempfindlich und reagiert bei Kontakt mit feuchter Luft unter Bildung von Wasserstoff stark exotherm. Neben seinem Einsatz als Reduktionsmittel in der organischen Synthese, wird  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  für die Anwendung in Batterien<sup>[85]</sup> und als mögliches Material zur Speicherung von Wasserstoff erforscht. Die gravimetrische Wasserstoffdichte ist mit 14,9 Gew.% eine der höchsten der bekannten Metallhydride (siehe Abbildung 1). Die volumetrische Wasserstoffdichte hängt sehr von der Modifikation des  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  ab und bewegt sich in einem Bereich zwischen 82 ( $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ) – 147 ( $\delta$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ )  $\text{kg H}_2/\text{m}^3$ .<sup>[76]</sup> Damit liegt sie unabhängig von der Modifikation über der des flüssigen Wasserstoffs und im Bereich anderer

Metallhydride. Die vereinfachte Reaktionsgleichung für die Zersetzung des  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  bzw. die Freisetzung des Wasserstoffs lautet:



$$(\Delta H_R = 38.6 \text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_R = 111.5 \text{ J/mol H}_2 \text{ K})^{[86]}$$

Allerdings zeigt eine genauere Analyse mittels unterschiedlichster Techniken eine kompliziertere Zersetzung über drei bis fünf Reaktionsschritte in Abhängigkeit der Phase des  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  und den Reaktionsbedingungen. Ebenfalls von den Bedingungen abhängig ist, ob  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  schmilzt. Der Schmelzpunkt liegt bei ca.  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , jedoch kann dieser nur beobachtet werden, wenn die Probe unter Wasserstoffatmosphäre erhitzt wird, da das  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  sich sonst bei dieser Temperatur bereits zersetzt.<sup>[87]</sup> Da in dieser Arbeit  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  verwendet wurde, soll im Nachfolgenden nur auf Ergebnisse von Arbeiten eingegangen werden, die ausschließlich die Zersetzung dieser Phase untersucht haben. DAVID *et al.* fanden bei ihrer Analyse der Zersetzung des  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  mittels dynamischer Differenzkalorimetrie fünf Signale bei  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $165 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $365 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die ersten beiden Signale entsprechen endothermen Ereignissen und können den Phasenumwandlungen von  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  zur metastabilen  $\varepsilon$ -Phase und anschließend in die  $\beta'$ -Form zugeordnet werden. Das dritte Ereignis bei  $215 \text{ }^\circ\text{C}$  ist ebenfalls endotherm und entspricht der ersten Zersetzungsreaktion unter Freisetzung von Wasserstoff. Die Analyse mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR deutet auf die Bildung und das Vorhandensein von verschiedenen Polyboranspezies (z.B.  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ) hin, allerdings konnten diese nicht kristallographisch nachgewiesen werden, weswegen die Autoren die Bildung amorpher Zwischenprodukte annehmen. Während des vierten, schwach exothermen Ereignisses nimmt der Anteil an amorphem Material ab und es wird  $\text{MgH}_2$  gebildet. Hierbei wird zudem kein Wasserstoff freigesetzt. Im fünften endothermen Ereignis wird wiederum Wasserstoff freigesetzt und kristallographisch kann Magnesium nachgewiesen werden. Dieser Schritt entspricht also der Zersetzung des Magnesiumhydrids. Der Gesamtmassenverlust nach dem letzten Reaktionsschritt beträgt  $11.24 \text{ Gew.}\%$  und liegt damit unter der theoretischen gravimetrischen Wasserstoffdichte von  $14.9 \text{ Gew.}\%$ . Dies wird auf die Bildung verschiedener, thermisch stabiler Magnesiumpolyboranspezies zurückgeführt.<sup>[79]</sup> Diese Ergebnisse werden durch die Arbeit von PASKEVICIUS *et al.* gestützt, die die Zersetzung von  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  mittels *in-situ* Synchrotron-Röntgenbeugung untersucht haben. Diese fanden nach der vollständigen Zersetzung des  $\text{MgH}_2$  mittels XRD und FTIR-Spektroskopie ebenfalls noch verbleibende Mg-B-H-Phasen, konnten deren genaue Zusammensetzung allerdings nicht bestimmen. Außerdem wurde nach der Zersetzung des  $\text{MgH}_2$  die Freisetzung von Wasserstoff aus einer Phase, die

hauptsächlich Bor und Wasserstoff enthält, sowie die Bildung von Magnesiumdiborid bei einer Temperatur ab 515 °C festgestellt.<sup>[88]</sup> Das zusätzliche Signal durch Wasserstofffreisetzung kann durch die unterschiedlichen Messbedingungen in den beiden genannten Arbeiten erklärt werden. Die Messungen in der ersten Arbeit wurden unter Argon, die in der zweiten Arbeit unter Wasserstoff durchgeführt. Da die Zersetzungsreaktionen immer im Gleichgewicht mit Wasserstoff stehen, verschiebt sich die jeweilige Reaktion unter Wasserstoff zu höheren Temperaturen. Dies wurde am Beispiel des  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  durch CHLOPEK *et al.* gezeigt.<sup>[83]</sup>

Theoretische Berechnungen haben ergeben, dass die Freisetzung des Wasserstoffs zumindest aus thermodynamischer Sicht unter 100 °C stattfinden sollte.<sup>[89]</sup> Die Bildung sehr stabiler  $\text{Mg}(\text{B}_x\text{H}_x)_n$ -Nebenprodukte ist aber vermutlich dafür verantwortlich, dass die Freisetzung des Wasserstoffs erst bei ca. 300 °C erfolgt. Diese unbekanntes Nebenprodukte sowie der komplizierte Zersetzungsmechanismus erschweren die effektive Rehydrierung des  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Diese gelingt bei Drücken unter 400 bar und Temperaturen von 300 °C nur zu geringen Anteilen zwischen 2 – 6 Gew.%.<sup>[76]</sup>

### 3.3 Modifikation der Eigenschaften von Metallhydriden

Wie in Kapitel 3.2 erwähnt, sind die metallischen Metallhydride in der Lage, reversibel und innerhalb eines kurzen Zeitraum Wasserstoff aufzunehmen und wieder abzugeben. Für die ionischen und komplexen Metallhydride gilt dies allerdings nicht. Diese besitzen unvorteilhafte kinetischen Barrieren, eine hohe, thermodynamische Stabilität und die Reversibilität der De/Rehydrierung ist zudem häufig schlecht, so dass die Aufnahme und Abgabe des Wasserstoffs oft nur über sehr lange Zeiträume geschieht und die Wasserstoffkapazität des Materials nach mehreren Zyklen abnimmt. Die folgende Tabelle 1 zeigt die Aktivierungsenergien ( $E_A$ ) und Reaktionsenthalpien ( $\Delta H_R$ ) der Zersetzungen der in dieser Arbeit verwendeten Metallhydride sowie die Temperatur, die notwendig ist, um Wasserstoff mit einem Druck von 1 bar freizusetzen. Die Desorptionstemperatur der jeweiligen Hydride hängt, vereinfacht betrachtet, von der Aktivierungsenergie und Reaktionsenthalpie der Zersetzungsreaktion ab.

Die Probleme, die sich bei der Verwendung als Wasserstoffspeicher der in Tabelle 1 aufgeführten Metallhydride ergeben, sind im jeweiligen Kapitel der Hydride bereits kurz erläutert worden, sollen hier aber noch einmal kurz zusammengefasst werden.  $MgH_2$  und  $LiBH_4$  besitzen beide eine hohe thermische Stabilität weswegen die Freisetzung von Wasserstoff bei Temperaturen stattfindet, die im Bereich der mobilen Wasserstoffspeichertechnik nicht praktikabel sind. Zudem leidet vor allem Magnesiumhydrid unter einer extrem langsamen Reaktionskinetik, da die Diffusionsrate des Wasserstoffs durch das Material gering ist und die Dissoziation des Wasserstoffs auf der Oberfläche sehr langsam verläuft.  $LiAlH_4$  dagegen kann Wasserstoff mit moderaten Reaktionsgeschwindigkeiten und bei Temperaturen unter 200 °C abgeben, allerdings ist diese Freisetzung im Grunde nicht reversibel. Bei der Freisetzung von Wasserstoff aus  $Mg(BH_4)_2$  ist eine deutlich höhere Temperatur nötig, als theoretische Berechnungen auf Basis der Reaktionsenthalpie der Zersetzungsreaktion des  $Mg(BH_4)_2$  ergeben.<sup>[89]</sup> Dies wird auf die hohe Aktivierungsenergie der ersten Zersetzungsreaktion zurückgeführt. Außerdem gelingt die Rehydrierung von  $Mg(BH_4)_2$  nur unter unpraktikablen Bedingungen, was den Einsatz als reversibles Wasserstoffspeichermedium erschwert.

**Tabelle 1:** Aktivierungsenergie  $E_A$  und Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  sowie Desorptionstemperatur der verwendeten Metallhydride.

Material	$E_A$ (kJ/mol)	$\Delta H_R$ (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Desorptionstemperatur (°C)
LiBH <sub>4</sub>	189.4 <sup>[90]</sup>	74.0 <sup>a, [50]</sup>	400 <sup>[90]</sup>
MgH <sub>2</sub>	156.0 <sup>[91]</sup>	74.7 <sup>[62]</sup>	280 <sup>[92]</sup>
LiAlH <sub>4</sub>	81 <sup>[34]</sup>	-10 <sup>b, [70]</sup>	150 – 200 <sup>[70]</sup>
	108 <sup>[34]</sup>	25 <sup>c, [70]</sup>	200 - 270
Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	244 <sup>d, [76]</sup>	38.6 <sup>h, [89]</sup>	280 <sup>[88]</sup>
	157 <sup>e, [76]</sup>	57 <sup>i, [93]</sup>	310
	156 <sup>f, [76]</sup>		340
	139 <sup>g, [76]</sup>		490

a: Enthalpie für die Reaktion von LiBH<sub>4</sub> zu LiH, B und H<sub>2</sub>.

b: Enthalpie für die Reaktion von LiAlH<sub>4</sub> zu Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, Al und H<sub>2</sub>

c: Enthalpie für die Reaktion von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> zu LiH, Al und H<sub>2</sub>

d: Aktivierungsenergie für die Reaktion Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu Mg(B<sub>x</sub>H<sub>x</sub>)<sub>n</sub> und H<sub>2</sub>

e: Aktivierungsenergie für die Reaktion Mg(B<sub>x</sub>H<sub>x</sub>)<sub>n</sub> zu Mg, B und H<sub>2</sub>

f: Aktivierungsenergie für die Reaktion MgH<sub>2</sub> zu Mg und H<sub>2</sub>

g: Aktivierungsenergie für die Reaktion von Mg(B<sub>x</sub>H<sub>x</sub>)<sub>n</sub> zu MgB<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>

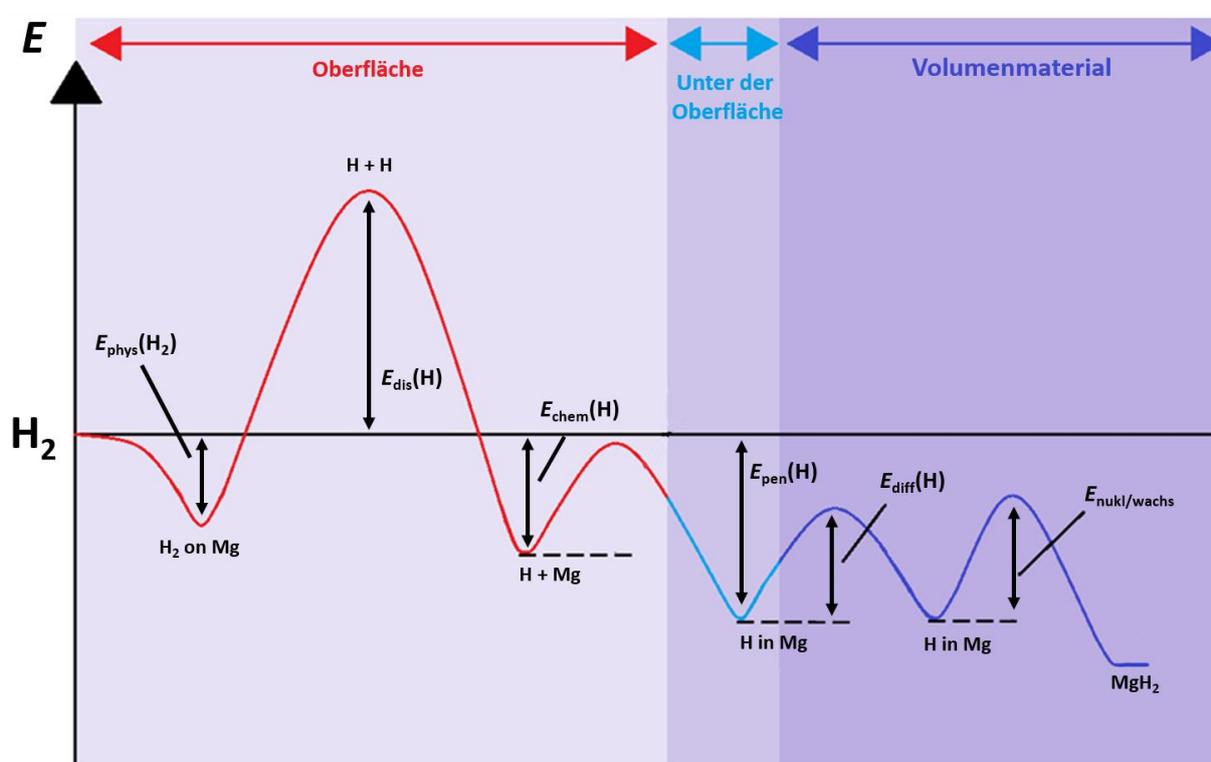
h: Enthalpie für die Reaktion Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu MgB<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>

i: Enthalpie für die Reaktion Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu MgH<sub>2</sub>, B und H<sub>2</sub>

Es gibt unterschiedliche Ansätze, um Metallhydride hinsichtlich ihrer Kinetik und Thermodynamik zu modifizieren. Dazu zählen vor allem der Einsatz von Katalysatoren, die Nanostrukturierung des Hydridmaterials, die Veränderung der Zusammensetzung des Hydrids durch partielle Substitution der Ionen sowie die Destabilisierung durch Verwendung von Hydridgemischen. Die ersten beiden Ansätze zielen dabei auf eine Verbesserung der Reaktionskinetik ab, während die beiden zuletzt genannten Methoden die Verbesserung der thermodynamischen Eigenschaften zum Ziel haben. Um eine gleichzeitige Verbesserung aller Eigenschaften zu erreichen, können Kombinationen dieser Methoden gewählt werden. Da in dieser Arbeit Methoden der Nanostrukturierung und Destabilisierung angewandt wurden, sollen nur diese in den folgenden Kapiteln näher beleuchtet werden.

### 3.3.1 Nanostrukturierung von Metallhydriden

Die Nanostrukturierung von Metallhydriden hat das Ziel, Materialien mit Partikelgrößen im Nanometerbereich herzustellen und so die Kinetik der Abgabe und Aufnahme des Wasserstoffs zu verbessern.<sup>[94]</sup> Bevor genauer auf die Methoden zur Nanostrukturierung und deren genaue Auswirkungen auf die Eigenschaften der Hydride eingegangen wird, soll zunächst anhand der Hydrierung von  $\text{MgH}_2$  (siehe Abbildung 10), die generell langsamer als die Dehydrierung abläuft, gezeigt werden, weshalb die Nanostrukturierung eines Materials einen positiven Einfluss auf die Kinetik bewirkt.



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung der von LAI postulierten Energiebarrieren und Energieänderungen bei der Hydrierung eines Metallhydrids, hier dargestellt am Beispiel von Magnesiumhydrid.  $E_{\text{phys}}(\text{H})$ : Energie für die Physisorption des Wasserstoffs auf der Magnesiumoberfläche,  $E_{\text{dis}}(\text{H})$ : Dissoziationsenergie des Wasserstoffs,  $E_{\text{chem}}(\text{H})$ : Energie für die Chemisorption des Wasserstoffs,  $E_{\text{pen}}(\text{H})$ : Energie für das Eindringen des Wasserstoffs,  $E_{\text{diff}}(\text{H})$ : Energie für die Diffusion durch das Magnesium,  $E_{\text{nuc/growth}}(\text{H})$ : Energie für die Nukleation und das Wachstum der Hydridphase. Adaptiert<sup>[36]</sup> Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

Der Absorptionsprozess startet zunächst mit der Physisorption des molekularen Wasserstoffs an die Oberfläche des Magnesiums via schwacher Van-der-Waals-Kräfte. Damit der Wasserstoff anschließend chemisorbiert werden kann, muss dieser erst zu atomarem Wasserstoff dissoziieren. Dieser Prozess besitzt, verglichen mit den anderen für die Hydrierung relevanten Prozessen, die höchste Aktivierungsenergie und ist daher als der

geschwindigkeitsbestimmende Prozess anzusehen. Nach der Chemisorption beginnt der Wasserstoff die Oberfläche des Magnesiums zu durchdringen, durch das Material zu diffundieren und die Zwischengitterplätze innerhalb des Materials zu besetzen, wodurch nach und nach die Hydridphase gebildet wird. Die Diffusion des Wasserstoffs in Magnesium verläuft langsam, wodurch dieser Prozess ebenfalls zur langsamen Kinetik beiträgt.<sup>[92]</sup> Ergänzend sei erwähnt, dass die in Abbildung 10 schematischen Prozesse neben Magnesiumhydrid auch für die metallischen Metallhydride gelten. Für komplexe Metallhydride müssen jedoch weitere Energiebarrieren aufgrund von Ionentransportprozessen und Reaktionen verschiedener ionischer Spezies mit Wasserstoff berücksichtigt werden.<sup>[92]</sup> Bei der Abgabe des Wasserstoffs laufen im Grunde dieselben Prozesse in umgekehrter Reihenfolge ab. NOGITA *et al.* fanden für die Desorptionsreaktion von makrokristallinem  $\text{MgH}_2$  einen Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus. Die Desorption beginnt nicht an der Oberfläche des  $\text{MgH}_2$ , sondern an der Grenzfläche zwischen  $\text{MgH}_2$  und im Material existierenden Mg-Kristalliten.<sup>[95]</sup> Diese Mg-Kristallite resultieren aus einer unvollständigen Umwandlung des Mg zu  $\text{MgH}_2$ . Der Wasserstoff muss bei der Desorption also durch  $\text{MgH}_2$  diffundieren, in diesem ist die Diffusionsgeschwindigkeit allerdings deutlich geringer als in Magnesium,<sup>[96]</sup> wodurch hauptsächlich dieser Prozess die Kinetik der Desorption hemmt. Für die Adsorption des Wasserstoffs und die Bildung des Hydrids spielen dagegen hauptsächlich zwei andere Prozesse eine Rolle: Die Dissoziation des Wasserstoffs und die Diffusion durch das Material. Da die Dissoziation des Wasserstoffs ausschließlich an der Oberfläche des Materials stattfindet, ist die Dissoziationsrate direkt von der Oberfläche des Partikels abhängig. Da die Diffusion des Wasserstoffs durch Magnesium sehr langsam verläuft, hängt die Geschwindigkeit der Bildung der Hydridphase von den Diffusionswegen ab, deren Länge wiederum von der Größe der Partikel abhängt. Um nun die Kinetik der De- und Rehydrierung zu verbessern, müssen also die Eigenschaften des Speichermaterials optimiert werden, die Einfluss auf die geschwindigkeitsbegrenzenden Prozesse nehmen können. Eine Möglichkeit gleichzeitig die Oberfläche zu vergrößern und die Diffusionswege zu verkürzen besteht in der Verringerung der Partikelgröße. Dieser als Nanostrukturierung bezeichnete Ansatz lässt sich grundsätzlich auf zwei unterschiedliche Arten realisieren: Entweder durch die Reduzierung der Partikelgröße (*top-down approach*) eines makrokristallinen Materials oder durch Nanokristallisation (*bottom-up approach*).<sup>[94]</sup>

Die relevanteste Methode des *top-down* Ansatzes ist das Mahlen in einer Kugelmühle, welches aufgrund der hohen Reaktivität von Metallhydriden gegenüber Luft und Wasser für gewöhnlich unter Wasserstoff- oder Inertgasatmosphäre durchgeführt wird. Dabei wird die Partikelgröße durch eine Kombination aus Reibungs- und Stoßkräften zwischen den abrasionsresistenten Kugeln und dem Mahlbecher reduziert. Abhängig von der Mahldauer, lässt sich die Partikelgröße von einigen Mikrometern bis auf einige Nanometer verringern,<sup>[97]</sup> wobei irgendwann eine minimale Partikelgröße erreicht wird, die auch durch weiteres Mahlen nicht weiter reduziert werden kann. ORTIZ *et al.* fanden z.B. für Lithiumhydrid eine durchschnittliche Partikelgröße von 30 nm nach ungefähr 140 min, welche sich auch durch weiteres Mahlen nicht weiter reduzieren ließ.<sup>[97]</sup> Durch die Reduktion der Partikelgröße wird die Oberfläche des Materials vergrößert und die Diffusionswege werden verkürzt. Zudem bewirkt das Mahlen mit hoher Energie Defekte in der Struktur, die ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Kinetik nehmen, da sie bei der Dehydrierung und Rehydrierung als Nukleationskeime dienen.<sup>[98]</sup> HUOT *et al.* untersuchten die Kinetik der Wasserstoffaufnahme und Abgabe von gemahlenem und ungemahlenem MgH<sub>2</sub>. Durch 20 h Mahlen konnte die Partikelgröße von 20 µm auf 12 – 17 nm reduziert werden. Verglichen mit dem unbehandelten MgH<sub>2</sub> lag die Dehydrierungstemperatur des gemahlenen MgH<sub>2</sub> 64 K tiefer, die Aktivierungsenergie konnte von 156 kJ/mol auf 120 kJ/mol reduziert werden und die Absorption des Wasserstoffs im Volumen des Materials bei 573 K sowie die Desorption bei 623 K waren fünfmal schneller abgeschlossen.<sup>[91]</sup> ANDREASEN *et al.* untersuchten gemahlene LiAlH<sub>4</sub>, dessen Partikelgröße durch Mahlen auf 46 nm reduziert werden konnte. Weiterführende kinetische Berechnungen auf Basis der Ergebnisse isothermer Desorptionsexperimente zeigten eine steigende Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von LiAlH<sub>4</sub> zu Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (Gleichung 1.10a), mit zunehmender Mahldauer bzw. abnehmender Partikelgröße. Für die nachfolgende Reaktion von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> zu LiH (Gleichung 1.10b) konnte dieser Zusammenhang nicht beobachtet werden. Daraus schlossen die Autoren, dass die Geschwindigkeit der Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> zu Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> durch vom Kristallgitter kontrollierte Diffusion limitiert wird, weshalb sich die Kinetik dieser Reaktion durch die Verringerung von Diffusionswegen verbessern lässt. Weiterhin schlossen sie aus den Ergebnissen, dass die Reaktion von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> zu LiH eine intrinsische Kinetik besitzt, die durch die Verringerung der Partikelgröße nicht verbessert werden kann. Allerdings wurde auch angemerkt, dass das Desorptionsverhalten des gemahlenen LiAlH<sub>4</sub> bei 130 °C untersucht wurde, die Zersetzungstemperatur des Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> allerdings zwischen 200 – 250 °C liegt, womit die Limitierung aufgrund der intrinsischen Kinetik möglicherweise nur bei dieser geringen Temperatur gilt.<sup>[99]</sup> Eine Arbeit von BALEMA *et al.* zeigt durch

thermische Analyse, dass die Zersetzungsreaktion des  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  durch Kugelmahlen um ca. 25 °C verringert wurde, was wiederum darauf schließen lässt, dass die Kinetik dieser Reaktion ebenso verbessert werden konnte.<sup>[100]</sup> Dass sich die Kinetik und Desorptionseigenschaften nicht immer durch Mahlen verbessern lassen, zeigt dagegen eine Studie durch Li *et al.* Diese beobachteten für gemahlene  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zwar eine Verringerung der Partikelgröße, allerdings betrug diese selbst nach fünf Stunden mahlen noch ca. 10  $\mu\text{m}$ , die Partikel waren agglomeriert und das Material amorphisiert, wie mittels P-XRD festgestellt werden konnte. Bei der thermischen Analyse konnte, abgesehen von einem zusätzlichen exothermen Signal, das auf die Rekristallisation des  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zurückzuführen war, keinerlei Unterschied zum ungemahlene Material festgestellt werden.<sup>[101]</sup> Neben der simplen Methodik und einem scheinbar einfachen Weg zur Verbesserung der Kinetik der De-/Rehydrierung von Metallhydriden, müssen auch einige Nachteile der Methode berücksichtigt werden. So werden durch die Zerkleinerung hochreaktive Oberflächen geschaffen, die z.B. mit kleinsten Sauerstoffverunreinigungen reagieren können, um passivierende Oxidschichten zu bilden, die wiederum die Diffusion behindern. Außerdem muss bedacht werden, dass die Nanopartikel bei der Zyklisierung ebenso wieder agglomerieren können und die durchs Mahlen entstandenen Verbesserungen nach und nach verloren gehen.<sup>[102]</sup>

Die Methoden der *bottom-up* Ansätze zielen darauf ab, Metallhydridnanopartikel aus Atomen oder Molekülen aufzubauen. Zu diesen zählen Methoden der Gasphasensynthese (z.B. Gasphasen-Kondensation, Plasmaabscheidung) und reduktive Methoden (chemische oder elektrochemische Reduktion von Metallorganen).<sup>[102]</sup> Eine weitere Methode ist außerdem die thermische Zersetzung von Metallsalzen und Organometallvorläufern, wie z.B. bei der Synthese von  $\text{MgH}_2$  durch die Zersetzung von Dibutylmagnesium.<sup>[59]</sup> Für direkt synthetisierte Nanopartikel gelten jedoch dieselben Nachteile wie für durch Mahlen hergestellte, allen voran die Agglomeration bei der Zyklisierung des Materials, wodurch die Verbesserung der Eigenschaften fortwährend geringer wird.

Ein weiterer Ansatz, der *nanoconfinement* genannt wird, basiert darauf, die Metallhydride in eine nanoporöse Matrix einzubetten. Um als Matrix für Metallhydride dienen zu können, muss das Material einige grundlegende Eigenschaften besitzen. Es sollte den Metallhydridpartikeln gegenüber inert sein und sich während der Desorption und Absorption des Wasserstoffs nicht zersetzen oder mit diesem reagieren. Um einen hohen gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrad zu ermöglichen, sollte das Material außerdem ein geringes Gewicht und kleines Volumen aufweisen. Typischerweise werden für das *nanoconfinement* mesoporöse

Kohlenstoffe verwendet. Allerdings lassen sich auch andere poröse Materialien wie Silicas oder metall-organische Gerüstverbindungen und sogar unporöse Materialien, die aber dennoch über hohe Oberflächen verfügen, wie z.B. Graphit verwenden.<sup>[102]</sup> Die Metallhydride lassen sich grundsätzlich über zwei unterschiedliche Imprägnierungsansätze in die Matrix einlagern: Mittels Lösungsmittelimprägnierung oder über Schmelzimprägnierung. Die erste Methode erfordert, dass das jeweilige Metallhydrid in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird und ist daher sehr von der Löslichkeit des Hydrids abhängig. Um hohe Beladungsgrade der Matrix mit Metallhydrid zu erreichen, sollte die Löslichkeit im jeweiligen Lösungsmittel möglichst hoch sein, da die Imprägnierung ansonsten häufig wiederholt werden muss. Sollte das Lösungsmittel nach der Imprägnierung nicht vollständig entfernt werden können, verunreinigt dieses das Wasserstoffspeichermaterial und stellt eine mögliche Quelle für unerwünschte Nebenreaktionen dar. Um dies zu umgehen, bietet sich die Schmelzimprägnierung an. Bei dieser wird das Metallhydrid unter Inertgasatmosphäre mit der Matrix vermischt, anschließend unter Wasserstoffatmosphäre geschmolzen und gelangt so direkt in die Matrix, wodurch sich bereits bei einer einzigen Imprägnierung ein hoher Beladungsgrad erreichen lässt. Der Schmelzpunkt des Metallhydrids muss hierfür bei einer Temperatur liegen bei der sowohl es selbst als auch die Matrix stabil sind, zudem wird die Schmelzimprägnierung unter Wasserstoffdruck durchgeführt, um einer Zersetzung des Hydrids vorzubeugen. Als typische Lösungsmittel für die Lösungsmittelimprägnierung werden Ether wie Diethylether (Et<sub>2</sub>O), Methyl-*tert*-butylether (MTBE) oder Tetrahydrofuran (THF) eingesetzt, da vor allem die komplexen Metallhydride gut in diesen löslich sind. Für LiBH<sub>4</sub> können jedoch schon enorme Unterschiede in der Löslichkeit in diesen Ethern beobachtet werden (THF: 2.0 mol/L,<sup>[103]</sup> Et<sub>2</sub>O: 1.0 mol/L,<sup>[104]</sup> MTBE: 0.1 mol/L<sup>[103]</sup>). Obwohl die Verwendung von THF als Lösungsmittel aufgrund der hohen Löslichkeit des LiBH<sub>4</sub> naheliegt, zeigt sich in der Praxis, dass dieses in der Lage ist, stabile Etherate mit LiBH<sub>4</sub> zu bilden, wodurch die vollständige Entfernung des THF auch bei erhöhten Temperaturen nicht vollständig möglich ist. Um die Verunreinigung durch nicht entferntes Lösungsmittel zu vermeiden, kann LiBH<sub>4</sub> in MTBE gelöst werden. Durch die an das Sauerstoffatom gebundene Methylgruppe wird dieses sterisch abgeschirmt, wodurch die, mit LiBH<sub>4</sub> gebildeten, Etherate erheblich instabiler sind und das Lösungsmittel vollständig entfernt werden kann. Allerdings muss die Imprägnierung aufgrund der geringen Löslichkeit des LiBH<sub>4</sub> in MTBE häufiger wiederholt werden, um einen möglichst hohen Beladungsgrad zu erreichen. CAHEN *et al.* konnten mittels dieser Methode LiBH<sub>4</sub> in einen mesoporösen Kohlenstoff (Durchmesser der Poren: 4 nm) einbringen und erreichten eine Verringerung der Desorptionstemperatur des LiBH<sub>4</sub> um 65 °C sowie eine deutlich verbesserte

Kinetik der Wasserstofffreisetzung. Allerdings konnte durch dieses *nanoconfinement* keine Verbesserung bezüglich der Rehydrierung des  $\text{LiBH}_4$  erreicht werden.<sup>[103]</sup>  $\text{LiBH}_4$  lässt sich allerdings auch durch Schmelzimprägnierung bei ca. 300 °C und 60 bar  $\text{H}_2$  in poröse Matrices einbringen. LIU *et al.* erreichten so eine Nanostrukturierung des  $\text{LiBH}_4$  in mesoporösen Kohlenstoffen (Porendurchmesser: 2 nm, 4 nm, 9 nm, 15 nm) und konnten eine deutlich höhere Reduzierung der Desorptionstemperatur in Abhängigkeit des Porendurchmessers der Matrix (Reduzierung um ca. 115-140 °C) feststellen. Zudem konnte  $\text{LiBH}_4$  bei 250 °C und 60 bar partiell rehydriert werden.<sup>[105]</sup> Eine Reversibilität der Dehydrierung des  $\text{LiBH}_4$ , welches durch Lösungsmittelimprägnierung in einen Kohlenstoff mit derselben Porengröße eingebracht wurde, konnte bei diesen Bedingungen nicht festgestellt werden.

WANG *et al.* konnten ähnliche Verbesserungen durch das *nanoconfinement* von  $\text{LiAlH}_4$  in Graphit, welches aufgrund von physikalischer Aktivierung Mesoporen besitzt (Durchmesser der Poren: 2-3 nm und 20 nm), erreichen. Das Hydrid wurde mittels einer 2.0 molaren Lösung in THF in die Poren eingebracht und dadurch die Kristallitgröße des  $\text{LiAlH}_4$  innerhalb der Poren auf ca. 13 nm reduziert. Die Desorptionstemperatur des zweiten und dritten Zersetzungsschrittes konnte auf 165 und 205 °C reduziert und  $\text{LiAlH}_4$  sogar vollständig unter vergleichsweise milden Bedingungen (300 °C, 70 bar  $\text{H}_2$ ) regeneriert werden, was im makrokristallinen Zustand selbst bei deutlich höheren Temperaturen und  $\text{H}_2$ -Drücken nicht möglich war.<sup>[70]</sup> Obwohl  $\text{LiAlH}_4$  bei 175 °C schmilzt, ist die Imprägnierung mittels Schmelze eher unüblich, da die erste Zersetzungsreaktion bereits bei 200 °C stattfindet.

WAHAB *et al.* imprägnierten einen mesoporösen CMK-3 (Durchmesser der Poren: 4.0 nm) mit einer  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Lösung. Das nanostrukturierte Kompositmaterial besaß eine um 115 °C verringerte Desorptionstemperatur sowie eine verbesserte Kinetik, konnte allerdings nicht wieder rehydriert werden.<sup>[106]</sup> Eine Schmelzimprägnierung mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  gestaltet sich schwierig, da der Schmelzpunkt bei einer höheren Temperatur liegt, als die erste Zersetzungsreaktion. Da diese Zersetzung selbst bei einem Wasserstoffdruck von 200 bar nicht vollständig unterdrückt werden kann,<sup>[107]</sup> ist die Schmelzimprägnierung nicht wirklich praktikabel. Eine Möglichkeit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  dennoch mittels Schmelzimprägnierung in poröse Materialien einzubetten, besteht darin, es zusammen mit  $\text{LiBH}_4$  als eutektisches Gemisch zu schmelzen. Da dieses Gemisch jedoch im folgenden Kapitel besprochen wird, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Im Fall von  $\text{MgH}_2$  gestaltet sich die Imprägnierung mittels Lösungsmittel- und Schmelzimprägnierung schwierig, da es nicht in organischen Lösungsmitteln löslich ist und

nicht schmilzt, sondern sich direkt zersetzt. Um dieses in eine poröse Matrix einzubetten, wird daher zunächst eine Lösung der Vorläuferverbindung  $\text{MgBu}_2$  in Heptan verwendet. Mit dieser wird dann z.B. ein poröses Kohlenstoffaerogel imprägniert und durch die anschließende Umwandlung des  $\text{MgBu}_2$  in  $\text{MgH}_2$  nanostrukturiertes Hydrid innerhalb der porösen Matrix erhalten. ZHANG *et al.* erhielten so ein Material, dessen Desorptionskinetik innerhalb der ersten Stunde der Desorption, um fast das zehnfache verbessert war und welches sich ohne Verschlechterung der Eigenschaften mehrfach zyklisieren ließ, was darauf schließen lässt, dass die Agglomeration der  $\text{MgH}_2$ -Partikel erfolgreich verhindert wurde.<sup>[108]</sup> Eine weitere Methode  $\text{MgH}_2$  in eine poröse Matrix einzubetten, liegt darin mittels Schmelzimprägnierung zunächst reines Magnesium in diese einzubringen. Das Magnesium wird zunächst mit der Matrix vermischt, unter Argonatmosphäre geschmolzen und anschließend innerhalb der Poren unter Wasserstoffatmosphäre zu  $\text{MgH}_2$  umgewandelt. DE JONGH *et al.* konnten mit dieser Methode poröse Kohlenstoffe mit Porendurchmessern bis zu 10 nm mit  $\text{MgH}_2$  beladen. Jedoch fanden sie, dass sich die Matrix nur mit einer sehr geringen Menge Magnesium füllen lässt (ca. 28 % - 50 % des möglichen Beladungsgrades). Bei einer höheren Beladung befand sich der Großteil des Magnesiums nach der Schmelze außerhalb des Porensystems. Diesen Befund führten sie auf geblockte Poren zurück, die aufgrund von Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ), das sich durch die Reaktion des geschmolzenen Magnesiums mit im Kohlenstoff als Verunreinigung befindlichen Sauerstoff gebildet hat, verstopft wurden.<sup>[109]</sup>

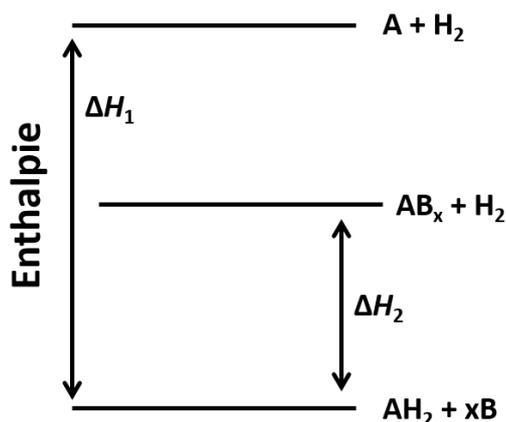
Welche Methode zur Imprägnierung der Matrix am geeignetsten ist, hängt also sehr vom Metallhydrid ab. Generell hat die Lösungsmittelimprägnierung zwar den Vorteil, dass sie simpel durchzuführen ist und vollkommen ohne Probenbehandlungen bei hohem Druck und Wasserstoffatmosphäre auskommt, allerdings besteht auch die Gefahr, dass es zu unerwünschten Nebenreaktionen zwischen Metallhydrid und Lösungsmittel kommt, sollte dieses nach der Imprägnierung nicht vollständig entfernt werden. Zudem begrenzt die Löslichkeit des Hydrids den pro Imprägnierung erreichbaren Beladungsgrad. Sollte die Löslichkeit gering sein, ist es nötig die Imprägnierung häufig zu wiederholen, wodurch das Prozedere sehr zeitaufwendig wird. Die Schmelzimprägnierung kommt dagegen vollständig ohne Lösungsmittel aus und ermöglicht hohe Beladungsgrade innerhalb einer Imprägnierung. Allerdings ist der technische Aufwand höher und nicht jedes Metallhydrid besitzt dafür geeignete Eigenschaften wodurch sich Limitierungen in der Umsetzbarkeit ergeben.

Theoretische Studien ergaben, dass eine Reduktion der Partikelgröße via Nanostrukturierung nicht nur die Reaktionskinetik sondern auch die Reaktionsenthalpie beeinflussen kann.

WAGEMANS *et al.* bestimmten mittels Methoden, die auf der Dichtefunktionaltheorie basieren, die Desorptionenthalpie von  $\text{MgH}_2$ -Clustern und konnten dabei eine deutliche Verringerung dieser unter einer Clustergröße von 19 Magnesiumatomen feststellen. Bei einer Reduktion der Größe zu einem  $\text{Mg}_9\text{H}_{18}$ -Cluster, was einer Partikelgröße von 0.9 nm entspricht, verringert sich die Reaktionsenthalpie von 75 auf 63 kJ/mol  $\text{H}_2$  und dadurch die Desorptionstemperatur auf 200 °C.<sup>[110]</sup> KONAROVA *et al.* konnten eine tatsächliche Reduktion der Reaktionsenthalpie von  $\text{MgH}_2$  durch *nanoconfinement* desselben in mesoporösem CMK-3 feststellen. Bei einem Beladungsgrad von 20 Gew.% und einer  $\text{MgH}_2$ -Partikelgröße von 4 nm, betrug die Desorptionstemperatur 253 °C und die mittels Van't-Hoff Plot bestimmte Reaktionsenthalpie 52.4 kJ/mol  $\text{H}_2$ , was sogar noch geringer als der durch WAGEMANS theoretisch berechnete Wert war. Eine Steigerung des Beladungsgrads, führte jedoch zu steigenden Desorptionstemperaturen, bis bei einem Beladungsgrad von 90 Gew.% keine Verbesserung mehr verglichen mit makrokristallinem  $\text{MgH}_2$  festgestellt werden konnte.<sup>[111]</sup> Dieser Befund kann auf eine zunehmende Partikelgröße innerhalb des Porensystems und auf das Vorhandensein von makrokristallinem  $\text{MgH}_2$  außerhalb der Matrix zurückgeführt werden. Dies zeigt allerdings dennoch, dass eine Verbesserung der Reaktionsenthalpie durch *nanoconfinement* erreicht werden kann, jedoch nur bei geringem Beladungsgrad und somit zulasten der Wasserstoffkapazität.

### 3.3.2 Destabilisierung der Metallhydride

Ein Ansatz, um die Thermodynamik bei hohem Beladungsgrad dennoch zu verbessern, liegt in der thermodynamischen Destabilisierung der Metallhydride. Dieses Konzept wird durch die Abbildung 11 schematisch beschrieben. In diesem ist die Reaktionsenthalpie ( $\Delta H_1$ ) für die Dehydrierung eines Hydrids  $AH_2$  sowie die geringere Reaktionsenthalpie ( $\Delta H_2$ ) der Reaktion dieses Hydrids mit einer zweiten Substanz B unter Bildung von Wasserstoff gezeigt.



**Abbildung 11:** Schematisches Enthalpiediagramm für die Destabilisierung eines Hydrids durch Bildung einer Verbindung  $AB_x$  während der Dehydrierung. Adaptiert.<sup>[112]</sup> Copyright © 2007 Elsevier B. V.

Die zweite Reaktion besitzt dabei eine geringere Reaktionsenthalpie, wodurch das Hydrid aus thermodynamischer Sicht destabilisiert wird. Warum eine geringere Reaktionsenthalpie eine Verringerung der Desorptionstemperatur bewirkt, ergibt sich aus der in Kapitel 3.2 hergeleiteten Gleichung 1.6. Aus dieser lässt sich entnehmen, dass der Plateaudruck der Bildung/Zersetzung eines Metallhydrids (siehe Kapitel 3.2) von der Änderung der Enthalpie und Entropie abhängt.

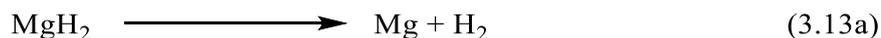
Die Entropie entspricht hierbei dem Übergang zwischen chemisorbiertem Wasserstoff zu molekularem Wasserstoff und beträgt für die meisten Metall-Wasserstoff-Systeme ungefähr  $130 \text{ J}/(\text{K mol H}_2)$ . Wird nun die Reaktionsenthalpie durch die Destabilisierung des Metallhydrids verringert, so führt dies zu einer Verringerung der Desorptionstemperatur bei gleichbleibendem Druck oder zu einem höheren Wasserstoffdruck bei der Desorption, sollte die ursprüngliche Desorptionstemperatur beibehalten werden.<sup>[92]</sup>

Die Destabilisierung von Metallhydriden lässt sich unter anderem durch Reaktion mit Metallen und Halbmetallen zur Bildung von Legierungen erreichen, wie z.B. im Mg-Cu System durch Bildung von Mg<sub>2</sub>Cu bei der Reaktion von MgH<sub>2</sub> mit MgCu<sub>2</sub>.

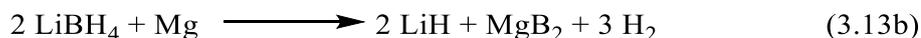


$$(\Delta H_R = 72.9 \text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_R = 142.4 \text{ J/mol H}_2 \text{ K})^{[113]}$$

Ein Plateaudruck von 1 bar Wasserstoff wird für diese Reaktion bei 240 °C und somit 40 °C unter der von reinem MgH<sub>2</sub> erreicht.<sup>[113]</sup> Da die Bildungsenthalpie des Mg<sub>2</sub>Cu nur – 1.45 kJ/mol<sup>[115]</sup> beträgt, wird die Reaktionsenthalpie (verglichen mit der Zersetzung reinen MgH<sub>2</sub> ( $\Delta H_R = 74.7 \text{ kJ/mol H}_2$ )) allerdings nur geringfügig verringert, weswegen die Destabilisierung eher gering ausfällt. Dies zeigen auch die Ergebnisse ähnlicher Systeme wie z.B. MgH<sub>2</sub>/Al<sup>[114]</sup> oder LiH/Al.<sup>[116]</sup> Eine größere Destabilisierung lässt sich durch die Verwendung von Substanzen erreichen, die einen höheren kovalenten Bindungsanteil aufweisen, wie das Beispiel der Destabilisierung von LiH und MgH<sub>2</sub> mit Si zeigt.<sup>[117]</sup> Aufgrund des höheren kovalenten Bindungsanteil ist der Energiegewinn bei Bildung von Mg<sub>2</sub>Si (Bildungsenthalpie = – 77.8 kJ/mol) deutlich größer, als bei der Bildung von Mg<sub>2</sub>Cu, wodurch die Reaktionsenthalpie im MgH<sub>2</sub>/Si-System auf 36.4 kJ/mol H<sub>2</sub> reduziert wird. Da die Destabilisierung in den zuvor genannten Beispielen jedoch unter Verwendung von wasserstofffreien Komponenten erreicht wird, resultiert dies in einer Reduktion der Wasserstoffspeicherdichte verglichen mit dem reinen Metallhydrid. Um diesen Nachteil auszugleichen, muss das Metallhydrid also mit einer Substanz destabilisiert werden, die ebenfalls in der Lage ist, Wasserstoff freizusetzen, also im besten Fall einem weiteren Metallhydrid. Solch ein Gemisch wird auch als *reactive hydride composite* (RHC) bezeichnet und das bekannteste Beispiel für ein solches Gemisch ist 2 LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>. Die beiden Hydride besitzen kombiniert eine gravimetrische Wasserstoffdichte von 14.4 Gew.% und reagieren kooperativ nach den folgenden Gleichungen:

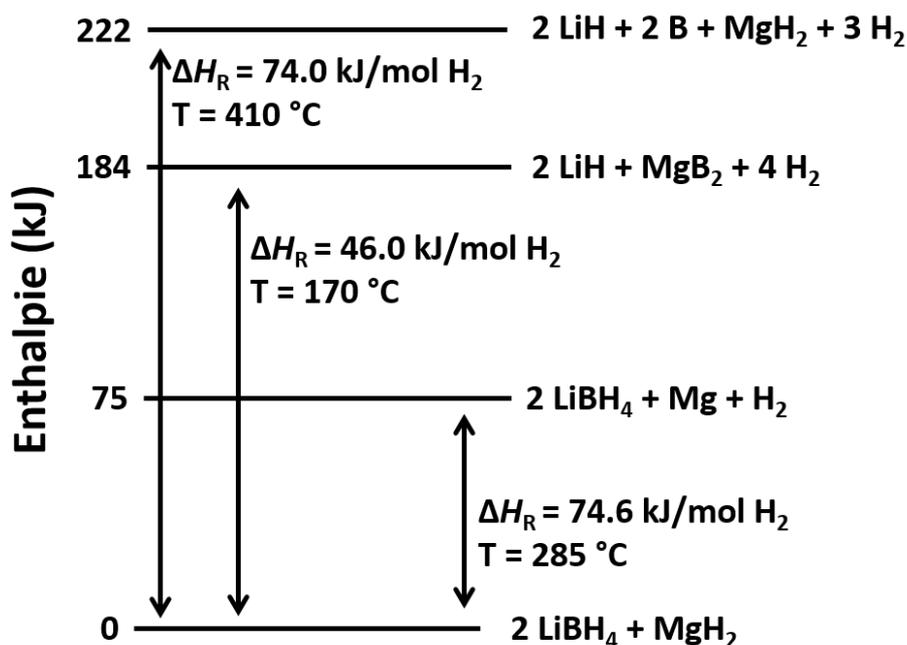


$$(\Delta H_R = 74.6 \text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_R = 130 \text{ J/mol H}_2 \text{ K})^{[62]}$$



$$(\Delta H_R = 46 \text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_R = 103.8 \text{ J/mol H}_2 \text{ K})^{[112]}$$

Aufgrund der hohen Stabilität und schlechten Reversibilität der Dehydrierung des Lithiumhydrids ist dessen Wasserstoff, ebenso wie bei reinem  $\text{LiBH}_4$ , nicht für Wasserstoffspeicheranwendungen zugänglich, wodurch der reell nutzbare, gravimetrische Wasserstoffanteil des  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-RHC}$  bei 11.4 Gew.% liegt. Zunächst wird  $\text{MgH}_2$  zersetzt und anschließend reagiert das dabei gebildete  $\text{Mg}$  mit  $\text{LiBH}_4$  unter Bildung von Magnesiumdiborid ( $\text{MgB}_2$ ). Da die Bildung von  $\text{MgB}_2$  exotherm ist, wird die Gesamtreaktionsenthalpie auf  $46 \text{ kJ/mol H}_2$  gesenkt (siehe auch Abbildung 12), wodurch die Desorptionstemperatur bei 1 bar  $\text{H}_2$  theoretisch auf  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  gesenkt wird.<sup>[112]</sup> Neben der Verringerung der Desorptionstemperatur, wird ebenfalls eine Verbesserung der Rehydrierung erwartet, da für die Bildung von  $[\text{BH}_4^-]$ -Komplexen aus  $\text{MgB}_2$  eine geringere Aktivierungsenergie angenommen wird, als es für die Bildung aus elementarem Bor der Fall wäre. Diese These konnte unter anderem durch Rehydrierungsexperimente von BARKHORDARIAN et al. am Beispiel von  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  bestätigt werden.<sup>[118]</sup>



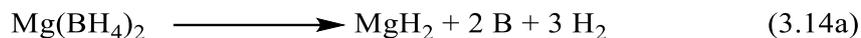
**Abbildung 12:** Enthalpiediagramm für die Desorptionsreaktionen von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$ , sowie dem Hydridgemisch  $2 \text{ LiBH}_4\text{-MgH}_2$ . Durch die Bildung von  $\text{MgB}_2$  wird die Reaktionsenthalpie für die Desorption gesenkt. Die Ordinate zeigt die Gesamtenthalpie für die jeweilige Reaktion; die Werte an den Pfeilen geben die Reaktionsenthalpien pro Mol generiertem Wasserstoff an. Die angegebene Temperatur entspricht der notwendigen Temperatur um Wasserstoff mit einem Druck von 1 bar freizusetzen. Adaptiert.<sup>[112]</sup> Copyright © 2007 Elsevier B. V.

BÖSENBERG *et al.* konnten zuerst zeigen, dass sich ein Gemisch aus  $\text{MgB}_2$  und  $\text{LiH}$  bei vergleichsweise milden Bedingungen von  $250 \text{ }^\circ\text{C} - 300 \text{ }^\circ\text{C}$  und 50 bar Wasserstoff zu  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$  hydrieren lässt und das Gemisch auch nach der erneuten Desorption reversibel rehydriert werden kann. Außerdem wurde gezeigt, dass ein Gemisch aus  $2 \text{ LiBH}_4\text{-MgH}_2$

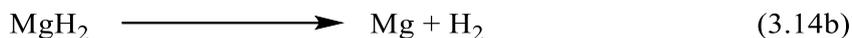
reversibel Wasserstoff aufnehmen und abgeben kann. Die Dehydrierung des Gemisches erfolgte in zwei unterscheidbaren Schritten bei ca. 340 °C und 420 °C. Bei der zweiten Desorption erfolgte die Zersetzung des  $\text{LiBH}_4$  im Anschluss an die Zersetzung des  $\text{MgH}_2$  bei einer verringerten Temperatur von ca. 380 °C, weshalb eine Reaktion des  $\text{LiBH}_4$  mit Mg nach Gleichung 1.13b angenommen wurde.<sup>[119]</sup> Da bei der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  die Bildung von höheren Boranen als Nebenprodukt beobachtet wurde (siehe Kapitel 3.2.1), muss angenommen werden, dass  $\text{LiBH}_4$  mit  $\text{MgH}_2$  womöglich nicht einfach nach den Gleichungen 1.13a und 1.13b reagieren, sondern dass die Reaktion ebenfalls über Zwischenprodukte verläuft. Daher ist der genaue Mechanismus der Reaktion von  $\text{LiBH}_4$  mit  $\text{MgH}_2$  von besonderem Interesse. PINKERTON *et al.* untersuchten den Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit des Wasserstoffdrucks während der Desorption. Obwohl die Bildung von  $\text{MgB}_2$  aus thermodynamischer Sicht bevorzugt sein sollte, ist die unabhängige Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  und  $\text{LiBH}_4$  kinetisch begünstigt. Nach der Zersetzung des  $\text{MgH}_2$ , hängt es vom Wasserstoffdruck im System ab, ob  $\text{LiBH}_4$  sich zu LiH, B und  $\text{H}_2$  zersetzt, oder ob  $\text{LiBH}_4$  mit Mg reagiert und dabei  $\text{MgB}_2$  gebildet wird. Die Ergebnisse zeigten, dass ein Wasserstoffdruck von mindestens 3 bar notwendig ist, um die unabhängige Zersetzung des  $\text{LiBH}_4$  zu unterdrücken. Nur unter diesen Bedingungen reagiert Mg mit  $\text{LiBH}_4$  und es bildet sich  $\text{MgB}_2$ . Abschließende Rehydrierungsexperimente ergaben, dass das Gemisch nur reversibel de- und rehydriert werden kann, wenn bei der Desorption  $\text{MgB}_2$  gebildet wurde.<sup>[120]</sup> Eine ähnliche Studie durch BÖSENBERG *et al.* kam zu denselben Ergebnissen und zudem konnten mit den eingesetzten Methoden keine Anzeichen für die Bildung höherer Borane gefunden werden.<sup>[121]</sup> Die Bildung von  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  bei der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  in Abhängigkeit des Wasserstoffdrucks konnte aber schließlich doch durch YAN *et al.* nachgewiesen werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Bildung von  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  nur bei einem Wasserstoffdruck von mindestens 10 bar vollständig unterdrückt werden kann. Ein höherer Wasserstoffdruck verschiebt die Zersetzungstemperaturen der Hydride und somit auch die Freisetzung von Wasserstoff jedoch zu höheren Temperaturen.<sup>[122]</sup> Da Dodecaborane äußerst stabil sind und deren Bildung während der Desorption eine Phasenseparation bewirkt sowie die Diffusion bei der Desorption und Absorption behindert, sollte deren Bildung möglichst vollständig verhindert werden.

Ein weiteres RHC ist das Gemisch  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Dieses Gemisch besitzt mit 16.5 Gew.% (davon sind 14.1 Gew.% nutzbar, da bei der Desorption LiH entsteht) eine überaus hohe gravimetrische Wasserstoffdichte, aber wie zuvor beschrieben sind beide Hydride einzeln betrachtet thermisch sehr stabil und zudem schlecht reversibel zu de- und rehydrieren. Die

Reaktion der beiden Hydride verläuft miteinander über drei Reaktionsschritte nach den folgenden Gleichungen:



$$(\Delta H_R = 57 \text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_R = 128 \text{ J/mol H}_2 \text{ K})^{[93]}$$



$$(\Delta H_R = 74.7 \text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_R = 130 \text{ J/mol H}_2 \text{ K})^{[62]}$$



$$(\Delta H_R = 46 \text{ kJ/mol H}_2, \Delta S_R = 103.8 \text{ J/mol H}_2 \text{ K})^{[112]}$$

Der Destabilisierungs-Mechanismus der in diesem Gemisch Anwendung findet, basiert jedoch nicht auf dem in Abbildung 11 gezeigten Ansatz, sondern auf der Reduktion der Reaktionenthalpie aufgrund von veränderter Elektronegativität des Kations. Die Grundlage hierfür bildet die Theorie, dass die Stabilität der ionischen Bindung zwischen dem Metallkation und den  $[\text{BH}_4^-]$ -Anionen eines komplexen Metallhydrides einen enormen Einfluss auf die Desorptionstemperatur ausübt. Je größer die Elektronegativität des kationischen Elements ist, desto geringer ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kat- und Anion und der kovalente Charakter der Ionenbindung nimmt zu, weswegen die ionische Bindung schwächer werden sollte.<sup>[123]</sup> Eine Arbeit von NAKAMORI *et al.*, in der die thermodynamische Stabilität verschiedener Metallborhydride ( $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ ) untersucht wurde, ergab genau diesen Zusammenhang zwischen steigender Elektronegativität des Metallkations und sinkender Desorptionstemperatur des korrespondierenden Metallborhydrids. Für die Reaktionsenthalpie kann somit ebenfalls angenommen werden, dass diese mit steigender Elektronegativität des Kations abnimmt.<sup>[124]</sup> Dieser Trend konnte ebenfalls für die Dehydrierung von  $\text{LiBH}_4$  gefunden werden, in dem die Lithiumionen partiell durch Zirkoniumkationen ersetzt waren ( $\chi_P(\text{Li} = 1.0)$ ,  $\chi_P(\text{Zr} = 1.3)$ ). Die Desorptionstemperatur des resultierenden Doppelmetallborhydrids lag in Abhängigkeit des Zirkoniumanteils zwischen der des reinen  $\text{LiBH}_4$  ( $T_{\text{des}} = 440 \text{ °C}$ ) und des  $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$  ( $T_{\text{des}} = 120 \text{ °C}$ ).<sup>[125]</sup> Aufgrund dieser Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass eine Kombination von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  ebenfalls zu einer Verringerung der thermodynamischen Stabilität des  $\text{LiBH}_4$  führt, da Mg eine höhere Elektronegativität ( $\chi_P(\text{Mg} = 1.2)$ ) aufweist als Li. FANG *et al.* fanden bei der thermischen Analyse eines gemahlene Gemisches  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  (Zusammensetzung 1:1) ein zusätzliches endothermes Signal bei ca.  $183 \text{ °C}$ , welches sie der Schmelze einer neuen Doppelkationen-Metallborhydrid-Phase

zuordneten. Die Bildung einer neuen  $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{1-y}(\text{BH}_4)_{3-x-2y}$ -Phase unbekannter Zusammensetzung konnte zudem mittels P-XRD bestätigt werden. Die thermische Analyse bestätigte eine Reduzierung der Desorptionstemperatur, so dass die Zersetzung nun zwischen 360-380 °C begann. Da unter den finalen Zersetzungsprodukten Li-Mg-Legierungen gefunden wurden, kann von einer vollständigen Desorption ausgegangen werden. Das Fehlen von Reflexen von borhaltigen Verbindungen im Röntgenpulverdiffraktogramm wurde mit deren amorphem Charakter begründet. Allerdings war das Gemisch nicht vollständig reversibel, denn bei 400 °C und 100 bar  $\text{H}_2$  wurde lediglich  $\text{MgH}_2$  und kein  $\text{LiBH}_4$  oder  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  gebildet. Dies bedeutet, dass bei der Desorption, vermutlich kein  $\text{MgB}_2$  gebildet wurde, dessen Vorhandensein aber, wie zuvor in diesem Kapitel beschrieben, eine Voraussetzung für die Rehydrierbarkeit des  $\text{LiBH}_4$  ist.<sup>[126]</sup> BARDAJI *et al.* untersuchten verschiedene Zusammensetzungen des  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Gemisches und konnten so ein Phasendiagramm erstellen sowie das tatsächliche Vorhandensein eines Eutektikums mit einem Schmelzpunkt von 180 °C bei einem  $\text{LiBH}_4$ -Anteil zwischen 50-60 % feststellen.<sup>[127]</sup> Die Ergebnisse der zuvor vorgestellten Arbeiten zeigen, dass sich die thermodynamische Stabilität durch Kombination der beiden Metallhydride verringern lässt. Die eutektische Schmelze ermöglicht zusätzlich die Hydride gleichzeitig, z.B. mittels Schmelzimprägnierung, die z.B. für  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  nur schwer möglich ist, in poröse Materialien einzubringen, wodurch sich Kinetik und Reversibilität weiter steigern lassen. Zuletzt Genanntes konnte durch eine Arbeit von ZHENG *et al.* gezeigt werden. Diese konnten ein  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Gemisch durch Schmelzimprägnierung in hohle Kohlenstoffnanopartikel mit mesoporöser Schale einlagern. Das in den Poren befindliche Hydridgemisch desorbierte bei ca. 320 °C und die Aktivierungsenergie für die Desorption betrug 165.1 kJ/mol (Vergleich mit dem reinen  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Gemisch: Desorption bei ca. 360 °C und Aktivierungsenergie = 492.4 kJ/mol)<sup>[128]</sup>

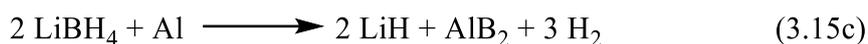
Das letzte RHC-Gemisch, das vorgestellt werden soll, ist das Gemisch 2  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ . Dieses besitzt eine gravimetrische Wasserstoffdichte von 14.8 Gew.% (10.6 Gew.% ohne Zersetzung von entstehendem  $\text{LiH}$ ) und reagiert nach den folgenden Reaktionen miteinander unter Freisetzung von Wasserstoff:



( $\Delta H_R = -10 \text{ kJ/mol H}_2$ ,<sup>[70]</sup>  $\Delta S_R =$  keine Literaturangaben verfügbar)



( $\Delta H_R = 25 \text{ kJ/mol H}_2$ ,<sup>[70]</sup>  $\Delta S_R =$  keine Literaturangaben verfügbar)



( $\Delta H_R = 18.8 \text{ kJ/mol H}_2$ ,<sup>[129]</sup>  $\Delta S_R =$  keine Literaturangaben verfügbar)

Da LiH wieder als finales Reaktionsprodukt unzersetzt bleibt, beträgt die nutzbare gravimetrische Wasserstoffdichte 10.6 Gew.%. Der Mechanismus der Destabilisierung ist in diesem Gemisch derselbe wie für 2 LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>. Durch die Bildung von AlB<sub>2</sub> kann die Reaktionsenthalpie für die Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> herabgesetzt werden, wodurch die Desorptionstemperatur für dieses, theoretischen Berechnungen nach um 188 °C herabgesetzt werden würde.<sup>[130]</sup> Außerdem ist anzunehmen, dass durch die Bildung von AlB<sub>2</sub> ebenfalls die Reversibilität verbessert wird, da die direkte Rehydrierung von Al nur bei extrem hohem Wasserstoffdruck möglich ist<sup>[131]</sup> und somit genauso unpraktikabel ist, wie die direkte Rehydrierung von LiBH<sub>4</sub> aus LiH und elementarem B. Die Verringerung der Desorptionstemperatur konnten MEGGOUH *et al.* bei dem Vergleich von 2 LiBH<sub>4</sub>-Al (dieses stellt kein RHC dar, da Al keine wasserstoffhaltige Substanz ist) und 2 LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> bestätigen, obwohl die Verringerung durch die Destabilisierung mit 50 °C wesentlich geringer ausfiel, als theoretisch bestimmt worden war. Gleichzeitig fanden sie, dass die Desorptionstemperatur im Gemisch 2 LiBH<sub>4</sub>-Al nicht nennenswert verringert war, obwohl die Reaktion zwischen Al und LiBH<sub>4</sub> für die Destabilisierung verantwortlich sein sollte. Da für das Gemisch mit Al mittels P-XRD kein AlB<sub>2</sub> in der desorbierten Probe gefunden werden konnte, führten sie die ausbleibende Reaktion zwischen LiBH<sub>4</sub> und Al darauf zurück, dass das verwendete, kommerzielle Aluminium vermutlich eine oberflächliche Oxidschicht besaß, die eine Reaktion mit LiBH<sub>4</sub> und damit die Bildung von AlB<sub>2</sub> verhinderte. Zudem ließ sich die Partikelgröße des duktilen Metalls mittels Mahlen nur bedingt verringert, wodurch das Gemisch heterogener war, als das LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Gemisch. Durch die Verwendung von LiAlH<sub>4</sub> als Al-Quelle lässt sich oxidfreies Al herstellen und aufgrund der Sprödigkeit des LiAlH<sub>4</sub> lässt dieses sich besser während des Mahlens mit LiBH<sub>4</sub> mischen. Obwohl in der desorbierten 2 LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Probe AlB<sub>2</sub> nachgewiesen werden konnte, fand sich in dieser Probe zusätzlich noch

verbliebenes Al, weshalb angenommen wurde, dass die Al-Partikel bei der Reaktion mit B eine  $\text{AlB}_2$ -Schale bilden, die verhindert, dass weiteres  $\text{AlB}_2$  gebildet werden kann. Dies zeigte sich auch deutlich in Rehydrierungsexperimenten, in denen das  $\text{LiBH}_4$  zwar bei  $350\text{ °C}$  und  $85\text{ bar H}_2$  rehydriert werden konnte, die Reversibilität aber selbst für das  $2\text{ LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ -Gemisch nur bei  $21\%$  der ursprünglichen Kapazität lag. Für das Gemisch mit Al lag die Reversibilität mit  $12\%$  noch deutlich darunter. Zudem wurde die Zersetzung von zwei mittels  $\text{TiCl}_3$  katalysierten Proben, bei Argon- und Wasserstoffatmosphäre untersucht, wobei deutlich unterschiedliche Reversibilitäten gefunden wurden. So konnten bei der unter  $\text{H}_2$  desorbierten Probe  $77\%$  der ursprünglichen Kapazität rehydriert werden, wohingegen die andere Probe nur  $38\%$  reversible Kapazität besaß.<sup>[132]</sup> Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass bei den Desorptionsexperimenten unter Argon, ähnlich wie bei dem Gemisch von  $\text{LiBH}_4$  mit  $\text{MgH}_2$  auch, die unabhängige Reaktion der beiden Komponenten erfolgt und daher stabile Nebenprodukten des  $\text{LiBH}_4$  gebildet worden sein könnten. Gestützt wird diese These unter anderem durch eine Arbeit von HANSEN *et al.*, die bei ihrer Untersuchung des Desorptionsverhaltens von  $\text{LiBH}_4\text{-Al}$  im Vakuum und unter Argonatmosphäre die Bildung von  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  nachweisen konnten.<sup>[133]</sup> Um eine höhere Reversibilität zu erreichen, muss die Bildung von  $\text{AlB}_2$  begünstigt werden, was durch eine geringere Partikelgröße des Al und einer guten Homogenität des  $\text{LiBH}_4\text{-Al}$ -Gemisches zu erreichen ist. Die Nanostrukturierung von  $2\text{ LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  innerhalb poröser Materialien ist eine geeignete Methode dieses zu erreichen. PLERDSRANOY *et al.* untersuchten die Nanostrukturierung von  $2\text{ LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  in Kohlenstoff-Nanofasern, in denen durch chemische Aktivierung mittels konzentrierter Kaliumhydroxidlösung Mesoporen generiert wurden. Die Nanofasern wurden zunächst mit einer  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung imprägniert und  $\text{LiBH}_4$  anschließend durch Schmelzimpregnierung ( $310\text{ °C}$  und  $110\text{ bar H}_2$ ) eingebracht. Das so erhaltene Material zeigte in der DSC-Analyse keinerlei Signale für Schmelze oder Zersetzungsreaktionen des  $\text{LiAlH}_4$ , da sich dieses vermutlich vollständig während der Schmelzimpregnierung zersetzt hatte. Die Zersetzung des  $\text{LiBH}_4$  fand jedoch bereits bei  $330\text{ °C}$  statt. Verglichen mit einer nicht nanostrukturierten Vergleichsprobe ist die Desorptionstemperatur um  $100\text{ °C}$  verringert worden, weswegen eine gute Verteilung von Al und somit eine effektive Destabilisierung des  $\text{LiBH}_4$  innerhalb der Poren der Nanofasern angenommen wurde. Das Komposit besaß zudem eine reversible Wasserstoffkapazität von  $71\%$  und die Aktivierungsenergie der Zersetzung war verglichen mit der Vergleichsprobe um  $69\text{ kJ/mol}$  auf  $117\text{ kJ/mol}$  verringert.<sup>[134]</sup> Ähnliche Ergebnisse fanden auch ZHOU *et al.* die  $2\text{ LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  durch zweifache Schmelzimpregnierung (zunächst  $\text{LiBH}_4$  bei  $290\text{ °C}$  und  $50\text{ bar H}_2$ , anschließend  $\text{LiAlH}_4$  bei

130 °C und 50 bar H<sub>2</sub>) in ein mesoporöses Kohlenstoffaerogel einbrachten. Das LiAlH<sub>4</sub> war durch die Imprägnierung bei geringerer Temperatur noch nicht zersetzt, was in der DSC-Analyse bestätigt werden konnte. Die Zersetzungstemperatur des LiAlH<sub>4</sub> war verglichen mit dem Volumenmaterial um 50 °C verringert und die Zersetzung des LiBH<sub>4</sub> fand bereits bei 309 °C statt. Messungen zur freigesetzten Menge H<sub>2</sub> über mehrere De-/Rehydrierungszyklen ergaben, dass die erste Desorption über zwei Schritte ab ca. 100 °C und 300 °C verläuft, da zunächst LiAlH<sub>4</sub> und anschließend LiBH<sub>4</sub> zersetzt werden. Nach der Rehydrierung konnte in den folgenden Desorptionen nur noch ein Schritt bei 300 °C gefunden werden, weshalb angenommen werden kann, dass LiAlH<sub>4</sub> nicht rehydriert werden konnte. Die reversible Wasserstoffkapazität dieses Kompositmaterials lag nach der ersten Desorption bei ca. 53 % der Gesamtkapazität und bei 84 % wenn nur der LiBH<sub>4</sub>-Anteil berücksichtigt wird.<sup>[135]</sup>

### 3.4 Poröse Materialien

Poröse Materialien stehen schon lange im Fokus der Wissenschaft, da sie nicht nur in der Lage sind über ihre äußere Oberfläche mit Atomen, Ionen und Molekülen zu wechselwirken, sondern ebenfalls über die innere Porenoberfläche durch das gesamte Volumen des Material hindurch. Dabei spielen nicht nur die Größenverteilung und Form der Poren sowie das Volumen innerhalb der Poren eine wichtige Rolle, sondern auch die Oberflächenchemie ist entscheidend, um ein Material optimal an die jeweilige Applikation anzupassen. Molekularsiebe z.B. können in Form reinen Silicas aufgrund ihrer hydrophoben Oberfläche organische Moleküle aus Wasser adsorbieren, wohingegen solche aus Alumosilicat eine hydrophile Oberfläche aufweisen und daher Wasser aus organischen Lösungsmitteln adsorbieren können. Wenn die Materialien eine einheitliche Porengröße aufweisen, so lassen sich Moleküle selektiv nach Größe trennen.<sup>[136]</sup> Eine Klassifizierung durch die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) teilt poröse Materialien anhand der Größe ihrer Poren ein: Mikroporöse Materialien besitzen Poren mit einem Durchmesser bis zu 2 nm, Materialien mit Poren zwischen 2 nm und 50 nm werden als mesoporöse Materialien bezeichnet und alle Materialien mit Poren größer als 50 nm gehören zu den makroporösen Materialien.<sup>[137]</sup> Zu den mikroporösen Materialien zählen solche wie die Zeolithe oder die zuvor schon erwähnten Molekularsiebe. Beide Materialien werden in der Industrie klassischerweise als Katalysatoren oder zur Stofftrennung verwendet.<sup>[138]</sup> Mesoporöse Materialien können aufgrund ihrer größeren Poren vielseitiger eingesetzt werden. Die Anwendungsgebiete umfassen unter anderem die Adsorption, Speicherung und Umwandlung von Energie, Wirkstofftransport von Medikamenten oder die Sensorik.<sup>[139]</sup> Die Entwicklung von geordneten mesoporösen Materialien begann 1992 mit der Entdeckung der M41S-Materialien durch die *Mobil Oil Company* (heute *Exxon Mobil*). Dieser gelang es unter Verwendung eines strukturdirigierenden Agens (SDA) geordnete, mesoporöse Silicaphasen herzustellen, deren Porengröße sich durch Variation der Synthesebedingungen zudem zwischen 2 nm und 10 nm einstellen ließ.<sup>[140]</sup> Auf Basis dieser Methode und unter Verwendung verschiedener SDAs konnten anschließend weitere geordnete mesoporöse Silicaphasen,<sup>[141]</sup> Kohlenstoffe<sup>[142]</sup> und Keramiken<sup>[143]</sup> hergestellt werden, um den Anforderungen, die unterschiedliche Applikationen an poröse Materialien stellen, gerecht zu werden. Rein makroporöse Materialien finden eher weniger Anwendung, da ihre Oberfläche im Vergleich eher gering ist. In hierarchischen System, also in Kombination mit Mikro- oder Mesoporen im selben Material ermöglichen sie eine hohe Zugänglichkeit des gesamten Porensystems. Solche hierarchischen Systeme finden unter anderem Anwendung in der Hochleistungsflüssigchromatographie<sup>[144]</sup> oder in elektrochemischen Geräten wie z.B. Superkondensatoren oder Brennstoffzellen.<sup>[145]</sup>

### 3.5 Verfahren zur Synthese poröser Kohlenstoffe

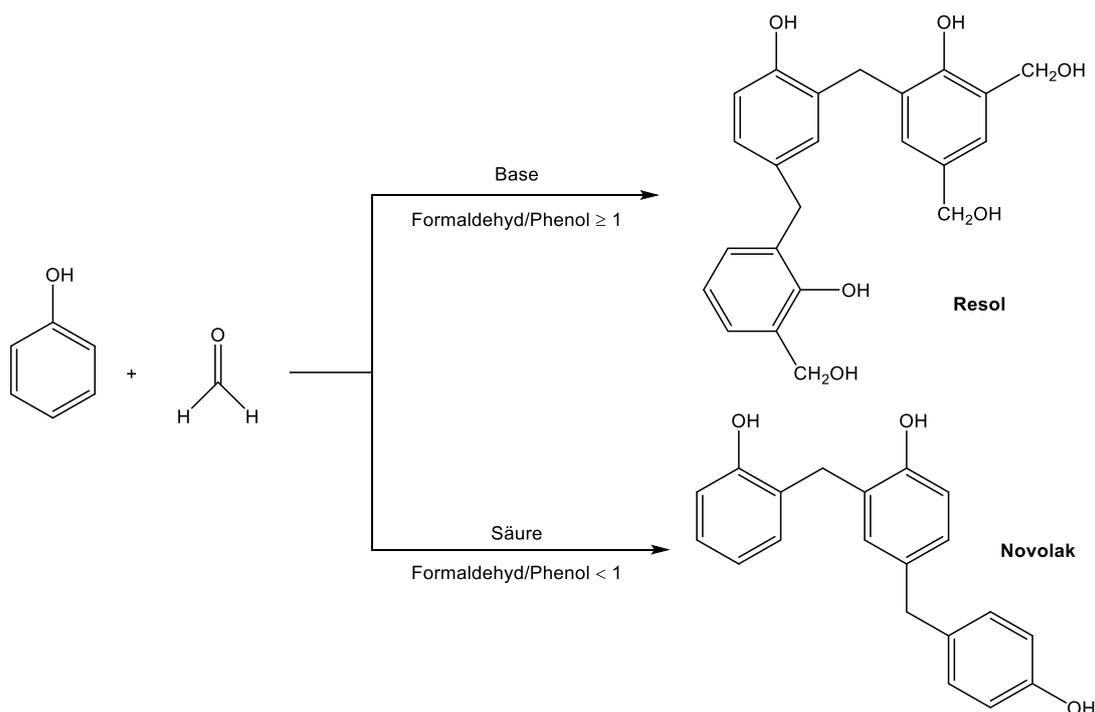
Wie in Kapitel 3.3.1 erwähnt, sind poröse Kohlenstoffe aufgrund ihrer Eigenschaften geeignet, um als Matrix für nanostrukturierte Metallhydride verwendet zu werden. Sie sind thermisch stabil, Wasserstoff und den Metallhydriden gegenüber inert und lassen sich je nach gewählter Synthesemethode hinsichtlich ihrer Porosität vielseitig anpassen. Auf klassische Art wurden poröse Kohlenstoffe durch Carbonisierung von durch Phasenseparation hergestellten Polymeraerogelen<sup>[146]</sup> oder durch Carbonisierung und anschließender Aktivierung (physikalisch mit CO<sub>2</sub> oder chemisch mit Metallsalzen) von organischen Materialien wie z.B. Kokosnussschale<sup>[147]</sup> oder Holz<sup>[148]</sup> hergestellt. Poröse Kohlenstoffe, die auf diese Weise hergestellt werden, besitzen Poren im Mikro- und Mesobereich, allerdings ist deren Größenverteilung oft relativ breit und die Porosität lässt sich je nach Herstellungsmethode nicht immer zuverlässig einstellen. Für die Nanostrukturierung von Metallhydriden erfordert es jedoch Materialien, deren Eigenschaften sich gezielt anpassen lassen und über möglichst einheitliche Poren verfügen. Um solche Kohlenstoffe zu synthetisieren, haben sich in den vergangenen Jahren vor allem templatbasierte Synthesen hervorgetan. Hierbei muss zwischen Hart- und Weichtemplatsynthesen (oder auch Exo- bzw. Endotemplat) bzw. dem kombinierten Einsatz von Hart- und Weichtemplaten während der Synthese unterschieden werden. Bei ersterer wird zunächst ein anorganisches Templat wie z.B. Zeolithe, geordnetes poröses Silica oder sphärische Silicapartikel synthetisiert. Anschließend wird das Templat mit einer polymerisierfähigen Kohlenstoffvorläuferverbindung imprägniert. Im Anschluss wird die Vorläuferverbindung polymerisiert, das erhaltene Polymer carbonisiert und das anorganische Templat entfernt.<sup>[149]</sup> Ein Beispiel für einen mittels Exotemplatverfahren hergestellten Kohlenstoffe ist z.B. der mesoporöse CMK-3.<sup>[150]</sup> Bei der endotemplatbasierten Synthese werden amphiphile Moleküle als Templat verwendet. Diese wechselwirken in Lösung mit den Kohlenstoffvorläuferverbindungen, wodurch sich in Abhängigkeit der Konzentration des Templats und der Vorläuferverbindungen unterschiedliche Nanostrukturen formen, die durch anschließendes Polymerisieren verfestigt werden. Das Entfernen des Templats erfolgt entweder durch Lösungsmittelextraktion (im Falle der Tenside) oder durch Pyrolyse (im Falle der Blockcopolymer). Anschließend wird das Polymer carbonisiert und der poröse Kohlenstoff erhalten.<sup>[151]</sup> So können z.B. durch Veränderung der Konzentration des Blockcopolymer mittels derselben Methode Kohlenstoffe mit kubischer oder hexagonaler Mesoporenstruktur erhalten werden.<sup>[152]</sup> Auch wenn es mittels templatbasierter Methoden möglich ist, geordnete mesoporöse Kohlenstoffe mit enger Porengrößenverteilung herzustellen, so hat dieser Ansatz auch Nachteile. So ist vor allem die Exotemplatmethode äußerst zeitaufwendig und obwohl die

Porengröße einstellbar ist, ist diese, aufgrund der strukturdirigierenden Agentien, die in beiden Verfahren zur Porengenerierung verwendet werden, nur zwischen 4 und 10 nm einstellbar. Wenn größere Mesoporen generiert werden sollen, muss daher auf andere Verfahren zurückgegriffen werden.

Da die in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffe mittels Endotemplatverfahren und Phasenseparation hergestellt wurden, soll auf eine nähere Erläuterung des Exotemplatverfahrens verzichtet werden. Der genauere Ablauf und Mechanismus der relevanten Verfahren wird in den folgenden Kapiteln genauer beschrieben und erläutert.

### 3.5.1 Synthese poröser Kohlenstoffe mittels Endo-Templat-Verfahren

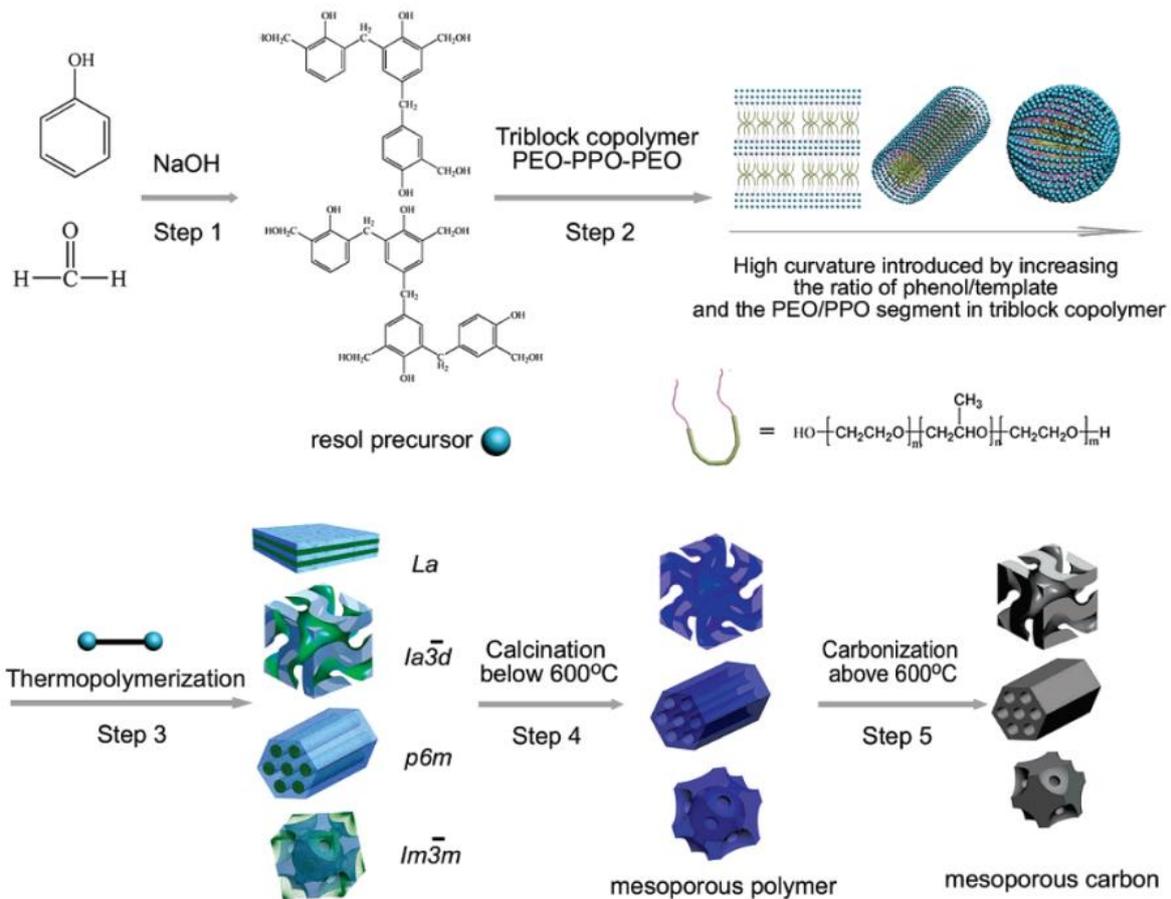
Das Endotemplatverfahren basiert auf der Fähigkeit von amphiphilen Molekülen in Lösung geordnete Flüssigkristallstrukturen auszubilden. Für die Synthese von porösen Kohlenstoffen sind klassische, ionische Tenside wie z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid eher ungeeignet, der genaue Grund dafür wird im späteren Verlauf des Kapitels erläutert. Alternativ können nichtionische Blockcopolymere verwendet werden, die über hydrophobe und hydrophile Blöcke verfügen und daher ebenfalls amphiphil sind. Die bekanntesten Vertreter dieser Polymerklasse sind die Poly(ethylenoxid)-b-poly(propylenoxid)-poly(ethylenoxid)-Triblockcopolymere (z.B. Pluronic F127 und P123). Damit nun die Synthese eines porösen Materials erfolgen kann, muss das Polymer in Lösung Mizellen bilden, um die herum sich die Kohlenstoffvorläuferverbindung anordnet. Im Falle von Blockcopolymeren erfolgt diese Mizellenbildung kooperativ mit der Vorläuferverbindung, aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung der einzelnen Blöcke mit dieser. Für gewöhnlich findet diese Wechselwirkung zwischen OH-Gruppen der Vorläuferverbindung und dem polareren Block des Polymers (dem Polyethylenblock) über Wasserstoffbrückenbindungen statt.<sup>[153]</sup> Allerdings ist es auch möglich, dass die Wechselwirkung in sehr saurem Milieu elektrostatischer Natur ist.<sup>[154]</sup> Eine Methode die hierbei häufig zum Einsatz kommt ist der *Evaporation Induced Self Assembly*-Prozess (EISA-Prozess). Hierfür werden das Templat und die Kohlenstoffvorläuferverbindung zunächst in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Sobald durch das Verdampfen des Lösungsmittels die kritische Mizellenkonzentration des Templats überschritten wird, ordnet sich dieses zu einer lyotropen Flüssigkristallphase an, um welche sich die Vorläuferverbindung anordnet.<sup>[155]</sup> Damit sich um das Blockcopolymer nun ein Polymernetzwerk bildet, das später zu einem Kohlenstoff umgewandelt werden kann, muss die Vorläuferverbindung in der Lage sein quervernetzte Strukturen zu bilden. Die am häufigsten verwendete Vorläuferverbindung ist das Phenol, welches sauer oder basisch katalysiert mit Formaldehyd zu Molekularclustern kondensiert (siehe Abbildung 13), welche sich dann um das Templat herum anordnen und anschließend durch thermische Behandlung bei 100 °C ein Polymernetzwerk um das Templat herum bilden. In Abhängigkeit des pH-Wertes und des Formaldehyd/Phenol-Verhältnisses, bildet sich bei der Polymerisation dieser beiden Stoffe entweder das hochgradig quervernetzte Resol (Formaldehyd/Phenol-Verhältnis > 1) oder das weniger quervernetzte Novolac (Formaldehyd/Phenol-Verhältnis < 1).



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung der Synthese von Phenol-Harzen. Unter basischen Reaktionsbedingungen werden Resole, unter sauren Bedingungen Novolake erhalten.

Je höher der Vernetzungsgrad des Vorläuferpolymers ist, desto höher ist der Vernetzungsgrad des späteren Polymers und somit auch dessen thermische Stabilität. Diese ist von großer Bedeutung, da das Polymer über eine höhere thermische Stabilität verfügen sollte als das Templat, damit die Entfernung desselben während der Carbonisierung des Polymers gelingt. Bei der Carbonisierung sollte sich das Templat möglichst vollständig zersetzen: Blockcopolymer werden bei 300-400 °C sogar in Inertgasatmosphäre fast vollständig zersetzt, wohingegen Cetyltrimethylammoniumbromid aufgrund des geringen Sauerstoffanteils im Molekül unter denselben Bedingungen nur in geringem Maße zersetzt wird. Daher sind sie, wie zu Beginn des Kapitels bereits erwähnt, als Template für die Kohlenstoffsynthese eher ungeeignet. Das Polymernetzwerk bleibt bei der Carbonisierung intakt und setzt nur kleine Moleküle wie H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> frei.<sup>[153]</sup>

Ein bekanntes Beispiel für die Synthese geordneter, mesoporöser Kohlenstoffe ist die Synthese der als FDU-14, -15 und -16 (FDU = *Fudan University*) bekannten Materialien durch MENG *et al.*<sup>[152]</sup> Diese konnten unter Verwendung der zuvor beschriebenen Methode (siehe auch Abbildung 14) und der Variation des Resol/Templat-Verhältnisses mesoporöse Kohlenstoffe herstellen, die über ein geordnetes hexagonales oder kubisches Porensystem verfügen.

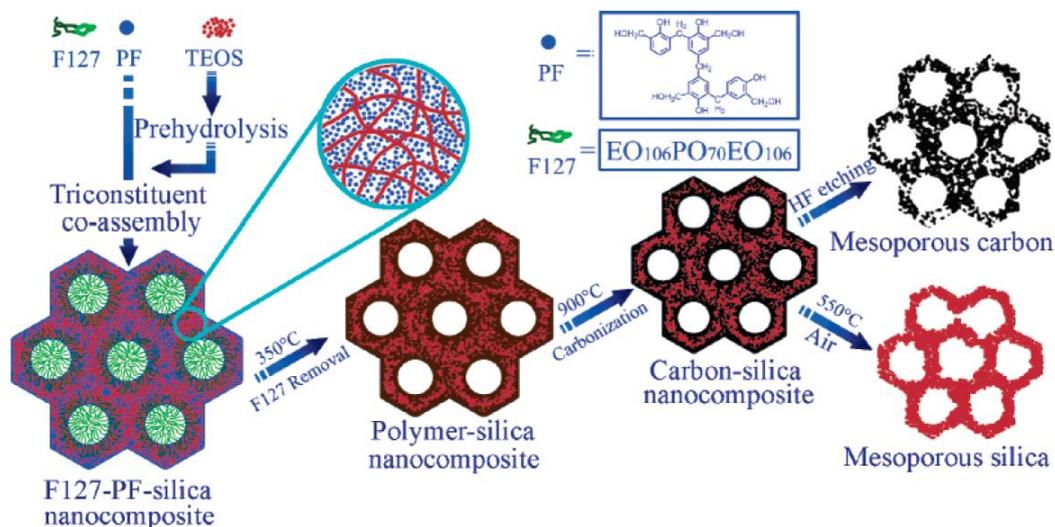


**Abbildung 14:** Syntheschema für die Synthese von mesoporösen, geordneten Polymeren und Kohlenstoffen nach MENG.<sup>[152]</sup> Copyright © 2006 American Chemical Society.

Die so hergestellten Kohlenstoffe besaßen unabhängig von der Porengeometrie einen Porendurchmesser von 4 nm und durch Variation der Carbonisierungstemperatur konnten spezifische Oberflächen zwischen 500 und 900  $\text{m}^2/\text{g}$  sowie Porenvolumina von 0.9  $\text{cm}^3/\text{g}$  erreicht werden.

Um mesoporöse Kohlenstoffe mit noch höheren Oberflächen und Porenvolumina zu erzeugen, kann diese Synthesemethode erweitert werden. LIU *et al.* erreichten dies, indem sie der Synthese neben Resol und dem Blockcopolymer zusätzlich prähydrolysiertes Tetraethylorthosilikat (TEOS) hinzufügten (siehe Abbildung 15). Da dieses aufgrund seiner OH-Gruppen ebenfalls mit dem Templat wechselwirkt, konnte nach der thermischen Behandlung und Carbonisierung ein mesoporöses Kohlenstoff-Silica-Komposit erhalten werden. Zudem wirkt das zusätzliche Silicanetzwerk verstärkend auf das Kohlenstoffnetzwerk und verhindert während der Carbonisierung das Schrumpfen desselben, wodurch größere Poren erhalten werden als in der silicafreien Synthese. Die Folgebehandlung entscheidet, welches finale Material erhalten wird. So kann durch das Herauslösen des Silicanetzwerkes mittels Flusssäure oder heißer Natriumhydroxidlösung ein mesoporöser Kohlenstoff mit Poren mit einem Durchmesser von

ca. 6 nm, spezifischer Oberfläche von bis zu 2470 m<sup>2</sup>/g und einem Porenvolumen bis zu 2.02 cm<sup>3</sup>/g erhalten werden. Wird das Kohlenstoffnetzwerk verbrannt, so bleibt ein mesoporöses Silicamaterial übrig.<sup>[156]</sup>



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung der Synthese geordneter, mesoporöser Kohlenstoff-Silica-Komposite nach LIU. Durch Herauslösen des Silicas wird ein mesoporöser Kohlenstoff erhalten. Das Verbrennen des Kohlenstoffes ergibt mesoporöses Silica.<sup>[156]</sup> Copyright © 2006 American Chemical Society.

### 3.5.2 Synthese poröser Kohlenstoffe durch Phasenseparation

Eine weitere Möglichkeit, neben den templatbasierten Methoden, ist die Synthese poröser Kohlenstoffe mittels Phasenseparation und anschließender Carbonisierung. Hauptsächlich wurde diese Methode jedoch zur Synthese monolithischer Kohlenstoffe mit Makroporen genutzt.<sup>[157]</sup> CONSTANT *et al.* nutzten dazu eine homogene Lösung aus Furfurylalkohol in Ethylenglykol unter Katalyse durch *p*-Toluolsulfonsäure. Die *p*-Toluolsulfonsäure katalysiert die Polymerisation des Furfurylalkohols bei 70 °C und mit fortlaufender Reaktion sinkt die Löslichkeit des entstehenden Polymers in Ethylenglykol immer weiter, wodurch eine Trennung des Polymers und des Lösungsmittels in zwei Phasen ausgelöst wird. Innerhalb der neu entstandenen Polymerstruktur bildet das Lösungsmittel die zweite Phase in Form von miteinander verbundenen Tropfen. Nach Carbonisierung und Entfernung der Glycolphase verbleibt abschließend ein makroporöser Kohlenstoff. Dieser Vorgang der Phasentrennung entspricht in einem Phasendiagramm, in welchem die Zusammensetzung des Gemisches von der Temperatur abhängt, einer Verschiebung der Zwei-Phasen-Region in Richtung der Startzusammensetzung (Abbildung 16 rechts) und wird als chemisch induzierte Phasenseparation (CIPS) bezeichnet. Im Gegensatz zur klassischen, thermisch induzierten Phasenseparation (TIPS), in der das Ein-Phasen-Gemisch durch Verringerung der Temperatur in die Zwei-Phasen-Region verschoben wird, erfolgt bei der CIPS die Verschiebung der Phasengrenze aufgrund eines zunehmenden Polymerisationsgrades des neu entstehenden Polymers zu höheren Temperaturen. Die Grundlage hierfür bildet das Flory-Huggins-Modell und die folgende Formel für die Änderung der Gibbs-Energie einer Polymerlösung:<sup>[158]</sup>

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} = \frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{P_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (3.16)$$

$\Delta G_{\text{mix}}$  = Änderung der Gibbs-Energie für den Mischvorgang

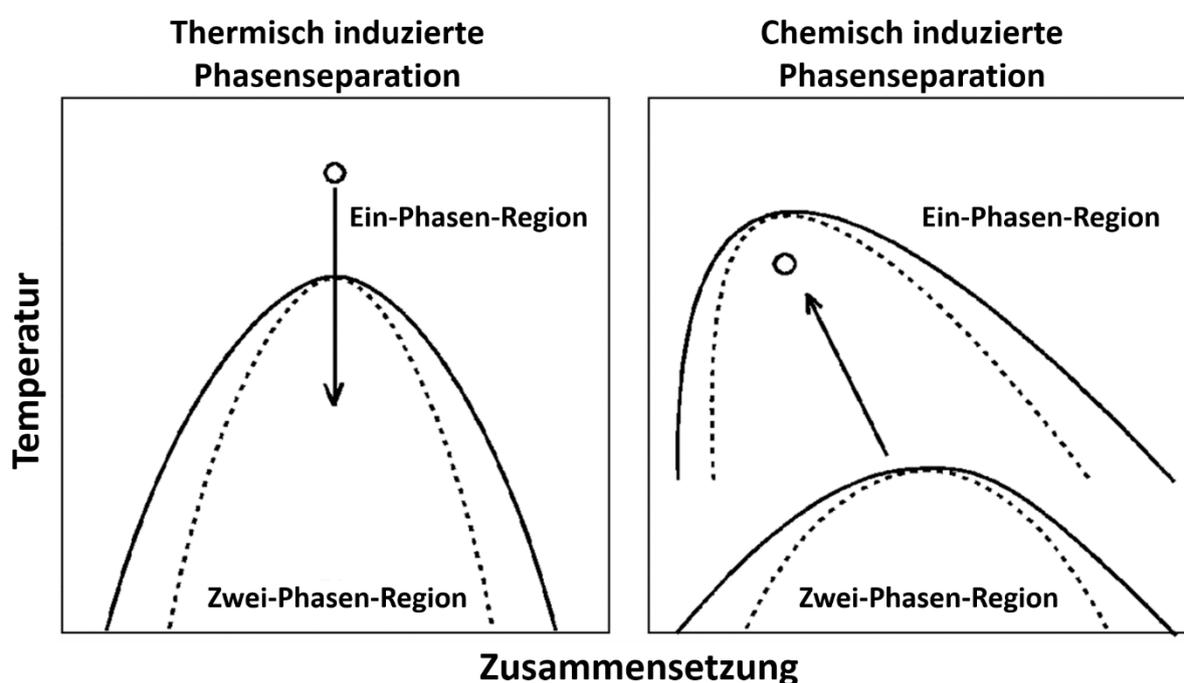
$\phi$  = Volumenanteil der Bestandteile des Gemisches

$P$  = Polymerisationsgrad der Bestandteile des Gemisches

$\chi$  = Wechselwirkungsparameter

In Anlehnung an die klassische, thermisch induzierte Phasenseparation (TIPS), bei der die Trennung der Phasen durch physikalisches Kühlen erreicht wird (Abbildung 16 links), wird die CIPS außerdem auch als chemisches Kühlen bezeichnet, da durch eine Zunahme chemischer Bindungen, also der Polymerisation, die molekularen Wechselwirkungen der Monomere in der

Lösung untereinander verringert werden.<sup>[158]</sup> Die Phasenseparation kann nach zwei unterschiedlichen Mechanismen ablaufen: dem Keimwachstum oder der spinodalen Entmischung. Ersterer findet zwischen der Binodalen und Spinodalen (siehe Abbildung 16) statt, zweiterer innerhalb der Spinodalen. Beim Keimwachstum bilden sich zunächst in der Lösung verteilte Oligomere, deren Kettenlänge im Anschluss durch weitere Polymerisation zunimmt. Bei der spinodalen Entmischung bilden sich bei Erreichen einer kritischen Zusammensetzung des Systems eine bikontinuierliche Domänenstruktur, die für einen gewissen Zeitraum unverändert bleibt, bevor die einzelnen Domänen schließlich beginnen zu wachsen.<sup>[158]</sup>



**Abbildung 16:** Vergleich zwischen thermisch induzierter und chemisch induzierter Phasenseparation. Die durchgezogene und gepunktete Linie markieren die Binodale bzw. Spinodale. Bei der thermisch induzierten Phasenseparation wird das Gemisch durch Verringerung der Temperatur in die Zwei-Phasen-Region gebracht. Bei der chemisch induzierten Phasenseparation wird die Zwei-Phasen-Region durch die Zunahme von chemischen Bindungen ausgeweitet, bis sie die Startzusammensetzung, die zuvor in der Ein-Phasen-Region lag, beinhaltet. Darstellung nach NAKANISHI.<sup>[158]</sup>

Dieses Synthesekonzept lässt sich auch zur Synthese von mesoporösen Kohlenstoffen nutzen. HASEGAWA *et al.* gelang es, bei der Polymerisierung von Resorcinol und Formaldehyd in einem Gemisch aus H<sub>2</sub>O/EtOH und unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid als Katalysator poröse Kohlenstoffmonolithe herzustellen, deren Porengrößen sich durch die Veränderung des EtOH-Anteils zwischen 200 nm und 3.5 µm einstellen ließ.<sup>[159]</sup> In einer weiteren Arbeit konnte dieselbe Gruppe zeigen, dass sich das Eisen(III)-chlorid durch Salzsäure ersetzen lässt und dennoch ein makroporöser Kohlenstoff erhalten werden kann.<sup>[160]</sup> JUHL *et al.* entwickelten diese

Synthese weiter und konnten unter Verwendung von Salzsäure als Katalysator und Variation des H<sub>2</sub>O/EtOH-Verhältnisses des Lösungsmittels poröse Kohlenstoffe mit Poren kleiner als 200 nm herstellen. Bei sehr geringem Ethanol-Anteil bestanden die erhaltenen Kohlenstoffmonolithe aus agglomerierten Partikeln, was darauf hindeutet, dass sich diese durch Keimwachstum gebildet haben. Dasselbe konnte bei einem sehr hohen Ethanolanteil beobachtet werden. Die Löslichkeit des sich bildenden Polymers in Ethanol ist höher als in Wasser, weswegen ein höherer Ethanol-Anteil eine Verzögerung der Phasenseparation bewirkt und sich schließlich durch spinodale Entmischung ein poröses Polymernetzwerk bildet. Durch genaues Einstellen des Verhältnis von H<sub>2</sub>O zu EtOH konnten so mesoporöse Kohlenstoffe mit Poren zwischen 10 nm und 2 µm hergestellt werden.<sup>[161]</sup>

## 4. Analysemethoden

In diesem Kapitel sollen kurz die für die Anfertigung dieser Arbeit relevanten analytischen Methoden beschrieben und erläutert werden.

### 4.1 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie beschäftigt sich mit der Betrachtung kleiner Probenflächen mittels Elektronen und verschiedener Mikroskope. Hierbei spielt vor allem das Auflösungsvermögen des verwendeten Gerätes eine wichtige Rolle. Die Auflösung ist als der minimale Abstand zwischen zwei Punkten, welche noch als separate Objekte erkannt werden können, definiert.<sup>[162]</sup> Aus Gleichung 4.1 folgt, dass diese maßgeblich von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung sowie der numerischen Apertur abhängt:<sup>[163]</sup>

$$d_{\text{Aufl.}} = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{(n \cdot \sin \alpha)} \quad (4.1)$$

$d_{\text{Aufl.}}$  = Auflösungsvermögen [m]

$\lambda$  = Wellenlänge [m]

$n \cdot \sin \alpha$  = numerische Apertur

$\alpha$  = halber Öffnungswinkel des Objektivs zur optischen Achse

Die numerische Apertur beschreibt die Lichtaufnahmekapazität eines Objektivs und sollte für ein hohes Auflösungsvermögen möglichst groß sein. Bei Verwendung von Licht, im für den Menschen sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Wellenspektrums, können lediglich Details im Mikrometerbereich aufgelöst werden. Dies ist jedoch zur Betrachtung von Oberflächen von nanoporösen Kohlenstoffen und Leichtmetallhydridnanopartikeln unzureichend. Zur Untersuchung dieser Materialien werden daher Elektronen genutzt, die neben ihren Teilchen- auch Welleneigenschaften besitzen und mittels elektrischer oder magnetischer Felder ähnlich fokussiert werden können, wie sichtbares Licht mittels Glaslinsen. Die Wellenlänge eines Elektrons kann mittels der folgenden Gleichung berechnet werden:<sup>[163]</sup>

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (4.2)$$

$\lambda$  = Wellenlänge des Elektrons [m]

$h$  = Planck'sche Konstante [ $6.626 \cdot 10^{-34}$  Js]

$m$  = Masse des Elektrons [kg]

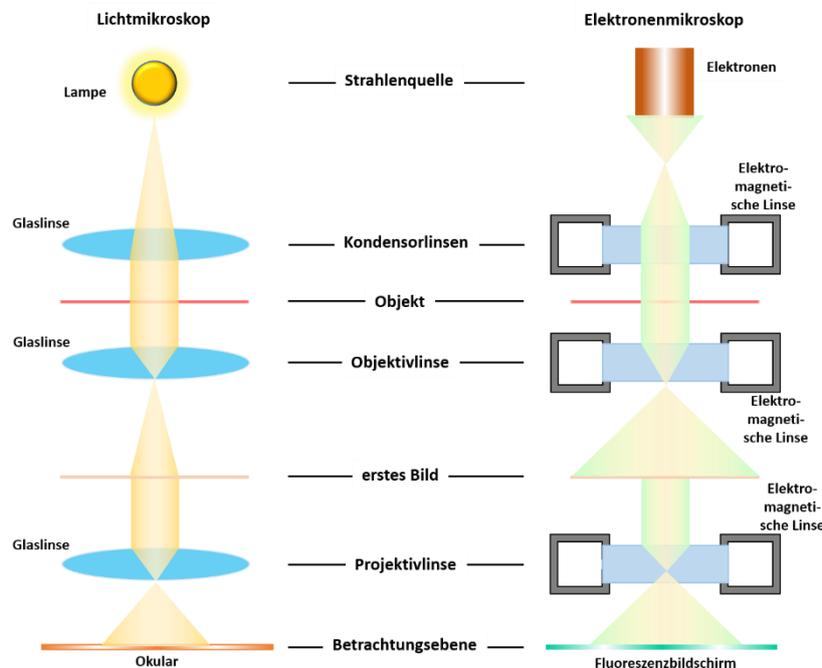
$v$  = Geschwindigkeit des Elektrons [m/s]

Die Wellenlänge des Elektrons hängt nach Gleichung 4.2 unter anderem von der Geschwindigkeit ab, die wiederum von der Spannung abhängt, mit der die Elektronen beschleunigt werden. Somit ist die Abnahme der Wellenlänge des Elektrons proportional zur Steigerung der verwendeten Beschleunigungsspannung. Moderne Geräte verwenden Beschleunigungsspannungen zwischen 200 und 400 kV, wodurch die Wellenlänge des Elektrons über 100-mal geringer als die des sichtbaren Lichts ist und sogar Objektpunkte mit einem Abstand von 0.2 nm aufgelöst werden können.<sup>[163]</sup>

Nachfolgend sollen die beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Elektronenmikroskope sowie spezielle Messmethoden vorgestellt werden.

### 4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

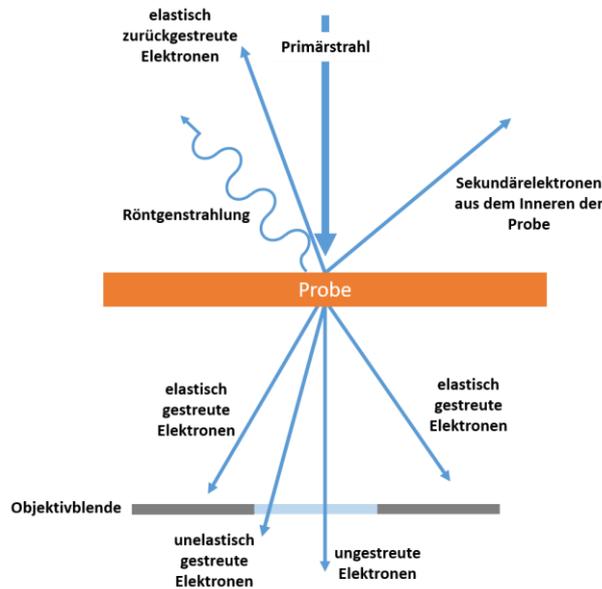
Transmissionselektronenmikroskope (TEM) sind im Wesentlichen ähnlich zu klassischen Durchlichtmikroskopen aufgebaut (siehe Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Schematischer Aufbau von Durchlichtmikroskop und TEM im Vergleich. Darstellung nach MULISCH und WELSCH<sup>[163]</sup>

Die Elektronen werden im TEM mittels Emissionsspannung zum Austreten aus der Strahlquelle angeregt und anschließend durch verschiedene elektromagnetische Linen fokussiert. Es ist zwingend erforderlich, dass das gesamte Gerät unter Vakuum betrieben wird, da die Elektronen sonst durch Gasmoleküle gestreut oder absorbiert werden würden.

Der Elektronenstrahl wird auf eine zu betrachtende Probe fokussiert, welche möglichst dünn sein sollte, damit der Anteil der Elektronen, die die Probe durchdringen können, möglichst groß ist. Beim Durchdringen der Probe wechselwirken die Elektronen mit dieser, wodurch verschiedene Prozesse stattfinden (siehe Abbildung 18). Da im TEM diejenigen Elektronen zur Bildgebung beitragen, welche die Probe durchqueren, besteht das Interesse möglichst nur solche Elektronen zu detektieren, deren Strahlrichtung nur geringfügig von der Richtung des ursprünglichen Primärstrahls abweichen. Primär sind für die Bildkontraste im TEM die elastische und unelastische Streuung von Elektronen verantwortlich. Bei der elastischen Streuung wechselwirken die Elektronen mit den Atomkernen der Probe.



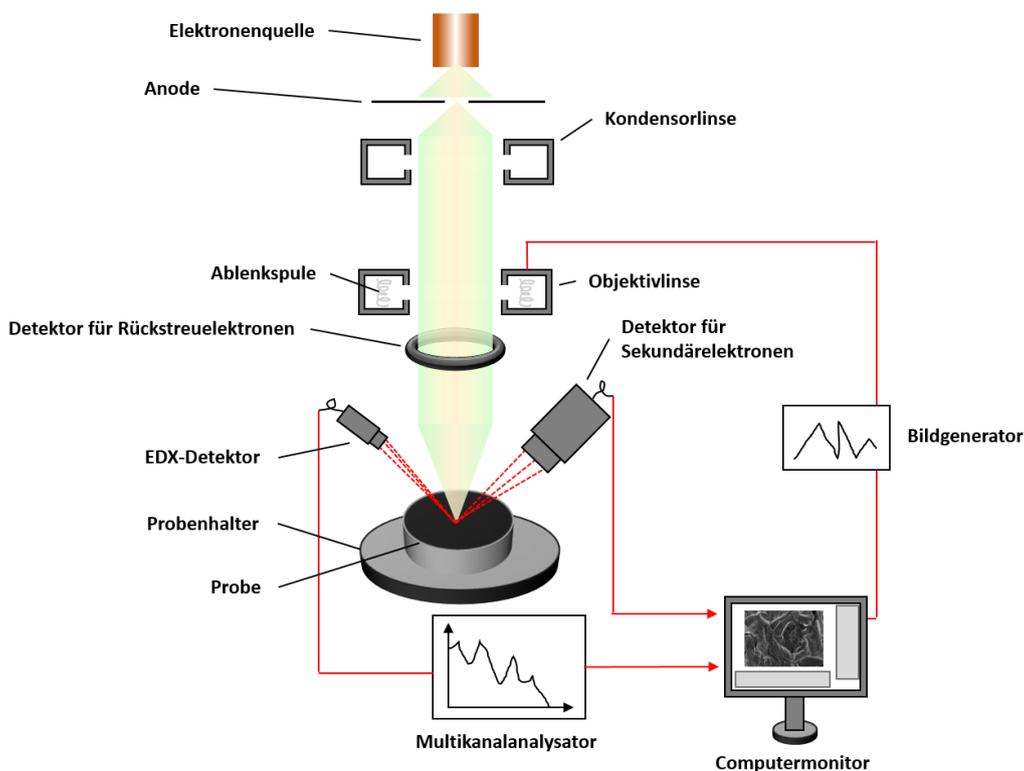
**Abbildung 18:** Schematische Darstellung der möglichen Streuprozesse bei Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe. Darstellung nach MULISCH und WELSCH.<sup>[163]</sup>

Dadurch werden die Elektronen stark von ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt, verlieren jedoch keine Energie. Der Winkel der Ablenkung wird größer, je kürzer die Distanz zwischen Elektron und Atomkern ist, je geringer die Geschwindigkeit des Elektrons dabei ist und je höher die Kernladungszahl des Atomkerns ist. Stark abgelenkte Elektronen können durch die Objektivblende abgefangen werden. Sie tragen somit nicht zur Abbildung der Probe bei, verstärken aber den Kontrast des TEM-Bildes, da die Intensität des Elektronenstrahls geringer wird, wodurch die Probenstelle dunkler erscheint. Unelastische Streuung findet bei der Wechselwirkung der Strahlelektronen mit der Elektronenhülle der Atome der Probe statt. Hierbei geben die Strahlelektronen durch Impulsübertragung eine elementspezifische Menge an Energie an die Hüllenelektronen ab und erleiden dabei zusätzlich einen Geschwindigkeitsverlust. Im Gegensatz zu elastisch gestreuten Elektronen, werden die unelastisch gestreuten Elektronen nur geringfügig von ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt und werden nicht von der Objektivblende ausgeblendet. Dies verringert den Bildkontrast, da die detektierte Strahlintensität an Probenstellen erhöht wird, die von der ursprünglichen Durchtrittsposition der Elektronen abweichen. Jedoch kann dieser Effekt durch die Verwendung eines Energiefilters ausgeglichen werden. Hierbei werden die detektierten Elektronen mit Hilfe eines Spektrometers analysiert und anschließend nur solche Elektronen für die Bildgebung verwendet, die einen spezifischen Energieverlust aufweisen.

Die von den Strahlelektronen abgegebene Energie kann in den Atomen der Probe unterschiedliche Effekte bewirken. Zu den für die Analyse relevantesten Effekten zählt die Anregung von quasi-freien Elektronen (Aussendung von Sekundärelektronen) sowie Ionisationseffekte in den inneren Elektronenschalen der Probenatome. Erstere spielen vor allem für die Probenanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (siehe Kapitel 4.1.2) eine Rolle. Durch die Ionisierung der Elektronenhülle werden kernnahe Elektronenplätze frei, die durch Elektronen aus energetisch höher liegenden Niveaus aufgefüllt werden. Dabei geben diese einen elementspezifischen Energiebetrag in Form von Röntgenstrahlung ab, welcher detektiert und zur qualitativen Analyse der Probe genutzt werden kann. Hierauf wird weiter in Kapitel 4.2 eingegangen. Wird der Bildkontrast hauptsächlich durch die zuvor beschriebenen Streueffekte hervorgerufen, kann ein direktes Abbild der Probe erhalten werden. Handelt es sich jedoch um ein kristallines Material, so spielt neben den bereits erwähnten Streueffekten noch die Beugung von Elektronen am Kristallgitter eine Rolle. Treffen die Elektronenstrahlen auf ein periodisches Kristallgitter, so durch den Beugungskontrast beeinflusst. Die Strahlelektronen werden am periodischen Kristallgitter gestreut und die gestreuten Elektronen wechselwirken miteinander. Diese Wechselwirkung kann konstruktiv oder destruktiv sein. Erstere findet statt, wenn der Gangunterschied der Netzebenen an denen die Elektronen gestreut werden, der Bragg-Bedingung folgt, also der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Elektronenstrahlung ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so wird die Elektronenstrahlung durch die destruktive Interferenz vollständig ausgelöscht. Durch diese beiden Möglichkeiten der Interferenz entsteht der Beugungskontrast. Helle Punkte im Beugungsbild entsprechen Bereichen die konstruktive Interferenz hervorgerufen haben und dunkle Bereiche denen in den die Interferenz der Elektronenstrahlung destruktiv war. Das Beugungsbild der Probe kann durch Entfernen der Objektivblende und Messen mit geringerer Anregung der Zwischenlinse abgebildet werden, wodurch sich wichtige Rückschlüsse auf die Struktur der Probe ziehen lassen.<sup>[163]</sup>

## 4.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mittels REM können Oberflächen von Materialien hinsichtlich ihrer mikro- und nanostrukturellen Details beobachtet werden. Anders als bei der TEM-Analyse, ist die Untersuchung einer Vielzahl an Materialien unabhängig von ihrer Materialdicke oder Beschaffenheit möglich. Moderne REM-Geräte sind in der Lage, Oberflächendetails bis 1 nm aufzulösen und durch die Möglichkeit die Tiefenschärfe zwischen 10 und 100 % des Sichtbereichs zu justieren, wird es möglich große Probenareale im Fokus zu behalten und dabei sogar dreidimensionale Charakteristika abzubilden.<sup>[164]</sup> Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.



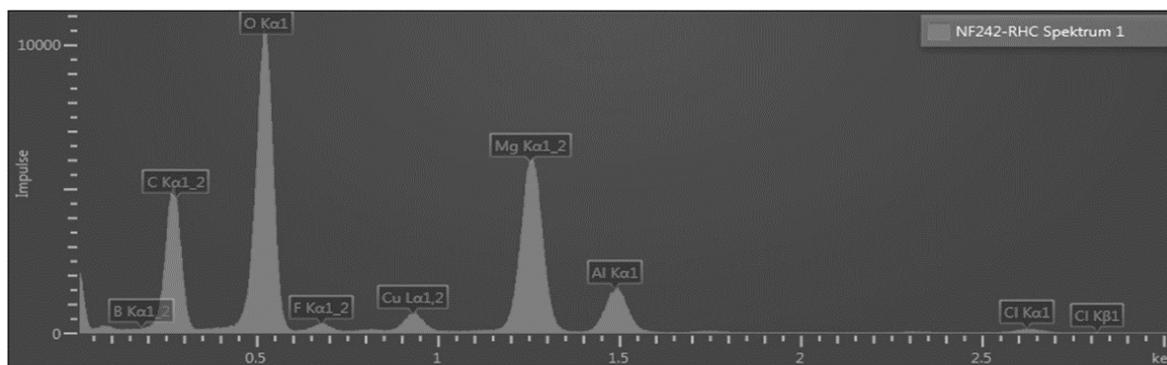
**Abbildung 19:** Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Darstellung nach UL-HAMID.<sup>[164]</sup>

Zur Erzeugung des Bildes wird die Probe zeilenförmig mit dem Elektronenstrahl abgerastert. Die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Oberfläche entsprechen denselben wie bei der Analyse mittels TEM, allerdings werden bei der REM-Analyse nicht die transmittierten Elektronen detektiert, sondern die rückgestreuten Elektronen sowie die freigesetzten Sekundärelektronen. Unter ersteren werden solche Elektronen verstanden, die nach mehrfacher elastischer Streuung an den Atomkernen der Probenatome in einem sehr großen Winkel abgelenkt wurden und noch mindestens 60-80 % ihrer ursprünglichen Eintrittsenergie besitzen. Rückstreuerelektronen entstehen hauptsächlich in den tieferen Schichten der Probe.

Sekundärelektronen dagegen entstehen durch die Wechselwirkung der Strahlelektronen mit den Hüllenelektronen der Probenatome. Sie entstehen über die gesamte Probentiefe. Da sie allerdings nur eine Energie von wenigen Elektronenvolt besitzen, können nur oberflächennahe Sekundärelektronen die Probe verlassen und detektiert werden. Sekundärelektronen aus tieferen Probenschichten werden wieder von der Probe absorbiert.<sup>[163]</sup> Beim Rastern der Probe erhält jeder Rasterpunkt zwei Werte  $x$  und  $y$  für die Position, sowie einen für die Signalintensität, wobei die Intensität direkt von der Anzahl der detektierten Elektronen abhängt. Das Bild der Probe wird anschließend in digitaler Form anhand der Positions- und Intensitätswerte der Rasterpunkte zusammengesetzt und dargestellt. Der Bildkontrast ergibt sich aus der Signalintensität; je höher die gemessene Intensität desto heller erscheint der Rasterpunkt auf dem Bildschirm.<sup>[164]</sup>

## 4.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

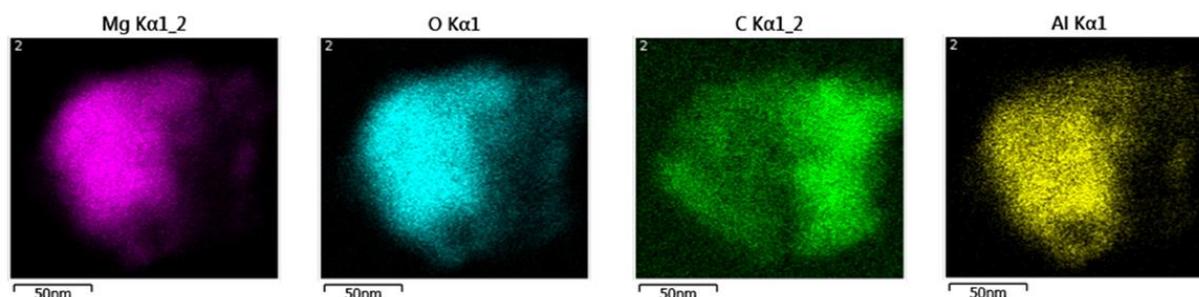
Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird die Entstehung von Röntgenstrahlung bei Wechselwirkung der Strahlelektronen mit der Probe (siehe Abbildung 18) für die qualitative Analyse der Probe genutzt. Wie in Kapitel 4.1.1 kurz erwähnt, schlagen die sehr energiereichen Strahlelektronen Hüllenelektronen der Probenatome aus den inneren Schalen. Diese Leerstellen werden durch Elektronen höherer Energieniveaus wieder aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz in Form von Strahlung abgegeben wird. Aufgrund der sehr hohen Bindungsenergien dieser Elektronen in der Nähe des Atomkern, handelt es sich bei der emittierten Strahlung um Röntgenstrahlung, die zudem eine für das jeweilige Element charakteristische Energie besitzt.<sup>[163]</sup> Durch Analyse der Energie und Intensität der Röntgenstrahlung lässt sich die chemische Zusammensetzung der Probe qualitativ und quantitativ bestimmen. Abbildung 20 zeigt beispielhaft ein EDX-Spektrum, aus dem die qualitative Zusammensetzung der Probe entnommen werden kann.



**Abbildung 20:** EDX-Spektrum eines  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ -Kohlenstoffkomposits. Die Energie der emittierten Röntgenstrahlung wird gegen die Intensität aufgetragen.

Da die Energie der emittierten Strahlung charakteristisch für das jeweilige Element ist, lassen sich die Signale nach sorgfältiger Kalibrierung mittels eines reinen Standardmaterials anhand ihrer Energie identifizieren und zuordnen. Hierbei gilt, dass die Anzahl der Signale mit steigender Kernladungszahl zunimmt und ein Element im EDX-Spektrum nur sicher identifiziert werden kann, wenn ein Großteil der Signale eines Elements gefunden werden kann.<sup>[164]</sup> Da eine quantitative EDX-Analyse im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde, wird auf eine genauere Erläuterung verzichtet und nur auf das zugehörige Kapitel im Lehrbuch verwiesen.<sup>[164]</sup>

Ein EDX-Spektrum wie es Abbildung 20 zeigt, wird erhalten, wenn der Elektronenstrahl als fokussierter Punkt auf einen Teil der Probe gestrahlt wird, deren elementare Zusammensetzung bestimmt werden soll. Um so einen Eindruck von der Verteilung der Elemente innerhalb der Probe zu gewinnen, müssen demnach mehrere EDX-Spektren an unterschiedlichen Stellen der Probe aufgenommen und diese miteinander verglichen werden. Bei der Analyse von Proben mittels REM oder Rastertransmissionselektronenmikroskops (RTEM) ist es jedoch auch möglich eine „Karte“ der elementaren Zusammensetzung der Probe zu erstellen. Dabei wird für jeden Rasterpunkt den der Elektronenstrahl trifft ein EDX-Spektrum aufgenommen und diese werden abschließend, ähnlich dem REM-Bild, zusammengesetzt (siehe Abbildung 21).<sup>[164]</sup>

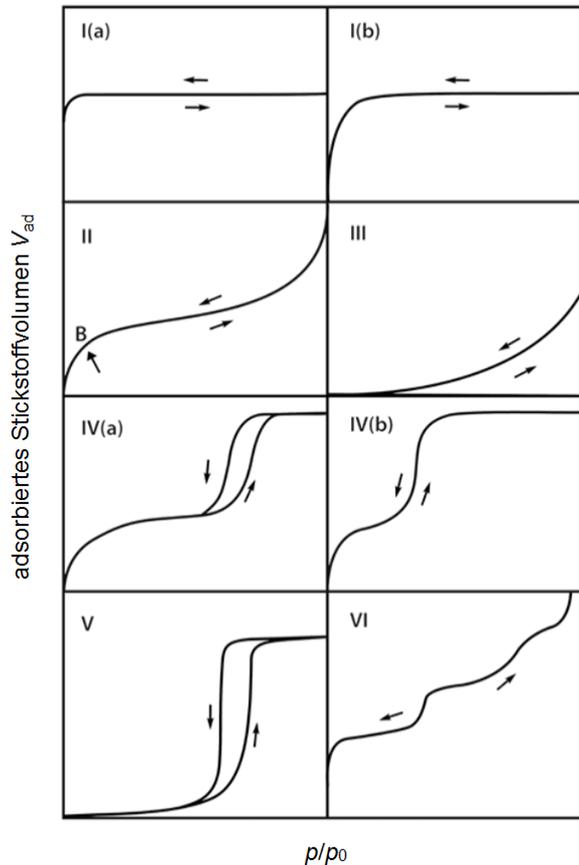


**Abbildung 21:** EDX-Karte eines  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ -Kohlenstoffkomposits. Jedes Einzelbild zeigt die Verteilung eines Elementes innerhalb der Probe. Die eingefärbten Regionen zeigen, wo das jeweilige Element in der Probe vorhanden ist.

### 4.3 Stickstoffphysisorption

Die Gasphysisorption ist eine wichtige und lange etablierte Methode zur Untersuchung und Charakterisierung poröser Materialien. Hierzu wird die Probe, welche auch als Adsorbens bezeichnet wird, in einer vorher kalibrierten Messzelle vollständig evakuiert, um an der Oberfläche adsorbiertes Wasser und Gase zu entfernen. Anschließend wird die Zelle schrittweise mit dem zur Analyse verwendeten Gas (Adsorptiv) befüllt, während die Temperatur konstant gehalten wird. Während der Messung wird der Gasdruck innerhalb der Probenzelle ständig mit dem Gasdruck in einer leeren Messzelle verglichen, da diese

Druckdifferenz mit der Stoffmenge adsorbierten Stickstoffs korreliert.<sup>[165]</sup> Wenn das Gas in Kontakt mit der Oberfläche der Probe kommt, lagern sich diese dort aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen an und die Gasmoleküldichte an der Oberfläche der Probe erhöht sich. Die angelagerten Gasmoleküle werden als Adsorbat bezeichnet. Im Gegensatz zur Chemisorption, bei der eine starke Bindung zwischen der Probe und dem adsorbierten Gas ausgebildet werden würde, ist diese Anlagerung aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen vollständig reversibel und wird daher auch als Physisorption bezeichnet. Die Darstellung der Ergebnisse der Physisorptionsmessung erfolgt üblicherweise durch Auftragung des adsorbierten Gasvolumens gegen den Relativdruck. Der Relativdruck entspricht dem Quotienten des Gasdrucks des Adsorptivs innerhalb der Messzelle und dessen Sättigungsdampfdrucks in der Gasphase. Die Form der Physisorptionsisotherme hängt dabei stark von den Wechselwirkungen des Adsorptivs mit dem Adsorbens, den Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle des Adsorptivs untereinander und weiteren Effekten, die durch die Porenstruktur des Adsorbens hervorgerufen wird, ab.<sup>[166]</sup> Es ergeben sich einige charakteristische Typen von Isothermen, die durch die IUPAC klassifiziert wurden (siehe Abbildung 22). Isothermen des Typs I werden für rein mikroporöse Materialien, wie z.B. Zeolithe, erhalten. Da die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens in Mikroporen besonders stark sind, erfolgt der Anstieg der Isotherme im geringen Relativdruckbereich. Mikroporöse Materialien besitzen eine vergleichsweise geringe äußere, aber hohe innere Oberfläche.



**Abbildung 22:** Typen von Adsorptionsisothermen nach IUPAC.<sup>[137]</sup> Copyright © 2015 IUPAC & De Gruyter.

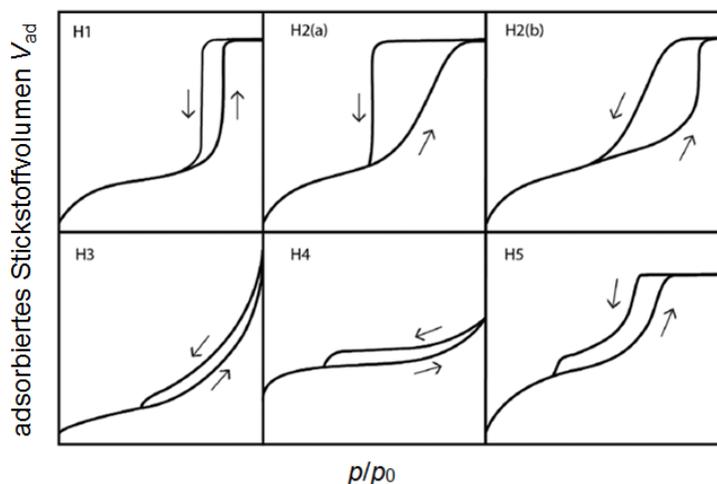
Da der Mikroporendurchmesser sich im Bereich molekularer Dimensionen befindet, hängt die Menge an Adsorptiv, die maximal aufgenommen werden kann, nicht von der inneren Oberfläche, sondern vom verfügbaren Mikroporenvolumen ab. Ist dieses vollständig mit Adsorptiv gefüllt, findet keine weitere Aufnahme statt.<sup>[137]</sup> Typ-I-Isothermen lassen sich zudem in die zwei Untertypen I(a) und I(b) einteilen. Erstere sind für Materialien mit sehr schmalen Mikroporen ( $< 0.7$  nm, welche auch als Ultramikroporen bezeichnet werden) charakteristisch. Der zweite Typ wird für Materialien mit breiteren Mikro- und sehr kleinen Mesoporen ( $< 2.5$  nm; bis 2.0 nm werden diese auch als Supermikroporen bezeichnet) beobachtet. Hier erfolgt der Anstieg der Isotherme aufgrund der schwächeren Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv weniger steil.

Handelt es sich bei dem Adsorbens um ein un- oder makroporöses Material, so wird eine Isotherme des Typs II erhalten. An der Oberfläche dieser Materialien lagert sich zunächst eine Monolage des Adsorptivs an, bis diese bei Punkt B vollständig gebildet ist und die Bildung von Multilagen beginnt. Findet die Multilagenbildung bereits statt, bevor die Oberfläche vollständig von einer Monolage bedeckt ist, so ist der Verlauf der Isotherme im unteren

Relativdruckbereich weniger gekrümmt und der Punkt B weniger ausgeprägt. Die Dicke der Multilagen ist üblicherweise nicht beschränkt und wächst selbst bei einem Relativdruck  $p/p_0 = 1$  weiter an. Bei Isothermen des Typs III lässt sich hingegen keinerlei Monolagenbildung beobachten, daher fehlt ein Punkt B vollständig. Die geringere Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Adsorptiv führt zur Bildung von Gasclustern an günstigen Stellen der Oberfläche. Da sich somit keine Multilagen ausbilden, wird das Maximum an adsorbiertem Gas beim Relativdruck  $p/p_0 = 1$  erreicht.

Isothermen des Typs V gleichen bei geringem Relativdruck denen des Typs III, allerdings erfolgt bei höherem Relativdruck die Bildung molekularer Cluster und die Befüllung der Poren. Der stufenartige Anstieg von Typ-VI-Isothermen wird für hochgradig einheitliche, unporöse Materialien beobachtet. Hierbei entspricht jede Stufe der Bildung einer Monolage und der jeweiligen Gaskapazität dieser Monolage.

Isothermen des Typs IV sind charakteristisch für mesoporöse Materialien. Bei Typ-IV Isothermen (ebenso wie bei Typ-V-Isothermen) erfolgt im Anschluss an die Mono- und Multilagenbildung eine sogenannte Porenkondensation, welche einem Phasenübergang des Adsorptivs vom gasförmigen zum flüssigen Zustand bei einem Druck unterhalb des Dampfsättigungsdrucks  $p_0$  entspricht. Nach der Porenkondensation erreicht die Typ-IV-Isotherme ein Sättigungsplateau. Verläuft die Desorption vollständig reversibel handelt es sich um eine Isotherme des Typ IV(b), tritt bei der Desorption eine Hysterese auf handelt es sich um eine Typ-IV(a)-Isotherme. Ob die Desorption vollständig reversibel abläuft, hängt von der Größe der Mesoporen, des verwendeten Adsorptivs und der Temperatur ab. Für Stickstoff-Messungen bei 77 K liegt der kritische Porendurchmesser ab dem eine Hysterese beobachtet werden kann z.B. bei ca. 4 nm. In Mesoporen spielen die Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen des Adsorptivs eine sehr große Rolle. Diese und der Einfluss der Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen führt zu einem verschobenen Phasenübergang des Adsorptivs.<sup>[167]</sup> Während der Adsorption befinden sich die bereits adsorbierten Multilagen in einem metastabilen Zustand und das System ist nicht im thermodynamischen Gleichgewicht weswegen die Porenkondensation verzögert erfolgt. Das Verdampfen des Adsorptivs erfolgt dagegen im thermodynamischen Gleichgewicht. Aufgrund der verzögerten Porenkondensation, sind Ad- und Desorption nicht deckungsgleich.<sup>[137]</sup> Dieses Phänomen wird als Hysterese bezeichnet. und diese wurden nach charakteristischen Typen ebenfalls durch die IUPAC klassifiziert (siehe Abbildung 23). Hierbei sollen nur die für mikro-mesoporöse Materialien klassischen Hysteresetypen H1 und H2 kurz näher erläutert werden.



**Abbildung 23:** Typen von Hystereseen nach IUPAC.<sup>[137]</sup> Copyright © 2015 IUPAC & De Gruyter.

In diesem zuvor beschriebenen idealen Fall der Hysterese, also der verzögerten Porenkondensation während der Adsorption, ohne dass weitere, durch das Porennetzwerk (z.B. *pore blocking*, Kavitation) bedingte Effekte im Spiel sind, wird eine H1-Hysterese beobachtet. Besitzt das Porennetzwerk eine komplexere Struktur wie z.B. Flaschenhalsporen, also Poren die über kleinere Porenfenster miteinander verbunden sind, so werden Hystereseen des Typs H2 beobachtet. Abhängig davon, nach welchem Mechanismus die größeren Poren während der Desorption geleert werden, wird zwischen den Typen H2(a) und H2(b) unterschieden. Liegt der Durchmesser der Porenfenster über dem kritischen Porendurchmesser des Adsorbats (die Pore ist also weit genug, damit neben der Bildung von Mono- und Multilag auch Porenkondensation erfolgt), so verdampft das Adsorbat innerhalb der größeren Pore erst, sobald das kleinere Porenfenster geleert wird. Dieser Vorgang wird als *Pore Blocking* bezeichnet. Ist die Größenverteilung der Poren weiter als die der Porenfenster, so entspricht dieser der Typ H2(a)-Hysterese. Für den Fall, dass die Größenverteilung der Poren sehr schmal ist, die Größenverteilung der Porenfenster jedoch sehr weit und deren Größe oberhalb der kritischen Porengröße liegt, wird eine Typ H2(b)-Hysterese beobachtet.<sup>[168]</sup> Befindet sich der Durchmesser der Porenfenster allerdings unter dem kritischen Porendurchmesser, so verdampft das Adsorbat während der Desorption innerhalb der größeren Pore bereits bevor das Fenster geleert wird und es kommt zu einer schlagartigen Entleerung aller Poren, sobald das größte Porenfenster geleert wird. Dieser Effekt wird als Kavitation bezeichnet und entspricht einer Typ-H2(a)-Hysterese.<sup>[166]</sup>

Zur weiteren Charakterisierung des Materials hinsichtlich der Porengröße, des Porenvolumens und der Oberfläche können unterschiedliche Methoden verwendet werden. Hierbei wird zwischen den klassischen, makroskopischen Methoden wie z.B. der Methode zur Bestimmung

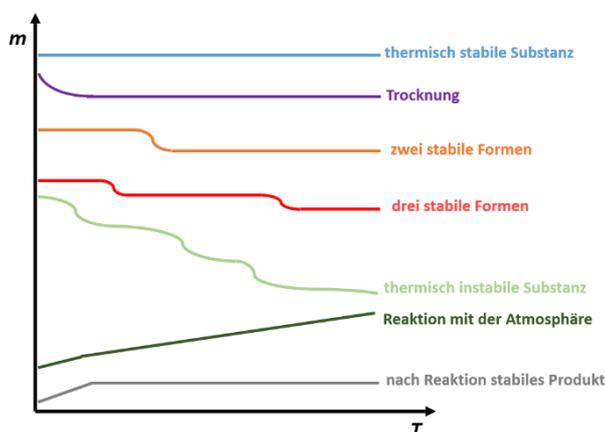
der Porengrößenverteilung nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH-Methode) sowie der Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) und mikroskopischen Methoden, die auf molekularen Simulationen und der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basieren, unterschieden.<sup>[166]</sup> Bei der Untersuchung mikro- und mesoporöser Materialien sind die Anwendungsmöglichkeiten der klassischen Methoden jedoch limitiert. So lässt sich die BET-Methode problemlos zur Bestimmung der Oberfläche von rein mesoporösen Materialien anwenden. Sobald jedoch Mikroporen im Material vorhanden sind, lassen sich Bildung der Mono- und Multilagen (anhand der Monolage wird die Oberfläche bestimmt) und Füllung der Mikroporen nicht mehr voneinander trennen, wodurch die erhaltene Oberfläche deutlich überschätzt wird. Dasselbe gilt für Materialien für die Typ-IV-Isothermen beobachtet werden, in denen Porenkondensation und Mono-Multilagenadsorption sehr dicht beieinanderliegen. Die BJH-Methode ist nicht in der Lage, den Einfluss unterschiedlicher Morphologien des Porensystems sowie Einflüsse durch Mikroporen auf die metastabile Flüssigphase korrekt zu beschreiben. Daher ergeben sich hier Limitierungen, wenn es um die Bestimmung der Porengrößenverteilung mesoporöser Materialien geht, was zu signifikant fehlerbehafteten Ergebnissen führt. Die mikroskopischen Methoden dagegen sind in der Lage, den Adsorptionsprozess auf molekularer Ebene zu beschreiben, während die Mechanismen für Mikroporenfüllung, Porenkondensation und Hysterese berücksichtigt werden, wodurch sich letztendlich auch die Oberflächen und Porengrößenverteilungen von mikro-mesoporösen Materialien korrekt bestimmen lassen. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels DFT basiert auf der Verwendung sogenannter *Kernel*. Diese sind Sammlungen theoretischer Isothermen, die für ein festgelegtes Adsorptiv/Adsorbens-Paar in einem Porenmodell mit definierter Geometrie (schlitzförmig, zylindrisch oder sphärisch) simuliert werden. Durch den Vergleich des *Kernels* mit der experimentellen Isotherme wird anschließend die Porengrößenverteilung sowie die spezifische, kumulative Oberfläche berechnet. Zudem lässt sich aus der Porengrößenverteilung noch das Porenvolumen, getrennt nach Mikro- und Mesoporenvolumen bestimmen.<sup>[166]</sup>

## 4.4 Thermische Analyse

Als thermische Analyse werden solche Analysetechniken bezeichnet, bei denen spezifische Eigenschaften einer Probe in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur in einer spezifischen Atmosphäre beobachtet werden, während diese einem Temperaturprogramm unterworfen wird. Das Temperaturprogramm kann hierbei dynamische Temperatursegmente mit fester Heiz- oder Kühlrate oder auch isotherme Segmente enthalten.<sup>[171]</sup> Aufgrund der hohen Relevanz für diese Arbeit sollen in diesem Kapitel vor allem die Thermogravimetrie (TG), die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) sowie deren Kombination mit der Massenspektrometrie in der simultanen thermischen Analyse (STA) vorgestellt werden.

#### 4.4.1 Thermogravimetrie (TG)

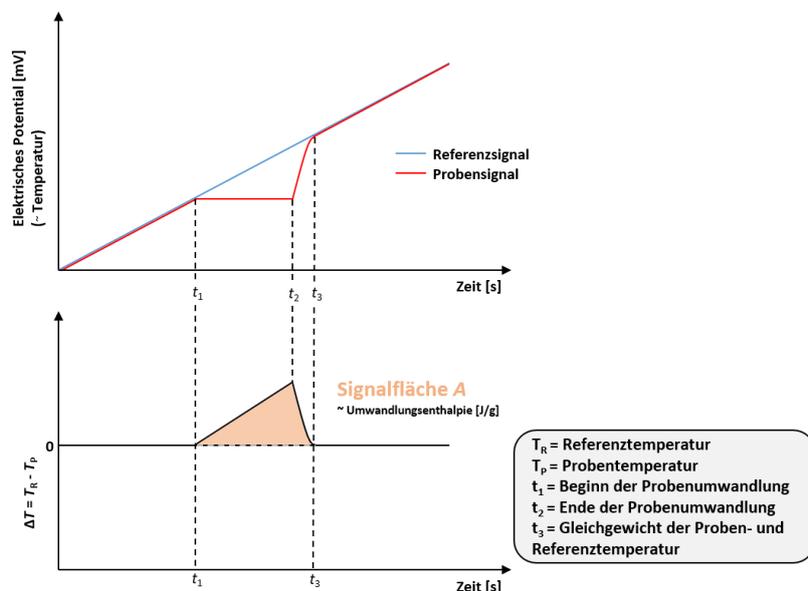
Soll die Veränderung der Masse einer Probe bei Temperaturerhöhung in einer bestimmten Atmosphäre untersucht werden, so kann dies mittels Thermogravimetrie erfolgen. Hierzu wird die zu untersuchende Probe in einem geeigneten Tiegel präpariert und auf einer beheizbaren Mikrowaage platziert. Anschließend wird die Probe in kontrollierter Atmosphäre einem Temperaturprogramm folgend aufgeheizt und die Masse, Zeit und Temperatur aufgezeichnet. Anhand der erhaltenen thermogravimetrischen Messkurve können dann z.B. der genaue Massenverlust oder die Initialtemperaturen der thermochemischen Prozesse in Abhängigkeit der Zeit oder Temperatur bestimmt werden. Zu den Prozessen, die eine Massenveränderung in der Probe hervorrufen, zählen unter anderem Trocknung, Zersetzung oder Oxidation (Beispielkurven siehe Abbildung 24).<sup>[172]</sup> Da bei der TG nur die Masse der Probe in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit gemessen wird, kann es jedoch vor allem bei komplizierterem thermischen Verhalten der Probe schwierig sein, genauere Rückschlüsse über den Ablauf der Prozesse zu ziehen. Außerdem können Prozesse, die nicht mit einem Massenverlust der Probe einhergehen (z.B. Phasen- oder Glasübergang) nicht detektiert und untersucht werden. Daher sollte die TG stets mit weiteren thermoanalytischen Methoden gekoppelt werden.



**Abbildung 24:** Beispiele für thermogravimetrische Kurven, klassifiziert nach unterschiedlichen Reaktionsarten. Darstellung nach SCHWEDT.<sup>[172]</sup>

## 4.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Das Ziel der dynamischen Differenzkalorimetrie ist es, Informationen über die Energie zu erlangen, die zum Ablauf eines thermisch induzierten Prozesses aufgewendet werden muss, oder während diesem frei wird. Hierzu wird die Temperatur der Probe in Relation zu einer inerten Referenz gemessen, während beide Proben einem Temperaturprogramm unterworfen werden. Findet in der Probe z.B. ein endothermer Prozess statt, so wird die von der Probe aufgenommene Energie zunächst für diesen Prozess aufgewendet und die Temperatur der Probe bleibt im Gegensatz zur inerten Referenz zunächst konstant. Ist der endotherme Prozess abgeschlossen, gleicht sich die Proben-temperatur langsam der Temperatur der Referenz an. Abbildung 25 zeigt vereinfacht am Beispiel eines endothermen Prozesses wie das in der DSC gemessene Signal zustande kommt.



**Abbildung 25:** Vereinfachte Darstellung der zeitabhängigen Temperatursignale der Probe und Referenz während eines endothermen Prozesses (oben); vereinfachtes DSC-Signal für denselben endothermen Prozess. Darstellung nach FÜGLEIN und LÉON.<sup>[173]</sup>

Das Signal bildet somit den Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz in Abhängigkeit der Zeit ab. Die Signalfläche ist nach Gleichung 4.5 proportional zum Wärmestrom.

$$\Phi = \frac{dq}{dt} = K(T)(T_R - T_P) \quad (4.5)$$

$\Phi$  = Wärmestrom [W]

$q$  = Wärme [J]

$t$  = Zeit [s]

$K(T)$  = Kalibrierfaktor des Messgeräts

$T_R$  = Temperatur der Referenz [°C]

$T_P$  = Temperatur der Probe [°C]

Um nun aus dem Wärmestrom die Enthalpie des jeweiligen endo- oder exothermen Prozesses bestimmen zu können, müssen zunächst Kalibriermessungen mit ausgewählten Standardsubstanzen wie z.B. hochreinem Indium, welches bei 156.6 °C schmilzt, durchgeführt werden. Mit den aus diesen Messungen bestimmten Signalflächen und Gleichung 4.6 können Kalibrierfaktoren berechnet werden, die den Zusammenhang zwischen der Signalfläche und der Enthalpie herstellen.

$$S = \frac{1}{K(T)_S} = \frac{A}{H_{Ph}} \quad (4.6)$$

$S$  = Empfindlichkeitskalibrierfaktor

$K(T)_S$  = Kalibrierfaktor des Messgeräts

$A$  = Signalfläche [ $\mu$ Vs/mg]

$H_{Ph}$  = Phasenübergangsenthalpie [J/mg]

Aus den Empfindlichkeitskalibrierfaktoren der einzelnen Standardsubstanzen wird anschließend ein Polynom berechnet, das die kalorimetrische Empfindlichkeit über den gesamten Temperaturbereich widerspiegelt und von der Software während Messungen angewendet wird, sodass die Signalfläche der wahren Enthalpie des jeweiligen Übergangs entspricht, wenn die Messung unter denselben Bedingungen (Tiegel, Heizrate, Atmosphäre) wie die Kalibriermessung erfolgte.<sup>[173]</sup>

### 4.4.3 Simultane thermische Analyse (STA)

Die zuvor beschriebenen Methoden können als separate Messungen an derselben Probe durchgeführt werden, um Informationen sowohl über die temperaturabhängige Massenänderung als auch über Änderungen in der Enthalpie zu erlangen. Die Ergebnisse ließen sich kombinieren, um ein genaueres Bild über das thermische Verhalten der Probe zu gewinnen. Allerdings hat dieses Vorgehen Nachteile, denn abgesehen von dem höheren Zeitaufwand muss berücksichtigt werden, dass die Ergebnisse selbst bei vollständig gleichen Messbedingungen (Atmosphäre, Heizrate, Temperaturprogramm) nicht uneingeschränkt miteinander in Verbindung gebracht werden können. Sollte die Probe z.B. inhomogen sein, so könnten in der DSC-Messung Signale fehlen, oder sogar zusätzliche auftreten, die keiner Massenveränderung in einer separaten TG-Messung derselben Probe zuzuordnen wären. Bei unterschiedlichen Probenmassen könnten die DSC-Signalfächen nicht exakt in Zusammenhang mit den in der TG beobachteten Massenänderungen gebracht werden. Um diese Probleme zu umgehen, bietet es sich an, verschiedene thermische Analysemethoden simultan durchzuführen. Hierbei werden mehrere Sensoren direkt oder indirekt an derselben Probe angebracht, sodass alle Signale simultan während derselben Messung aufgenommen werden können. Hierdurch ergeben sich neben der Zeitersparnis eindeutige Vorteile gegenüber separaten Messungen. Da die exakt gleiche Probe unter den exakt gleichen äußeren Faktoren gemessen wird, können die Ergebnisse der unterschiedlichen Methoden direkt miteinander in Zusammenhang gebracht werden. Hierdurch wird der Fehler bei der Interpretation deutlich verringert und es lässt sich ein genaueres Verständnis über die Ereignisse während der Messung gewinnen.<sup>[174]</sup> Wird die TG mit der DSC gekoppelt, so lässt sich direkt bestimmen, ob Massenänderungen aufgrund von endo- oder exothermen Reaktion erfolgten und umgekehrt ob sich den DSC-Signalen Massenänderungen zuordnen lassen, oder ob die Probe z.B. eine Phasenumwandlung durchläuft, ohne dass sich ihre Masse ändert. Werden diese beiden Methoden mit einem Massenspektrometer gekoppelt, so können auftretende Zerfallsprodukte oder freiwerdende Gase im Gasstrom detektiert werden und somit einzelnen Massenänderungen in der TG sowie Signalen in der DSC konkrete Reaktionen zugeordnet werden.

## 5. Motivation und Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-Leichtmetallhydrid-Kompositen, welche zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff Anwendung finden. Hierzu sollten zunächst mikro- und mesoporöse Kohlenstoffe mit hohen spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und Mesoporen im Größenbereich zwischen 6-30 nm mittels Endotemplat-Verfahren und Phasenseparation hergestellt werden. Die über das Endotemplat-Verfahren hergestellten Kohlenstoffe besitzen eine enge Porengrößenverteilung und ein partiell geordnetes Porensystem. Die Kohlenstoffe, die durch Phasenseparation hergestellt werden, besitzen dagegen eine ungeordnete, schwammartige Porenstruktur, deren Porengröße durch Veränderung der Syntheseparameter jedoch in einem breiten Größenbereich variiert werden kann. Durch thermische Analyse sollte zudem bestimmt werden, ob die Kohlenstoffe im Temperaturbereich der Wasserstofffreisetzung nicht zersetzt werden und ob diese gegenüber Wasserstoff inert sind.

Untersucht werden sollten die Metallhydride  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ,  $\text{MgH}_2$  sowie die drei Hydridgemische bzw. *reactive hydride composites* (RHC)  $2 \text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ,  $2 \text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  und  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Die einzelnen Hydride sollen zunächst als Volumenmaterial charakterisiert und anschließend entweder mittels Lösungsmittel- oder Schmelzimprägnierung in die nanoporösen Kohlenstoffe eingebracht werden. Unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Analysemethoden soll die Effektivität der Imprägnierung der unterschiedlichen Metallhydride bestimmt und anschließend das thermische Verhalten der Kohlenstoff-Metallhydrid-Komposite mit dem der physikalischen Mischungen aus Kohlenstoffen und Metallhydriden verglichen werden. Das Einbringen der Metallhydride in die poröse Kohlenstoffmatrix hat vor allem die Nanostrukturierung der Metallhydride zum Ziel, wodurch sich die Kinetik und Thermodynamik der Wasserstofffreisetzung optimieren lässt. Da  $\text{LiBH}_4$  Bestandteil der drei untersuchten Hydridgemische ist, sollte ein besonderer Fokus auf die Analyse der  $\text{LiBH}_4$ -Komposite gelegt werden.

Im Anschluss sollen die Metallhydride der drei RHCs durch unterschiedliche Kombinationen aus Schmelz- und Lösungsmittelimprägnierungen in die porösen Kohlenstoffe eingebracht werden. Durch die Kombination aus Nanostrukturierung und der Verwendung zweier Metallhydride, die als RHC kooperativ miteinander reagieren, soll die Kinetik und Thermodynamik der Wasserstofffreisetzung sowie die Reversibilität der Wasserstoffaufnahme und -abgabe noch weiter optimiert werden. Die Kohlenstoff-RHC-Komposite sollen ebenfalls

mit physikalischen Mischungen der RHCs und der Kohlenstoffe verglichen werden, um den Einfluss der Nanostrukturierung der Hydride zu beurteilen. Der Vergleich zwischen den Kohlenstoff-RHC- Kompositen sowie den Metallhydrid-Kompositen soll Aufschluss über eine mögliche Destabilisierung der Metallhydride geben. Abschließend sollen die RHC-Komposite hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Wasserstoff reversibel auf- und abzugeben, untersucht werden.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

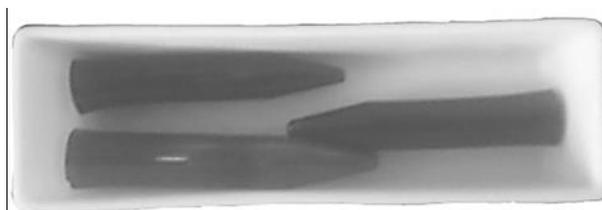
Im Folgenden werden die Ergebnisse und dieser Arbeit dargestellt und diskutiert. Die Arbeit ist dabei in drei Abschnitte gegliedert. Der erste Abschnitt handelt von der Synthese der porösen Kohlenstoffe. Im zweiten Abschnitt wird die Imprägnierung der Kohlenstoffe mit den einzelnen Metallhydriden sowie der Vergleich zwischen Kohlenstoff-Metallhydrid-Kompositen und physikalischen Mischungen behandelt. Der dritte Abschnitt handelt schließlich von der Herstellung und Analyse der Kohlenstoff-RHC-Komposite sowie dem Vergleich dieser Komposite mit den entsprechenden physikalischen Mischungen und den Kohlenstoff-Metallhydrid-Kompositen.

### 6.1 Synthese der mesoporösen Kohlenstoffmatrices

Der erste Schritt in der Herstellung der Metallhydrid-Komposite, war die Synthese der mesoporösen Kohlenstoffmatrices. Diese sollten, basierend auf den Arbeiten von JUHL<sup>[161]</sup> und LIU,<sup>[156]</sup> durch zwei unterschiedliche Methoden hergestellt werden. Die von JUHL mittels spinodaler Entmischung hergestellten Kohlenstoffe besitzen ein schwammartiges, ungeordnetes Porensystem, dessen Porengröße sich jedoch durch Variation der Syntheseparameter in einem großen Bereich zwischen 10 nm und 2  $\mu\text{m}$  einstellen lässt. Das Ziel hierbei war, die Effektivität der Imprägnierung (Vergleich zwischen eingesetztem Volumen und in die Poren aufgenommenem Volumen) sowie die thermischen Eigenschaften der nanostrukturierten Metallhydride in Abhängigkeit der Porengröße zu untersuchen. Die von LIU durch Endotemplat-Verfahren hergestellten Kohlenstoffe, besitzen dagegen ein geordnetes Porensystem mit einer schmalen Porengrößenverteilung. Die Größe der Poren ( $\approx 6\text{-}7$  nm) hängt vom verwendeten Templat ab und lässt sich durch bloße Veränderungen der Syntheseparameter daher nur wenig beeinflussen. Die Geometrie des Porensystems lässt sich entweder durch Veränderung der Templatkonzentration in der Reaktionslösung oder durch Nutzung unterschiedlicher Template beeinflussen. Durch Verwendung eines Templats lässt sich ein hochporöser Kohlenstoff herstellen, der verglichen mit den schwammartigen Kohlenstoffen, über eine höhere spezifische Oberfläche sowie ein höheres Porenvolumen verfügt. Aufgrund des hohen Porenvolumens kann in diesen Kohlenstoffen eine größere Menge an Metallhydrid eingelagert werden. Diese Kohlenstoffe sollten dazu genutzt werden, um Komposite mit möglichst hoher Wasserstoffkapazität herzustellen, zu untersuchen und die Aussicht auf ein real nutzbares Material zur Speicherung von Wasserstoff zu bewerten.

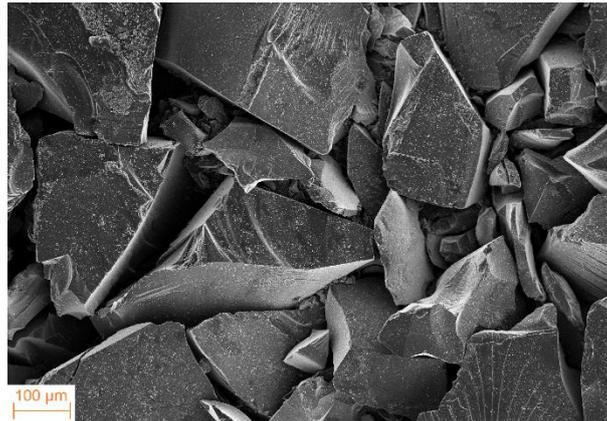
### 6.1.1 Synthese schwammartiger, mesopöser Kohlenstoffmatrices

Die schwammartigen, mesoporösen Kohlenstoffe (SMK) werden durch Sol-Gel-Polymerisation von Resorcin und Formaldehyd in einem H<sub>2</sub>O/Ethanol-Gemisch hergestellt. Katalysiert wird diese Reaktion durch Salzsäure. Mit fortlaufender Reaktion bei 40 °C nimmt die Kettenlänge des Polymers zu und dessen Löslichkeit nimmt gleichzeitig immer weiter ab, bis schließlich eine Phasenseparation eintritt und sich eine Polymer- und eine Lösungsmittelphase bilden. Die Löslichkeit des Polymers ist in Ethanol besser als in H<sub>2</sub>O, und daher lässt sich durch die Variation des H<sub>2</sub>O/Ethanol-Verhältnisses die Phasenseparation beeinflussen. EtOH ist hydrophober als H<sub>2</sub>O und ein höherer Ethanolanteil bewirkt, dass das entstehende Polymer besser im Lösungsmittelgemisch löslich ist. Durch Steigerung des EtOH-Anteils kann somit die Phasenseparation verzögert werden, wodurch feinere Strukturen mit kleineren Poren erhalten werden können.<sup>[161]</sup> Zudem wurde in einigen Reaktionen die Katalysatorkonzentration höher als 0.01 mol/L gewählt, um zusätzlich den Einfluss einer höheren Katalysatorkonzentration zu untersuchen. Nach vollendeter Polymerisation wurde das Material zunächst getrocknet, um das Lösungsmittel vollständig zu entfernen, wodurch die ehemalige Lösungsmittelphase das Porensystem bildete. Anschließend wurde das Material carbonisiert, wodurch das Polymer in einen teilweise graphitischen Kohlenstoff umgewandelt wurde. Nach der Carbonisierung wurden ca. 6-11 g der Kohlenstoffe in Form von stabilen Monolithen erhalten (siehe Abbildung 26). Da es für eine gleichmäßige Imprägnierung mittels Lösungsmittel oder Schmelze von Vorteil ist, wenn eine möglichst große Kontaktfläche zwischen Kohlenstoff und der einzubringenden Substanz besteht, wurden die Monolithe zunächst mechanisch zerkleinert und anschließend in der Kugelmühle gemahlen. Hierdurch konnten die Kohlenstoffe als feines Pulver erhalten werden.



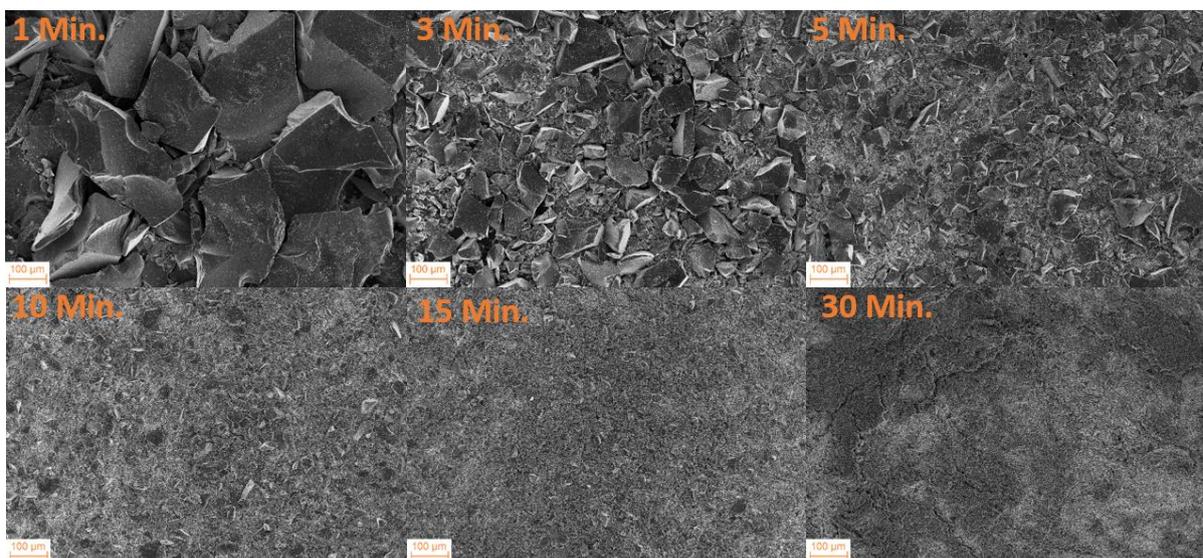
**Abbildung 26:** Carbonisierte monolithische Kohlenstoffe.

Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Mahldauer wurde anhand eines SMK untersucht. Hierzu wurden SMK-16.2-Proben (die Zahl entspricht dem durchschnittlichen Mesoporendurchmesser) über unterschiedliche lange Zeiträume bei ansonsten gleichen Bedingungen gemahlen.



**Abbildung 27:** REM-Aufnahme des ungemahlene SMK bei 50-facher Vergrößerung.

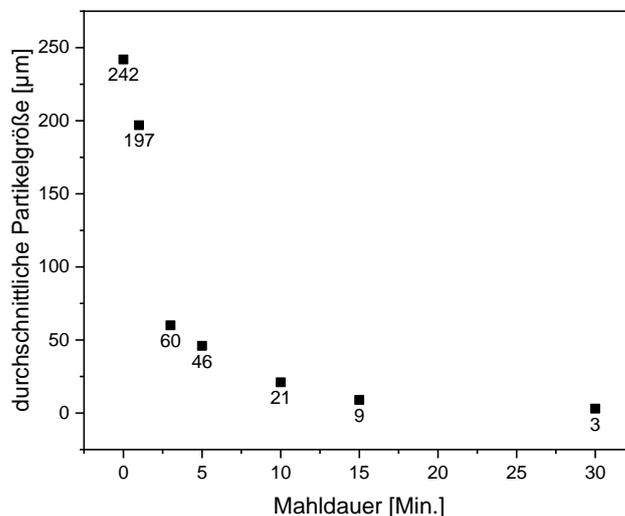
Die REM-Aufnahmen in Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigen den SMK vor und nach dem Mahlen. Vor dem Mahlen besteht das Material aus Partikeln im Größenbereich von mehreren 100 µm. Die Partikelgröße wird bereits durch dreiminütiges Mahlen sichtbar reduziert und befindet sich nach 15 Min. im Bereich weniger µm. Durch weitere 15 Min. Mahlen kann die Partikelgröße zwar weiter reduziert werden, allerdings ist die Differenz deutlich geringer als innerhalb der ersten 15 Min.



**Abbildung 28:** REM-Aufnahmen des gemahlene SMK bei 50-facher Vergrößerung. Die jeweilige Mahldauer ist den einzelnen Aufnahmen zu entnehmen.

Der Zusammenhang zwischen Mahldauer und Partikelgröße wird in der folgenden Abbildung 29 noch einmal verdeutlicht. Da die Differenz der Partikelgröße nach 15 und 30 Min. trotz des

doppelten Zeitaufwands nicht besonders groß war, wurde das 15-minütige Mahlen zur Standardprozedur ausgewählt.

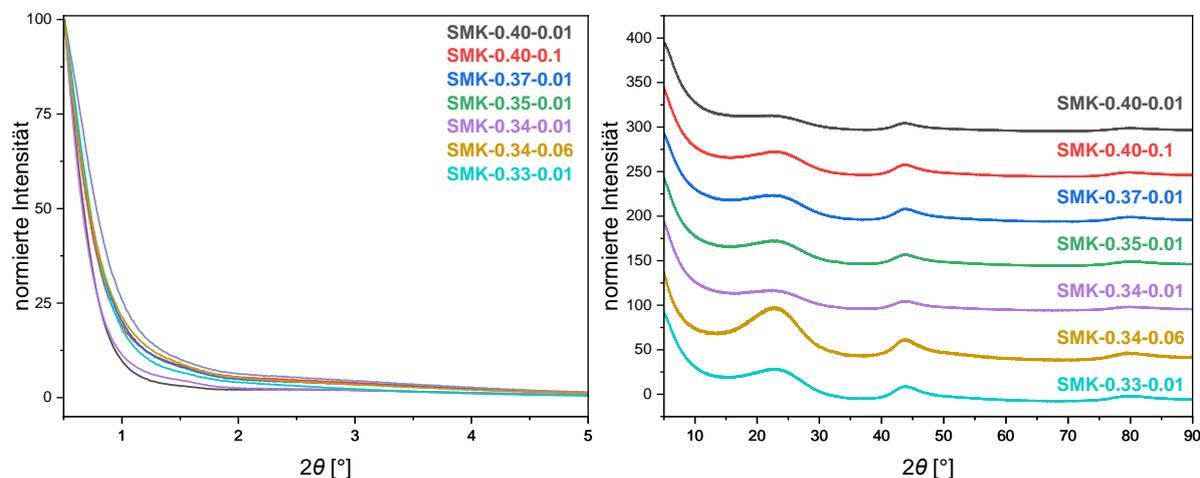


**Abbildung 29:** Durchschnittliche Partikelgröße des SMK in Abhängigkeit der Mahldauer. Zur Bestimmung wurden jeweils 50-100 Partikel mittels der Bildverarbeitungssoftware ImageJ vermessen.<sup>[176]</sup>

Durch das Mahlen konnte zudem keine signifikante Änderung der Porosität des Kohlenstoffs festgestellt werden (die  $\text{N}_2$ -Isothermen, die mittels DFT berechneten Porengrößenverteilungen sowie die mittels DFT bestimmten spezifischen Oberflächen und Porenvolumina sind in Abbildung 200 und der Tabelle 54 im Anhang zu finden). Die Probenbezeichnung der SMK-Materialien folgt im Weiteren folgendem Schema: SMK-X-Y (X = Volumenanteil des Ethanol innerhalb des Reaktionsgemisches  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , Y = Konzentration  $\text{HCl}$  [mol/L]). Die erhaltenen Kohlenstoffe wurden zunächst mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD) untersucht, um Rückschlüsse über eine mögliche Ordnung des Porensystems zu gewinnen. Abbildung 30 zeigt die P-XRDs ausgewählter SMK-Materialien (die Röntgenpulverdiffraktogramme der übrigen in dieser Arbeit verwendeten SMK-Materialien sind im Anhang zu finden) im Klein- und Weitwinkelbereich ( $2\theta = 0-5^\circ$  und  $5-90^\circ$ ). Da die den Kohlenstoffen vorangehenden Polymere nicht durch eine templatbasierte Synthese, sondern durch Phasenseparation hergestellt wurden, ist eine periodische Ordnung des Porensystems, wie sie z.B. im CMK-3 erhalten wird,<sup>[149]</sup> nicht zu erwarten. Diese Erwartung wird durch die P-XRDs im Kleinwinkelbereich bestätigt, da keine Reflexe beobachtet werden können.

Die P-XRDs des Weitwinkelbereichs weisen für alle SMK-Materialien drei breite Reflexe im Bereich um  $2\theta = 22^\circ$ ,  $2\theta = 44^\circ$  und  $2\theta = 80^\circ$  auf. Diese Reflexe resultieren aus turbostratischem Kohlenstoff, der während der Carbonisierung entsteht; die starke Verbreiterung der Reflexe

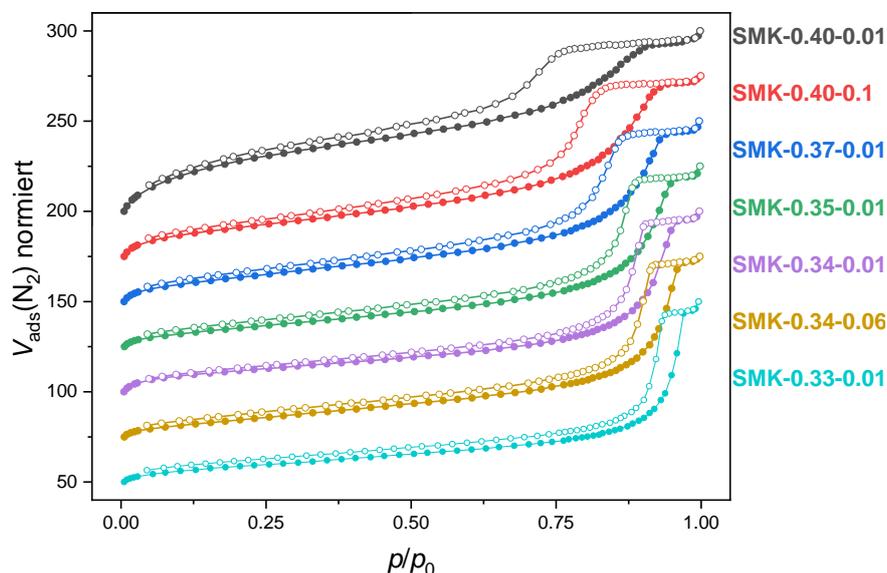
deutet jedoch auf kleine Domänen graphitischer Bereiche und somit einen geringen Graphitisierungsgrad hin.<sup>[175]</sup>



**Abbildung 30:** Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter SMK-Materialien (SMK-0.40-0.01, -0.40-0.1, -0.37-0.01, -0.35-0.01, -0.34-0.01, -0.34-0.06, -0.33-0.01; links: im Kleinwinkelbereich ( $2\theta = 0 - 5^\circ$ ), rechts: im Weitwinkelbereich ( $2\theta = 5 - 90^\circ$ )). Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Diffraktogramme im Weitwinkelbereich sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Um die Porosität der Kohlenstoffe zu untersuchen, wurden die SMK-Materialien mittels  $N_2$ -Physisorption charakterisiert. Die erhaltenen  $N_2$ -Isothermen ausgewählter SMK-Materialien wurden in Abbildung 31 in normierter Form dargestellt, um das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der Proben anschaulicher zu visualisieren (die nicht normierten  $N_2$ -Physisorptionsisothermen sowie die Isothermen der übrigen in dieser Arbeit verwendeten SMK-Materialien sind im Anhang in Abbildung 202 bis Abbildung 204 zu finden). Alle Isothermen zeigen eine Adsorption von  $N_2$  im niedrigen Relativdruckbereich ( $p/p_0 < 0.125$ ), was auf die Befüllung von Mikroporen hinweist. Im höheren Relativdruckbereich ( $p/p_0 > 0.75$ ) kann nach der Befüllung der Mikroporen bei allen Isothermen ein unterschiedlich starker Anstieg beobachtet werden, der mit abnehmendem EtOH-Anteil zu höheren Relativdrücken verschoben ist. Eine Verschiebung der Adsorption zu höheren Relativdrücken kann ebenfalls für Materialien beobachtet werden, in deren Synthese die Konzentration der HCl höher gewählt wurde. Die Isothermen können dem Typ IV(a) nach IUPAC zugeordnet werden, weswegen angenommen werden kann, dass es sich bei den SMK-Materialien um mikro-/mesoporöse Kohlenstoffe handelt. Alle Isothermen weisen eine Hysterese auf, die dem Typ H2(b) zugeordnet werden kann. Dies deutet auf *pore Blocking* sowie auf eine breite

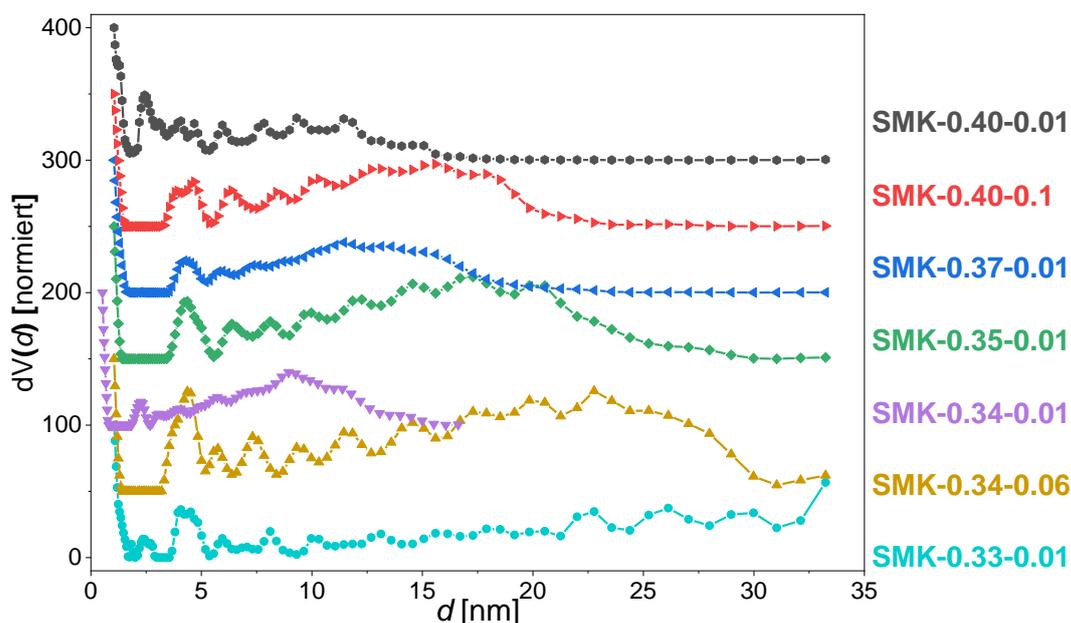
Porengrößenverteilung mit schmaler Porenfenstergrößenverteilung (deren Größe jedoch über dem kritischen Porendurchmesser liegt) hin.



**Abbildung 31:** Normierte  $N_2$ -Physisorptionsisothermen (77 K) ausgewählter SMK-Materialien (SMK-0.40-0.01, -0.40-0.1, -0.37-0.01, -0.35-0.01, -0.34-0.01, -0.34-0.06, -0.33-0.01). Bei der Normierung wurde der Datenpunkt bei  $p/p_0 = 0.99$  als 100 % gewählt. Die Isothermen sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Porengrößenverteilung sowie des Porenvolumens der SMK-Materialien erfolgte durch Berechnung mittels DFT. Hierfür wurden die experimentellen Isothermen mit den Kernen  $N_2$  an Kohlenstoff (*schlitz./zylindr. Poren, QSDFT absorption*) und  $N_2$  an Kohlenstoff (*schlitz./zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium*) angepasst. Das Equilibrium-Modell wurde zusätzlich gewählt, damit die Auswertung aus dem Desorptionsast der Isothermen erfolgt, denn dadurch werden die, durch *Pore Blocking*-Effekte bedingten Hysteresen bei der Berechnung der Porengrößenverteilung berücksichtigt wodurch der Durchmesser der Porenfenster bestimmt werden kann. Die aus den zuvor gezeigten Isothermen mittels DFT bestimmten und normierten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 33 und Abbildung 33 gezeigt (die Porengrößenverteilungen der übrigen in dieser Arbeit verwendeten SMK-Materialien sind im Anhang zu finden). Die Verteilungen wurden für die Darstellung normiert, da die sehr unterschiedlichen Porenvolumina der porösen Kohlenstoffe sonst eine Darstellung nebeneinander problematisch machen und vergleiche insbesondere der Porengrößen erschwert werden. Daher sei ausdrücklich erwähnt, dass die folgenden Abbildungen keinen Quantitativen Vergleich der Porenvolumina in Abhängigkeit der Porengröße ermöglichen. Die aus den Adsorptionsästen berechneten Porengrößenverteilungen zeigen für alle Materialien das Vorhandensein von Mikroporen sowie

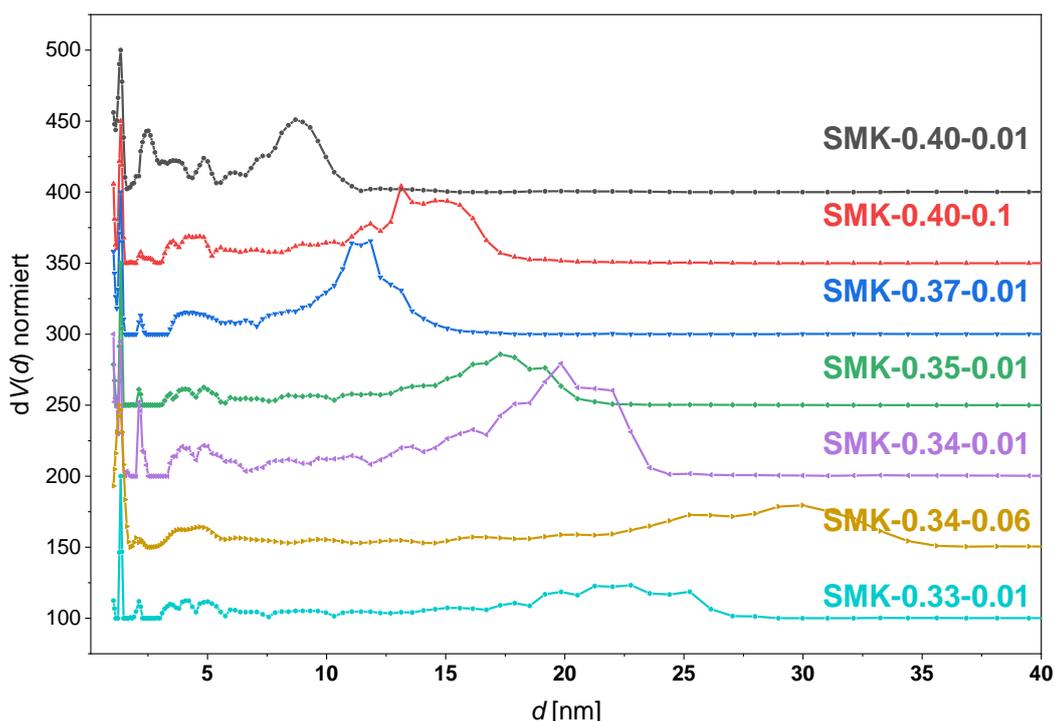
Mesoporen über einen breiten Größenbereich, weswegen sich die Bestimmung eines ungefähren, mittleren Porendurchmessers aus diesen schwierig gestaltet. Weil die Isothermen *pore blocking* zeigen, müssen die Porenfenster, die die einzelnen Poren begrenzen einen geringeren Durchmesser haben als die Poren selbst und deren Größe bestimmt, bei welchem Relativdruck die Poren geleert werden. Daher werden im Folgenden stets die aus den Desorptionsästen bestimmten Porengrößenverteilungen betrachtet. Die aus den Adsorptionsästen bestimmten Porengrößenverteilungen sind dann jeweils im Anhang zu finden.



**Abbildung 32:** Normierte Porengrößenverteilung nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT absorption)) der ausgewählten SMK-Materialien (SMK-0.40-0.01, -0.40-0.1, -0.37-0.01, -0.35-0.01, -0.34-0.01, -0.34-0.06, -0.33-0.01). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Porengrößenverteilungen sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die aus Desorptionsästen berechneten Porengrößenverteilungen zeigen, dass die SMK-Materialien sowohl Mikro- als auch Mesoporen besitzen. Der mittlere Mesoporendurchmesser wurde näherungsweise durch Anpassung der Porengrößenverteilung mithilfe einer Normalverteilung nach Gauß bestimmt (siehe Abbildung 206 im Anhang als Beispiel für solch eine Anpassung). Hierzu wurden in den Porengrößenverteilungen zunächst die Mesoporenbereiche festgelegt, die die höchsten  $dV(d)$ -Werte aufweisen. Diese Bereiche entsprechen jeweils den Poren der Größe, die das meiste Volumen  $N_2$  aufnehmen und sollten dementsprechend den größten Anteil am Gesamtporenvolumen haben (zur Verdeutlichung siehe die Auftragung des kumulativen Porenvolumens in Abhängigkeit des Porendurchmessers für die Probe SMK-0.40-0.1 in Abbildung 207 im Anhang). Diese Bereiche wurden anschließend mittels einer Gaußfunktion angepasst und das Maximum der angepassten Kurve

entspricht dem mittleren Mesoporendurchmesser (dieser ist im Folgenden stets gemeint, wenn vom mittleren Porendurchmesser geschrieben wird). Der mittlere Porendurchmesser nimmt mit sinkendem EtOH-Gehalt in der Reaktionslösung von ca. 8.70 nm in SMK-0.40-0.01 auf ca. 22.0 nm in SMK-0.33-0.06 zu. Dies ist auf die sinkende Löslichkeit des Polymers mit abnehmendem EtOH-Gehalt zurückzuführen. Ein ähnlicher Trend kann für die Proben, in deren Synthese eine höhere HCl-Konzentration in der Reaktionslösung gewählt wurde, beobachtet werden. SMK-0.40-0.1 und SMK-0.34-0.06 besitzen mit einer mittleren Porengröße von 14.1 nm und 28.2 nm jeweils deutlich größere Poren als die entsprechenden Materialien, die mit demselben EtOH-Gehalt und geringerer HCl-Konzentration synthetisiert wurden. Dies kann auf die katalytische Wirkung von HCl auf die Polymerisation zurückgeführt werden. Eine höhere Katalysator-Konzentration führt zu einer beschleunigten Polymerisation, woraus ein höherer Polymerisationsgrad resultiert. Hierdurch wird die kritische Zusammensetzung des Systems, bei der die spinodale Entmischung auftritt, schneller erreicht und die sich bildenden Phasen besitzen weniger feine Strukturen, wodurch letztendlich größere Poren entstehen.



**Abbildung 33:** Normierte Porengrößenverteilung nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDFE$  Equilibrium)) der ausgewählten SMK-Materialien (SMK-0.40-0.01, -0.40-0.1, -0.37-0.01, -0.35-0.01, -0.34-0.01, -0.34-0.06, -0.33-0.01). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Porengrößenverteilungen sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

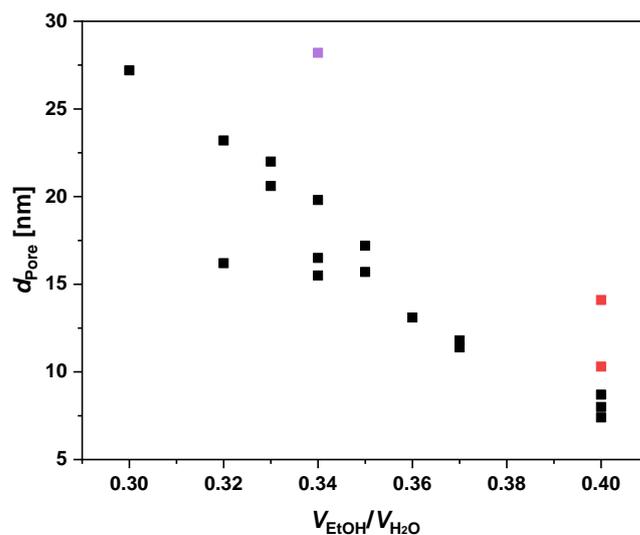
Die Kohlenstoffe besitzen neben Mesoporen, die während der Phasenseparation aus der Struktur des Polymers hervorgehen, ebenfalls Mikroporen im Größenbereich von ca. 1 nm, die durch die Carbonisierung erzeugt wurden. Für die Nanostrukturierung von Metallhydriden sind

jedoch hauptsächlich Mesoporen von Bedeutung, weil der Durchmesser von Mikroporen zu gering ist, um mit Metallhydriden befüllt zu werden. Die Mikroporen könnten die Diffusion gasförmigen Wasserstoffs innerhalb des Materials erleichtern, da dies aber nicht genauer untersucht wurde, wurde auf eine genauere Untersuchung der Mikroporosität mittels Ar-Physisorption verzichtet. Die spezifische Oberfläche wird neben dem Mikro- und Gesamtporenvolumen bei DFT-Berechnung der Porengrößenverteilung mitbestimmt. Das Mesoporenvolumen wurde aus der Differenz des Gesamtporenvolumens und dem Mikroporenvolumen berechnet. Als Mikroporenvolumen wurde das Volumen aller Poren mit einem Durchmesser  $< 2$  nm gewertet. Der mittlere Porendurchmesser ( $d_{\text{Pore}}$ ), die spezifische Oberfläche ( $S_{\text{DFT}}$ ) sowie das mikro- und Mesoporenvolumen ( $V_{\text{mikro}}$ ,  $V_{\text{meso}}$ ) der SMK-Materialien sind in Tabelle 2 aufgelistet.

**Tabelle 2:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der ausgewählten SMK-Materialien.

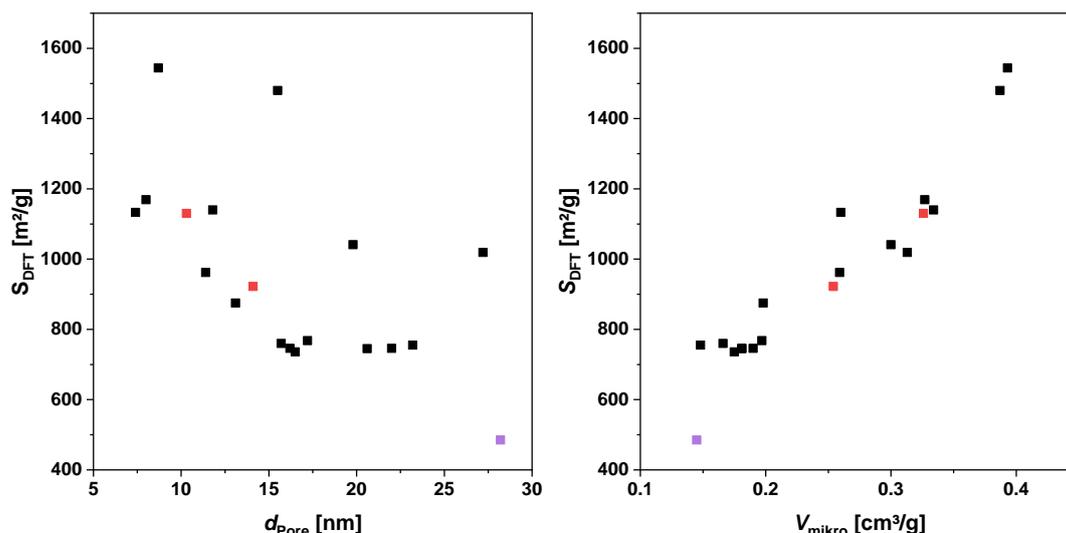
Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
SMK-0.40-0.01	8.70	1544	0.393	0.881
SMK-0.40-0.1	14.1	922	0.254	0.694
SMK-0.37-0.01	11.4	962	0.259	0.530
SMK-0.35-0.01	17.2	768	0.197	0.657
SMK-0.34-0.01	19.8	1041	0.300	0.800
SMK-0.34-0.06	28.2	485	0.145	0.957
SMK-0.33-0.01	22.0	746	0.190	0.781

Abbildung 34 zeigt den mittleren Porendurchmesser aller in dieser Arbeit verwendeten SMK-Materialien in Abhängigkeit des EtOH/H<sub>2</sub>O-Verhältnisses und zeigt, dass der bei den ausgewählten SMK-Materialien zuvor beobachtete Trend (größere Mesoporen mit zunehmendem EtOH-Anteil), für alle SMK-Synthesen gilt.



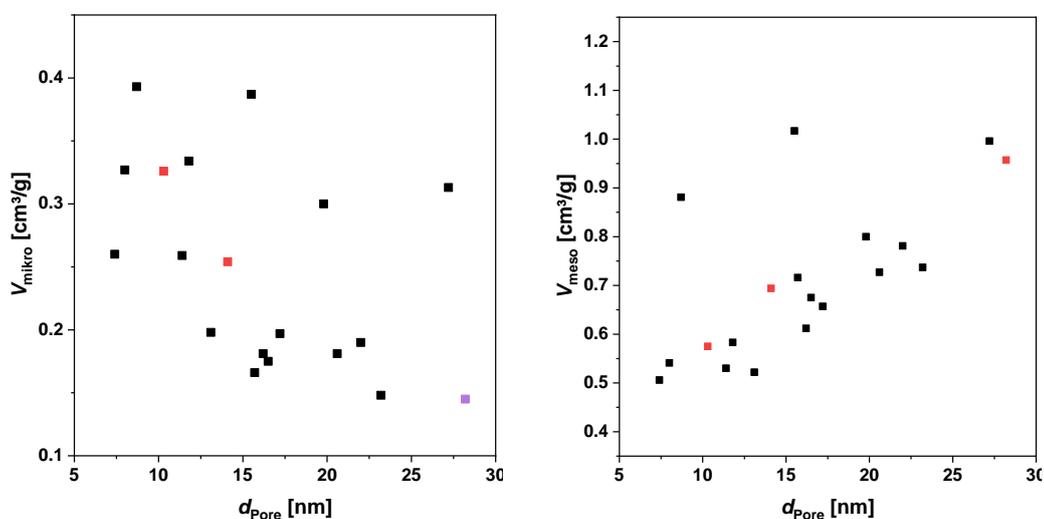
**Abbildung 34:** Mittels Anpassung einer Gaußfunktion bestimmte, mittlere Porendurchmesser in Abhängigkeit des EtOH/H<sub>2</sub>O-Verhältnisses der Reaktionslösung der SMK-Materialien. Die rot und violett markierten Datenpunkte entsprechen den Synthesen mit höherer HCl-Konzentration (rot:  $c_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol/L}$ , violett:  $c_{\text{HCl}} = 0.06 \text{ mol/L}$ ).

Die Abbildung 35 und Abbildung 36 zeigen die spezifische Oberfläche sowie das Mikro- und Mesoporenvolumen in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers. Für die spezifische Oberfläche kann keine eindeutige Abhängigkeit vom Porendurchmesser beobachtet werden. Jedoch geht die Änderung der jeweiligen spezifischen Oberfläche der SMK-Materialien mit der Veränderung des Mikroporenvolumens einher (siehe Abbildung 35 rechts). Dies ist zu erwarten, da die Mikroporen aufgrund ihres hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses einen großen Einfluss auf die spezifische Oberfläche haben und daher verglichen mit Meso- oder gar Makroporen einen Großteil der Oberfläche im Material beitragen. Da die Mikroporen hauptsächlich während der Carbonisierung des Polymers durch das Entfernen von kleinen, sauerstoffhaltigen Molekülen (z.B. CO) gebildet werden, hängt das generierte Mikroporenvolumen hauptsächlich von der Dichte bzw. der Verteilung von Sauerstoffatomen innerhalb der Wände und auf der Oberfläche des Materials ab. Je geringer die Dichte des Kohlenstoffnetzwerkes ist, desto weiter sind die Sauerstoffatome über das Material verteilt, wodurch in sauerstoffarmen Regionen nicht genug Material zersetzt werden kann, um Mikroporen zu bilden. Die Abbildungen Abbildung 35 und Abbildung 36 (jeweils links) lassen vermuten, dass die Dichte an Sauerstoffatomen auf der Porenoberfläche mit steigendem Mesoporendurchmesser geringer wird und bei der Carbonisierung daher auch weniger Mikroporen gebildet werden.



**Abbildung 35:** Spezifische Oberfläche  $S_{DFT}$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers (links) und des Mikroporenvolumens (rechts). Die rot und violett markierten Datenpunkte entsprechen den Synthesen mit höherer HCl-Konzentration (rot:  $c_{HCl} = 0.1$  mol/L, violett:  $c_{HCl} = 0.06$  mol/L).

Für das Mesoporenvolumen kann dagegen ein deutlicher Trend in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers beobachtet werden. Je größer die Mesoporen sind, desto größer ist auch das Mesoporenvolumen des Materials.

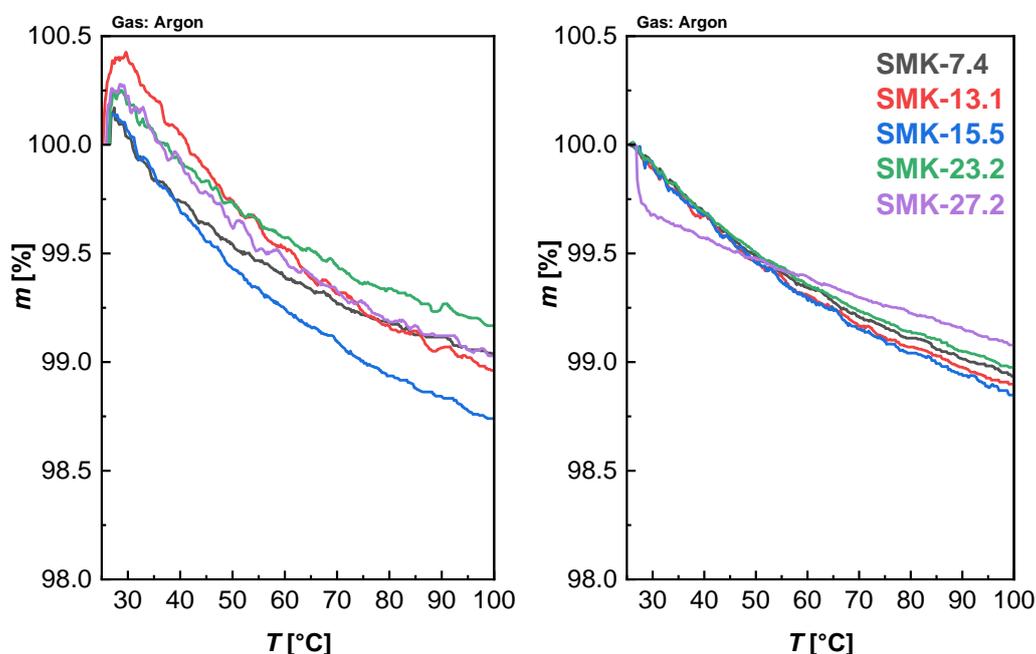


**Abbildung 36:** Mikro- (links) und Mesoporenvolumen (rechts) der SMK-Materialien in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers  $d_{Pore}$ . Die rot und violett markierten Datenpunkte entsprechen den Synthesen mit höherer HCl-Konzentration (rot:  $c_{HCl} = 0.1$  mol/L, violett:  $c_{HCl} = 0.06$  mol/L).

Im Folgenden werden die SMK-Materialien der verständlicheren Zuordnung weiterer Proben nach dem mittleren Durchmesser ihrer Mesoporen benannt (SMK-X, x = mittlerer Durchmesser der Mesoporen; für die Zuordnung welche Synthesebedingungen für den jeweiligen SMK gewählt wurden, siehe Tabelle 39).

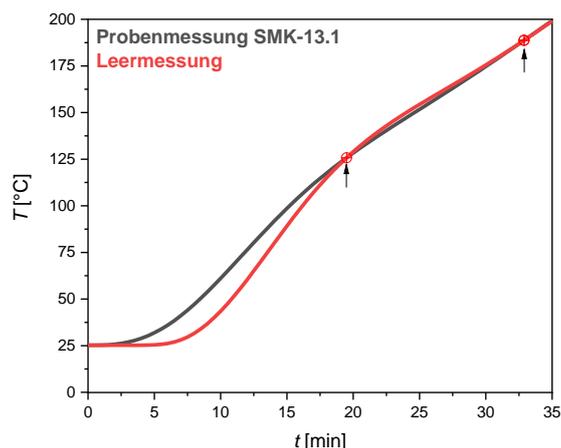
### 6.1.1.1 Simultane Thermische Analyse der SMK-Materialien

Weil die SMK-Materialien als Wirtmaterialien zur Einlagerung von Metallhydriden eingesetzt werden sollten, müssen diese im Temperaturbereich der Wasserstofffreisetzung der Metallhydride (ca. 300-400 °C) thermisch stabil sein. Da der Graphitisierungsgrad der SMK-Materialien gering ist (siehe Abbildung 30) und die Materialien zudem noch einen Restanteil an Sauerstoff beinhalten (siehe Tabelle 56 im Anhang), ist es möglich, dass selbst unter Inert- oder H<sub>2</sub>-Atmosphäre noch kleine, sauerstoffhaltige Moleküle wie CO oder CO<sub>2</sub> freigesetzt werden. Zudem sollten sie vor der Imprägnierung mit Hydriden frei von Verunreinigungen wie z.B. H<sub>2</sub>O sein, da die Metallhydride mit diesen, unter Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie z.B. Hydroxiden, reagieren könnten. Daher wurden fünf unbehandelte SMK-Materialien mit Poren zwischen 7.4 und 27.2 nm hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität mittels STA unter Inertgasatmosphäre untersucht. Dieselben Materialien wurden außerdem für 90 min bei ca. 300 °C und einem Unterdruck von 10<sup>-2</sup> bar entgast und ebenfalls mittels STA unter Inertgasatmosphäre untersucht. Abbildung 37 zeigt zunächst den Massenverlust der unbehandelten und entgasten SMK-Materialien in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich zwischen 25-100 °C.



**Abbildung 37:** Durch Thermoanalyse im Argonstrom bestimmte TG-Kurven der untersuchten SMK-Materialien (SMK-7.4, -13.1, -15.5, -23.2, -27.2) (links: unbehandelte Materialien, rechts: entgaste Materialien) im Temperaturbereich von 25-100 °C, Heizrate: 5 K/Min.

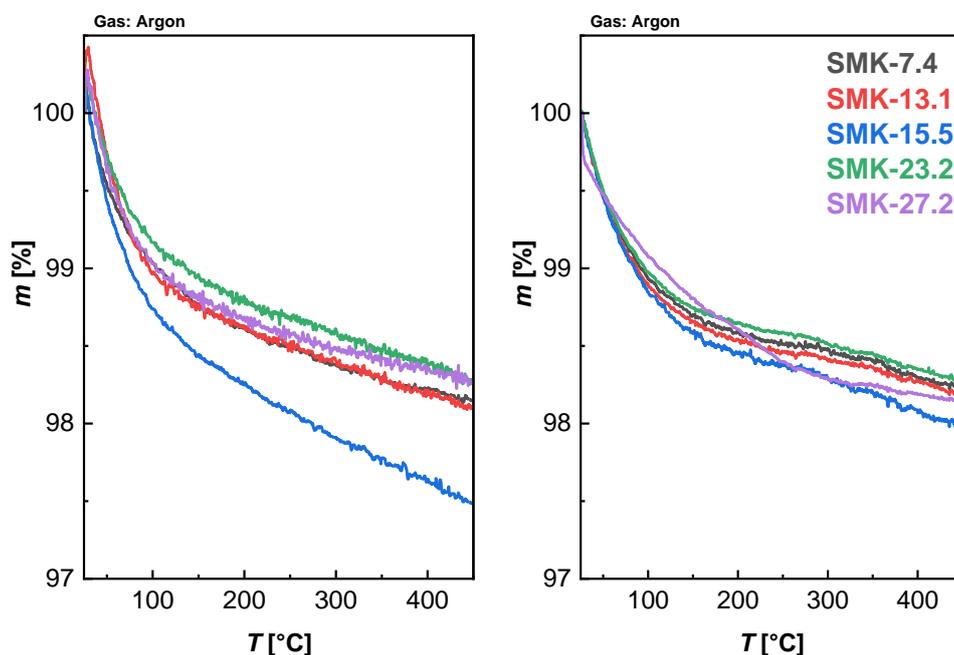
Auffallend sind zunächst die unterschiedlich ausgeprägten Anstiege der Probenmassen der unbehandelten Proben sowie der direkte Massenverlust der entgasten Probe SMK-27.2 im Temperaturbereich von ca. 30-40 °C. Beide Beobachtungen sind auf Unterschiede zwischen den Temperaturkurven der Probenmessung und einer Leermessung, die von der eigentlichen Messung subtrahiert wird, zurückzuführen. Bei der Leermessung werden leere Tiegel gemessen, um den temperaturabhängigen Auftrieb und die damit verbundene Massenänderung der Tiegel zu bestimmen. Bei höheren Temperaturen nimmt die Dichte des Gases innerhalb des Messgerätes ab, wodurch der Auftrieb des Tiegels geringer wird und seine Masse dadurch scheinbar zunimmt. Durch Subtraktion der Leermessung von der Probenmessung kann diese scheinbare Massenveränderung des Tiegels ausgeglichen werden. Ist die Temperatur des Probentiegels z.B. höher als die des Referenztiegels während der Leermessung, resultiert daraus ein scheinbarer Massenunterschied des Proben- und Referenztiegels, und der Probentiegel inklusive Probe weist eine höhere Masse als zu Beginn der Messung auf. Tritt der umgekehrte Fall ein, also, dass die Temperatur des Referenztiegels über der Temperatur des Probentiegels liegt, so resultiert daraus eine scheinbare Massenabnahme der untersuchten Probe. Die Temperaturkurven der beiden Messungen verlaufen zu Beginn der Messung meist nicht deckungsgleich. Dieser Unterschied in den Temperaturkurven ist letztendlich auf die Wärmekapazität der Probe und Tiegel zurückzuführen. Die Heizleistung des Ofens wird durch den Vergleich zwischen der Probentemperatur und der im Temperaturprogramm vorgegebenen Temperatur angepasst. Die Probe benötigt aufgrund ihrer höheren Wärmekapazität zur Erhöhung der Temperatur eine höhere Energiemenge als der leere Tiegel, wodurch die Heizleistung des Ofens in der Probenmessung zunächst deutlich höher eingestellt wird, als während der Leermessung. Daraus resultiert ein höherer Temperaturanstieg in der Probenmessung verglichen mit der Leermessung. Durch fortwährende Anpassung der Heizleistung des Ofens wird dann schließlich eine konstante Heizrate erreicht. Dies soll einmal am Beispiel der Temperaturkurven der Messung der Probe SMK-13.1 (Abbildung 38) sowie der zugehörigen Leermessung verdeutlicht werden.



**Abbildung 38:** Temperatur in Abhängigkeit der Zeit der Thermoanalyse von SMK-13.1 und der zugehörigen Leermessung, die roten Kreise sowie die schwarzen Pfeile markieren die Schnittpunkte (19.5 min, 125.8 °C; 33.0 min, 189.3 °C) der Kurven.

Die Temperatur der Probe steigt zunächst viel stärker an und liegt bis zum ersten Schnittpunkt der Kurven (19.5 min, 125.8 °C) über der Temperatur der Leermessung. Dies führt dazu, dass die Masse der Probe bis zu einer Temperatur von 125.8 °C höher gemessen wird, als sie eigentlich wäre, woraus zunächst ein scheinbarer Anstieg der Masse resultiert. Da die Temperatur in der Leermessung erst verzögert zur Probenmessung von SMK-13.1 steigt, besteht dieser scheinbare Massenunterschied zunächst bis zum ersten Schnittpunkt der Temperaturkurven weiter, woraus die ausgeprägte Zunahme der Masse in der TG-Kurve von SMK-13.1 resultiert. Nach dem ersten Schnittpunkt liegt die Temperatur der Leermessung ein wenig über der der Probenmessung, während die Temperaturkurven ab dem zweiten Schnittpunkt (33.0 min, 189.3 °C) vollkommen deckungsgleich verlaufen. Diese Differenz der Temperaturkurven ist für alle Messungen unterschiedlich stark ausgeprägt; allerdings wurde das Beispiel SMK-13.1 gewählt, da die Differenz zwischen Proben- und Leertemperatur am größten war und der Schnittpunkt bei der höchsten Temperatur liegt. Diese Verfälschung der Masse ist in der Regel zu vernachlässigen, da die sich ergebenden Unterschiede in der Tiegelmasse im Vergleich zum Massenverlust durch thermische Ereignisse, wie Zersetzungsreaktionen, sehr gering sind. Ist der Massenverlust der eigentlichen Probe, wie im Fall der SMK-Materialien, aber sehr gering, so hat diese Verfälschung der Masse einen größeren Einfluss. Dass für die entgasten Materialien zu Beginn der Messungen kein Massenanstieg detektiert wird, kann vermutlich auf die veränderte Wärmekapazität der Proben durch Entfernung von Verunreinigungen (vor allem von H<sub>2</sub>O) aus den Poren zurückgeführt werden. Dadurch wird weniger Energie benötigt, um die Temperatur der Proben zu erhöhen, wodurch die Leistung des Ofens zu Beginn der Messungen eher der der Leermessung entspricht. Im Fall der entgasten Probe SMK-27.2 liegt die Temperaturkurve der Leermessung

zu Beginn höher als die der Probenmessung, woraus der scheinbar abrupte Massenabfall entsteht.



**Abbildung 39:** Durch Thermoanalyse im Argonstrom bestimmte TG-Kurven der untersuchten SMK-Materialien (SMK-7.4, -13.1, -15.5, -23.2, -27.2) (links: unbehandelte Materialien, rechts: entgaste Materialien) im Temperaturbereich von 25-450 °C, Heizrate: 5 K/Min.

Abbildung 39 zeigt den Massenverlust der unbehandelten und entgasten SMK-Materialien in Abhängigkeit der Temperatur bis 450 °C. An diesen Kurven ist gut zu erkennen, dass sowohl für die unbehandelten als auch für die entgasten Proben zunächst ein Bereich mit hohem Massenverlust ( $T \approx 25-100$  °C) und anschließend ein annähernd linearer Bereich ( $T \approx 100-450$  °C) mit geringerem Massenverlust (mit Ausnahme der unbehandelten Probe SMK-15.5, diese weist einen höheren Massenverlust im linearen Bereich auf) beobachtet werden kann. Daraus ergeben sich zwei Temperaturbereiche, in denen der Massenverlust angegeben wird. Der Erste von 25-130 °C, in dem der Massenverlust nur fehlerbehaftet ausgewertet werden kann, da die Masse der Probe aufgrund von Temperaturdifferenzen zwischen Proben- und Leermessung verfälscht ist, sowie der übrige Temperaturbereich (130-450 °C), in dem die Temperaturkurven deckungsgleich verlaufen.

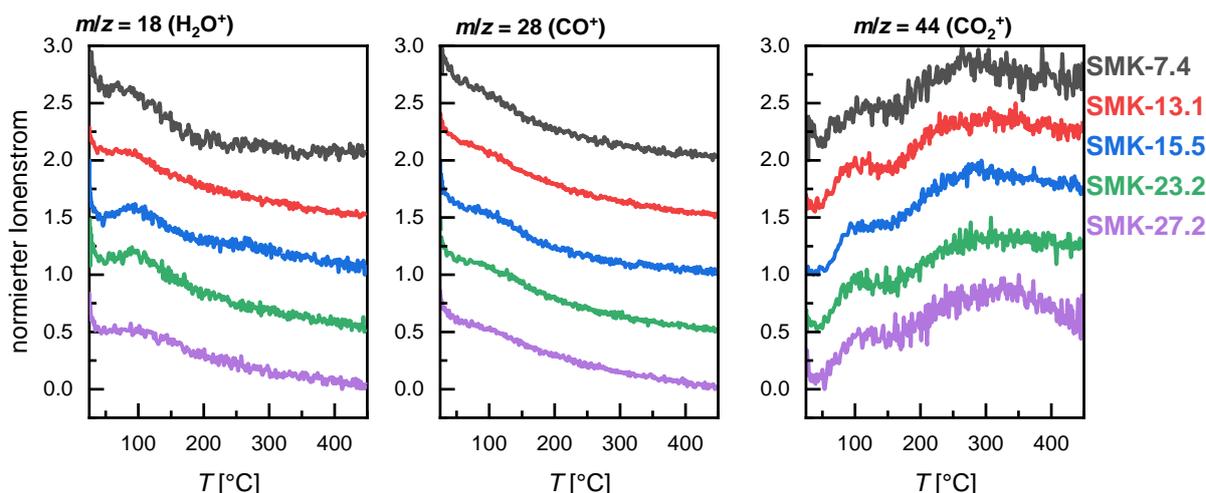
Tabelle 3 zeigt die Massenverluste der unbehandelten SMK-Materialien im Bereich von 25-130 °C sowie für den weiteren Temperaturbereich und Abbildung 40 zeigt die normierten Ionenströme von  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ), welches sich als Fremdmolekül im Porensystem befinden oder als Oxidationsprodukt bei der Zersetzung entstanden sein könnte sowie für  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) und  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ), welche beide entweder adsorbiert auf der Porenoberfläche vorliegen oder

durch die weitere Carbonisierung der SMK-Materialien entstehen könnten. Der Gesamtmassenverlust aller unbehandelten Proben liegt zwischen 1.72 und 2.52 % und ist damit sehr gering. Für alle Proben ist der Massenverlust im Temperaturbereich zwischen 25-130 °C höher als im zweiten. Bei Betrachtung der Ionenströme in Abbildung 40 fällt zunächst auf, dass die Signale für die untersuchten Fragmente stark verrauscht sind, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass ihre Intensität sehr gering ist.

**Tabelle 3:** Massenverlust der unbehandelten SMK-Materialien (SMK-7.4, -13.1, -15.5, -23.2, -27.2) im Bereich zwischen 25-126 °C ( $\Delta m_{(25-126\text{ °C})}$ ), 126-450 °C ( $\Delta m_{(126-450\text{ °C})}$ ) und über den gesamten, gemessenen Temperaturbereich ( $\Delta m_{\text{gesamt}}$ ).

Probe	$\Delta m_{(25-130\text{ °C})}$ [%]	$\Delta m_{(130-450\text{ °C})}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
SMK-7.4	1.12	0.740	1.86
SMK-13.1	1.15	0.750	1.80
SMK-15.5	1.43	1.09	2.52
SMK-23.2	0.980	0.740	1.72
SMK-27.2	1.12	0.630	1.75

Für alle Proben kann die Freisetzung geringer Mengen H<sub>2</sub>O und CO bis zu einer Temperatur von ca. 100 °C und die Freisetzung von CO<sub>2</sub> in zwei Schritten in den Temperaturbereichen 25-100 °C sowie 200-450 °C beobachtet werden.



**Abbildung 40:** Mittels Massenspektrometrie bestimmte, normierte Ionenströme der unbehandelten SMK-Materialien (SMK-7.4, -13.1, -15.5, -23.2, -27.2) im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die Freisetzung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> bis 100 °C kann auf an der SMK-Oberfläche adsorbierte Moleküle zurückgeführt werden. Auf den Anstieg des Ionensignals ( $m/z = 44$ ) folgt zunächst ein linearer Bereich, weshalb angenommen werden kann, dass die Desorption von adsorbiertem CO<sub>2</sub> bei dieser Temperatur abgeschlossen ist. Die Freisetzung ab 200 °C geschieht also aufgrund einsetzender Carbonisierungsprozesse, wobei der geringe Massenverlust über den breiten Temperaturbereich bedeutet, dass diese Prozesse nur im geringen Maße stattfinden und das Material in Argonatmosphäre weitestgehend stabil ist.

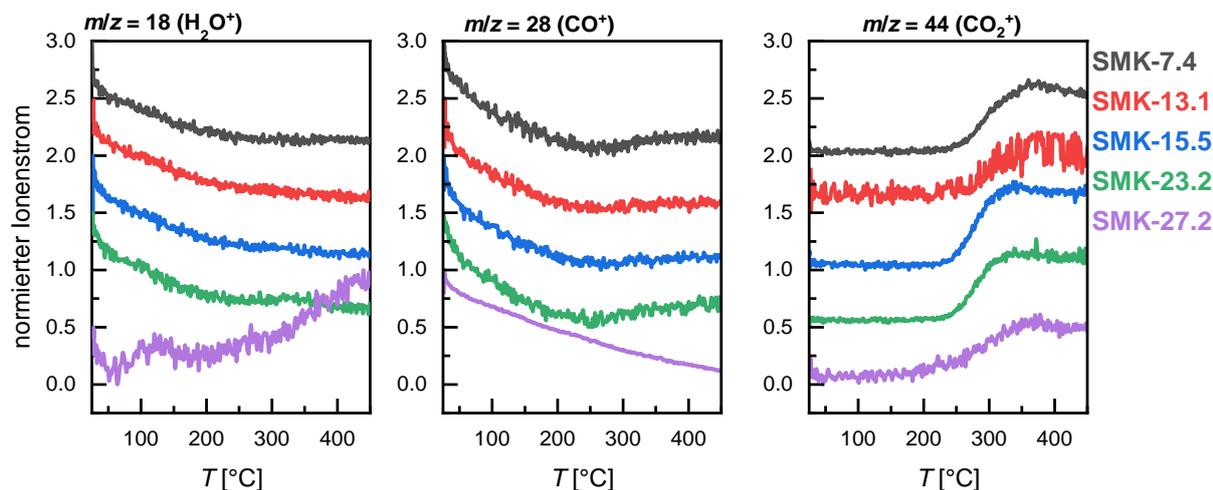
Tabelle 4 zeigt die Massenverluste der entgasten SMK-Materialien im Bereich von 25-130 °C sowie für den übrigen Temperaturbereich und Abbildung 41 zeigt die zugehörigen, normierten Ionenströme von H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ), CO ( $m/z = 28$ ) und CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ). Die Gesamtmassenverluste sind ähnlich denen der unbehandelten Proben. Dies resultiert daraus, dass der Massenverlust im Bereich zwischen 130-450 °C geringer als vor dem Entgasungsprozess ist, dafür jedoch der Massenverlust Temperaturbereich zwischen 25-130 °C, in dem die bestimmten Massenverluste als fehlerbehaftet angesehen werden müssen, teilweise höher.

**Tabelle 4:** Massenverlust der entgasten SMK-Materialien (SMK-7.4, -13.1, -15.5, -23.2, -27.2) im Bereich zwischen 25-126 °C ( $\Delta m_{(25-126\text{ °C})}$ ), 126-450 °C ( $\Delta m_{(126-450\text{ °C})}$ ) und über den gesamten, gemessenen Temperaturbereich ( $\Delta m_{\text{gesamt}}$ ).

Probe	$\Delta m_{(25-130\text{ °C})}$ [%]	$\Delta m_{(130-450\text{ °C})}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
SMK-7.4 (entgast)	1.21	0.580	1.79
SMK-13.1 (entgast)	1.28	0.570	1.85
SMK-15.5(entgast)	1.31	0.750	2.06
SMK-23.2 (entgast)	1.17	0.560	1.73
SMK-27.2 (entgast)	1.06	0.790	1.85

Die Auswertung der Ionenströme ergibt, dass in den entgasten Proben weder adsorbiertes H<sub>2</sub>O, CO noch CO<sub>2</sub> frei werden. Lediglich die Freisetzung von CO<sub>2</sub> kann ab einer Temperatur von ca. 250 °C beobachtet werden. Diese ist erneut auf einsetzende Carbonisierungsprozesse zurückzuführen, die aber aufgrund des geringen Massenverlustes nur in geringem Maße stattfinden. Die Ausnahme von diesen Beobachtungen stellt die Probe SMK-27.2 dar, deren H<sub>2</sub>O- und CO-Signale sich von denen der anderen Proben unterscheiden. Das CO-Signal ist deutlich weniger verrauscht, da die Intensität dieses Signals zu Beginn der Messung wesentlich höher lag als in den übrigen Messungen. Diese hohe Intensität zu Beginn der Messung ist

möglicherweise auf Spuren von  $N_2$  (besitzt ebenfalls  $m/z = 28$ ) im ausgehenden Gasstrom zurückzuführen. Das  $H_2O$ -Signal dieser Probe lässt eine Freisetzung von  $H_2O$  ab einer Temperatur von ca. 300 °C vermuten, die auf möglicherweise auf  $H_2O$ -Spuren im Gasstrom zurückzuführen sind, da solch eine Freisetzung für keine der unbehandelten oder entgasten Proben beobachtet wurde.



**Abbildung 41:** Normierte Ionenströme der thermischen Analyse der entgasten SMK-Materialien (SMK-7.4, -13.1, -15.5, -23.2, -27.2). Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

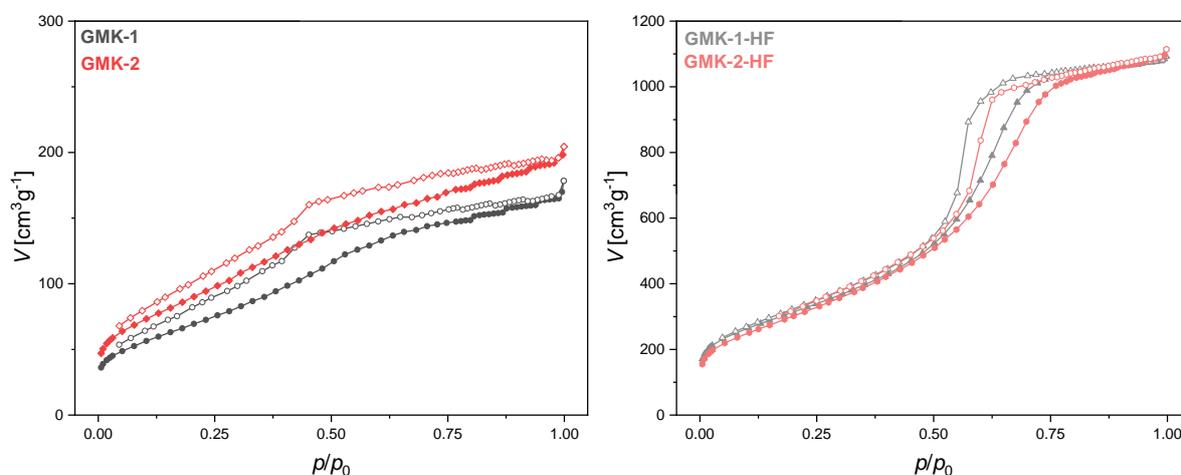
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass erfolgreich poröse SMK-Materialien synthetisiert werden konnten, deren Porendurchmesser durch Variation der Syntheseparameter eingestellt werden können. Die thermische Analyse ergab zudem, dass diese Materialien durch den Entgasungsprozess effektiv von Fremdmolekülen befreit werden können und bei hohen Temperaturen in Inertgasatmosphäre stabil sind.

## 6.1.2 Synthese geordneter, mesopöser Kohlenstoffmatrices

Die geordneten, mesoporösen Kohlenstoffe (GMK) wurden durch Cokondensation von Resol und prähydrolysiertem Tetraethylorthosilicat unter Verwendung eines Blockcopolymers (Pluronic F127 oder P123) als Templat hergestellt. Es wurde ein Massenverhältnis von Resol zu TEOS von 0.4:2 gewählt, um einen großen Silicaanteil im Kompositmaterial zu erhalten. Die Entfernung des späteren Silicanetzwerkes bewirkt eine zusätzliche Porosität im Material und somit korreliert das zusätzlich generierte Porenvolumen mit dem Silicaanteil im Kohlenstoff-Silica-Komposit. Die Kohlenstoff-Silica-Komposite wurden wie die SMK-Materialien gemahlen und anschließend für 168 h mit 10%iger Flusssäure behandelt, um das Silicanetzwerk zu entfernen, wodurch nach dem Reinigungs- und Trocknungsschrittes des behandelten Materials Kohlenstoffe mit höherer Porosität erhalten werden sollten.

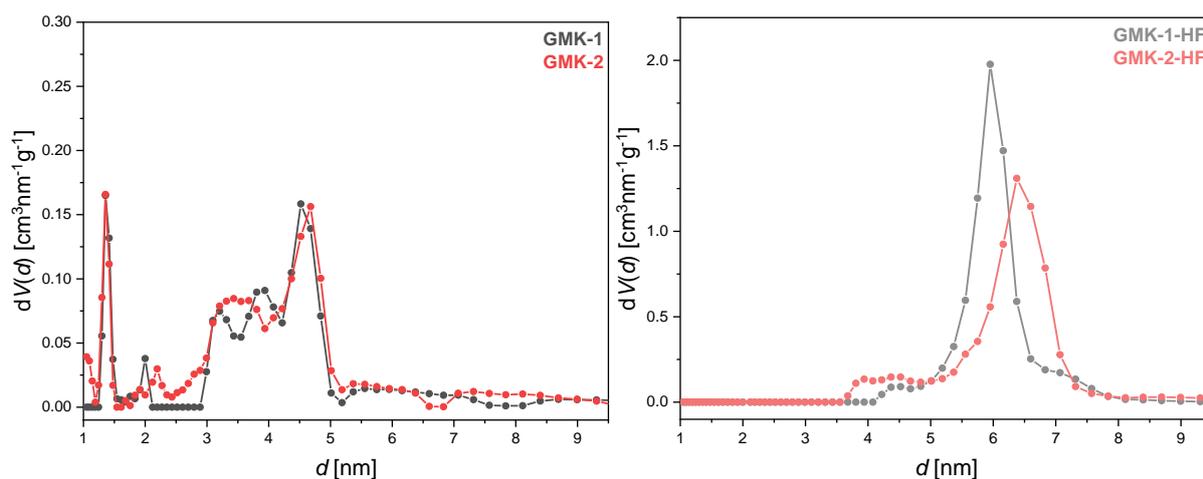
Die Probenbezeichnung der GMK-Materialien erfolgt nach dem Schema GMK-X-(HF): X = laufende Nummer; der Zusatz -(HF) gibt an, dass die Probe mit Flusssäure behandelt wurde. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der GMK-Materialien GMK-1 (hergestellt mit F127 als Blockcopolymer) und GMK-2 (hergestellt mit P123 als Blockcopolymer) genauer vorgestellt werden, da diese hauptsächlich als Wirtsmaterialien zur Einlagerung der Metallhydride genutzt wurden. Die Ergebnisse der übrigen GMK-Materialien sind im Anhang zu finden (Abbildung 208-Abbildung 211, Tabelle 57).

Die erhaltenen GMK-Materialien wurden jeweils vor und nach der Behandlung mit Flusssäure mittels  $N_2$ -Physisorptionsisothermen untersucht. Die daraus erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 42 gezeigt.



**Abbildung 42:**  $N_2$ -Physisorptionsisothermen (77 K) der GMK-Materialien vor (links: GMK-1, GMK-2) und nach Behandlung mit Flusssäure (rechts: GMK-1-HF, GMK-2-HF).

Die Isothermen der unbehandelten Proben GMK-1 und -2 weisen aufgrund des geringen Volumens an adsorbiertem  $N_2$  auf eine geringe Porosität der Proben hin. Bei geringen Relativdrücken nimmt das adsorbierte Volumen bei den Proben GMK-1 und -2 sehr wenig zu, was auf eine geringfügig ausgeprägte Mikroporosität schließen lässt. Der etwas ausgeprägtere Anstieg im adsorbierten Volumen der mit Flusssäure behandelten GMK-Materialien ist auf eine höhere Porosität zurückzuführen. Die Porenkondensation findet in diesen bei einem Relativdruck von ca.  $p/p_0 = 0.6-0.7$  statt und ist für GMK-2-HF im Vergleich zu GMK-1-HF etwas zu höheren Relativdrücken verschoben, was im Fall von GMK-2-HF auf größere Mesoporen hindeutet. Die Isothermen der unbehandelten GMK-Materialien zeigen bis zu einem Relativdruck von ca.  $p/p_0 = 0.375$  ein linearer Anstieg des adsorbierten Volumens gefolgt von einem etwas deutlicheren Anstieg der auf Porenkondensation zurückzuführen ist. Sowohl die Isothermen der unbehandelten als auch der mit HF behandelten Proben weisen Hysteresen vom Typ 1 auf, was auf das Vorhandensein von Mesoporen  $> 4$  nm hinweist.



**Abbildung 43:** Porengrößenverteilung nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) der GMK-Materialien vor (links: GMK-1, GMK-2) und nach Behandlung mit Flusssäure (rechts: GMK-1-HF, GMK-2-HF).

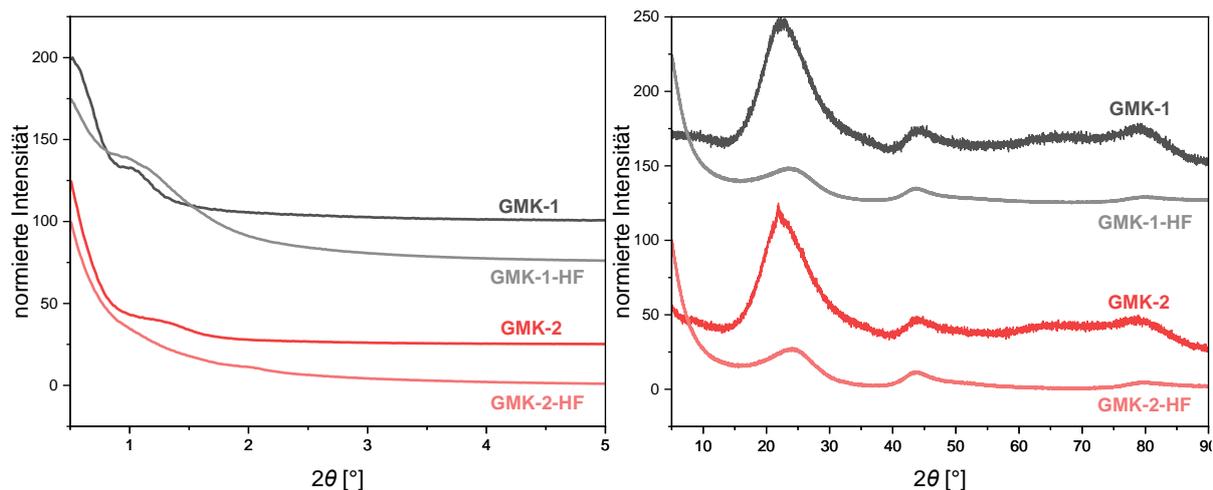
Abbildung 43 zeigt die mittels DFT berechneten Porengrößenverteilungen und Tabelle 5 die daraus bestimmten mittleren Porendurchmesser, spezifischen Oberflächen sowie mikro- und Mesoporenvolumina der GMK-Proben vor und nach Behandlung mit Flusssäure (die aus den Adsorptionsästen bestimmten Porengrößenverteilungen sind im Anhang in Abbildung 210 zu finden). Für die Berechnung wurde, genau wie für die SMK-Materialien, das Berechnungsmodell  $N_2$  an Kohlenstoff (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium) gewählt, um sowohl Mikroporen, die durch die Carbonisierung des Polymers entstehen, als auch Mesoporen zu berücksichtigen. Die Proben GMK-1 und GMK-2 besitzen neben Mesoporen mit Durchmessern zwischen 3-5 nm auch Mikroporen. Während die Mikroporen durch

Carbonisierung des Polymers gebildet werden, entstehen die Mesoporen durch Calcination der Komposite und der daraus resultierenden Entfernung des Blockcopolymers. Die Mesoporen sollten allerdings eine einheitliche Größe besitzen, da sich das Blockcopolymer während des EISA-Prozesses zu einer geordneten, aus einheitlich geformten Mizellen bestehenden Flüssigkristallphase zusammenlagert. Die breite Porengrößenverteilung lässt vermuten, dass in dem Gemisch zu diesem Zeitpunkt bereits eine partielle Polymerisation der Komponenten stattgefunden hat und daher Bereiche im Material existieren, die eine von der geordneten Struktur der Flüssigkristallphase abweichende Struktur aufweisen. Hierfür würde sprechen, dass das Gemisch vor der eigentlichen Polymerisation nicht in Form eines flexiblen Gels oder Films vorlag, sondern eher als spröder, glasartiger Kunststoff. Durch das Herauslösen des Silicanetzwerkes resultieren schließlich Materialien mit engerer Mesoporenverteilung mit mittleren Porendurchmessern von 6.0 nm (GMK-1-HF) bzw. 6.4 nm (GMK-2-HF), wobei die ursprünglichen Mesoporen mit Durchmessern von 3.0-5.0 nm noch in den Porengrößenverteilungen der mit HF behandelten Proben zu finden sind. Außerdem besitzen die mit Flusssäure behandelten Materialien im Gegensatz zu den unbehandelten Materialien keine Mikroporen mehr, oder deren Anteil ist so gering, dass sie bei der DFT-Berechnung nicht berücksichtigt werden. Möglicherweise sind die Mikroporen in GMK-1 und GMK-2 nicht durch Carbonisierung, sondern durch in das Silicanetzwerk ragende Blockcopolymerketten entstanden. Solch eine Bildung von Mikroporen innerhalb eines templatisierten, mesoporösen Silicanetzwerkes kann z.B. bei der Synthese SBA-15-Silica beobachtet werden.<sup>[141]</sup> Somit würden die Mikroporen durch das Herauslösen des Silicanetzwerkes entfernt. Dies und die Zunahme des Mesoporendurchmessers in den Proben GMK-1-HF und GMK-2-HF lassen vermuten, dass das Blockcopolymer vom Silicanetzwerk umschlossen ist, welches wiederum das Kohlenstoffnetzwerk durchzieht. Das Herauslösen des Silicanetzwerkes vergrößert somit die bestehenden Mesoporen und schafft zudem neue Poren innerhalb des Kohlenstoffnetzwerkes. Dadurch werden ein deutlich höheres Porenvolumen und eine größere spezifische Oberfläche erhalten. Zudem hat die Verwendung unterschiedlicher Blockcopolymerer Materialien mit unterschiedlichem Porendurchmesser hervorgebracht; die Porenvolumina sowie die spezifischen Oberflächen sind allerdings nahezu identisch.

**Tabelle 5:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der GMK-Materialien vor und nach der Behandlung mit Flusssäure.

Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
GMK-1	3.9	230	0.030	0.215
GMK-1-HF	6.0	1075	-	1.61
GMK-2	4.0	285	0.036	0.252
GMK-2-HF	6.4	1036	-	1.62

Die Komposite wurden vor und nach der Behandlung mit Flusssäure mittels P-XRD untersucht (siehe Abbildung 44). Die Arbeiten von MENG *et al.* zeigen, dass sich durch die Verwendung unterschiedlicher Blockcopolymere (F127 und P123) geordnete Kohlenstoffe mit unterschiedlichen Porengeometrien (kubisch, Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ ; hexagonal, Raumgruppe  $p6mm$ ) generieren lassen.<sup>[152]</sup> Dieser Ansatz wurde auf die Synthesen der GMK-Materialien übertragen, um zu überprüfen, ob dieser sich auf die Cokondensationsmethode übertragen lässt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme im Kleinwinkelbereich (Abbildung 44, links) zeigen für die Kohlenstoff-Silica-Komposite GMK-1 und -2 jeweils einen schwachen, sehr verbreiterten Reflex bei  $2\theta = 1.05^\circ$  und  $2\theta = 1.32^\circ$ . Dies könnte auf Porensysteme mit geringer periodischer Ordnung hinweisen. Da allerdings keine weiteren Reflexe beobachtet werden können, lässt sich nicht bestimmen, um welche Porengeometrie es sich handeln könnte. Nach der Behandlung mit Flusssäure wird dieser sehr breite Reflex im Fall von GMK-1-HF noch deutlich breiter und im Fall von GMK-2 verschwindet er vollständig.

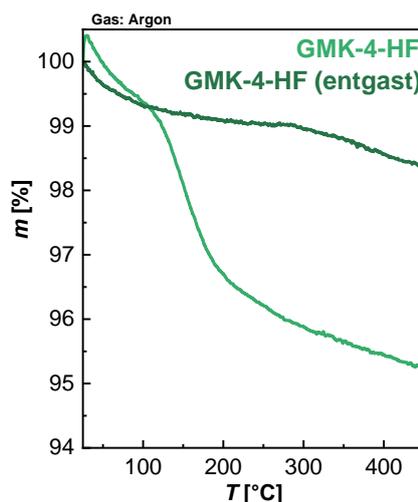


**Abbildung 44:** Röntgenpulverdiffraktogramme der GMK-Materialien vor und nach Behandlung mit Flusssäure (GMK-1, GMK-1-HF, GMK-2, GMK-2-HF; links: im Kleinwinkelbereich ( $2\theta = 0-5^\circ$ ), rechts: im Weitwinkelbereich ( $2\theta = 5-90^\circ$ )). Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % bestimmt. Die Diffraktogramme sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Anhand der Porengrößenverteilung in Abbildung 43 wird deutlich, dass die Poren, die durch die Calcination entstanden sind, nicht einheitlich sind und die P-XRDs im Kleinwinkel zeigen, dass die Ordnung dieser Poren eher gering ausfällt. Der Grund für die fehlende Porenordnung könnten, wie zuvor schon vermutet, ungeordnete Bereiche innerhalb der Struktur sein, die durch Polymerisation während der Bildung der Flüssigkristallphase entstehen. Durch die Entfernung des Silicanezwerkes wird der geringe Grad an geordneten Strukturen zudem weiter reduziert, da partiell geordnete Bereiche während der HF-Behandlung kollabieren. Möglich wäre auch, dass die Ordnung nur in der Silicaphase vorliegt. Dies konnten LIU *et al.* für Materialien mit geringem Gesamtkohlenstoffanteil nach der Entfernung des Silicanezwerkes ebenfalls beobachten.<sup>[156]</sup> Im Weitwinkelbereich (Abbildung 44, rechts) können für die Proben vor und nach der Behandlung mit Flusssäure jeweils drei breite Reflexe beobachtet werden, die aus graphitähnlichen Bereichen, die durch die Carbonisierung entstanden sind, resultieren. Der Reflex bei  $2\theta = 23^\circ$  in den Diffraktogrammen der unbehandelten Proben besitzt eine höhere Intensität, da bei diesem Winkel für amorphes Silica ebenfalls ein breiter Reflex beobachtet werden kann.<sup>[177]</sup> Die gesunkene Intensität des Reflexes bei  $2\theta = 23^\circ$  in den Diffraktogrammen der Proben GMK-1-HF und GMK-2-HF deutet auf die erfolgreiche Entfernung des Silicanezwerkes hin.

Die GMK-Materialien müssen ebenfalls thermisch stabil sein, um als geeignetes Speichermaterial für Metallhydride in Frage zu kommen. Der Restsauerstoffgehalt in diesen Materialien liegt etwas höher (ca. 2.70 %) als bei den SMK-Materialien (0.25 – 0.72 %, siehe Tabelle 56 im Anhang) und daher ist es in diesen Materialien ebenfalls möglich, dass bei

höheren Temperaturen noch weitere Carbonisierungsprozesse stattfinden. Da die Entfernung des Silicanetzwerkes im wässrigen Medium stattfindet und die Proben im Anschluss mit H<sub>2</sub>O und EtOH gereinigt werden, ist es zudem möglich, dass Rückstände dieser Substanzen durch unzureichende Trocknung im Porensystem verbleiben. Daher wurde ein GMK-Material (GMK-4-HF, unter ähnlichen Bedingungen wie GMK-1-HF hergestellt) vor und nach der Entgasung (90 min, 300 °C und 10<sup>-2</sup> mbar Unterdruck) mittels STA im Argonstrom auf 450 °C erhitzt.

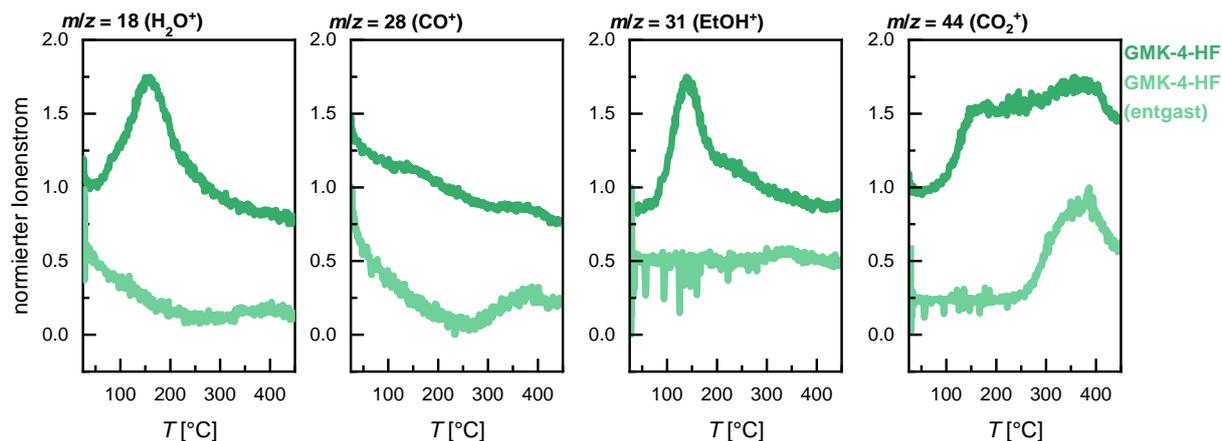


**Abbildung 45:** Durch Thermoanalyse im Argonstrom bestimmte TG-Kurven von GMK-4-HF vor und nach dem Entgasen im Temperaturbereich von 25-450 °C.

Abbildung 45 zeigt die mittels Thermoanalyse bestimmten TG-Kurven von GMK-4 vor und nach der Entgasung; die zugehörigen, beobachteten Massenverluste sind in Tabelle 6 und die, während der Messung detektierten Ionenströme in Abbildung 46 dargestellt. Der Anstieg der Probenmasse zu Beginn der Messung des unbehandelten GMK-4-HF ist, wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben, auf nicht-deckungsgleiche Temperaturkurven der Proben- und Leermessung zurückzuführen. Für beide Proben ist bis 77 °C ( $T_{\text{onset}}$ -Wert der H<sub>2</sub>O-Freisetzung in GMK-4-HF, siehe Ionenströme in Abbildung 46) ein Massenverlust zwischen 0,40-0,54 % zu beobachten. In diesem Temperaturbereich wird weder H<sub>2</sub>O (Fragment mit  $m/z = 18$ ) noch Ethanol (Fragment mit  $m/z = 31$ ) oder CO (Fragment mit  $m/z = 28$ ) bzw. CO<sub>2</sub> (Fragment mit  $m/z = 44$ ) freigesetzt. Dies bedeutet, dass der Massenverlust in diesem Bereich Moleküle bzw. Fragmente mit einem  $m/z$  frei wurden, die nicht detektiert wurden.

**Tabelle 6:** Massenverlust  $\Delta m$  von GMK-4-HF vor und nach dem Entgasen im Bereich zwischen 25-100 °C, 100-174 °C, 174-450 ° und über den gesamten, gemessenen Temperaturbereich.

Probe	$\Delta m_{(25-77\text{ °C})}$ [%]	$\Delta m_{(77-265\text{ °C})}$ [%]	$\Delta m_{(265-450\text{ °C})}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-4-HF	0.40	3.5	0.82	4.7
GMK-4-HF (entgast)	0.54	0.44	0.75	1.7



**Abbildung 46:** Normierte Ionenströme der thermischen Analyse von GMK-4 vor und nach dem Entgasen. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % bestimmt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

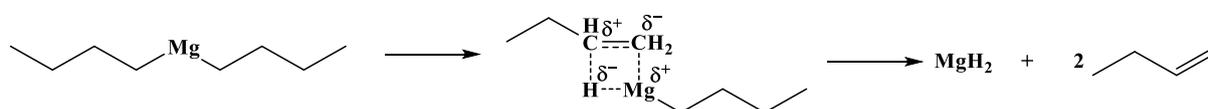
Im Anschluss an diesen Temperaturbereich zeigt GMK-4-HF einen deutlichen Massenverlust von 3.5 %, der bei der entgasten Probe nicht beobachtet werden kann. Die gemessenen Ionenströme zeigen, dass im Temperaturbereich zwischen 77-265 °C H<sub>2</sub>O, EtOH und CO<sub>2</sub> frei werden. Bei einer Temperatur von ca. 265 °C ist dann jegliches H<sub>2</sub>O und EtOH aus der Probe entfernt, allerdings wird dann erneut CO<sub>2</sub> freigesetzt. Dieses entsteht vermutlich aufgrund von einsetzenden Zersetzungsprozessen, in denen die Kohlenstoffmatrix mit dem im Material verbliebenen Restsauerstoff reagiert. Der Massenverlust im letzten Temperaturbereich zwischen 265-450 °C beträgt in der unentgasten Probe 0.82 % wodurch der Massenverlust über den gesamten untersuchten Temperaturbereich 4.73 % beträgt. Bei der entgasten Probe findet die Freisetzung von H<sub>2</sub>O, EtOH und CO<sub>2</sub> im Temperaturbereich zwischen 77-265 °C nicht statt und der Massenverlust beträgt lediglich 0.44 %. Bei ca. 265 °C wird dann jedoch auch aus dieser Probe CO<sub>2</sub> freigesetzt; der Massenverlust liegt mit 0.75 % nur geringfügig unter dem der unentgasten Probe innerhalb desselben Temperatursegments. Während der Entgasung des Materials haben die Carbonisierungsprozesse somit nur im geringen Maße stattgefunden. Allerdings lag die Temperatur während der Entgasung mit 300 °C nur etwas über der Onset-Temperatur der CO<sub>2</sub>-Freisetzung, weswegen diese Prozesse bei dieser Temperatur mit hoher Wahrscheinlichkeit nur mit geringer Geschwindigkeit ablaufen und nicht vollständig

abgeschlossen waren. Um sicherzustellen, dass in entgasten Proben auch bei Temperaturen über 300 °C kein CO<sub>2</sub> freigesetzt wird, sollte die Entgasungstemperatur höher als 300 °C gewählt werden. Der Gesamtmassenverlust für die entgaste Probe betrug 1.7 % und ist vergleichbar mit dem Massenverlust der entgasten SMK-Materialien. GMK-4-HF besitzt unter Inertgasatmosphäre also dieselbe thermische Stabilität und die Thermoanalyse zeigt, dass durch die Entgasung effektiv Verunreinigungen aus diesen Materialien entfernt werden konnten.

Obwohl die hergestellten GMK-Materialien keine hochgeordneten Porensysteme besaßen, konnten dennoch erfolgreich mesoporöse Materialien mit schmaler Porengrößenverteilung und hohen Porenvolumina hergestellt werden. Verglichen mit den meisten SMK-Materialien, besitzen GMK-1-HF und GMK-2-HF ein doppelt so hohes Mesoporenvolumen (siehe Tabelle 57 im Anhang), wodurch eine größere Menge an Metallhydriden in diesen eingelagert werden kann. Zudem besitzen die GMK-Materialien unter Inertgasatmosphäre dieselbe thermische Stabilität wie die SMK-Materialien und lassen sich effektiv von Verunreinigungen befreien.

## 6.2 Nanostrukturierung von Di-*n*-butylmagnesium durch Lösungsmittelimprägnierung

Wie in Kapitel 3.3.1 bereits beschrieben, ist die Nanostrukturierung von  $\text{MgH}_2$  verglichen mit den anderen in dieser Arbeit behandelten Metallhydriden problematisch, da es besonders stark mit  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert und in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Dadurch, dass sich  $\text{MgH}_2$  zudem nicht schmelzen lässt, ohne dass es sich unter Wasserstoffabgabe zersetzt, kommt die Schmelzimprägnierung für dieses Metallhydrid ebenfalls nicht infrage. Um dennoch nanostrukturiertes  $\text{MgH}_2$  in den porösen Kohlenstoffen zu erhalten, können grundsätzlich zwei Methoden genutzt werden: Die Schmelzimprägnierung von elementarem Magnesium mit anschließender Hydrierung zu  $\text{MgH}_2$  oder aber eine Lösungsmittelimprägnierung mit einer Magnesiumorganyl-Verbindung. Weil die Schmelzimprägnierung mit Magnesium und anschließender Hydrierung jedoch nur geringe Beladungsgrade ermöglicht (DE JONG *et al.*<sup>[109]</sup>), wurde die Lösungsmittelimprägnierung unter Verwendung von Di-*n*-butylmagnesium ( $\text{MgBu}_2$ ) als Methode für die Nanostrukturierung von  $\text{MgH}_2$  gewählt.  $\text{MgBu}_2$  eignet sich hierfür besonders gut, weil es in einer Vielzahl an organischen Lösungsmitteln löslich ist und sich nach der Imprägnierung durch Hydrogenolyse in Wasserstoffatmosphäre sowie thermische Zersetzung einfach zu  $\text{MgH}_2$  umwandeln lässt (Abbildung 47). Wie hoch der gravimetrische Beladungsgrad unter Verwendung dieser Methode ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zum einen muss die poröse Matrix, in die das  $\text{MgBu}_2$  eingelagert werden soll, ein möglichst hohes Porenvolumen besitzen, um ein großes Volumen an Aktivmaterial aufnehmen zu können. Zum anderen muss die Konzentration der verwendeten  $\text{MgBu}_2$ -Lösung möglichst hoch sein, da ansonsten eine häufige Wiederholung der Imprägnierung notwendig ist, um einen hohen Beladungsgrad zu erreichen.



**Abbildung 47:** Reaktionsschema für die Bildung von  $\text{MgH}_2$  durch thermische Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  über einen ringförmigen Übergangszustand.  $\text{MgH}_2$  wird gebildet, indem beide Bindungen zwischen  $\text{Mg}$  und den Butylketten unter Abspaltung von 1-Buten gebrochen werden.<sup>[59]</sup>

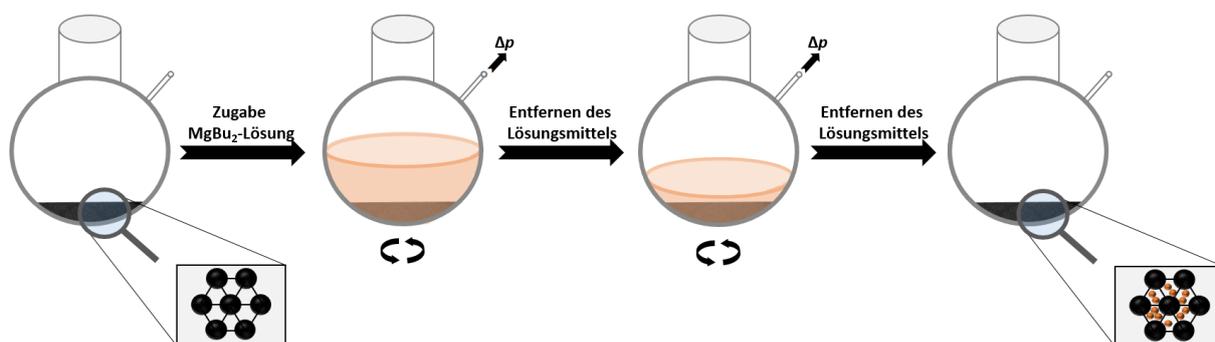
Die am häufigsten verwendete  $\text{MgBu}_2$ -Lösung ist eine kommerziell erhältliche Lösung in Heptan (1 mol/L, Sigma-Aldrich), der zur Herabsetzung der Viskosität noch Triethylaluminium (1-3 %) hinzugefügt wird, welches selbst nicht mit  $\text{MgBu}_2$  oder  $\text{H}_2$  reagiert. Um einen hohen gravimetrischen  $\text{MgBu}_2$ -Anteil zu erreichen, muss der poröse Kohlenstoff aufgrund der

geringen  $\text{MgBu}_2$ -Konzentration dieser Lösung mit einem Volumen an Lösung versetzt werden, welches einem Vielfachen des Porenvolumens entspricht. Anschließend wird das Lösungsmittel langsam verdampft, wodurch sich  $\text{MgBu}_2$  abscheidet. Ergebnisse von JIA *et al.* zeigen jedoch, dass die Abscheidung von  $\text{MgBu}_2$  bei diesem Vorgehen nicht nur im Inneren des Porensystems, sondern auch auf der äußeren Oberfläche stattfindet.<sup>[178]</sup> Um diese Abscheidung auf der äußeren Oberfläche zu vermeiden, kann die Methode der kapillaren Imprägnierung (KI, engl: *incipient wetness impregnation*) genutzt werden. Hierbei wird die poröse Matrix mit dem Volumen der  $\text{MgBu}_2$ -Lösung imprägniert, welches exakt dem Porenvolumen entspricht. Durch die in den Poren wirkenden Kapillarkräfte soll die Lösung vollständig in das Porensystem aufgenommen werden, sodass die Abscheidung von  $\text{MgBu}_2$  beim Entfernen des Lösungsmittels nur innerhalb der Poren stattfindet. Wird hierbei jedoch lediglich eine gering konzentrierte  $\text{MgBu}_2$ -Lösung verwendet, so muss die Imprägnierung in Abhängigkeit des verfügbaren Porenvolumens häufiger wiederholt werden, um höhere Beladungsgrade zu erhalten. Die Anzahl der notwendigen Imprägnierungsschritte kann jedoch durch die Verwendung eines organischen Lösungsmittels mit höherer  $\text{MgBu}_2$ -Löslichkeit reduziert werden. So ist die Löslichkeit von  $\text{MgBu}_2$  in Diethylether z.B. so hoch, dass sich Konzentrationen von bis zu 8 mol/L erreichen lassen, wodurch die Anzahl notwendiger Imprägnierungen deutlich verringert wird. Trotz der Vorteile dieser Methode, ergeben sich durch die Verwendung geringer Lösungsmittelmengen auch Nachteile, wie z.B. Schwierigkeiten bei der homogenen Imprägnierung der porösen Matrix.

Um eine homogene Imprägnierung mit  $\text{MgBu}_2$  zu erreichen, wurde daher eine im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte Methodik verwendet, die die Vorteile der kapillaren Imprägnierung nutzen und deren Nachteile ausgleichen soll. Diese, im Folgenden als Überschussevaporations-Imprägnierung (ÜEI, engl.: *excess evaporation impregnation*, EVI) bezeichnete Methode, wird im folgenden Kapitel dargestellt. Im Anschluss werden die Eigenschaften der imprägnierten Kohlenstoffe dargestellt und diskutiert.

## 6.2.1 Imprägnierung der SMK- und GMK-Materialien mit $\text{MgBu}_2$ mittels *Überschussevaporations-Imprägnierung*

Um eine höhere Homogenität der mit  $\text{MgBu}_2$  imprägnierten Matrix zu erreichen, wurde die Methode der kapillaren Imprägnierung dahingehend erweitert, dass der poröse Kohlenstoff zunächst mit einem Überschuss an  $\text{MgBu}_2$ -Lösung ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) versetzt wurde. Anhand des zugegebenen Volumens kann der spätere Beladungsgrad des Kompositmaterials direkt beeinflusst werden. Nun wird das Lösungsmittel unter konstantem Rühren der Lösung und des porösen Kohlenstoffes langsam mittels Unterdruck entfernt (Reduktion um  $25 \text{ mbar/min}$ ), wodurch die Konzentration der  $\text{MgBu}_2$ -Lösung kontinuierlich steigt. Die  $\text{MgBu}_2$ -Lösung befindet sich während dieses Vorgangs innerhalb der Poren und umschließt den porösen Kohlenstoff solange, bis das Volumen der Lösung soweit reduziert wurde, dass es das absolute Porenvolumen des Kohlenstoffes unterschreitet. Nun wird die verbliebene  $\text{MgBu}_2$ -Lösung durch Kapillarkräfte in den Poren gehalten, wodurch sich jegliches  $\text{MgBu}_2$  innerhalb der Poren befinden sollte. Damit sich kein  $\text{MgBu}_2$  auf der äußeren Oberfläche des Kohlenstoffes abscheidet, muss die Konzentration der  $\text{MgBu}_2$ -Lösung beim Unterschreiten des Porenvolumens noch so gering sein, dass  $\text{MgBu}_2$  vollständig darin gelöst bleibt. Anderenfalls kann es zur Abscheidung von  $\text{MgBu}_2$  auf der äußeren Oberfläche des Kohlenstoffes kommen. Diese Methode ist schematisch in Abbildung 48 dargestellt.

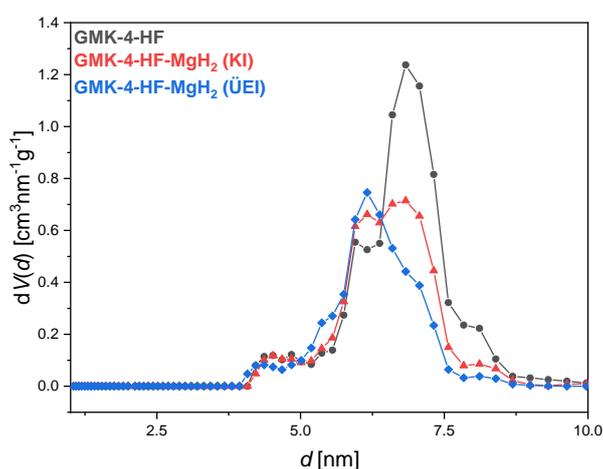


**Abbildung 48:** Schematische Darstellung der Imprägnierung eines mesoporösen Kohlenstoffes mittels Überschussevaporations-Methode. Der poröse Kohlenstoff wird zunächst unter konstantem Rühren in Inertgasatmosphäre mit einem Überschuss an  $\text{MgBu}_2$ -Lösung ( $c = 1 \text{ mol/L}$  in Diethylether) versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Anlegen und kontinuierlicher Erhöhung eines Unterdruckes entfernt. Sobald das reduzierte Lösungsmittelvolumen das Porenvolumen unterschreitet, sorgen Kapillarkräfte dafür, dass das übrige Volumen der  $\text{MgBu}_2$ -Lösung im Porensystem verbleibt. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung des Kompositmaterials unter vermindertem Druck und RT wird nanostrukturiertes  $\text{MgBu}_2$  innerhalb des porösen Kohlenstoffes erhalten.

Somit ist die Wahl des Lösungsmittels und dessen Lösungsvermögen für  $\text{MgBu}_2$  von enormer Bedeutung für die Imprägnierung mittels dieser Methode. Als geeignetes Lösungsmittel wurde

hierfür Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) ausgewählt, da dieser  $\text{MgBu}_2$  gegenüber inert ist und keine Mg-C-Bindungsbrüche mit anschließender Koordination des Ethers an Magnesium zu erwarten sind.  $\text{MgBu}_2$  löst sich in diesem problemlos bis zu Konzentrationen von 8 mol/L und die Entfernung schon bei Raumtemperatur und geringem Unterdruck gelingt. Hergestellt wurde die  $\text{MgBu}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung aus der kommerziellen  $\text{MgBu}_2/\text{Heptan}$ -Lösung. Zunächst wurde das Heptan durch Unterdruck entfernt und  $\text{MgBu}_2$  bei  $60^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  bar getrocknet. Durch Zugabe von absolutem  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde anschließend die  $\text{MgBu}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung ( $c = 1$  mol/L) hergestellt.

Die Effektivität der ÜEI wurde zunächst durch Vorversuche an einer GMK-4-HF-Probe ( $w_{\text{MgBu}_2} = 34$  Gew%,  $\varphi_{\text{MgBu}_2} = 32$  Vol%) getestet und die Ergebnisse mit denen einer durch Kapillarimprägnierung imprägnierten Probe ( $w_{\text{MgBu}_2} = 33$  gew%,  $\varphi_{\text{MgBu}_2} = 30$  vol%) desselben Kohlenstoffes verglichen. Die Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu  $\text{MgH}_2$  wurde in diesen Proben bereits durchgeführt, da  $\text{MgH}_2$  verglichen mit  $\text{MgBu}_2$  weniger reaktiv gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit ist. Dadurch sollte eine versehentliche Zersetzung der Probe bei der Vorbereitung für REM-Messungen verhindert werden. Abbildung 49 zeigt die durch DFT berechneten Porengrößenverteilungen von GMK-4-HF sowie von zwei GMK-4-HF- $\text{MgH}_2$ -Kompositen, die durch die zuvor genannten Methoden mit  $\text{MgBu}_2$  imprägniert wurden (für die zugehörigen Isothermen des unbeladenen Kohlenstoffes sowie beiden beladenen Proben siehe Abbildung 212 im Anhang).



**Abbildung 49:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) von GMK-4-HF und den durch unterschiedliche Methoden mit  $\text{MgBu}_2$  imprägnierten GMK-4-HF- $\text{MgH}_2$ -Kompositen.

Der unbeladene Kohlenstoff weist einen mittleren Porendurchmesser von 6.9 nm auf und beide  $\text{MgH}_2$ -Komposite besitzen Poren mit verringertem mittleren Durchmesser. Dieser beträgt in der KI-Probe 6.6 nm und in der ÜEI-Probe 6.3 nm. Beide Proben besitzen zu gewissen Anteilen noch Poren der ursprünglichen Größe, was darauf hinweist, dass diese nicht mit  $\text{MgBu}_2$  gefüllt

wurden bzw. mit  $\text{MgH}_2$  gefüllt sind. Der Anteil an ungefüllten Poren ist in der KI-Probe größer und generell zeichnet sich in der Porengrößenverteilung dieser Probe eher eine Bimodalität ab. Die Größenverteilung der ÜEI-Probe entspricht eher einer Verschiebung der ursprünglichen Verteilung zu geringeren Porendurchmessern, was auf eine gleichmäßige Füllung der Poren hinweist. Abbildung 50 zeigt REM-Aufnahmen mit überlagerter EDX-Kartierung der durch KI und ÜEI hergestellten GMK-4-HF- $\text{MgH}_2$ -Komposite. Die REM-Aufnahme der KI-Probe zeigt, dass die Probe neben den magnesiumreichen Bereichen (rot) ebenfalls auch Bereiche aufweist, in denen vermeintlich kein Magnesium zu finden ist (Aluminium (blau) wird aufgrund des Zusatzes von Triethylaluminiums in der kommerziellen  $\text{MgBu}_2$ -Lösung gefunden). Dies könnte als Hinweis auf eine geringere Homogenität der KI-Probe hinweisen, allerdings muss erwähnt werden, dass die Partikel in beiden Proben trotz ausgiebigem Mörsern teilweise mehrere  $100\ \mu\text{m}$  groß sind und die Eindringtiefe von EDX maximal  $2\ \mu\text{m}$  beträgt. Daher ist es anhand dieser Aufnahmen nicht möglich eine genauere Einschätzung über die Homogenität der Imprägnierung der beiden Proben zu treffen.

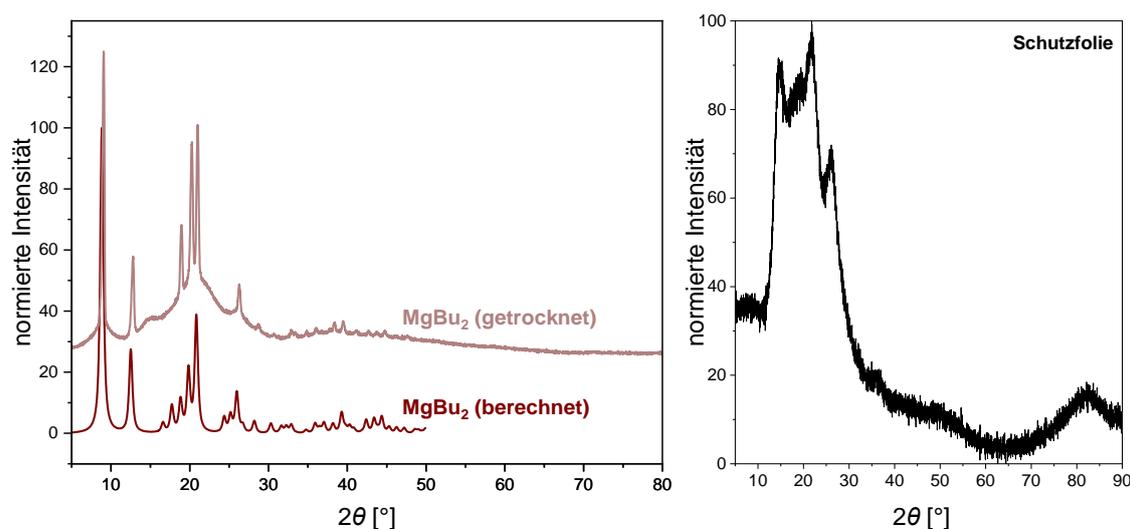


**Abbildung 50:** REM-Aufnahmen mit überlagerter EDX-Kartierung (rot: Mg, blau: Al) zweier GMK-4-HF- $\text{MgH}_2$ -Komposite; links:  $\text{MgBu}_2$ -Imprägnierung erfolgte durch kapillare Imprägnierung, rechts:  $\text{MgBu}_2$ -Imprägnierung erfolgte durch Überschussevaporations-Imprägnierung.

Somit sind die REM-Aufnahmen nicht geeignet die zuvor gemachte Annahme, dass die KI-Probe teilweise gefüllte und ungefüllte Poren besitzt zu stützen. Diese Vorversuche konnten jedoch zumindest bestätigen, dass die Imprägnierungen das Aktivmaterials zu einer Verteilung des Aktivmaterials in den Proben geführt hat.

### 6.2.1.1 Analyse von MgBu<sub>2</sub> als Volumenmaterial

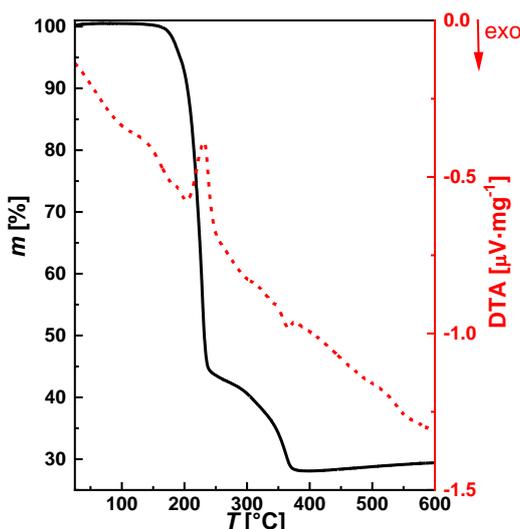
Die Grundlage der Analyse von MgBu<sub>2</sub> als Volumenmaterial bildet eine vorangegangene Masterarbeit zur Imprägnierung mesoporöser Kohlenstoffe mit MgBu<sub>2</sub> und anschließender Umwandlung des MgBu<sub>2</sub> zu MgH<sub>2</sub>.<sup>[179]</sup> In dieser wurde die simulierte Kristallstruktur von MgBu<sub>2</sub> vorgestellt und mit den Ergebnissen, einer aus der kommerziell erhältlichen MgBu<sub>2</sub>-Heptan-Lösung getrockneten MgBu<sub>2</sub>-Probe verglichen. Zusammenfassend soll in dieser Arbeit nur der Vergleich des P-XRDs der getrockneten MgBu<sub>2</sub>-Probe mit einem, aus der simulierten Kristallstruktur berechneten P-XRD gezeigt werden. Dieser Vergleich ist in Abbildung 51 dargestellt. MgBu<sub>2</sub> ist, wie die übrigen, in dieser Arbeit verwendeten, Metallhydride, extrem reaktiv gegenüber Luft und Wasser. Daher wurden alle luftempfindlichen Proben unter einer Schutzfolie im Röntgendiffraktometer vermessen. Die Reflexe dieser Folie sind in Abbildung 51 rechts gezeigt. Für Details über den Ansatz zur Simulation der Kristallstruktur von MgBu<sub>2</sub> sei auf die vorangegangene Arbeit verwiesen.<sup>[179]</sup>



**Abbildung 51:** Links: Normiertes P-XRD von kommerziell erhältlichem, getrocknetem MgBu<sub>2</sub> im Vergleich zu einem aus der simulierten Einkristallstruktur berechneten Diffraktogramm im Weitwinkelbereich ( $2\theta = 5 - 80^\circ$ ), rechts: normiertes P-XRD der zum Schutz von luftempfindlichen Proben verwendeten Polyimid-Schutzfolie im Weitwinkelbereich ( $2\theta = 5 - 90^\circ$ ). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % bestimmt.

Das P-XRD von dem getrockneten MgBu<sub>2</sub> zeigt sechs scharfe Reflexe sowie einen breiten Reflex bei  $2\theta = 20^\circ$ , der durch die Schutzfolie hervorgerufen wird. Dieses P-XRD zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten P-XRD. Die Untersuchung von MgBu<sub>2</sub> mittels STA erfolgte in der vorangegangenen Arbeit etwas oberflächlich, daher wurde diese in dieser Arbeit noch einmal in umfassenderer Weise durchgeführt und wird im Folgenden vorgestellt, um die Prozesse, die während der thermischen Zersetzung von MgBu<sub>2</sub> ablaufen, besser nachvollziehen zu können. Es wurde MgBu<sub>2</sub>

(getrocknet aus einer  $\text{MgBu}_2\text{-Et}_2\text{O}$ -Lösung) durch STA im Argonstrom untersucht (siehe Abbildung 52). Die TG-Kurve zeigt, dass die Masse der  $\text{MgBu}_2$ -Probe bis ca.  $165\text{ °C}$  unverändert bleibt und anschließend beginnt, langsam abzunehmen. Da der erste von der Basislinie abweichende Punkt bei der Betrachtung von TG/DSC/DTA-Kurven schwierig zu bestimmen ist, wird zur genauen und reproduzierbaren Angabe der Starttemperatur eines thermisch induzierten Prozesses die extrapolierte Onsettemperatur angegeben. Diese wird durch Extrapolieren der Basislinie und Anlegen einer Tangente durch den Wendepunkt der thermoanalytischen Kurve bestimmt. Der Schnittpunkt der beiden Geraden ist als der extrapolierte Onset definiert und wird im Folgenden immer als  $T_{\text{Onset}}$  angegeben. Die TG-Kurve zeigt zwei mit einem Massenverlust einhergehende Ereignisse bei Temperaturen von  $T_{\text{Onset}} = 208.1\text{ °C}$  und  $338.4\text{ °C}$ . Der erste Prozess geht mit einem Massenverlust von  $56.7\%$  (theoretisch:  $81.0\%$ ) einher und entspricht der Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  anhand der in Abbildung 47 dargestellten Reaktion.

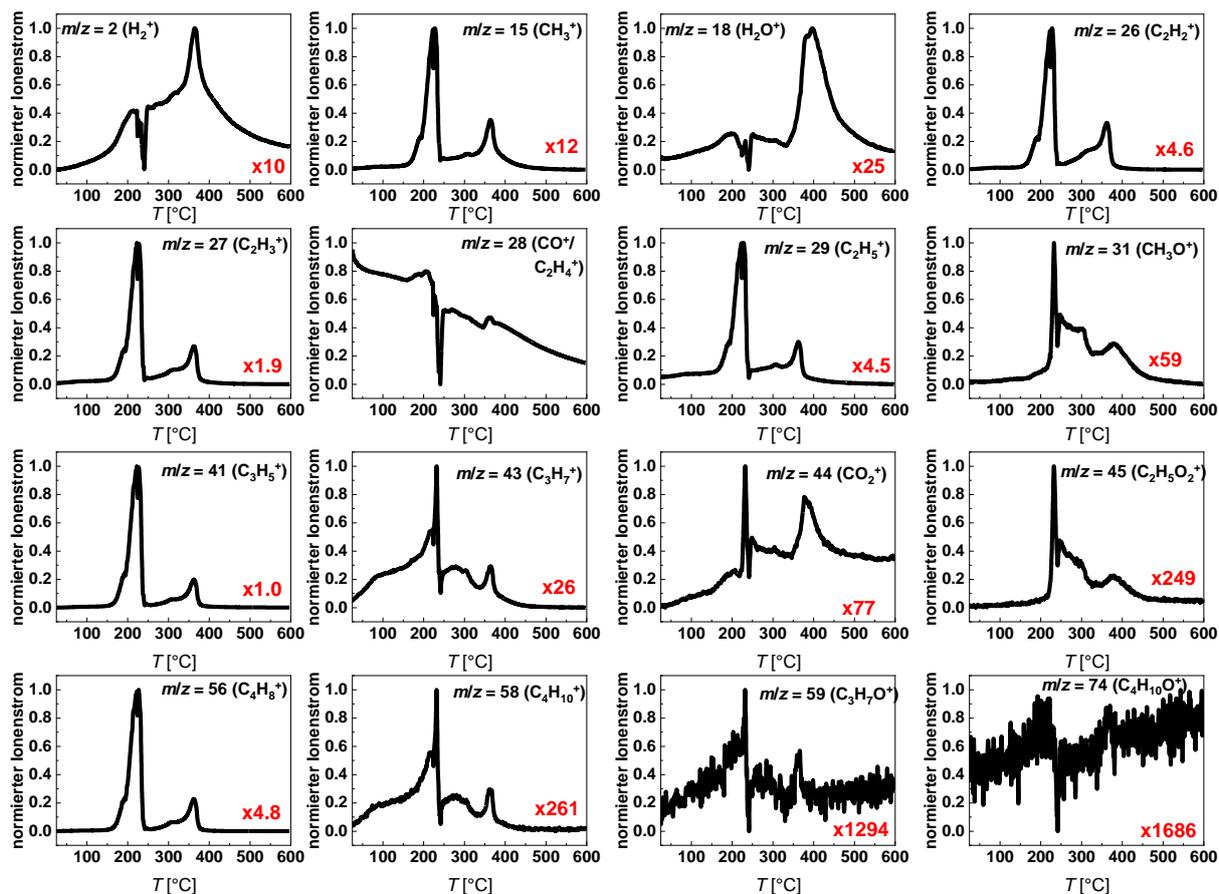


**Abbildung 52:** Durch Thermoanalyse im Argonstrom bestimmte TG- und DTA-Kurve von  $\text{MgBu}_2$  im Temperaturbereich von  $25\text{-}600\text{ °C}$ , Heizrate:  $5\text{ K/Min}$ .

Durch Abspaltung der  $n$ -Butylgruppen wird  $\text{MgH}_2$  gebildet, welches im zweiten Zersetzungsschritt bei  $T_{\text{Onset}} = 338.4\text{ °C}$  unter Bildung von  $\text{Mg}$ , Freisetzung von  $\text{H}_2$  und einem Massenverlust von  $15.7\%$  (theoretisch:  $1.50\%$ ) zersetzt wird. Die DTA-Kurve zeigt, dass das erste Ereignis ein endothermer und das zweite ein exothermer Prozess ist. Weil die Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  ein endothermer Prozess ist, bedeutet dies, dass im zweiten Zersetzungsschritt neben dieser Zersetzung noch weitere Prozesse ablaufen müssen. Nach der Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  steigt die Probenmasse bis  $600\text{ °C}$  um  $1.3\%$  obwohl sie eigentlich konstant bleiben müsste, da das zuvor gebildete  $\text{Mg}$  nicht weiter reagieren kann. Der Gesamtmassenverlust beträgt nach der  $\text{MgH}_2$ -Zersetzung (also im Temperaturbereich von  $25\text{-}400\text{ °C}$ )  $72.35\%$  und liegt damit ca.  $9\%$

unter dem theoretischen Massenverlust. Prinzipiell wäre eine Beeinflussung der Massenveränderungen durch das der  $\text{MgBu}_2$ -Lösung zugesetzte Triethylaluminium noch denkbar. Der Siedepunkt dieser Substanz liegt bei ca.  $187\text{ °C}$  zu, weswegen innerhalb des Temperaturbereichs des ersten thermischen Ereignisses ein Verdampfen dieser Substanz zu erwarten wäre und sich trotz des Zusatzes der theoretisch, für die Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu erwartende Massenverlust ergeben sollte. Der Vergleich der theoretisch bestimmten Massenverluste mit den realen Massenverlusten zeigt, dass im ersten Zersetzungsschritt deutlich weniger Masse verloren geht. Im zweiten Zersetzungsschritt beträgt der Massenverlust jedoch ein Vielfaches des theoretischen Wertes. Weil die Ursache für diese Abweichung von den theoretischen Werten nicht anhand der TG- und DTA-Kurve zu finden ist, wurde der ausgehende Gasstrom mittels eines Massenspektrometers untersucht, um Erkenntnisse über die entstehenden Zerfallsprodukte zu gewinnen.

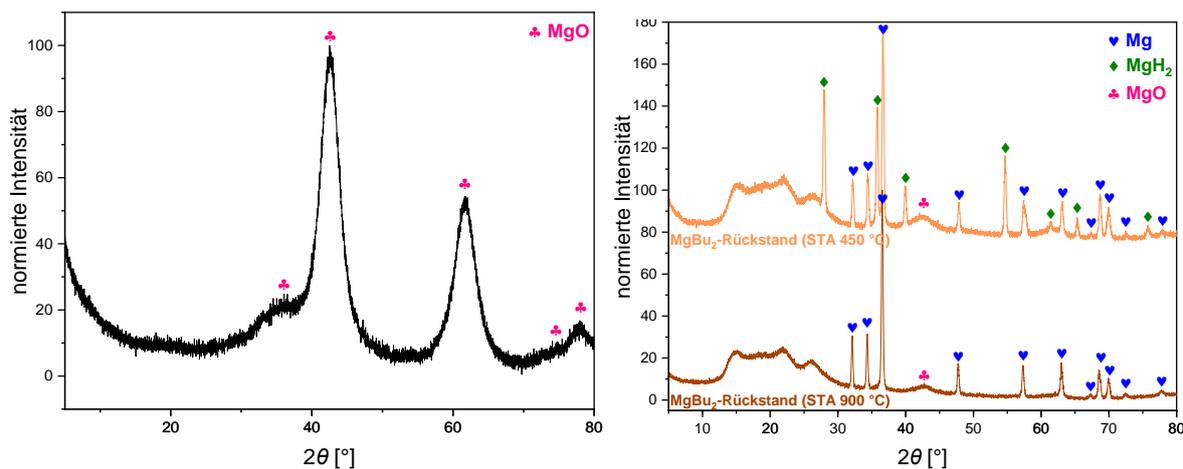
Abbildung 53 zeigt die normierten Ionenströme der detektierten Ionenfragmente und den zugehörigen Intensitätsfaktor (dieser gibt an, wie viel geringer die Intensität des gemessenen Ionenstroms des jeweiligen Fragmentes verglichen mit dem intensivsten, gemessenen Ionenstrom ist). Hierzu zählen neben  $\text{H}_2$  ( $m/z = 2$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) und  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) vor allem Fragmente, die durch die Zersetzung des Butylrestes (Fragmente mit  $m/z = 15, 26, 27, 28, 29, 41, 43, 56, 58$ ) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (Fragmente mit  $m/z = 31, 45, 59, 74$ ) entstehen können. Die Ionenströme zeigen ähnlich der TG-Kurve eine Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  über zwei unterscheidbare Schritte. Während des ersten Zersetzungsschrittes ( $T_{\text{onset}} = 208.1\text{ °C}$ ) werden hauptsächlich Fragmente detektiert, die der Zersetzung von *n*-Butylresten zugeordnet werden können ( $m/z = 15, 26, 27, 29, 41, 56$ ) und die denselben Kurvenverlauf über den gesamten Temperaturbereich besitzen.



**Abbildung 53:** Normierte Ionenströme der thermischen Analyse von  $MgBu_2$  als Volumenmaterial. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % bestimmt. Der rote Faktor gibt an, wie viel geringer die Intensität des gemessenen Ionenstroms des jeweiligen Fragmentes verglichen mit dem intensivsten, gemessenen Ionenstrom ist (dieser besitzt den Faktor  $x 1.0$ ).

Der Ionenstrom für das  $H_2$ -Fragment steigt nach Einsetzen der Zersetzung an, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass die Zersetzung von  $MgBu_2$  nicht vollständig nach der, in Abbildung 47 dargestellten, Reaktion abläuft, sondern ebenfalls die Abspaltung der  $n$ -Butylgruppen unter Freisetzung von  $H_2$  möglich ist.  $Et_2O$ -Fragmente und das  $CO_2$ -Fragment werden während des ersten Zersetzungsschrittes ebenfalls detektiert, allerdings ist deren Intensität verglichen mit dem  $n$ -Butyl-Fragment so gering, dass von einer nahezu vollständigen Entfernung des  $Et_2O$  während des Trocknungsschrittes und keiner nennenswerten Freisetzung von  $CO_2$  ausgegangen werden kann. Der Kurvenverlauf der Fragmente mit  $m/z = 43$  und  $m/z = 58$  unterscheidet sich von denen der anderen  $n$ -Butyl-Fragmente, weswegen an dieser Stelle angenommen werden muss, dass diese durch einen anderen Zersetzungsprozess entstanden sind. Das Fragment mit  $m/z = 43$  gehört zu einem der intensivsten Fragmente bei der Fragmentierung von Heptan.<sup>[182]</sup> Deshalb ist dies ein Hinweis darauf, dass Heptan, welches das ursprüngliche Lösungsmittel der  $MgBu_2$ -Lösung war, nicht vollständig entfernt werden konnte. Allerdings ist die Intensität dieser Fragmente verglichen mit dem  $n$ -Butyl-Fragment

ebenfalls sehr gering, weswegen auch hier angenommen werden kann, dass Heptan nahezu vollständig entfernt wurde. Während des zweiten Zersetzungsschrittes ( $T_{\text{onset}} = 338.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) steigt der Ionenstrom des  $\text{H}_2$ -Fragments deutlich an, da in diesem das im vorherigen Schritt gebildete  $\text{MgH}_2$  zersetzt wird. Obwohl  $\text{MgBu}_2$  eigentlich schon vollständig zersetzt sein sollte, können nun erneut Fragmente detektiert werden, die der Zersetzung der *n*-Butylgruppen zuzuordnen sind, weswegen der Massenverlust des zweiten Zersetzungsschrittes auch deutlich über dem theoretischen Wert liegt. Die Freisetzung dieser kohlenstoffhaltigen Fragmente resultiert aus der Zersetzung von polymerartigen Kohlenstoffverbindungen, die während der Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  durch Polymerisation der freiwerdenden Kohlenwasserstoffe und durch SETIADI im Zuge der Untersuchung von  $\text{MgBu}_2$  und daraus gebildetem  $\text{MgH}_2$  nachgewiesen werden konnten.<sup>[59]</sup> Nach dem zweiten Zersetzungsschritt ist ein Anstieg des  $\text{H}_2\text{O}$ -Ionenstroms zu beobachten. Dieses könnte theoretisch durch die Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgO}$ , welche bei Temperaturen über  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  abläuft, entstanden sein.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  kann durch eine exotherme Reaktion von  $\text{MgH}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet werden, wodurch zudem das exotherme Ereignis in der DTA-Kurve während des zweiten Zersetzungsschrittes erklärt würde. Möglicherweise wurde während der STA durch die Reaktion des entstehenden  $\text{H}_2$  mit sauerstoffhaltigen Zersetzungsprodukten, die während der STA durch Reaktion des Kohlenstoffs mit Restsauerstoff entstanden sein könnten,  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet, welches anschließend mit  $\text{MgH}_2$  unter Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  reagierte. Abschließend zusammengefasst, zeigt die MS-Analyse der  $\text{MgBu}_2$ -Zersetzung, einen geringeren Gesamtmassenverlust als theoretisch bestimmt und dass bei der Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  eine Kohlenstoffverunreinigung gebildet wird, die erst bei einer Temperatur von über  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  entfernt werden kann. Der um 9 % zu geringe Gesamtmassenverlust lässt vermuten, dass diese Entfernung nicht vollständig war. Abbildung 54 links zeigt das P-XRD des  $\text{MgBu}_2$ -Rückstands nach der thermischen Analyse im Ar-Strom.



**Abbildung 54:** Normierte P-XRDs der Rückstände der thermischen Analyse von MgBu<sub>2</sub> im Weitwinkelbereich ( $2\theta = 5 - 80^\circ$ ) (links: Atmosphäre: Ar; rechts: Atmosphäre: Ar/H<sub>2</sub> (95:5)). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % bestimmt. Das obere P-XRD wurde entlang der Ordinate verschoben, die Symbole zeigen die Reflexlagen von Mg, MgH<sub>2</sub> und MgO.

In diesem sind Reflexe für MgO zu finden, welches durch die Zersetzung von Mg(OH)<sub>2</sub> entstanden sein muss. Um zu bestimmen, ob sich die Bildung von Mg(OH)<sub>2</sub> möglicherweise unterdrücken lässt, wurden zwei weitere MgBu<sub>2</sub>-Proben mittels STA untersucht. Diese Messungen wurden in einem Argon/H<sub>2</sub>-Gemisch (95:5) durchgeführt, um durch die reduktive Atmosphäre Oxidationsprozesse zu unterdrücken. Eine der Messungen wurde bis zu einer Temperatur von 450 °C, die andere bis 900 °C durchgeführt. Dadurch sollte überprüft werden, ob die Zusammensetzung der Rückstände nach Abschluss der STA bei verschiedenen Endtemperaturen übereinstimmt. Die P-XRDs der Rückstände dieser Messungen sind rechts in Abbildung 54 gezeigt. Beide P-XRDs weisen neben dem breiten Reflexmuster (bei  $2\theta = 20^\circ$ ), das auf die Schutzfolie zurückzuführen ist, scharfe Reflexe für Mg und nur einen sehr breiten und wenig intensiven Reflex für MgO auf. Der Rückstand der 450 °C-Probe weist außerdem scharfe Reflexe von MgH<sub>2</sub> auf, obwohl die TG-Kurve (siehe Abbildung 214 im Anhang) nach dem zweiten Zersetzungsschritt keinen weiteren Massenverlust mehr zeigt und sich MgH<sub>2</sub> vollständig zersetzt haben müsste. Möglich wäre, dass sich MgH<sub>2</sub> beim Abkühlen des Rückstands durch Reaktion von dem im Gasstrom befindlichen H<sub>2</sub> mit kleinen Mg-Partikeln gebildet hat. Diese Rehydrierung fand in der 900 °C-Probe nicht statt, da die Schmelztemperatur von Magnesium (650 °C) während der Messung überschritten wurde. Die Mg-Partikel besitzen nach dem Erstarren aufgrund eines einsetzenden Partikelwachstums ein geringeres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis als die, die durch die Zersetzung von MgH<sub>2</sub> entstehenden Mg-Partikel, und besitzen, verglichen mit diesen, eine geringere Reaktivität, wodurch kein MgH<sub>2</sub> gebildet wurde. Diese beiden P-XRDs zeigen, dass durch die Verwendung einer reduktiven Atmosphäre die Bildung von MgO weitestgehend unterdrückt werden konnte

und somit bei der Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu  $\text{MgH}_2$  in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre keine Bildung von  $\text{MgO}$  zu erwarten ist.

### **6.2.1.2 Analyse der hergestellten $\text{MgBu}_2$ -Kohlenstoff-Komposite (P-XRD, $\text{N}_2$ -Physisorption)**

Die ÜEI wurde nun genutzt, um poröse Kohlenstoffmatrices mit unterschiedlichen Porengrößen mit  $\text{MgBu}_2$  zu imprägnieren. Der gravimetrische Beladungsgrad kann aufgrund der unterschiedlichen Mesoporenvolumina der porösen Kohlenstoffe nicht einheitlich gewählt werden, ohne unterschiedlich gefüllte Porensysteme zu erhalten. Deshalb wurden die porösen Kohlenstoffe, um den Einfluss der Porengröße auf das Zersetzungsverhalten von  $\text{MgBu}_2$  für alle Proben vergleichbar untersuchen zu können, jeweils mit einem ähnlichen volumetrischen Beladungsgrad an  $\text{MgBu}_2$  imprägniert. Es wurde ein volumetrischer Beladungsgrad von ca. 60 Vol% des jeweiligen Mesoporenvolumens gewählt, um eine Überladung des Porensystems mit  $\text{MgBu}_2$  zu verhindern. Das Mikroporenvolumen wurde hierbei nicht berücksichtigt, weil die Füllung dieser Poren aufgrund des kinetischen Durchmessers des  $\text{MgBu}_2$ -Moleküls (ca. 1.2 nm; bestimmt aus der berechneten Einkristallstruktur) unwahrscheinlich scheint. Die Ungenauigkeiten beim Beladungsgrad sind auf die Ungenauigkeiten der volumetrischen Messgeräte zurückzuführen. Die thermische Analyse von  $\text{MgBu}_2$  hatte ergeben, dass die Entfernung des Heptans während der Herstellung der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung bei Raumtemperatur unvollständig war, weswegen davon ausgegangen werden musste, dass die Konzentration der  $\text{MgBu}_2$ - $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung geringer als 1 mol/L war. Daher wurde der Beladungsgrad der  $\text{MgBu}_2$ -Komposite nicht anhand des Volumens der  $\text{MgBu}_2$ -Lösung, sondern anhand der Masse der getrockneten Kompositmaterialien bestimmt. Die gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade der  $\text{MgBu}_2$ -Komposite sind jeweils in der folgenden Tabelle dargestellt; der volumetrische Beladungsgrad ist in dieser auf das Gesamtporenvolumen bezogen. Der auf das Mesoporenvolumen bezogene volumetrische Beladungsgrad ist für die mikroporösen Materialien in Klammern angegeben.

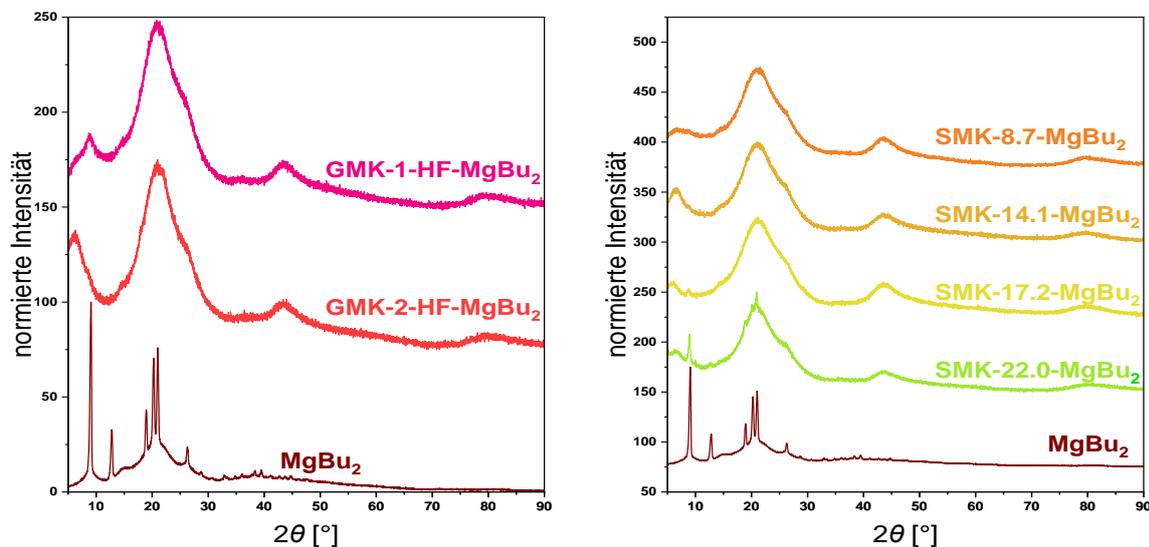
**Tabelle 7:** Gravimetrische ( $w_{\text{MgBu}_2}$ ) und volumetrische ( $\varphi_{\text{MgBu}_2}$ ) Beladungsgrade der durch ÜEI imprägnierten MgBu<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite. Der volumetrische Beladungsgrad ist in dieser auf das Gesamtporenvolumen bezogen. Der auf das Mesoporenvolumen bezogene volumetrische Beladungsgrad ist für die mikroporösen Materialien in Klammern angegeben.

Probe	$w_{\text{MgBu}_2}$ [Gew%]	$\varphi_{\text{MgBu}_2}$ [Vol%]
GMK-1-HF-MgBu <sub>2</sub>	42.7	54.4
GMK-2-HF-MgBu <sub>2</sub> *	37.4	43.2
SMK-8.7-MgBu <sub>2</sub>	31.7	42.8 (61.9)
SMK-14.1-MgBu <sub>2</sub>	24.7	40.7 (55.7)
SMK-17.2-MgBu <sub>2</sub>	24.5	44.4 (58.0)
SMK-22.0-MgBu <sub>2</sub>	31.0	54.4 (67.6)

\*Aufbewahrungsgefäß beim Überführen in der Glovebox gebrochen, daher ungenaue Angabe, dasselbe gilt für  $w_{\text{MgBu}_2}$  und  $\varphi_{\text{MgBu}_2}$  dieser Probe.

Die porösen Kohlenstoffe konnten jeweils mit ungefähr 60 Vol% des Mesoporenvolumens mit MgBu<sub>2</sub> imprägniert werden, lediglich die Probe GMK-2-HF-MgBu<sub>2</sub> weicht mit einem volumetrischen Beladungsgrad von 43.2 Vol% deutlich von den anderen Proben ab. Dies ist jedoch auf einen Probenverlust während der Probenüberführung aufgrund eines Glasgerätebruchs zurückzuführen. Dadurch sind sowohl die erhaltene Masse als auch die daraus berechneten Beladungsgrade fehlerhaft, jedoch lässt sich der tatsächliche Beladungsgrad genauer über N<sub>2</sub>-Physisorption und Thermoanalyse bestimmen. Die MgBu<sub>2</sub>-Proben wurden zunächst mittels P-XRD untersucht. Anhand der Lage und Intensität der Reflexe kann abgeschätzt werden, ob MgBu<sub>2</sub> in Form von Nanopartikeln innerhalb der Poren oder in Form größerer Partikel auf der äußeren Oberfläche vorliegt. Weil MgBu<sub>2</sub> extrem luft- und wasserempfindlich ist, können kleinste Mengen hiervon während der Imprägnierung bereits zur Zersetzung und Bildung von Mg(OH)<sub>2</sub> oder MgO führen, welche ebenfalls durch Reflexe im P-XRD identifiziert werden können. Abbildung 55 zeigt die P-XRDs der mit MgBu<sub>2</sub> imprägnierten GMK- und SMK-Proben und MgBu<sub>2</sub> als Volumenmaterial. Alle Komposite weisen zwei breite Reflexe bei  $2\theta = 44^\circ$  und  $2\theta = 80^\circ$  auf, die durch teilweise graphitische Bereiche in den porösen Kohlenstoffen entstehen. Der erste dieser Reflexe, der eigentlich bei  $2\theta = 25^\circ$  liegen würde, wird von einem Reflexprofil überlagert, das sich als verbreiterte Form der MgBu<sub>2</sub>-Reflexe bei  $2\theta = 19^\circ, 20^\circ, 21^\circ$  und  $26^\circ$  beschreiben lässt. Die P-XRDs von GMK-1-HF-MgBu<sub>2</sub> und SMK-17.2-MgBu<sub>2</sub> weisen zusätzlich noch einen wenig intensiven und stark verbreiterten MgBu<sub>2</sub>-Reflex bei  $2\theta = 9^\circ$  auf. Eine Reflexverbreiterung wird für Nanopartikel

beobachtet, da diese, verglichen mit dem Volumenmaterial, weniger Netzebenen besitzen. Dieser breite Reflex sowie die breiten Reflexe im Bereich von  $2\theta = 19\text{-}26^\circ$  können also als Hinweis auf das Vorhandensein von  $\text{MgBu}_2$  in Form von Nanopartikeln gewertet werden. Außer den zuvor genannten Reflexen sind in keinem Diffraktogramm, abgesehen von dem der Probe SMK-22.0- $\text{MgBu}_2$ , scharfe Reflexe von  $\text{MgBu}_2$ ,  $\text{MgO}$  oder  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu finden.

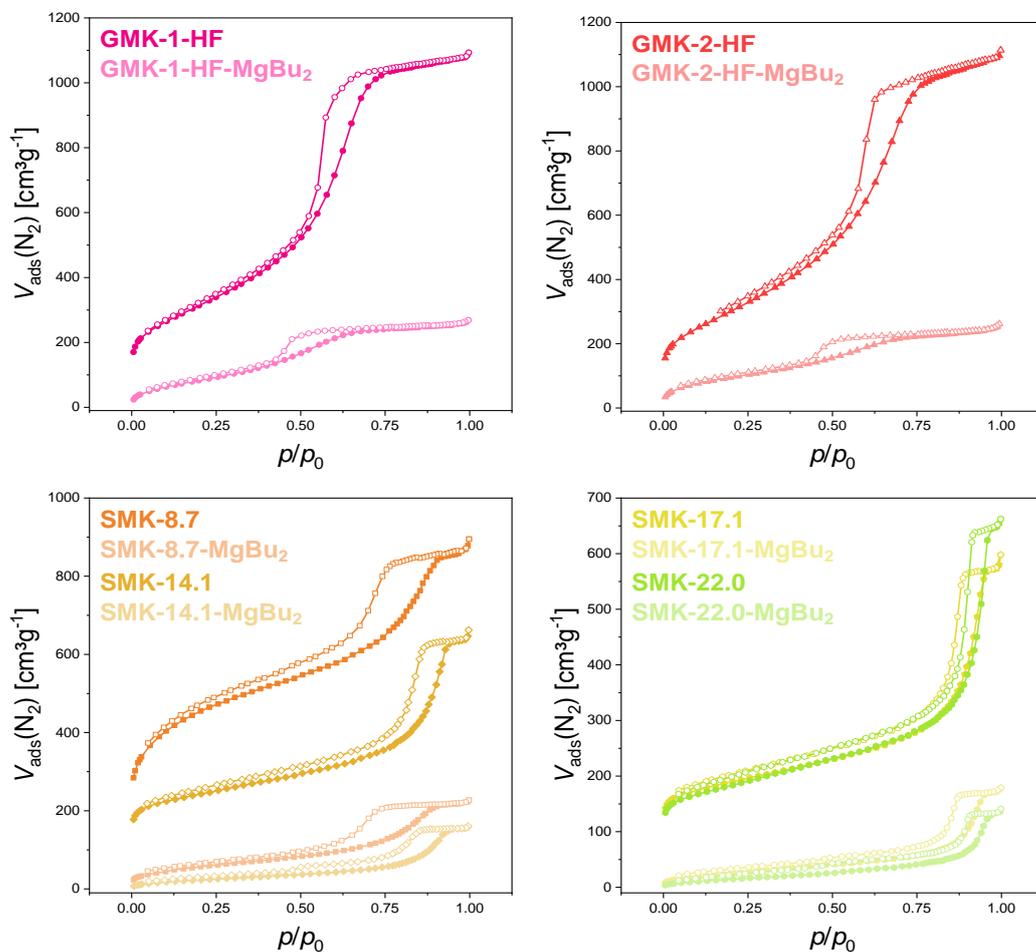


**Abbildung 55:** Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der mit  $\text{MgBu}_2$  imprägnierten porösen Kohlenstoffe im Weitwinkelbereich ( $2\theta = 5 - 90^\circ$ ); links: GMK-HF- $\text{MgBu}_2$ -Komposite, rechts: SMK- $\text{MgBu}_2$ -Komposite. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % bestimmt. Beide Abbildungen enthalten jeweils das Diffraktogramm von  $\text{MgBu}_2$  als Volumenmaterial, die Diffraktogramme sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Das Diffraktogramm der Probe SMK-22.0- $\text{MgBu}_2$  dagegen weist scharfe  $\text{MgBu}_2$ -Reflexe bei  $2\theta = 9^\circ$ ,  $2\theta = 20^\circ$  und  $2\theta = 21^\circ$  auf, die auf makrokristallines Material zurückzuführen sind. Entweder ist die Kristallitgröße der  $\text{MgBu}_2$ -Partikel innerhalb der Poren in dieser Probe so groß, dass scharfe Reflexe erhalten werden oder es befindet sich  $\text{MgBu}_2$  auf der äußeren Oberfläche des Kohlenstoffes, welches durch die Imprägnierung nicht ins Porensystem gelangt ist. Weil die mittlere Porengröße dieser Probe jedoch nur 5.0 nm über der von SMK-17.2- $\text{MgBu}_2$  liegt (und in dieser Probe keine Reflexe zu beobachten sind), scheint die erste Hypothese unwahrscheinlich und das Vorhandensein von  $\text{MgBu}_2$  auf der äußeren Oberfläche wahrscheinlicher. Bei dem in allen Proben (mit Ausnahme von GMK-1-HF- $\text{MgBu}_2$ ) zu beobachtenden breiten Reflex bei ca.  $2\theta = 5^\circ$  handelt es sich um einen, durch den apparativen Aufbau bedingten Pseudoreflex ohne weitere Bedeutung.

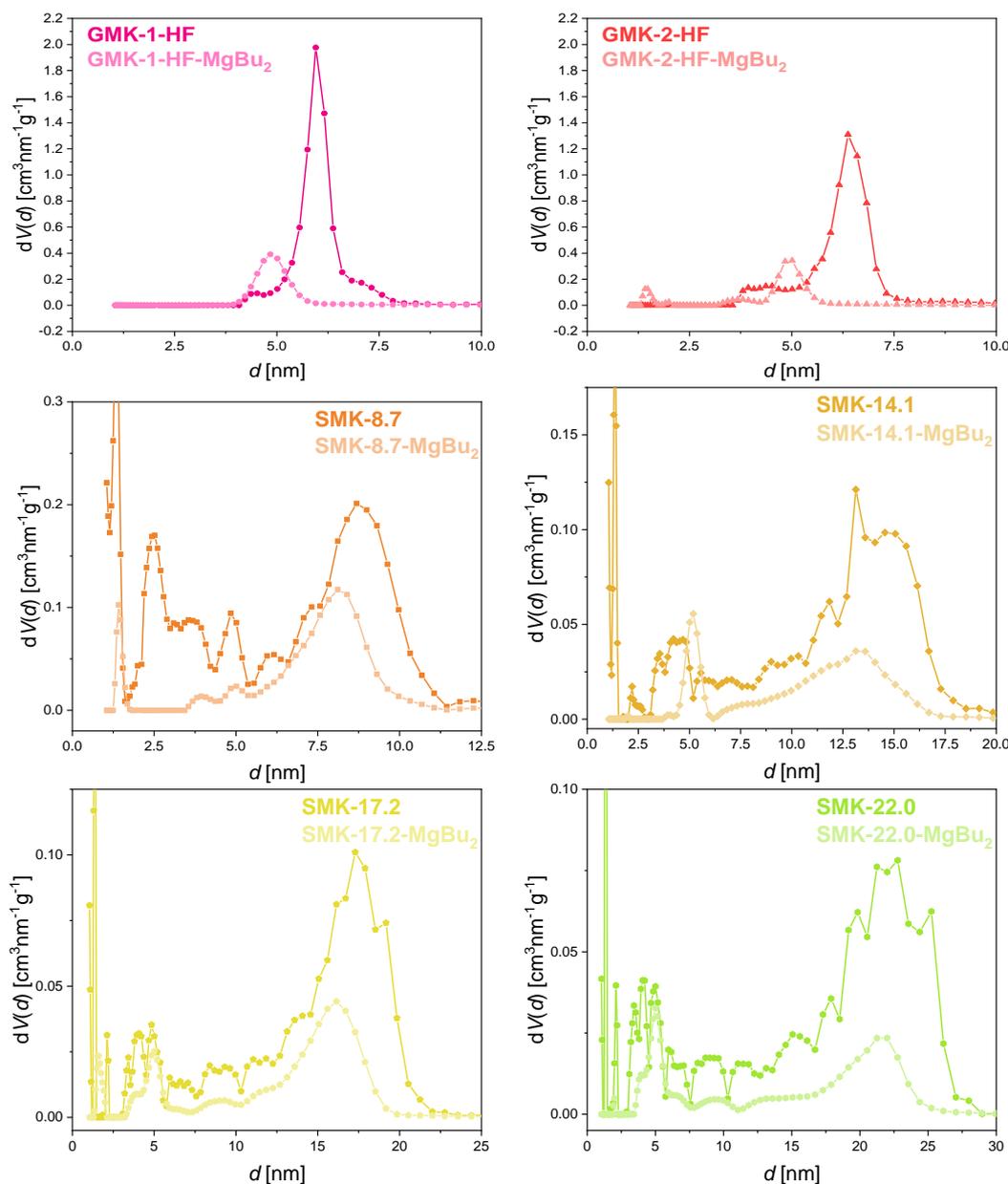
Im Anschluss wurden die  $\text{MgBu}_2$ -Kohlenstoff-Komposite mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption untersucht, um genauere Erkenntnisse über die Befüllung der Poren mit  $\text{MgBu}_2$  zu erlangen. Die  $\text{N}_2$ -

Physisorptionsisothermen der porösen Kohlenstoffe und der mit  $\text{MgBu}_2$  imprägnierten Komposite sind in Abbildung 56 gezeigt.



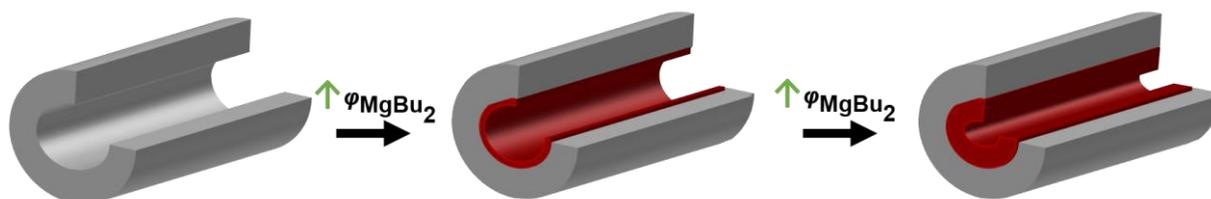
**Abbildung 56:**  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen (77 K) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der mit  $\text{MgBu}_2$  imprägnierten GMK-HF- und SMK-Proben.

Für alle Materialien kann nach der Imprägnierung eine deutliche Verringerung des adsorbierten  $\text{N}_2$ -Volumens sowie eine Verschiebung der Porenkondensation zu geringeren Relativdrücken festgestellt werden. Außerdem kann in den Desorptionsästen der Proben SMK-14.1- $\text{MgBu}_2$ , SMK-17.2- $\text{MgBu}_2$  und SMK-22.0- $\text{MgBu}_2$  bei einem Relativdruck von ca.  $p/p_0 = 0.5$  ein Abfall beobachtet werden, der auf *Pore Blocking* deutet (für eine deutliche Darstellung der Isothermen siehe Abbildung 215 im Anhang).



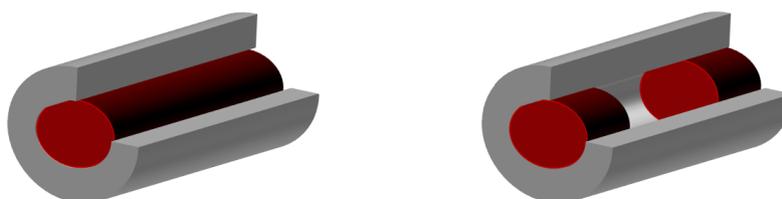
**Abbildung 57:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) der unbeladenen SMKs und der mit  $\text{MgBu}_2$  imprägnierten Komposite.

Die mittels DFT berechneten Porengrößenverteilungen (Abbildung 57, für einen Vergleich der aus den Adsorptionsästen bestimmten Porengrößenverteilungen siehe Abbildung 216 im Anhang) zeigen, dass das freie Porenvolumen abnimmt und zum anderen, dass der Porendurchmesser geringer wird. Außerdem zeigen diese, dass im Fall der SMKs, deren Porengrößenverteilungen breiter als die der GMKs sind, schmalere Mesoporen (also alle Mesoporen mit  $d < d_{\text{Pore}}$ ) sowie Mikroporen vollständig gefüllt werden. Die größeren Mesoporen (alle Mesoporen mit  $d = d_{\text{Pore}}$ ) nehmen dagegen im Durchmesser ab. Die Reduktion des Porendurchmessers muss durch die Abscheidung von  $\text{MgBu}_2$  an der Porenwand und anschließendem gleichmäßigen Wachstum dieser Schicht erfolgen (siehe Abbildung 58).



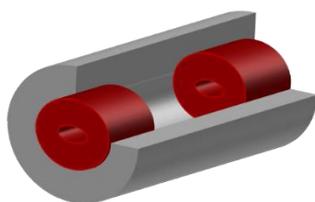
**Abbildung 58:** Postulierter Mechanismus der gleichmäßigen Porenfüllung bei Steigerung des volumetrischen Beladungsgrades  $\varphi_{\text{MgBu}_2}$  durch Bildung einer wachsenden Schicht  $\text{MgBu}_2$  an der Porenwand.

Würde die Befüllung der schmaleren Mesoporen nach demselben Mechanismus ablaufen, so müsste für diese auch eine Verringerung des Porendurchmessers zu beobachten sein. Weil die schmaleren Poren nach der Imprägnierung allerdings vollständig gefüllt zu sein scheinen, müssen die Poren entweder komplett gefüllt sein (Abbildung 59, links) oder teilweise blockiert sein, sodass zwar noch freies Porenvolumen existiert, dieses allerdings während der  $\text{N}_2$ -Physisorption nicht zugänglich war (Abbildung 59, rechts). Eine Befüllung auf eine dieser Weisen ist deswegen zu erwarten, weil die Kapillarkräfte in schmaleren Poren stärker wirken als in größeren. Der Unterdruck, der nötig ist, um das Lösungsmittel zu verdampfen, muss in den schmaleren Poren niedriger sein, weswegen die  $\text{MgBu}_2$ -Lösung bei kontinuierlicher Vergrößerung des Unterdruckes zunächst in den größeren Poren verdampft. Während das Volumen an Lösungsmittel abnimmt, steigt die  $\text{MgBu}_2$ -Konzentration in der  $\text{MgBu}_2$ -Lösung in den schmalen Poren aber weiter an, bis die kritische Konzentration erreicht ist und die Abscheidung von  $\text{MgBu}_2$  eintritt. So wird möglicherweise ein Konzentrationsgradient erhalten, der zur Folge hat, dass die schmalen Poren vollständig gefüllt sind oder freies Porenvolumen blockiert wird.



**Abbildung 59:** Formen unzugänglicher, mit  $\text{MgBu}_2$  gefüllter Poren; links: Pore ist vollständig mit  $\text{MgBu}_2$  gefüllt und es existiert kein freies Porenvolumen mehr, rechts: die Pore ist nur partiell mit  $\text{MgBu}_2$  gefüllt und es existiert noch freies, aber unzugängliches Porenvolumen.

Das in den Hysteresen von SMK-14.1-MgBu<sub>2</sub>, SMK-17.2-MgBu<sub>2</sub> und SMK-22.0-MgBu<sub>2</sub> beobachtete *pore blocking* stützen die These, dass schmalere Mesoporen (in diesem Fall  $d_{\text{Pore}} < 14 \text{ nm}$ ) mit einer größeren Menge an MgBu<sub>2</sub> befüllt werden und sind ein Hinweis darauf, dass schmalere Poren vermehrt blockiert werden. In den zuvor genannten Proben sind die Mesoporen aber möglicherweise groß genug ( $d_{\text{Pore}} > 14 \text{ nm}$ ), dass die Blockierung der Poren bei dem gegebenen MgBu<sub>2</sub>-Beladungsgrad nicht mehr vollständig stattfindet und Poren durch Porenhäule zugänglich bleiben (Abbildung 60). Aufgrund dieser Desorptionseffekte werden bei der Auswertung mittels DFT vermehrt Poren von ca. 5 nm berechnet, die jedoch den engsten Porenhäulen und nicht der tatsächlichen Porengrößenentsprechen (aus den Desorptionsästen bestimmte Porengrößenverteilungen von SMK-14.1-MgBu<sub>2</sub>, SMK-17.2-MgBu<sub>2</sub> und SMK-22.0-MgBu<sub>2</sub>). Diese Annahme wird dadurch bestätigt, da diese 5 nm Poren in den Porengrößenverteilungen, die aus den Adsorptionsästen bestimmt wurden, nicht zu beobachten sind (siehe Abbildung 216 im Anhang).



**Abbildung 60:** Partiiell mit MgBu<sub>2</sub> gefüllte Pore, deren freies Porenvolumen nur über sehr chmale Porenhäule zugänglich ist.

Tabelle 8 zeigt die aus den Porengrößenverteilungen bestimmten mittleren Porendurchmesser, spezifischen Oberflächen, das Mikro- und Mesoporenvolumen sowie den gravimetrischen und volumetrischen MgBu<sub>2</sub>-Beladungsgrad der imprägnierten Kompositmaterialien. Für alle Komposite wird eine Reduktion des mittleren Porendurchmessers sowie der spezifischen Oberfläche und des Mikro- und Mesoporenvolumens beobachtet. Nachfolgend soll herausgefunden werden, ob sich anhand dieser Werte genauere Aussagen über den tatsächlichen volumetrischen Beladungsgrad treffen lassen, da dieser zuvor lediglich auf Basis der Massendifferenz zwischen MgBu<sub>2</sub>-Komposit und unbeladener Probe sowie der theoretischen Dichteänderung bei der Umwandlung von MgBu<sub>2</sub> zu MgH<sub>2</sub> bestimmt wurde.

**Tabelle 8:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , Mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der mit  $\text{MgBu}_2$  imprägnierten porösen Kohlenstoffe. Die Werte der jeweiligen unbeladenen Kohlenstoffe sind zusätzlich rot aufgeführt.

Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$w_{\text{MgBu}_2}$ [Gew%]/ $\varphi_{\text{MgBu}_2}$ [Vol%]
GMK-1-HF-MgBu <sub>2</sub>	4.9 (6.0)	300 (1075)	- (-)	0.383 (1.610)	42.7/54.4
GMK-2-HF-MgBu <sub>2</sub>	5.0 (6.4)	301 (1036)	- (-)	0.366 (1.628)	37.4/43.2
SMK-8.7-MgBu <sub>2</sub>	8.0 (8.7)	195 (1544)	0.023 (0.393)	0.307 (0.881)	31.7/61.9
SMK-14.1-MgBu <sub>2</sub>	12.7 (14.1)	99 (922)	- (0.254)	0.235 (0.694)	24.7/55.7
SMK-17.2-MgBu <sub>2</sub>	15.9 (17.2)	100 (768)	0.012 (0.197)	0.247 (0.657)	24.5/58.0
SMK-22.0-MgBu <sub>2</sub>	21.1 (22.0)	74 (746)	0.003 (0.190)	0.199 (0.781)	31.0/67.6

Um die Reduktion der spezifischen Oberflächen und Porenvolumina richtig interpretieren zu können, müssen zunächst die zwei Ursachen für die Differenz der jeweiligen Werte nach der Imprägnierung berücksichtigt werden. Die erste Ursache, im Folgenden als gravimetrische Reduktion bezeichnet, liegt allein in der Änderung des Massenverhältnisses der Matrix zu  $\text{MgBu}_2$ . Die durch  $\text{N}_2$ -Physisorption bestimmten Werte reduzieren sich bereits durch die Zugabe von  $\text{MgBu}_2$  zur Matrix dadurch, dass der Anteil an porösem Material abnimmt. Die zweite Ursache, im Folgenden als volumetrische Reduktion bezeichnet, liegt in der tatsächlichen Reduktion der zugänglichen Porenoberfläche oder des verfügbaren Porenvolumens begründet, also der Besetzung von freiem Volumen durch  $\text{MgBu}_2$  aufgrund der Imprägnierung. Durch Kombination von gravimetrischer und volumetrischer Reduktion, wird schließlich die Gesamtreduktion des jeweiligen Wertes erhalten. Die Kenntnis über die gravimetrische Reduktion ist notwendig, um von der volumetrischen Reduktion auf den tatsächlichen volumetrischen Beladungsgrad schließen zu können. Um die resultierenden Werte der  $\text{MgBu}_2$ -Komposite vergleichen zu können, werden im Folgenden nicht die absoluten Werte, sondern die prozentuale Änderung betrachtet. Bei der Berechnung der prozentualen

Änderung wurden die Werte der unbeladenen Kohlenstoffe, basierend auf den gravimetrischen MgBu<sub>2</sub>-Anteilen, um die gravimetrische Reduktion korrigiert (siehe Gleichung 6.1 und 6.2).

$$\Delta S_{\text{DFT (gravimetrisch)}} = S_{\text{DFT (Matrix)}} \cdot \left(1 - \frac{w_{\text{AM}}}{100}\right) \quad (6.1)$$

$$\Delta S_{\text{DFT}} = -1 \cdot \left(1 - \frac{S_{\text{DFT (Komposit)}}}{\Delta S_{\text{DFT (gravimetrisch)}}}\right) \cdot 100 \quad (6.2)$$

$S_{\text{DFT}}$  = durch DFT berechnete spezifische Oberfläche [m<sup>2</sup>/g]

$\Delta S_{\text{DFT (gravimetrisch)}}$  = gravimetrische Reduktion der durch DFT berechneten spezifische Oberfläche

$w_{\text{AM}}$  = gravimetrischer Anteil des Aktivmaterials (MgBu<sub>2</sub> oder Metallhydrid)

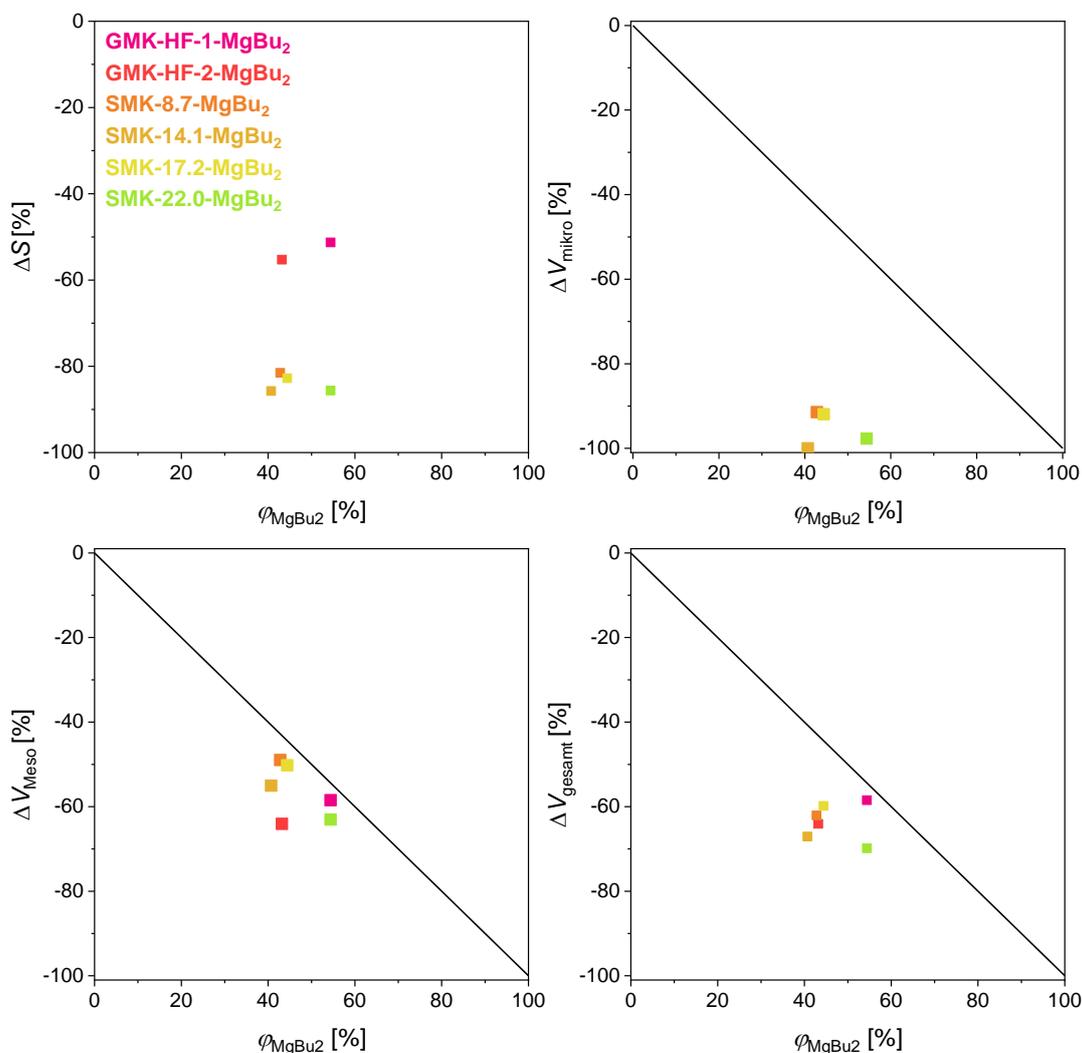
Ergebit sich aus Gl. 6.2 ein negatives Ergebnis, so entspricht dies einer Abnahme von z.B. der spezifischen Oberfläche nach der Imprägnierung. Ein positives Ergebnis würde dementsprechend einer Zunahme entsprechen. Die folgende Tabelle enthält die mittels Gleichung 6.1 berechneten, prozentualen Änderung der spezifischen Oberfläche, der Mikro- und Mesoporenvolumina sowie des Gesamtporenvolumens.

**Tabelle 9:** Durch die Imprägnierung mit MgBu<sub>2</sub> erhaltene prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  der porösen Kohlenstoffe.

Probe	$\Delta S_{\text{DFT}}$ [%]	$\Delta V_{\text{mikro}}$ [%]	$\Delta V_{\text{meso}}$ [%]	$\Delta V_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-MgBu <sub>2</sub>	-51.3	-	-58.5	-58.5
GMK-2-HF-MgBu <sub>2</sub>	-55.3	-	-64.1	-64.1
SMK-8.7-MgBu <sub>2</sub>	-81.5	-91.4	-49.0	-62.1
SMK-14.1-MgBu <sub>2</sub>	-85.7	-100	-55.0	-67.1
SMK-17.2-MgBu <sub>2</sub>	-82.8	-91.9	-50.2	-59.8
SMK-22.0-MgBu <sub>2</sub>	-85.6	-97.7	-63.1	-69.9

Die in Tabelle 9 aufgeführten Werte sind in Abbildung 61 gegen den volumetrischen Beladungsgrad aufgetragen. Weil die Werte um die gravimetrische Reduktion korrigiert sind, muss die volumetrische Reduktion bei idealer Ausfüllung des Porenvolumens (also ohne Einschlüsse von freiem Porenvolumen wie rechts in Abbildung 59 dargestellt), dem volumetrischen Beladungsgrad entsprechen. Diese ideale Ausfüllung wird in Abbildung 61

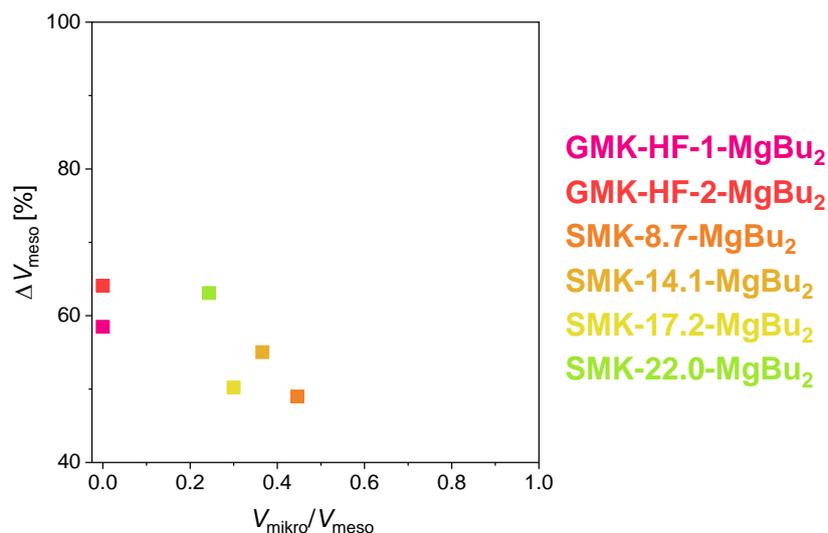
durch die Geraden dargestellt. Die spezifische Oberfläche ist nur in zwei Dimensionen definiert, weswegen nicht zu erwarten ist, dass die prozentuale Änderung in gleicher Weise vom volumetrischen Beladungsgrad abhängt, weswegen in der zugehörigen Abbildung (Abbildung 61, oben links) auf die Gerade verzichtet wurde. Für die prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche zeigt sich, dass diese jeweils für die GMK- und SMK-Komposite ähnlich ist, wobei die Änderung in den SMK-Kompositen mit 80-86 % deutlich höher liegt. Dieser Unterschied ist auf die unterschiedliche Mikroporosität der Kohlenstoffmaterialien zurückzuführen. Durch das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Mikroporen tragen diese einen wesentlichen Anteil zur spezifischen Oberfläche bei. Somit ist die Änderung der spezifischen Oberfläche bei Befüllung oder Blockierung der Mikroporen in den SMK-Kompositen dementsprechend größer. Die GMK-Materialien besitzen dagegen keine Mikroporen, wodurch die spezifische Oberfläche nur durch die Mesoporenoberfläche charakterisiert ist.



**Abbildung 61:** Auftragung der prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  in

Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades  $\varphi_{\text{MgBu}_2}$  der MgBu<sub>2</sub>-Komposite. Die Gerade t stellt die ideale Befüllung des Porenvolumens in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades dar.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit den prozentualen Änderungen des Mikroporenvolumens überein (Abbildung 61, oben rechts), die jeweils deutlich unter der idealen Geraden liegen. Die hohen Änderungen zeigen, dass die Mikroporen aller SMK-Materialien unabhängig vom mittleren Mesoporendurchmesser nahezu vollständig oder sogar vollständig gefüllt oder blockiert wurden. Weil die Mikroporen zu klein für die Aufnahme von MgBu<sub>2</sub> sind, kann davon ausgegangen werden, dass schmalere Poren bevorzugt von MgBu<sub>2</sub> blockiert werden. Die Abnahme des Mesoporenvolumens ist für alle Komposite recht ähnlich und liegt zwischen 49-64 %. Auffällig sind vor allem die Proben GMK-2-HF-MgBu<sub>2</sub> und SMK-8.7-MgBu<sub>2</sub>, deren Werte deutlich von der idealen Geraden abweichen. Der Grund für die Abweichung des Wertes von GMK-2-HF-MgBu<sub>2</sub> liegt in der Bestimmung des gravimetrischen Beladungsgrades, die, wie zuvor beschrieben, sehr ungenau ist. Die Änderung des Mesoporenvolumens kann aufgrund der fehlenden Mikroporosität als tatsächlicher, volumetrischer Beladungsgrad interpretiert werden. Daraus ergibt sich für dieses Komposit ein korrigierter gravimetrischer Beladungsgrad von 47.0 Gew.%. Die Abweichung des Komposits SMK-8.7-MgBu<sub>2</sub> lässt sich dagegen ansatzweise über das Verhältnis von Mikro- zu Mesoporenvolumen in den porösen Matrices erklären. Aus Abbildung 62 wird ersichtlich, dass die Änderung des Mesoporenvolumens tendenziell geringer wird, je höher der Mikroporenanteil im porösen Kohlenstoff ist. Die Probe SMK-14.1-MgBu<sub>2</sub> fällt ein wenig aus diesem Trend heraus, allerdings beträgt die Änderung des Mikroporenvolumens in dieser Probe 100 %, weswegen nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein Teil der Mikroporen nur blockiert und nicht gefüllt ist. Dadurch stände ein größeres MgBu<sub>2</sub>-Volumen zur Verfügung, um das Mesoporenvolumen zu füllen.

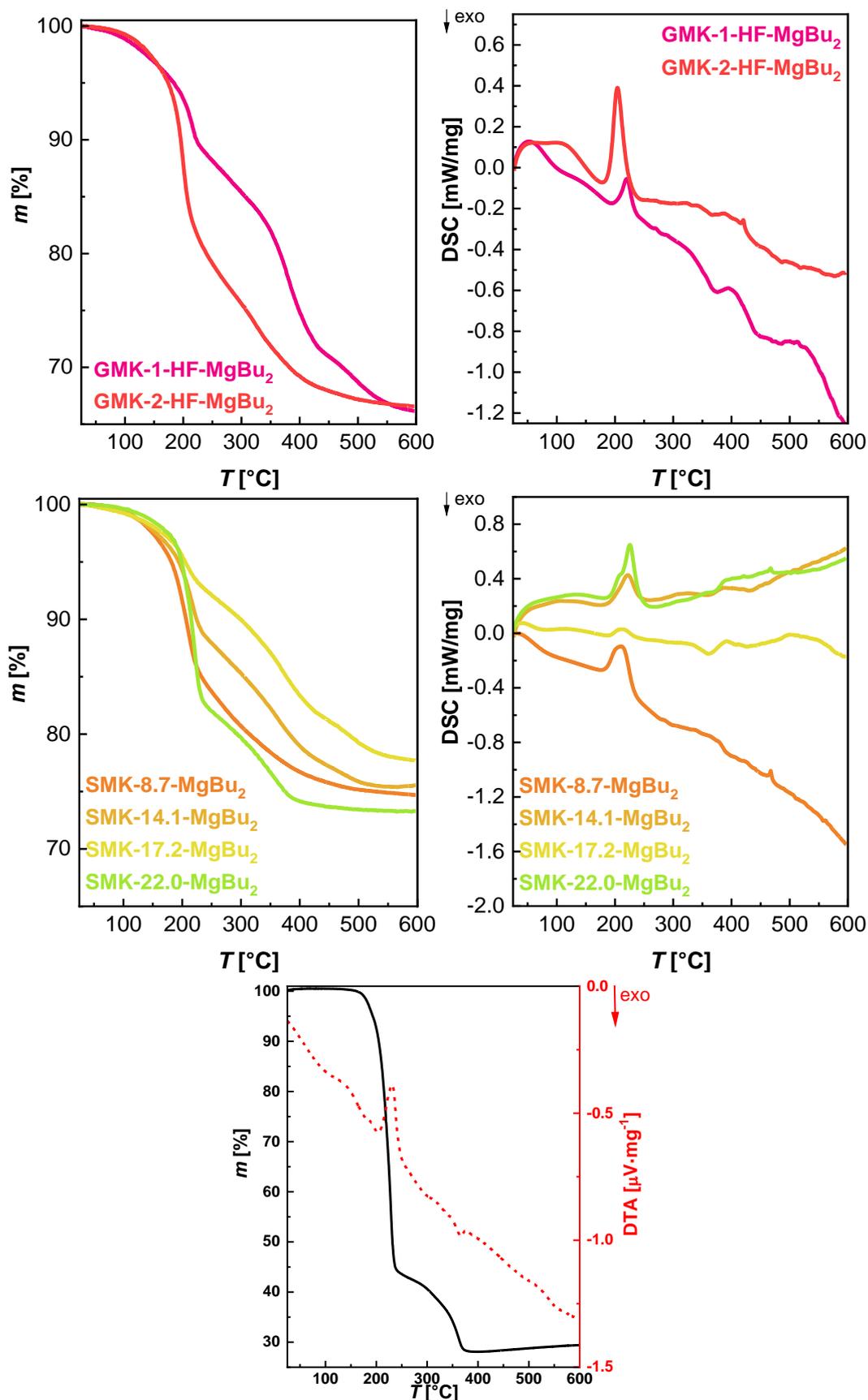


**Abbildung 62:** Prozentuale Änderung des Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{meso}}$  in Abhängigkeit des Mikro-Meso-Porenvolumenverhältnisses  $V_{\text{mikro}}/V_{\text{meso}}$  der MgBu<sub>2</sub>-Komposite.

Die Änderung des Gesamtporenvolumens (Abbildung 61, unten rechts) zeigt, dass lediglich die Probe GMK-1-HF-MgBu<sub>2</sub> in der Nähe der idealen Füllgeraden liegen, weswegen angenommen werden kann, dass die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption den aus der Masse des Komposits bestimmten gravimetrischen Beladungsgrad und den daraus berechneten volumetrischen Beladungsgrad widerspiegeln und der poröse Kohlenstoffe gleichmäßig mit MgBu<sub>2</sub> imprägniert werden konnten. Die übrigen Proben weichen teilweise deutlich von der idealen Gerade ab, wobei GMK-2-HF-Mg(Bu<sub>2</sub>) von der idealen Füllgeraden abweicht, da der gravimetrische Beladungsgrad nicht korrekt bestimmt werden konnte. Somit kann anhand dieser Ergebnisse keine klare Aussage zur Gleichmäßigkeit der Imprägnierung in dieser Probe getroffen werden. Für das Komposit SMK-14.1-MgBu<sub>2</sub> wird aufgrund der vollständigen Füllung der Mikroporen, die für keine andere SMK-Probe beobachtet wird, ein teilweiser Einschluss von freiem Porenvolumen angenommen, wodurch die Änderung des Gesamtporenvolumens höher ausfällt, als anhand des gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrades angenommen wurde. Ein Einschluss von freiem Porenvolumen erscheint als Erklärung der Ergebnisse der übrigen, von der idealen Gerade abweichenden Proben als wahrscheinlich. Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption legen nahe, dass der mittlere Porendurchmesser das Volumen, das mittels Imprägnierung in das Porensystem eingebracht wird nicht beeinflusst, da hinsichtlich der prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche, des Mikro- und Mesoporenvolumens sowie des Gesamtporenvolumens kein bestimmter Trend in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Kohlenstoffe festgestellt werden konnte (siehe Abbildung 217 im Anhang).

### 6.2.1.3 Analyse der hergestellten MgBu<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite (STA, P-XRD)

Um den Einfluss der Nanostrukturierung auf das thermische Verhalten von MgBu<sub>2</sub> in porösen Kohlenstoffen mit unterschiedlich weiten Poren untersuchen zu können, wurden die MgBu<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite abschließend mittels STA analysiert. In Abbildung 63 sind die TG-Kurven der thermischen Analyse der MgBu<sub>2</sub>-Komposite gezeigt. Diese Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf und zeigen eine Zersetzung des Aktivmaterials über zwei bzw. teilweise sogar drei Schritte (mit Ausnahme der TG-Kurve der Probe SMK-8.7-MgBu<sub>2</sub>). Die aus den TG-Kurven bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte sowie die Massenverluste während des jeweiligen Zersetzungsschrittes sind in Tabelle 10 dargestellt. Im Bereich zwischen 25-100 °C liegen die Massenverluste aller Proben unter 1.5 %, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass das Lösungsmittel durch den Trocknungsschritt bei der Herstellung der Komposite nahezu vollständig entfernt wurde. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der ersten Zersetzungsreaktion zeigen, dass diese für alle Porengrößen zu geringeren Temperaturen verschoben ist und ca. 20-40 °C unterhalb von MgBu<sub>2</sub> als Volumenmaterial liegt. Für die zweite Zersetzungsreaktion kann, bezogen auf die  $T_{\text{onset}}$ -Werte, keine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen verglichen mit MgBu<sub>2</sub> als Volumenmaterial beobachtet werden. Allerdings ist der Übergang zwischen dem ersten und zweiten Zersetzungsschritt in allen Proben in den TG-Kurven fließend und die Wendepunkte der TG-Kurven des zweiten Zersetzungsschrittes sind unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies führt dazu, dass die Bestimmung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte ungenau wird. In der TG-Kurve der Probe SMK-8.7-MgBu<sub>2</sub> konnte kein Wendepunkt für den zweiten Zersetzungsschritt bestimmt werden, daher konnte für diesen auch kein  $T_{\text{onset}}$ -Wert bestimmt werden.



**Abbildung 63:** Mittels STA im Argonstrom bestimmte TG- und DSC-Kurven der mit MgBu<sub>2</sub> imprägnierten porösen Kohlenstoffe und die TG- und DTA –Kurven von MgBu<sub>2</sub> als Volumenmaterial im Temperaturbereich von 25-600 °C; oben: GMK-Komposite, Mitte: SMK-Komposite, unten MgBu<sub>2</sub>.

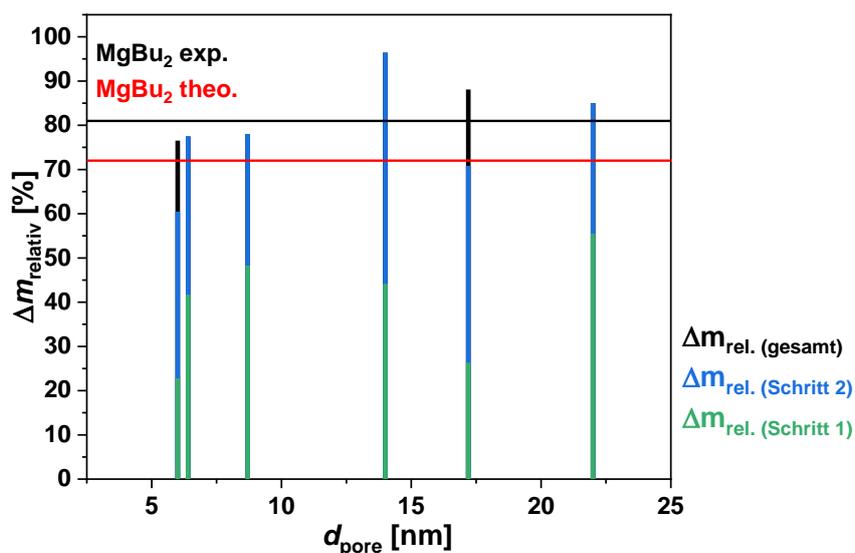
Weil die Wendepunkte teilweise so schwach ausgeprägt sind, der Massenverlust während des zweiten Zersetzungsschrittes aber über einen breiten Temperaturbereich erfolgt, kann angenommen werden, dass während des zweiten Zersetzungsschrittes mehrere Zersetzungsprozesse bei unterschiedlichen Temperaturen stattfinden. Die Prozesse, die stattfinden können sind z.B. die Zersetzung von nicht-nanostrukturierten  $\text{MgBu}_2$ -Partikeln, die Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  sowie die Zersetzung von polymerartigen Kohlenstoffverunreinigungen, die durch die Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  gebildet wurden. Möglicherweise variiert die Zersetzungstemperatur dieser Prozesse aufgrund der Nanostrukturierung innerhalb der Poren, wodurch diese, abhängig von der Partikelgröße, innerhalb eines breiten Temperaturbereichs stattfinden. Ebenfalls möglich wäre eine Hemmung der Kinetik aufgrund beschränkter Diffusion innerhalb der Poren, wodurch die Zersetzungsprozesse langsamer ablaufen und die Reaktionsgeschwindigkeit erst mit steigender Temperatur zunimmt. Für eine Hemmung der Diffusion spricht, dass bei den meisten Proben erst bei ca. 500-550 °C eine Massenkonstanz erreicht wird, wohingegen  $\text{MgBu}_2$  als Volumenmaterial bereits bei ca. 400 °C eine Massenkonstanz zeigte. Zwar konnte mittels STA im Argonstrom für alle porösen Kohlenstoffe bei Temperaturen über 300 °C Massenverluste aufgrund der Freisetzung von  $\text{CO}_2$ , die bis zu einer Temperatur von 600 °C weiter stattfindet, nachgewiesen werden, allerdings waren die dadurch entstandenen Massenverluste so gering, dass sie für die Massenverluste der  $\text{MgBu}_2$ -Komposite im Temperaturbereich zwischen 400-550 °C nicht vollständig verantwortlich sein können.

**Tabelle 10:** Mittels STA bestimmte Massenverluste  $\Delta m$  im Bereich zwischen 25-100 °C sowie die  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Massenverluste  $\Delta m$  für den ersten und zweiten Zersetzungsschritt von  $\text{MgBu}_2$  als Volumenmaterial und den mit  $\text{MgBu}_2$  imprägnierten porösen Kohlenstoffe.

Probe	$\Delta m(25-100\text{ °C})$ [%]	$T_{\text{onset}}$ (Schritt 1) [°C]	$\Delta m(\text{Schritt 1})$ [%]	$T_{\text{onset}}$ (Schritt 2) [°C]	$\Delta m(\text{Schritt 2})$ [%]	$\Delta m(\text{gesamt})$ [%]
$\text{MgBu}_2$	0.410	213.0	78.3	317.8	12.9	91.6
GMK-1- HF- $\text{MgBu}_2$	1.13	171.2	9.73	362.0	16.1/6.85	33.8
GMK-2- HF- $\text{MgBu}_2$	0.740	178.0	17.6	306.2	15.1	33.4
SMK-8.7- $\text{MgBu}_2$	0.550	168.2	15.3	-	9.43	24.7
SMK-14.1- $\text{MgBu}_2$	0.630	178.0	10.9	329.1	12.9	24.4
SMK-17.2- $\text{MgBu}_2$	0.830	170.4	6.45	330.4	10.9/4.23	22.4
SMK-22.0 - $\text{MgBu}_2$	0.350	199.0	17.2	315.7	9.15	26.7

Weil  $\Delta m_{(\text{gesamt})}$  für GMK-1-HF- $\text{MgBu}_2$  und GMK-2-HF- $\text{MgBu}_2$  so gut wie gleich ist, kann angenommen werden, dass deren gravimetrischer  $\text{MgBu}_2$ -Anteil in etwa gleich ist, weswegen dieser im Folgenden als  $w_{\text{MgBu}_2} = 42.2 \text{ Gew\%}$  angenommen wird. Wie die STA von  $\text{MgBu}_2$  gezeigt hat, sollte der Massenverlust während des ersten Zersetzungsschrittes deutlich größer als während des zweiten sein. Für die  $\text{MgBu}_2$ -Kohlenstoff-Komposite kann dieser Zusammenhang jedoch nicht beobachtet werden. Der Massenverlust während des ersten Schrittes ist in GMK-1-HF- $\text{MgBu}_2$ , SMK-14.1- $\text{MgBu}_2$  und SMK-17.2- $\text{MgBu}_2$  geringer als im Zweiten und in den übrigen Proben ist das Verhältnis von  $\Delta m_{(\text{Schritt 1})}/\Delta m_{(\text{Schritt 2})}$  wesentlich geringer, als es bei  $\text{MgBu}_2$  als Volumenmaterial der Fall war. Bei GMK-1-HF- $\text{MgBu}_2$  und SMK-17.2- $\text{MgBu}_2$  wird sogar ein dritter Zerfallsschritt bei  $T_{\text{onset}} = 470.9\text{ °C}$  und  $T_{\text{onset}} = 463.3\text{ °C}$  beobachtet, während dem jeweils ein Massenanteil verloren geht, der mit dem Massenverlust während des ersten Schrittes vergleichbar ist. Es lässt sich bezüglich der Massenverluste kein Trend in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers erkennen. Weil sich aus den TG-Kurven keine weiteren Informationen über die Gründe für dieses, vom

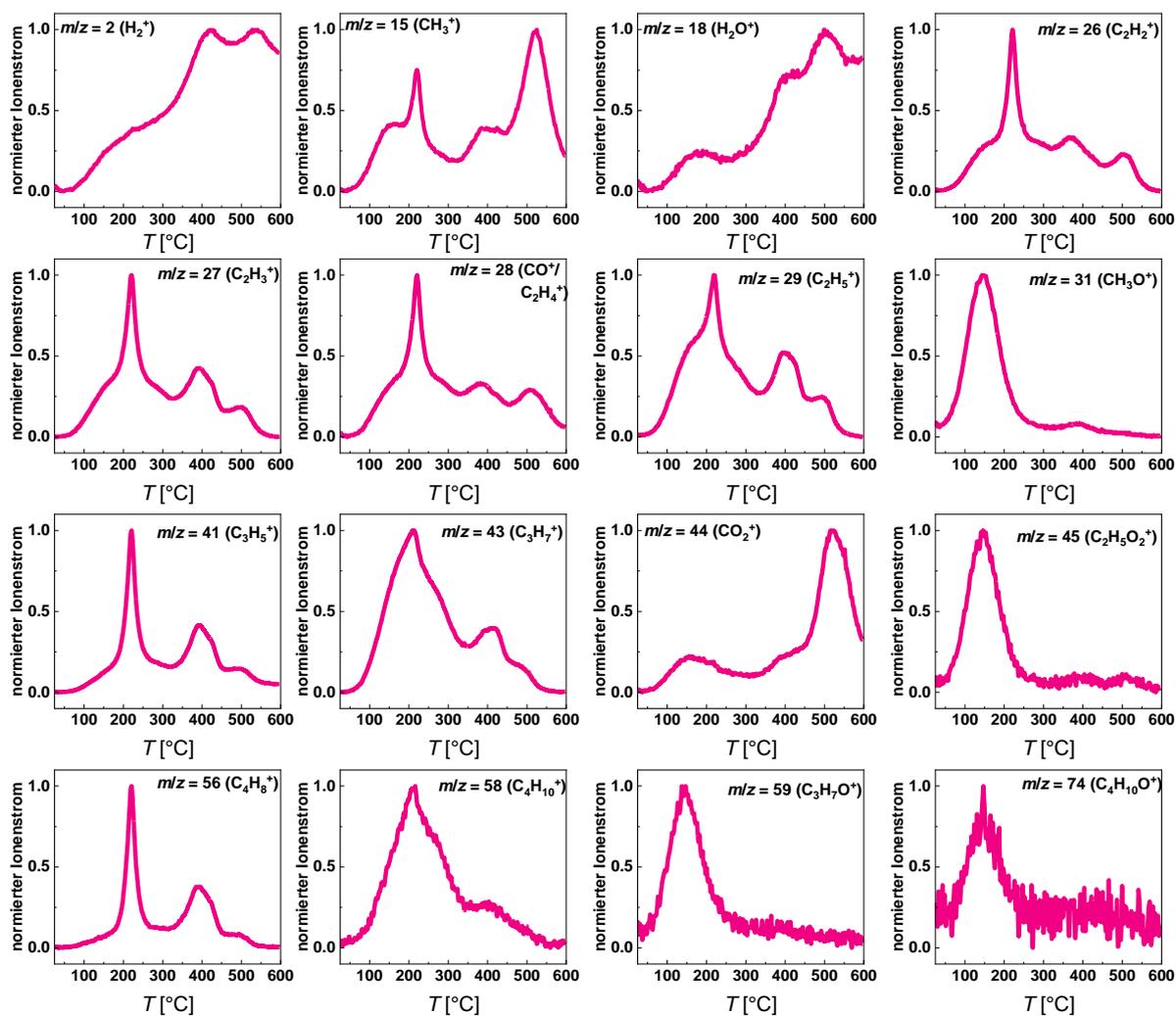
Volumenmaterial abweichenden, Zerfallsverhalten ableiten lassen, soll zunächst auf den Zusammenhang zwischen dem Gesamtmassenverlust und dem Beladungsgrad eingegangen werden. Die absoluten Massenverluste der Proben sind aufgrund der unterschiedlichen gravimetrischen Beladungsgrade nur bedingt miteinander vergleichbar, weswegen die zum jeweiligen gravimetrischen Beladungsgrad relativen Massenverluste der MgBu<sub>2</sub>-Komposite berechnet wurden. Diese sind in Abbildung 64 dargestellt. Die relativen Gesamtmassenverluste liegen für die Komposite mit schmalen Poren ( $d_{\text{Pore}} < 10 \text{ nm}$ ) ca. 3-12 % unter den theoretisch berechneten Werten (81.0 % der MgBu<sub>2</sub>-Masse, was der vollständigen Reaktion von MgBu<sub>2</sub> zu Mg entspricht) und damit eher im Bereich des experimentellen bestimmten Massenverlustes von MgBu<sub>2</sub>. Bei den anderen Proben liegen die Gesamtmassenverluste ca. 4-15 % über dem theoretischen Wert. Diese Ergebnisse stützen die, anhand der Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption gemachten Vermutungen, dass die experimentell bestimmten gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade ungefähr den tatsächlichen Beladungsgraden entsprechen und nicht durch die Masse von z.B. großen Mengen Lösungsmittel verfälscht werden.



**Abbildung 64:** Mittels STA bestimmte, zum jeweiligen Beladungsgrad relative Massenverluste  $\Delta m_{\text{relativ}}$  der mit MgBu<sub>2</sub> imprägnierten porösen Kohlenstoffe in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers. Die rote und schwarze Gerade entlang der Abszisse markieren die theoretisch und experimentell ermittelten Massenverluste von MgBu<sub>2</sub> als Volumenmaterial.

Bei dem Vergleich mit dem experimentell bestimmten Massenverlust von MgBu<sub>2</sub> zeigt sich, dass lediglich die Komposite mit schmalen Poren ( $d_{\text{Pore}} < 10 \text{ nm}$ ) ähnliche Gesamtmassenverluste aufweisen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die, bei der Zersetzung von MgBu<sub>2</sub> entstehenden Kohlenstoffverunreinigungen, in den Proben mit größeren Poren ( $d_{\text{Pore}} > 10 \text{ nm}$ ) vollständiger entfernt werden können.

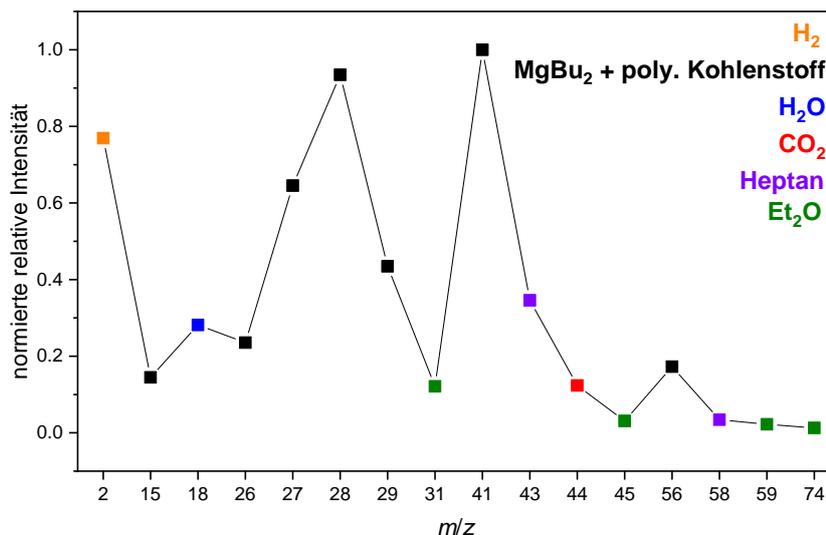
Eine Möglichkeit die während der beiden Zersetzungsschritte ablaufenden Prozesse besser zuzuordnen, besteht darin, die durch MS detektierten Ionenströme im ausgehenden Gasstrom sowie deren relative Intensitäten zu analysieren. Hierzu wurden zunächst nur die Ionenströme der STA von GMK-1-HF-MgBu<sub>2</sub> (Abbildung 65) betrachtet. Die dazugehörigen relativen Intensitäten sind in Abbildung 66 dargestellt.



**Abbildung 65:** Normierte Ionenströme (Fragmente mit  $m/z = 2, 15, 18, 26, 27, 28, 29, 31, 41, 43, 44, 45, 56, 58, 59, 74$ ) der STA von GMK-1-HF-MgBu<sub>2</sub>. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt.

Im Verlauf der Ionenströme lassen sich die drei in der STA beobachteten Zersetzungsschritte wiederfinden, und genau wie bei MgBu<sub>2</sub> als Volumenmaterial lassen sich die Ionenströme anhand ihres Kurvenprofils gruppieren und bestimmten Zerfallsprozessen zuordnen. Die Kurven der Ionenströme mit  $m/z = 31, 45, 59$  und  $74$  zeigen im Gegensatz zu den übrigen Kurven lediglich einen Peak mit einem  $T_{\text{onset}} = 70$  °C und können Et<sub>2</sub>O zugeordnet werden. Die Freisetzung von Et<sub>2</sub>O beginnt bei einer Temperatur, die deutlich über dem eigentlichen Siedepunkt liegt. Dies spricht dafür, dass der Ether adsorbiert in den Poren vorliegt und

aufgrund von Kapillarkräften höhere Temperaturen notwendig sind, um diesen zu verdampfen. Zudem wäre es möglich, dass dieser teilweise in von  $\text{MgBu}_2$  verschlossenen Poren vorliegt und erst mit dessen Zersetzung freigesetzt werden kann, was die Freisetzung von  $\text{Et}_2\text{O}$  über einen sehr breiten Temperaturbereich erklären würde. Die relativen Intensitäten der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Fragmente sind sehr gering, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass nach dem Trocknungsschritt nur geringe Mengen  $\text{Et}_2\text{O}$  im Komposit verblieben sind.



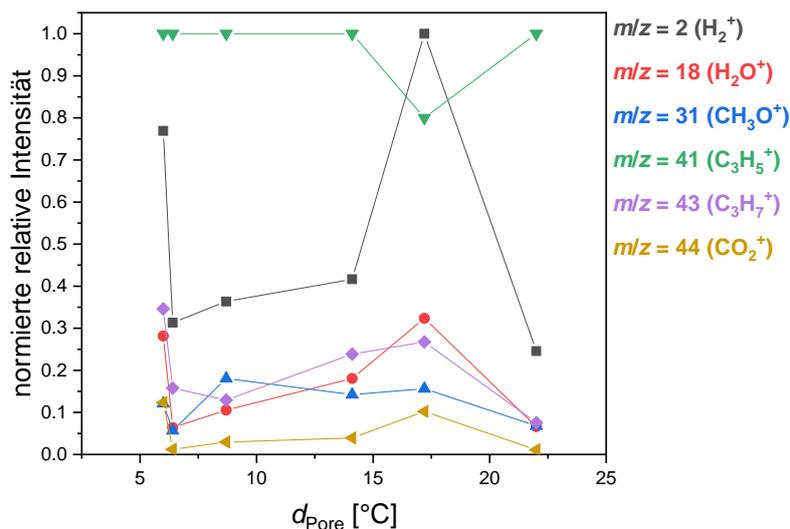
**Abbildung 66:** Normierte relative Intensitäten der Ionenströme (Fragmente mit  $m/z = 2, 15, 18, 26, 27, 28, 29, 31, 41, 43, 44, 45, 56, 58, 59, 74$ ) der STA der Probe GMK-1-HF- $\text{MgBu}_2$ . Die farbliche Kennzeichnung gibt jeweils an, durch welchen Zerfallsprozess die jeweiligen Fragmente als Zersetzungsprodukte hervorgehen.

Die zweite Gruppe von Ionenströmen, die zusammengefasst werden kann, beinhaltet die Fragmente, die der Zersetzung der  $n$ -Butylreste von  $\text{MgBu}_2$  ( $m/z = 15, 26, 27, 28, 29, 41, 56$ ) zugeordnet werden können. In diesen können drei Peaks ( $T_{\text{onset}} = 199.7\text{ °C}, 352.5\text{ °C}, 477.2\text{ °C}$ ) beobachtet werden, die den drei Zersetzungsschritten der Probe entsprechen. Während der erste Peak der Zersetzung der  $n$ -Butylreste von  $\text{MgBu}_2$  entspricht, entsprechen die beiden übrigen Peaks der Zersetzung der polymerartigen Kohlenstoffrückstände, die aus den Zerfallsprodukten von  $\text{MgBu}_2$  gebildet werden. Diese konnten im reinen  $\text{MgBu}_2$  in einem Schritt zersetzt werden; in diesem  $\text{MgBu}_2$ -Komposit scheint die Zersetzung allerdings unvollständig abzulaufen, wodurch nach dem zweiten Zersetzungsschritt noch Reste verbleiben, die erst bei noch höheren Temperaturen entfernt werden können. Möglicherweise beschränken die Poren die Diffusion der Zersetzungsprodukte, wodurch die Entfernung behindert wird und der abweichende Massenverlust der einzelnen Zersetzungsschritte verglichen mit  $\text{MgBu}_2$  als Volumenmaterial erklärt wird. SETIJADI *et al.* untersuchten die bei der Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  entstehenden Kohlenstoffverunreinigungen mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR und konnten dabei feststellen, dass die

polymerartigen Verbindungen vermehrt über sekundäre Methylgruppen verfügten.<sup>[59]</sup> Durch den höheren Methylgruppenanteil ist es wahrscheinlicher, dass bei der Fragmentierung im Massenspektrometer vermehrt  $\text{CH}_3^+$ -Ionen gebildet werden. Daher spricht der Ionenstrom mit  $m/z = 15$ , welcher während des dritten Zersetzungsschrittes deutlich intensiver als in den vorangegangenen Schritten detektiert wird, dafür, dass in diesem Schritt vor allem Kohlenstoffverunreinigungen entfernt werden. Die Heptan-Fragmente ( $m/z = 43, 58$ ) ähneln vom Kurvenverlauf denen der  $\text{MgBu}_2$ -Fragmente, allerdings werden diese bereits bei einem  $T_{\text{Onset}} = 86.4 \text{ }^\circ\text{C}$  detektiert. Der eigentliche Siedepunkt von Heptan liegt bei  $98 \text{ }^\circ\text{C}$ ; das Fragment mit  $m/z = 43$  ist aber auch ein Fragment mit schwacher Intensität von  $\text{Et}_2\text{O}$ , der ab  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  detektiert wird und daher den vorderen Verlauf der Kurve beeinflusst, wodurch der  $T_{\text{Onset}}$  der Freisetzung von Heptan bei einer geringeren Temperatur als die Siedetemperatur liegt. Die relative Intensität dieses Fragments liegt deutlich über der des intensivsten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Fragments ( $m/z = 31$ ), weshalb ausgeschlossen werden kann, dass es sich hierbei nur um ein weiteres, aus der Zersetzung von  $\text{Et}_2\text{O}$  resultierendes, Signal handelt. Da die Heptan- wie die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Fragmente über einen breiten Temperaturbereich detektiert werden, kann für das Heptan ebenfalls angenommen werden, dass es teilweise durch  $\text{MgBu}_2$  eingeschlossen vorliegt und erst mit dessen Zersetzung freigesetzt wird. Der zweite Peak dieser Fragmente entspricht eher denen der  $\text{MgBu}_2$ -Fragmente, weswegen hier vermutlich kein Heptan mehr frei oder zersetzt wird, sondern die Fragmente aus der Zersetzung der Kohlenstoffverunreinigung hervorgehen. Das  $\text{H}_2$ -Fragment zeigt einen ersten Anstieg mit Beginn der Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  und einen intensiveren Peak mit  $T_{\text{Onset}} = 322.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , der den Beginn der  $\text{MgH}_2$ -Zersetzung markiert. Ein dritter, schwacher Peak mit  $T_{\text{Onset}} = 498.8 \text{ }^\circ\text{C}$  könnte darauf hinweisen, dass  $\text{MgH}_2$  teilweise durch Kohlenstoffverunreinigungen eingeschlossen wurde und erst nach deren Zersetzung Wasserstoff freisetzen kann. Das  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2$ -Fragment zeigen Peaks bei  $T_{\text{Onset}} = 341.6 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{Onset}} = 466.5 \text{ }^\circ\text{C}$  und können auf die Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und das Einsetzen von Carbonisierungsprozessen innerhalb des porösen Kohlenstoffes zurückgeführt werden. Der zweite Peak im  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal resultiert vermutlich ebenfalls aus durch Kohlenstoffverunreinigungen eingeschlossenes  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , welches erst nach dessen Zersetzung beginnt,  $\text{H}_2\text{O}$  freizusetzen. Weil die relative Intensität beider Fragmente jedoch sehr gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass beide Prozesse nur geringfügig stattfinden.

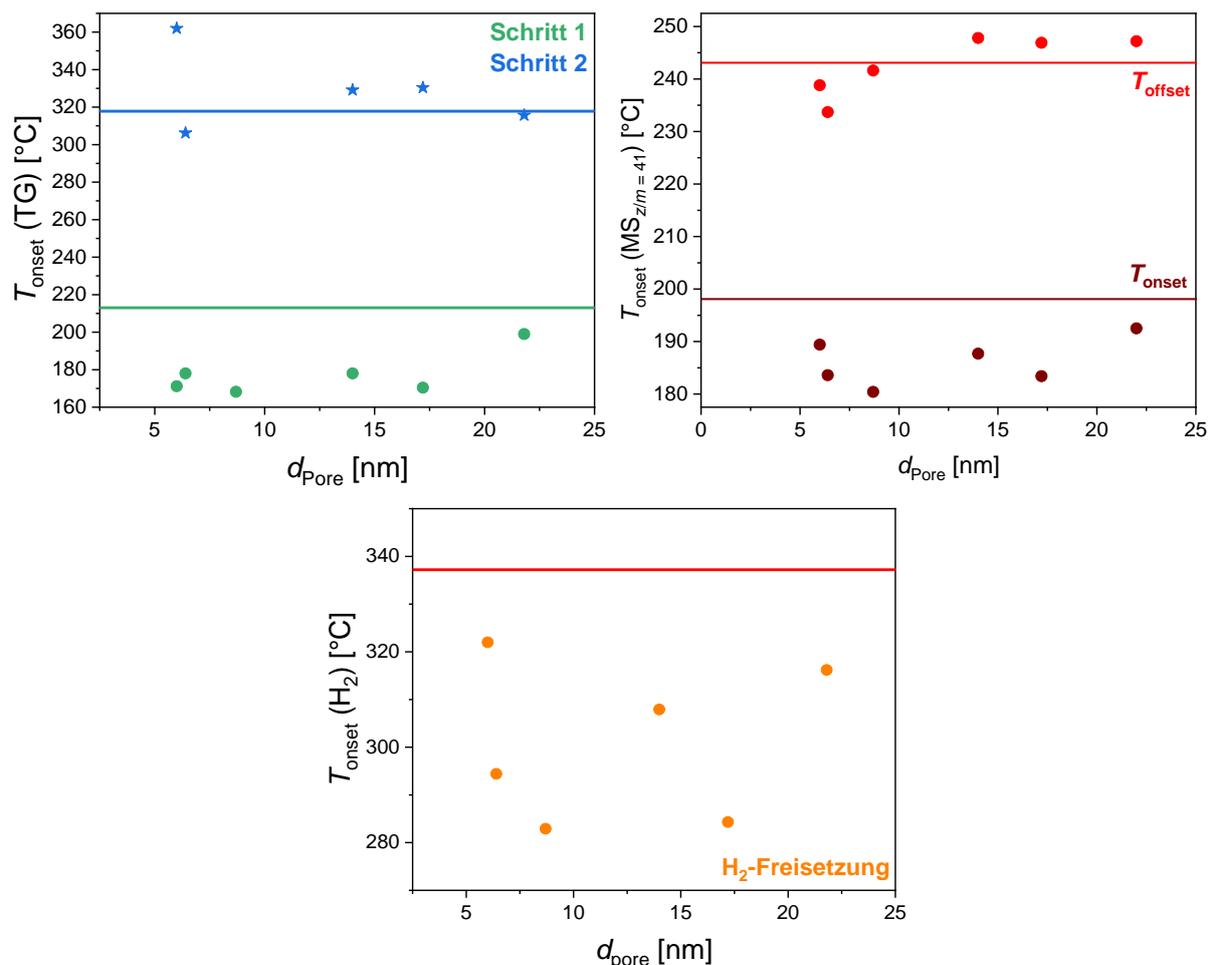
Die gemessenen Ionenströme der übrigen  $\text{MgBu}_2$ -Komposite zeigen alle einen sehr ähnlichen Verlauf (siehe Abbildung 218 im Anhang) und sollen daher nicht genauer diskutiert werden. Die in Abbildung 67 gezeigten, relativen Intensitäten zeigen für alle Proben, dass das  $\text{H}_2$ - und  $n$ -Butyl-Fragment ( $m/z = 41$ ) die höchste Intensität besitzen. Es zeigen sich Unterschiede z.B.

in der Intensität der Et<sub>2</sub>O- und Heptan-Fragmente; diese lassen aber keinen Trend in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers erkennen und spiegeln ebenso wenig den für die Proben gefundenen, zu geringen oder hohen Gesamtmassenverlust wider. Daher muss angenommen werden, dass die Unterschiede zwischen tatsächlichen und theoretischen Gesamtmassenverlusten durch Abweichungen der tatsächlichen, gravimetrischen Beladungsgrade von den zuvor bestimmten Werten bedingt sind.



**Abbildung 67:** Normierte relative Intensitäten der Ionenströme (Fragmente mit  $m/z = 2, 18, 31, 41, 43, 44$ ) der STA der mit  $\text{MgBu}_2$  imprägnierten porösen Kohlenstoffe in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers.

Die Nanostrukturierung von  $\text{MgBu}_2$  soll einen Einfluss auf die Kinetik der Zersetzung bewirken, weswegen abschließend die verschiedenen durch STA bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte verglichen wurden. Neben den  $T_{\text{Onset}}$ -Werten der TG-Kurven werden noch die Werte für das  $\text{H}_2$ - und das intensivste  $n$ -Butyl-Fragment ( $m/z = 41$ ) miteinander verglichen. Die bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der  $\text{MgBu}_2$ -Komposite sind zusammen mit den aus der thermischen Analyse von  $\text{MgBu}_2$  als Volumenmaterial bestimmten Werten in Abbildung 68 gezeigt.

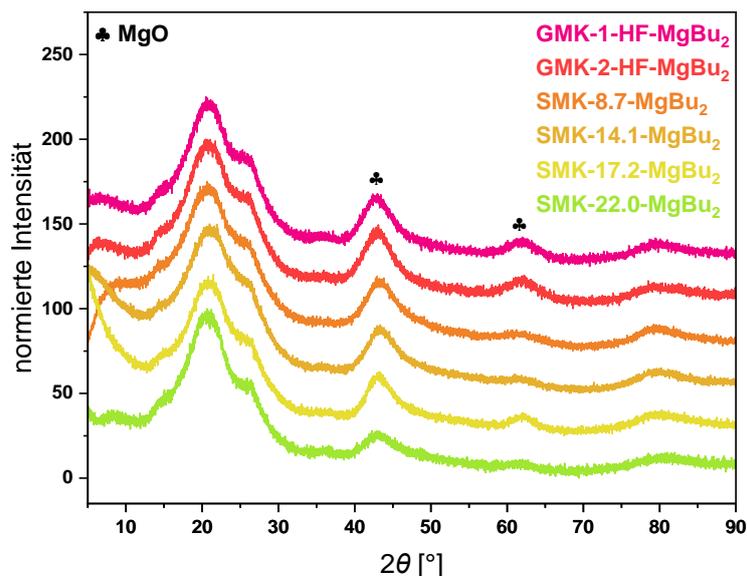


**Abbildung 68:**  $T_{\text{onset}}$  verschiedener thermischer Ereignisse der Zersetzung der mit  $\text{MgBu}_2$  imprägnierten porösen Kohlenstoffe in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers; oben links: anhand der TG-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte des ersten und zweiten Zersetzungsschrittes, oben rechts: anhand des  $n$ -Butyl-MS-Signals ( $m/z = 41$ ) bestimmte  $T_{\text{onset}}$ - und  $T_{\text{offset}}$ -Werte für die Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$ , unten mitte: anhand des  $\text{H}_2$ -MS-Signals ( $m/z = 2$ ) bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte für die Freisetzung von  $\text{H}_2$ ; die Geraden entlang der Abszisse markieren den jeweiligen  $T_{\text{onset}}$ -Wert für  $\text{MgBu}_2$  als Volumenmaterial.

Abbildung 68 zeigt, dass die Nanostrukturierung von  $\text{MgBu}_2$  eine Verringerung der  $T_{\text{Onset}}$ -Werte des ersten Zerfallsprozesses zur Folge hat. Die aus den TG-Kurven bestimmten Werte zeigen für den ersten Zerfallsschritt eine ähnliche Verringerung des  $T_{\text{Onset}}$ -Wertes für Poren unterhalb von 22.0 nm. Für den zweiten Zersetzungsschritt scheint es unabhängig vom mittleren Porendurchmesser keine Verringerung des  $T_{\text{Onset}}$ -Wertes, verglichen mit  $\text{MgBu}_2$  als Volumenmaterial, zu geben. Die Bestimmung der  $T_{\text{Onset}}$ -Werte aus den TG-Kurven wird jedoch vor allem für den zweiten Zersetzungsschritt durch die Zersetzung der Kohlenstoffverunreinigungen verfälscht. Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte des  $\text{H}_2$ - und  $n$ -Butyl-Fragments zeigen für beide Reaktionen eine Reduktion zwischen 15-54 °C ( $\text{H}_2$ -Signal) und 6-18 °C ( $n$ -Butyl-Signal), die jedoch unabhängig vom mittleren Porendurchmesser zu sein scheint. Theoretisch sollte die  $\text{MgBu}_2$ -Partikelgröße in schmalere Poren geringer sein, wodurch sich eine stärkere kinetische Destabilisierung und somit ein geringerer  $T_{\text{Onset}}$ -Wert ergeben sollte.

Allerdings sind die Peaks der H<sub>2</sub>-Signale für die Proben SMK-8.7-MgBu<sub>2</sub>, SMK-14.1-MgBu<sub>2</sub> und SMK-17.2-MgBu<sub>2</sub> wenig intensiv und sehr breit, weswegen die Bestimmung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte eher ungenau ausfällt. Für das *n*-Butyl-Fragment lässt sich zusätzlich zum  $T_{\text{onset}}$ -Wert noch der  $T_{\text{offset}}$ -Wert bestimmen, der angibt, bei welcher Temperatur die Reaktion beendet ist und welcher mit steigendem mittleren Porendurchmesser eine Verschiebung zu größeren Temperaturen zeigt. Da das Ende der Reaktion durch die größten Partikel bestimmt wird, die die langsamste Reaktionskinetik haben müssten, entfällt die Verfälschung der  $T_{\text{offset}}$ -Werte für die SMK-Materialien. Aufgrund der teilweise wenig intensiven und sehr breiten H<sub>2</sub>-Signale bei manchen Proben, kann der  $T_{\text{offset}}$  für diese nicht zuverlässig bestimmt und verglichen werden. Dass die  $T_{\text{onset}}$ -Werte für GMK-2-HF-MgBu<sub>2</sub> trotz der größeren Poren geringer als die von GMK-1-HF-MgBu<sub>2</sub> sind, könnte ein Hinweis auf eine Hemmung der Diffusion und somit eine langsamere Kinetik in Poren kleiner als 6.4 nm sein. Jedoch konnte durch die Thermoanalyse gezeigt werden, dass die Zersetzung von MgBu<sub>2</sub> durch Nanostrukturierung zu geringeren Temperaturen verschoben werden kann.

Abschließend wurden die Rückstände der STA mittels P-XRD untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 69 gezeigt. Abgesehen von den drei breiten Reflexen bei  $2\theta = 20^\circ$ ,  $2\theta = 44^\circ$  und  $2\theta = 80^\circ$ , die durch teilweise graphitische Bereiche in den porösen Kohlenstoffen entstehen, sowie die, durch die Schutzfolie entstehende, Schulter bei dem Reflex bei  $2\theta = 25^\circ$ , kann in allen Diffraktogrammen ein schwacher, breiter Reflex bei  $2\theta = 62^\circ$  beobachtet werden, der MgO zuzuordnen ist, welches aus der Zersetzung von Mg(OH)<sub>2</sub> entstanden sein muss. Ein zweiter Reflex von MgO liegt bei  $2\theta = 45^\circ$ , weswegen der zweite graphitische Reflex in Abhängigkeit der Intensität des MgO-Reflexes intensiver als in den unbeladenen Kohlenstoffen ist. Aufgrunddessen, dass die MgO-Reflexe schwach und stark verbreitert sind, kann davon ausgegangen werden, dass dieses in geringer Mengen und in Form kleiner Partikel vorliegt. Hierfür sprechen auch die relativen Massenverluste, da diese bei einer stöchiometrischen Bildung geringer sein müssten, da zusätzlich das Gewicht des Sauerstoffs gebunden wird. Weil die meisten Proben aber deutlich über dem theoretischen Massenverlust liegen, bestätigt dies eher die Vermutung, dass MgO nur in geringen Mengen entstanden ist. Das Fehlen weiterer Reflexe lässt darauf schließen, dass das bei der Zersetzung von MgBu<sub>2</sub> entstehende Mg in amorpher Form vorliegt, weswegen es sich wahrscheinlich innerhalb der Poren befindet, wo das Kristallitwachstum durch die Porenwände begrenzt wird. Möglicherweise wird dieses auch von Resten der Kohlenstoffverunreinigungen umschlossen, so dass die Bildung größerer Partikel, die ausreichend kohärente Streuung ergeben würden verhindert.



**Abbildung 69:** Normierte P-XRDs der Rückstände der STA der  $\text{MgBu}_2$ -Komposite. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben, die schwarzen Symbole markieren die Lage der  $\text{MgO}$ -Reflexe.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich  $\text{MgBu}_2$  durch die neu entwickelte Methode der Überschussevaporations-Imprägnierung zuverlässig durch einen einzigen Imprägnierungsvorgang in die porösen Kohlenstoffe mit unterschiedlich großen Poren einbringen lässt. Die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption und der STA bestätigen zum einen, dass der gravimetrische und volumetrische Beladungsgrad in etwa der Zielbeladung entspricht und außerdem, dass die Nanostrukturierung eine kinetische Destabilisierung und somit eine Verschiebung von  $T_{\text{onset}}$  der Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  zu geringeren Temperaturen bewirkt. Durch den Vergleich der während der STA von  $\text{MgBu}_2$  und den  $\text{MgBu}_2$ -Kompositen detektierten Ionenströme konnte der genauere Ablauf der  $\text{MgBu}_2$ -Zersetzung nachvollzogen werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass die Entfernung der Kohlenstoffverunreinigungen, die bei der Zersetzung von  $\text{MgBu}_2$  entstehen, in den Kompositen weniger vollständig abläuft und höhere Temperaturen nötig sind, um diese vollständig entfernen zu können. Dies könnte sich bei der Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu  $\text{MgH}_2$  als problematisch erweisen. Die P-XRD-Ergebnisse zeigen letztlich, dass nach der vollständigen Zersetzung kein Aktivmaterial aus den Poren ausgetreten ist, wodurch sich dieses auf der äußeren Oberfläche befinden würde.

### 6.3 Umwandlung von MgBu<sub>2</sub> und Herstellung der MgH<sub>2</sub>-Komposite

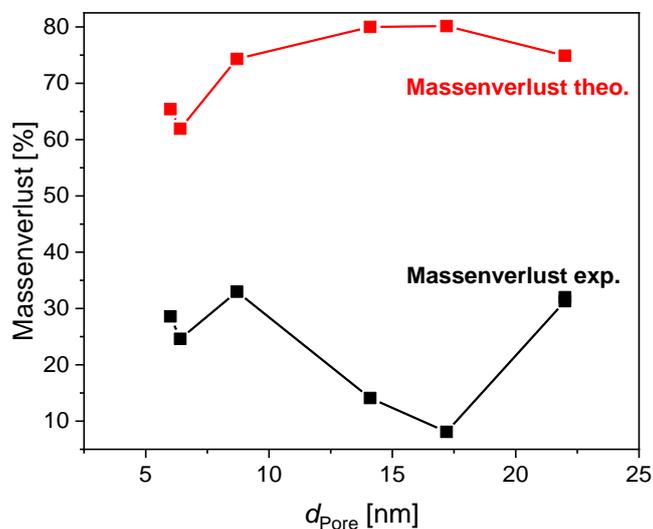
Die Herstellung der MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite erfolgte durch Hydrogenolyse von MgBu<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>-Atmosphäre (80 bar) bei 175 °C (siehe hierfür auch die Reaktionsgleichung in Abbildung 47). Durch die Abspaltung der *n*-Butylreste wird größtenteils MgH<sub>2</sub> und Mg gebildet, wobei Mg durch den hohen H<sub>2</sub>-Druck direkt zu MgH<sub>2</sub> hydriert wird. Tabelle 11 zeigt die theoretischen gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade, die sich bei vollständiger Hydrogenolyse von MgBu<sub>2</sub> aus den experimentell bestimmten Beladungsgraden der MgBu<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite ergeben.

**Tabelle 11:** Theoretisch bestimmte gravimetrische ( $w_{\text{MgH}_2}$ ) und volumetrische ( $\varphi_{\text{MgH}_2}$ ) Beladungsgrade der MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$w_{\text{MgH}_2}$ [Gew%]	$\varphi_{\text{MgH}_2}$ [Vol%]
GMK-1-HF-MgH <sub>2</sub>	12.4	6.06
GMK-2-HF-MgH <sub>2</sub>	12.3	6.01
SMK-8.7-MgH <sub>2</sub>	8.10	4.77
SMK-14.1-MgH <sub>2</sub>	5.86	4.54
SMK-17.2-MgH <sub>2</sub>	5.81	4.95
SMK-22.0-MgH <sub>2</sub>	7.86	6.06

Anhand des gravimetrischen MgBu<sub>2</sub>-Beladungsgrades lässt sich der theoretische Massenverlust der Komposite bei der Umwandlung von MgBu<sub>2</sub> zu MgH<sub>2</sub> berechnen. Diese sind in Abbildung 70 zusammen mit den experimentell bestimmten Massenverlusten der Kompositproben dargestellt. Für alle MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite wird nach der Umwandlung ein deutlich zu geringer Massenverlust festgestellt, dessen Ausmaß unabhängig von der Größe der Poren zu sein scheint. Während der Massenverlust bei den Proben GMK-1-HF-MgH<sub>2</sub>, GMK-2-HF-MgH<sub>2</sub>, SMK-8.7-MgH<sub>2</sub> und SMK-22.0-MgH<sub>2</sub> zwischen 36-43 % vom theoretischen Wert abweicht, ist die Abweichung für die Proben SMK-14.1-MgH<sub>2</sub> und SMK-17.2-MgH<sub>2</sub> mit 66 % und 72 % deutlich größer. Da diese Proben jedoch gleichzeitig mit SMK-8.7-MgH<sub>2</sub> bzw. GMK-2-HF-MgH<sub>2</sub> umgewandelt wurden, in denen die Differenz zwischen dem theoretischen und praktischen Wert geringer ist, kann eine rein experimentelle Ursache hierfür ausgeschlossen werden. Um auszuschließen, dass die Umwandlung von MgBu<sub>2</sub> in den Proben nicht vollständig abgeschlossen war, wurde die zuletzt umgewandelte Probe SMK-22-0-MgH<sub>2</sub> erneut bei denselben Bedingungen behandelt. Weil sich die Masse der Probe, hierbei nur

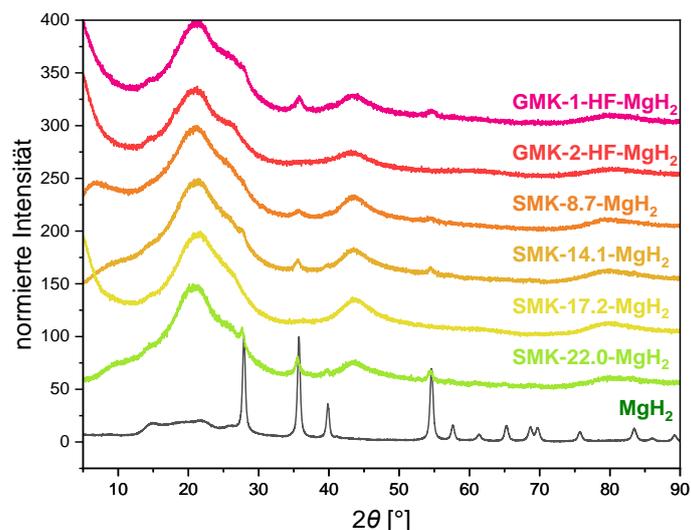
minimal veränderte, wurde daraus geschlossen, dass die Umwandlung bei den gewählten Bedingungen vollständig abgeschlossen wurde. Daher wurden die übrigen Proben kein zweites Mal behandelt.



**Abbildung 70:** Theoretisch (rot) und experimentell (schwarz) bestimmte Massenverluste der durch Hydrogenolyse umgewandelten MgBu<sub>2</sub>-Komposite in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Kohlenstoffe.

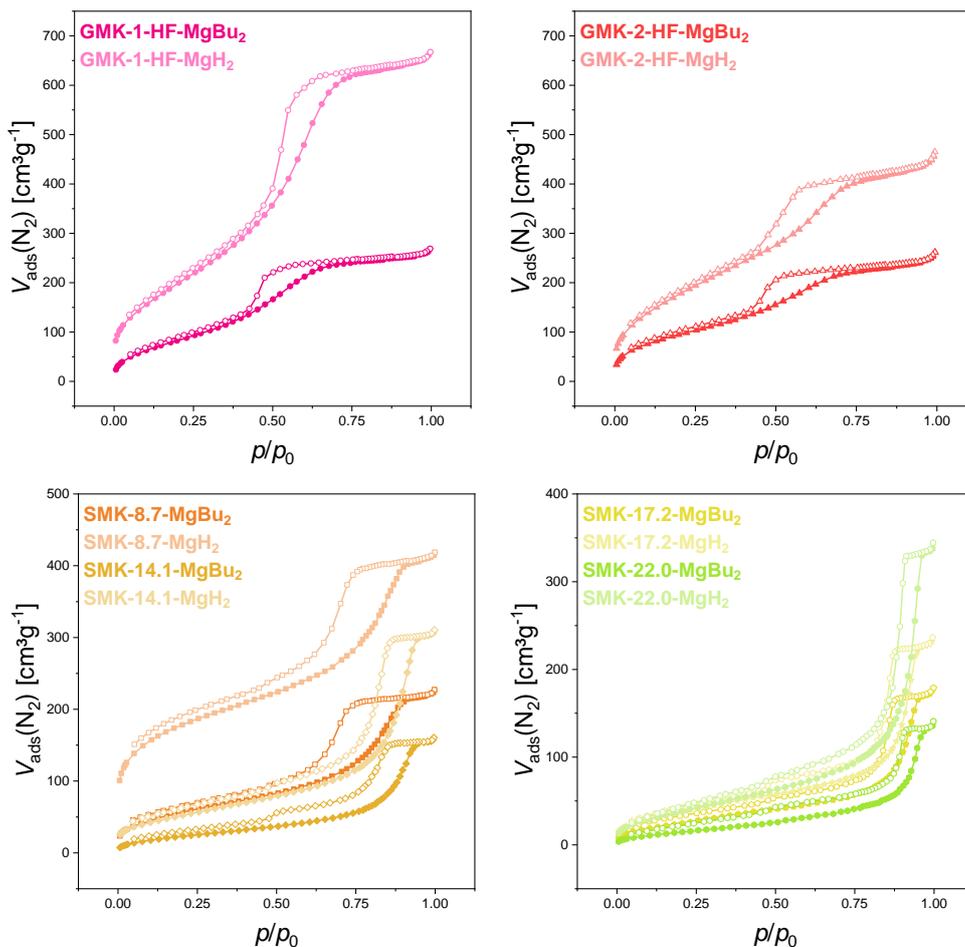
Diese erneute Behandlung ergab jedoch nur eine Veränderung der Probenmasse von 1.3 %, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass bei den gegebenen Umwandlungsbedingungen keine weitere Reaktion von MgBu<sub>2</sub> mehr stattfand. An dieser Stelle muss also zunächst geschlussfolgert werden, dass die Entstehung von polymerartigen Kohlenstoffverunreinigungen bei der Zersetzung von MgBu<sub>2</sub> für die Abweichungen vom theoretischen Massenverlust verantwortlich sind. Deren thermische Stabilität ist hoch genug, um während der Umwandlung nicht zersetzt zu werden und verbleiben somit in den Kompositmaterialien. Die MgH<sub>2</sub>-Komposite wurden anschließend mittels P-XRD untersucht; die zugehörigen Diffraktogramme sind zusammen mit dem Diffraktogramm von MgH<sub>2</sub> als Volumenmaterial in Abbildung 71 gezeigt. Das Diffraktogramm von MgH<sub>2</sub>, welches aus MgBu<sub>2</sub> unter denselben Bedingungen wie die MgH<sub>2</sub>-Komposite hergestellt wurde, zeigt keine Reflexe von MgBu<sub>2</sub> oder anderen Verunreinigungen. Neben den drei graphitischen Reflexen und der durch die Schutzfolie verursachten Reflexschulter, können für GMK-1-HF-MgH<sub>2</sub>, SMK-8.7-MgH<sub>2</sub>, SMK-14.1-MgH<sub>2</sub> und SMK-22.0-MgH<sub>2</sub> schwache, breite MgH<sub>2</sub>-Reflexe und keinerlei MgBu<sub>2</sub>-Reflexe oder sonstige Reflexe beobachtet werden. Dies zeigt, dass MgBu<sub>2</sub> in röntgenamorpher Form eingelagert und erfolgreich zu MgH<sub>2</sub> umgewandelt werden konnte und dass dabei weder kristallines Mg, noch MgO entstanden ist. Die Breite und geringe Intensität der Reflexe von MgH<sub>2</sub> lässt zudem vermuten, dass dieses in Form von Nanopartikeln innerhalb der Poren vorliegt oder die Porenwand dünn beschichtet und die Kristallinität des Hydrids nicht

von der Porengröße oder dem gravimetrischen Beladungsgrad abhängt. Der Grund dafür, dass für  $\text{MgH}_2$  in manchen Proben Reflexe beobachtet werden, obwohl die Diffraktogramme der  $\text{MgBu}_2$ -Komposite (mit Ausnahme von SMK-22.0- $\text{MgBu}_2$ ) keinerlei  $\text{MgBu}_2$ -Reflexe aufwiesen, könnte in der unterschiedlichen Dichte der beiden Substanzen liegen ( $\rho_{\text{MgH}_2} = 1.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\rho_{\text{MgBu}_2} \approx 0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Durch die höhere Dichte von  $\text{MgH}_2$  befinden sich verglichen mit  $\text{MgBu}_2$  im gleichen Volumen eine höhere Anzahl an Netzebenen, wodurch die minimale Kristallitgröße, die notwendig ist, um einen verbreiterten Reflex beobachten zu können, eher erreicht werden kann. Eine weitere Erklärung für diese Beobachtung wäre das Wachstum der Kristalle während der Hydrogenolyse. Über den Grund für das Fehlen von  $\text{MgH}_2$ -Reflexen in den Proben GMK-2-HF- $\text{MgH}_2$  und SMK-17.2- $\text{MgH}_2$  kann nur spekuliert werden. Möglicherweise wurde in diesen Proben die Bildung von ausreichend großen Kristalliten durch die, bei der Umwandlung gebildete polymerartige Kohlenstoffverunreinigung verhindert. Vor allem für die Probe SMK-17.2- $\text{MgH}_2$  wäre dies durchaus plausibel, weil diese den geringsten Massenverlust während der Umwandlung erleidet und somit eine größere Menge der Kohlenstoffverunreinigung im Porensystem verblieben ist.



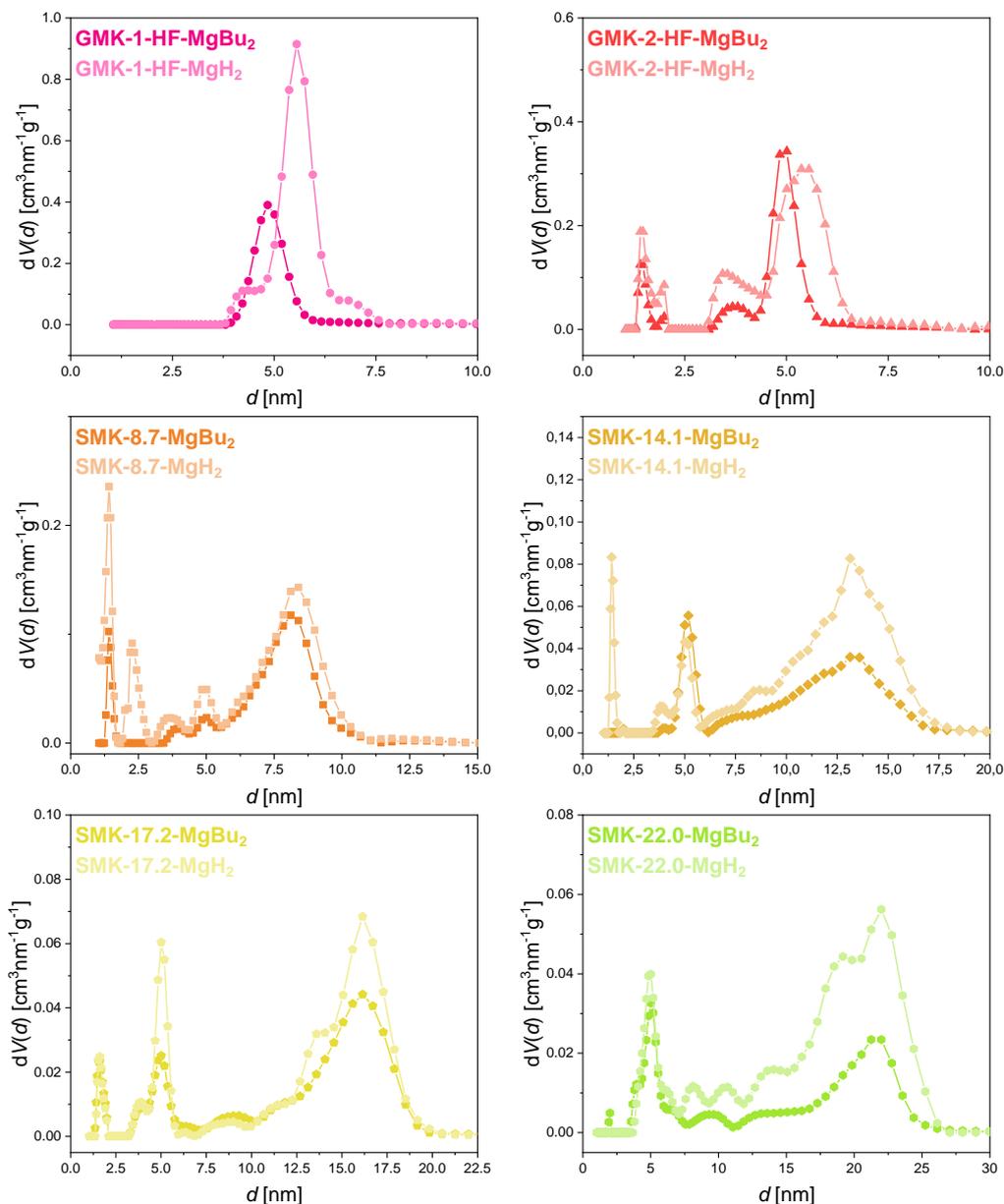
**Abbildung 71:** Normierte P-XRDs der  $\text{MgH}_2$ -Komposite sowie von  $\text{MgH}_2$  als Volumenmaterial. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Um die Auswirkungen der Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu  $\text{MgH}_2$  auf die Befüllung des Porensystems beurteilen zu können, wurden die  $\text{MgH}_2$ -Komposite mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption untersucht. Die dadurch erhaltenen  $\text{N}_2$ -Isothermen sind in Abbildung 72 und die mittels DFT berechneten Porengrößenverteilungen in Abbildung 73 (die aus den Adsorptionsästen bestimmten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 219 im Anhang dargestellt) dargestellt. Die aus den DFT-Berechnungen bestimmten, mittleren Porendurchmesser, spezifischen Oberflächen, Mikro- und Mesoporenvolumina sowie die theoretischen gravimetrischen und volumetrischen  $\text{MgH}_2$ -Beladungsgrade sind in Tabelle 12 dargestellt. Für alle  $\text{MgH}_2$ -Komposite kann zunächst beobachtet werden, dass nach der Umwandlung ein größeres Volumen  $\text{N}_2$  adsorbiert wurde, was auf höhere, freie Porenvolumina hindeutet. Dies ist zu erwarten, da sich aus der geringeren molaren Masse von  $\text{MgH}_2$  eine geringere gravimetrische Reduktion der Porosität ergibt, wodurch das spezifische Porenvolumen im Zuge der Umwandlung zunimmt. Außerdem ist die Dichte von  $\text{MgH}_2$  verglichen mit  $\text{MgBu}_2$  deutlich höher, weswegen nach der Umwandlung ein geringeres Volumen innerhalb der Poren durch das Aktivmaterial belegt wird. In den Proben GMK-1-HF- $\text{MgH}_2$ , GMK-2-HF- $\text{MgH}_2$  und SMK-8.7- $\text{MgH}_2$  ist zudem der Porenkondensationsschritt zu etwas höheren Relativdrücken verschoben, was auf eine Vergrößerung der Mesoporen hindeutet. Dies wird durch die Verschiebung der Porengrößenverteilungen zu größeren Porenweiten bestätigt. Der Anstieg des Adsorptionszweiges ist bei einigen Proben zudem steiler und die Hysterese schmalere, was auf eine schmalere Porengrößenverteilung hindeutet. Die Hysteresen können eher dem Typ H1 zugeordnet werden, was für eine zylindrische Porengeometrie spricht. Daher kann angenommen werden, dass die Porenwände eher mit  $\text{MgH}_2$  beschichtet werden, als das größere  $\text{MgH}_2$ -Partikel in den Poren vorliegen.



**Abbildung 72:** N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen (77 K) der MgBu<sub>2</sub>-Komposite sowie der nach der Umwandlung von MgBu<sub>2</sub> zu MgH<sub>2</sub> erhaltenen MgH<sub>2</sub>-Komposite.

Die Porengrößenverteilungen der Komposite SMK-14.1-MgH<sub>2</sub> und SMK-22.0-MgH<sub>2</sub> zeigen dagegen keine Verschiebung der Verteilung zu größeren Poren, sondern das vermehrte entstehen von Mesoporen mit Durchmessern kleiner als dem mittleren Porendurchmesser. Die Porengrößenverteilung von SMK-17.2-MgH<sub>2</sub> zeigt dagegen keine Veränderung der Porengröße. Das in den N<sub>2</sub>-Isothermen der MgBu<sub>2</sub>-Komposite SMK-14.1-MgBu<sub>2</sub>, SMK-17.2-MgBu<sub>2</sub> und SMK-22.0-MgBu<sub>2</sub> beobachtete *pore blocking* kann in den Desorptionsästen der jeweiligen MgH<sub>2</sub>-Komposite nur noch in extrem abgeschwächter Form beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass durch die Zersetzung von MgBu<sub>2</sub> weniger Poren partiell geblockt werden.



**Abbildung 73:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) der  $MgBu_2$ -Komposite sowie der nach der Umwandlung von  $MgBu_2$  zu  $MgH_2$  erhaltenen  $MgH_2$ -Komposite.

Weil die Isothermen mancher Proben jedoch nicht richtig schließen, weisen die Porengrößenverteilungen der  $MgH_2$ -Komposite Artefakte bei einer Porengröße von ca.  $d_{\text{Pore}} = 5.0$  nm auf. Bei einer gleichmäßigen Befüllung der Poren mit  $MgBu_2$  wäre nach der Umwandlung eine gleichmäßige Vergrößerung der Poren zu erwarten. Dies kann jedoch nur für  $GMK-1-HF-MgH_2$  und  $GMK-2-HF-MgH_2$  beobachtet werden. Allerdings sind deren Porengrößenverteilungen verglichen mit denen der SMK-Materialien sehr schmal. Diese Porengrößenverteilungen zeigen also deutlich die Vergrößerung des Porendurchmessers aufgrund Dichtezunahme des  $MgH_2$ . Dass die Porengrößenverteilungen der SMK-Materialien nach der Umwandlung von  $MgBu_2$  die zu erwartende gleichmäßige Vergrößerung der Poren

nicht zeigen, bekräftigt die zuvor bereits vermutete, ungleichmäßige Befüllung der Poren in diesen Materialien. Die prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{DFT}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  der  $\text{MgH}_2$ -Komposite verglichen mit den unbeladenen, porösen Kohlenstoffen wurden anhand Formel 4.2 berechnet und sind in

Tabelle 13 und Abbildung 74 dargestellt. Für die prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche werden deutliche Unterschiede zwischen den Proben beobachtet, die in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers zu stehen scheinen.

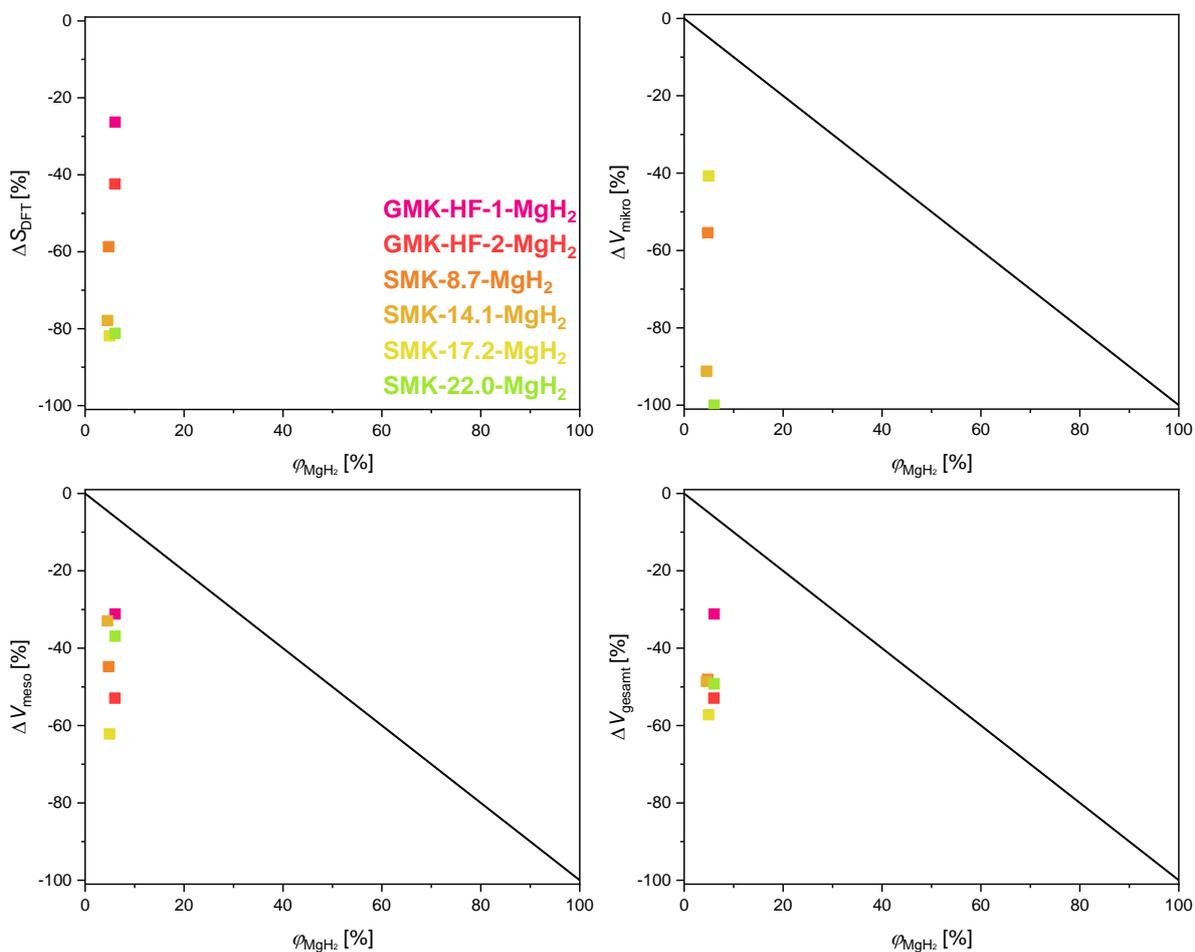
**Tabelle 12:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{Pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{DFT}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der mit  $\text{MgH}_2$  imprägnierten porösen Kohlenstoffe. Die Werte des jeweiligen  $\text{MgBu}_2$ -Komposits sind in rot aufgeführt.

Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{DFT}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_{\text{mikro}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{meso}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$w_{\text{MgH}_2}$ [Gew%]/ $\varphi_{\text{MgH}_2}$ [Vol%]
GMK-1-HF- $\text{MgH}_2$	5.6 (4.9)	694 (300)	- (-)	0.971 (0.383)	12.4/6.06
GMK-2-HF- $\text{MgH}_2$	5.4 (5.0)	530 (301)	- (-)	0.656 (0.366)	14.4/7.13
SMK-8.7- $\text{MgH}_2$	8.2 (8.0)	586 (195)	0.161 (0.023)	0.447 (0.307)	8.10/6.90
SMK-14.1- $\text{MgH}_2$	13.2 (12.7)	192 (99)	0.021 (-)	0.438 (0.235)	5.86/6.19
SMK-17.2- $\text{MgH}_2$	16.0 (15.9)	131 (100)	0.110 (0.012)	0.234 (0.247)	5.81/6.47
SMK-22.0- $\text{MgH}_2$	20.6 (21.1)	129 (74)	- (-)	0.454 (0.199)	7.86/7.53

**Tabelle 13:** Durch die Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu  $\text{MgH}_2$  erhaltene, prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  der porösen Kohlenstoffe.

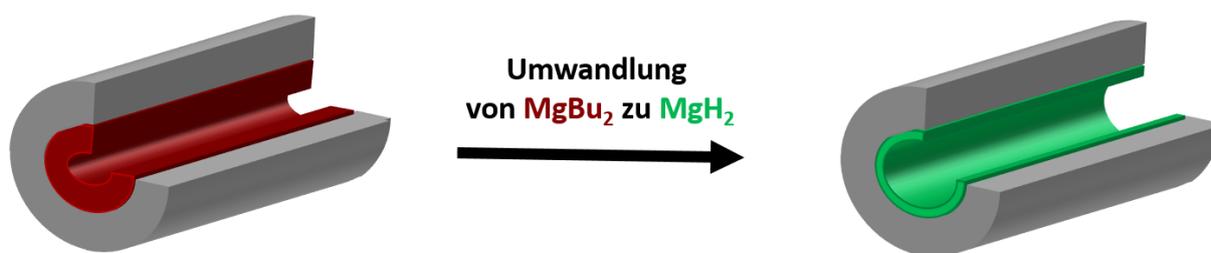
Probe	$\Delta S_{\text{DFT}}$ [%]	$\Delta V_{\text{mikro}}$ [%]	$\Delta V_{\text{meso}}$ [%]	$\Delta V_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-MgH <sub>2</sub>	-26.3	-	-31.2	-31.2
GMK-2-HF-MgH <sub>2</sub>	-42.4	-	-52.9	-52.9
SMK-8.7-MgH <sub>2</sub>	-58.7	-55.4	-44.8	-48.1
SMK-14.1-MgH <sub>2</sub>	-77.9	-91.2	-33.0	-48.6
SMK-17.2-MgH <sub>2</sub>	-81.9	-40.7	-62.2	-57.2
SMK-22.0-MgH <sub>2</sub>	-81.2	-100	-36.9	-49.3

Die Änderungen der spezifischen Oberfläche der Proben SMK-14.1-MgH<sub>2</sub>, SMK-17.2-MgH<sub>2</sub> und SMK-22.0-MgH<sub>2</sub> sind verglichen mit deren jeweiligen MgBu<sub>2</sub>-Kompositen lediglich 7.8 %, 0.9 % und 4.4 % geringer, wohingegen die Änderungen der Proben GMK-1-HF-MgH<sub>2</sub>, GMK-2-HF-MgH<sub>2</sub> und SMK-8.7-MgH<sub>2</sub> mit 25.0 %, 12.9 % und 22.8 % höher ausfallen.



**Abbildung 74:** Auftragung der prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades  $\phi_{\text{MgH}_2}$  der  $\text{MgH}_2$ -Komposite. Die Gerade teilt die Graphen gleichmäßig und stellt die ideale Befüllung des Porenvolumens in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades dar.

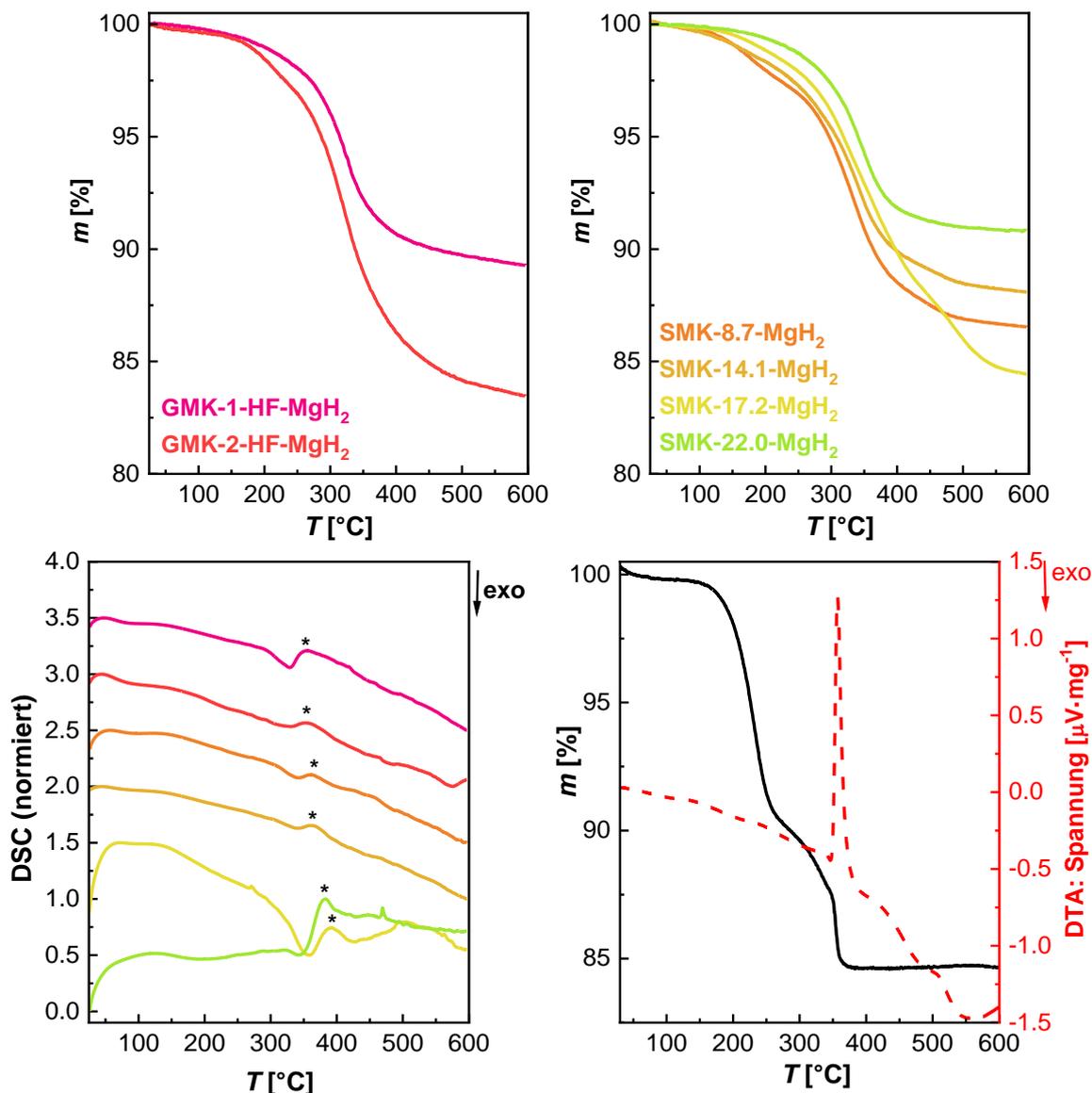
Innerhalb der Materialklassen (GMK- und SMK-Materialien) lässt sich also ein Trend zu größeren Änderungen mit abnehmendem mittlerem Porendurchmesser beobachten. Dieser Trend soll am Beispiel der rein mesoporösen GMK-Materialien in Abbildung 75 dargestellt werden: Durch die Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu  $\text{MgH}_2$  verändert sich das absolute Volumen, welches das Aktivmaterial innerhalb der Poren einnimmt. Bei einer idealen Befüllung der Poren (Abbildung 58) würde so die Schichtdicke von Aktivmaterial auf der Oberfläche der Pore abnehmen und der mittlere Porendurchmesser sowie die zugängliche Oberfläche des Aktivmaterials zunehmen (siehe Abbildung 75).



**Abbildung 75:** Schematische Darstellung der gleichmäßigen Porenfüllung eines porösen Kohlenstoffes nach der Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu  $\text{MgH}_2$ .

Weil das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis für schmale Poren größer ist, ist die relative Zunahme der Oberfläche nach Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  größer, je schmaler die Pore ist. Hierdurch wird die größere relative Zunahme der Oberfläche für GMK-1-HF- $\text{MgH}_2$  verglichen mit GMK-2-HF- $\text{MgH}_2$  erklärt. Für die SMK-Materialien muss bei dieser Betrachtung beachtet werden, dass die Materialien über sehr breite Porengrößenverteilungen sowie Mikroporosität verfügen. Daher wäre es möglich, dass der zuvor beschriebene Zusammenhang nur eingeschränkt in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers beobachtet wird. Dies wird beim Vergleich der Proben SMK-17.2- $\text{MgH}_2$  und SMK-22.0- $\text{MgH}_2$  deutlich. Theoretisch müsste SMK-22.0- $\text{MgH}_2$  die geringere relative Zunahme der Oberfläche aufweisen, da die Poren in diesem Material größer als die in SMK-17.2- $\text{MgH}_2$  sind. Die größere Zunahme der Oberfläche für SMK-22.0- $\text{MgH}_2$  verglichen mit SMK-17.2- $\text{MgH}_2$  lässt sich aber anhand der Porengrößenverteilungen dieser Proben erklären. Diese zeigen eine Zunahme von schmalen Poren für SMK-22.0- $\text{MgH}_2$ , wohingegen für SMK-17.2- $\text{MgH}_2$  nur die Zunahme des Volumens größerer Mesoporen beobachtet wird. Für die übrigen  $\text{MgH}_2$ -SMK-Komposite gilt jedoch, dass

für schmalere Poren größere relative Änderungen der Oberfläche beobachtet werden und diese somit den zu erwartenden Trend widerspiegeln. Anzumerken ist noch, dass die Änderung für SMK-8.7-MgH<sub>2</sub> trotz der weiteren Poren größer ist als für GMK-2-HF-MgH<sub>2</sub>. Dies ist auf das wieder frei werden von zuvor durch MgBu<sub>2</sub> blockierten Mikroporen nach der Umwandlung zu MgH<sub>2</sub> und deren größerem Einfluss auf die spezifische Oberfläche in der Probe SMK-8.7-MgH<sub>2</sub> zurückzuführen. Abbildung 74 zeigt, dass die Änderungen der Porenvolumina für alle MgH<sub>2</sub>-Komposite deutlich über der idealen Füllgeraden liegt. Ein Trend in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers kann hier nicht beobachtet werden. Die enormen Abweichungen könnten auf einen der drei folgenden Gründe zurückzuführen sein: Erstens, könnte das Aktivmaterial mehr Volumen einnehmen als auf Basis der kristallographischen Dichte berechnet wurde; zweitens, bei der Umwandlung von MgBu<sub>2</sub> zu MgH<sub>2</sub> wurde ein zunehmender Anteil der Poren blockiert, sodass freies Porenvolumen nicht mehr zugänglich war oder, drittens, der gravimetrische Beladungsgrad weicht vom theoretisch berechneten ab. Für am wahrscheinlichsten kann hier der dritte Erklärungsansatz angesehen werden. Die Untersuchung von MgBu<sub>2</sub> als Volumenmaterial zeigte, dass bei der Umwandlung von MgBu<sub>2</sub> Kohlenstoffverunreinigungen entstehen, die erst bei Temperaturen über 300 °C entfernt werden konnten (siehe Kapitel 6.2.1). Die Umwandlung von MgBu<sub>2</sub> zu MgH<sub>2</sub> findet bei 175 °C statt, weswegen dabei entstehende Kohlenstoffverunreinigungen nicht entfernt werden und den gravimetrischen Beladungsgrad verfälschen.



**Abbildung 76:** Mittels STA im Argonstrom bestimmte TG- und DSC-Kurven der mit MgH<sub>2</sub> befüllten porösen Kohlenstoffe im Temperaturbereich von 25-600 °C sowie die bestimmte TG- und DTA-Kurven von MgH<sub>2</sub> als Volumenmaterial; oben links: TG-Kurven der GMK-Komposite, oben rechts: TG-Kurven der SMK-Komposite, unten links: normierte DSC-Kurven der mit MgH<sub>2</sub> befüllten porösen Kohlenstoffe. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die DSC-Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag in Richtung der Ordinate verschoben. Die farbliche Kennzeichnung entspricht denen der Kurven der oberen Abbildungen und der Stern markiert jeweils das Peakmaximum des MgH<sub>2</sub>-Zersetzungs-Peaks, unten rechts: TG- und DTA-Kurve von MgH<sub>2</sub> als Volumenmaterial im Temperaturbereich von 25-600 °C.

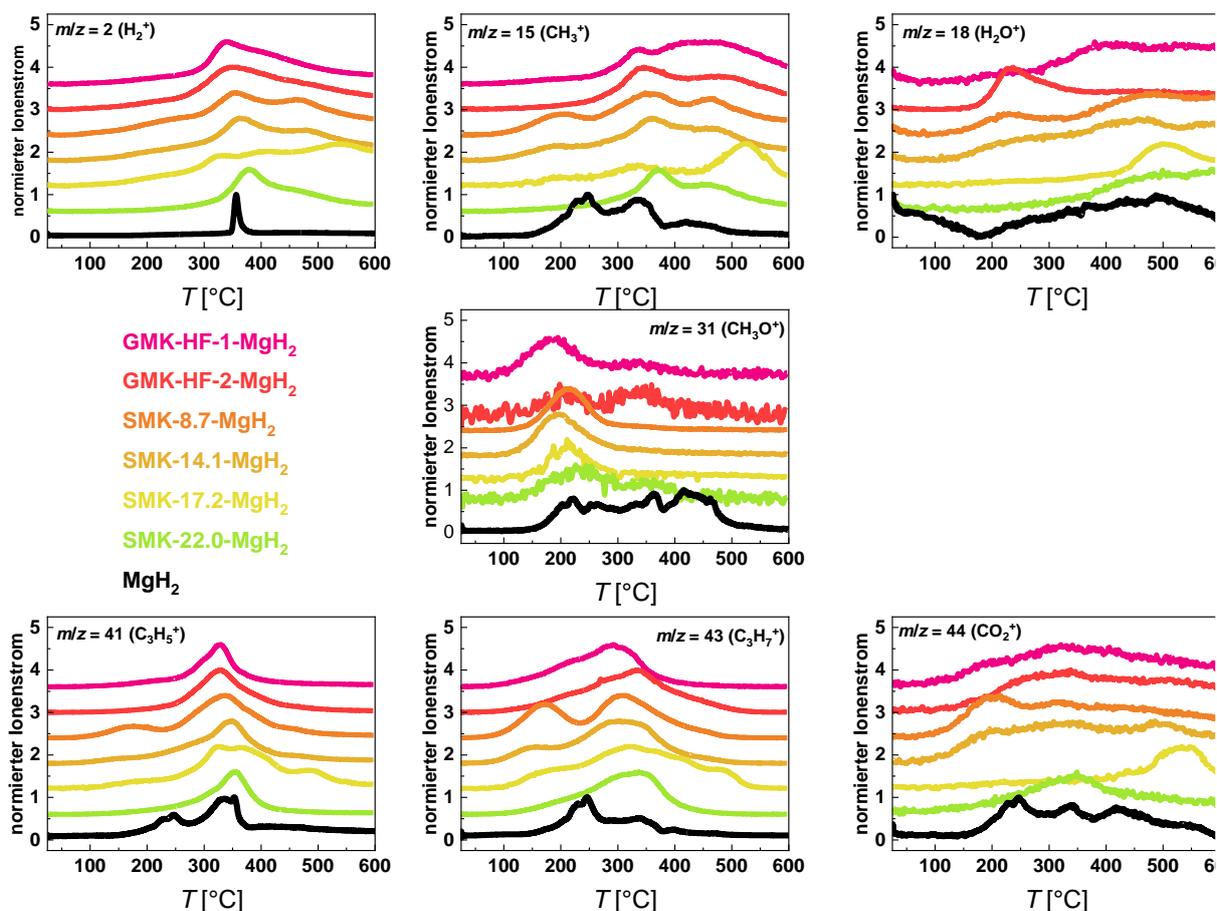
Um den Anteil der Verunreinigungen in den MgH<sub>2</sub>-Kompositen sowie das thermische Verhalten dieser Proben bewerten zu können, wurden diese mittels STA untersucht und mit MgH<sub>2</sub> als Volumenmaterial verglichen (die Umwandlung von MgBu<sub>2</sub> zu MgH<sub>2</sub> erfolgte unter denselben Bedingungen wie bei den Kompositmaterialien). Die erhaltenen TG- und DSC-Kurven der MgH<sub>2</sub>-Komposite und von MgH<sub>2</sub>, die während der Messung detektierten Ionenströme sowie die daraus bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Massenverluste sind in Abbildung

76, Abbildung 77 und in Tabelle 14 dargestellt. Der theoretische Massenverlust der MgH<sub>2</sub>-Komposite sollte in Abhängigkeit des Beladungsgrades zwischen 0.45-1.1 % (7.7 % des theoretischen gravimetrischen MgH<sub>2</sub>-Anteils) betragen. Die TG-Kurven zeigen allerdings, dass der Massenverlust aller Komposite sowie der von MgH<sub>2</sub> als Volumenmaterial deutlich über dem theoretischen Wert liegt. Diesbezüglich ist kein Trend in Abhängigkeit des theoretischen gravimetrischen MgH<sub>2</sub>-Anteils oder des mittleren Porendurchmessers der Komposite zu beobachten. Die Zersetzung findet in den MgH<sub>2</sub>-Kompositen in einem Schritt statt, wohingegen bei MgH<sub>2</sub> als Volumenmaterial drei unterscheidbare Zerfallsprozesse nacheinander ablaufen.

Während der Beginn der Zersetzung der MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite im Bereich zwischen 250-285 °C liegt, beginnt die Zersetzung von MgH<sub>2</sub> als Volumenmaterial bereits bei 198 °C, was der Zersetzungstemperatur von MgBu<sub>2</sub> als Volumenmaterial entspricht und bedeutet, dass MgBu<sub>2</sub> im Volumenmaterial nicht vollständig zu MgH<sub>2</sub> umgewandelt werden konnte. Dies ist überraschend, weil das P-XRD von MgH<sub>2</sub> lediglich die breiten Reflexe der Schutzfolie sowie scharfe MgH<sub>2</sub>-Reflexe zeigt. Möglicherweise ist die Intensität der MgBu<sub>2</sub>-Reflexe verglichen mit denen von MgH<sub>2</sub> so gering, dass diese im P-XRD nicht zu erkennen sind. Die Annahme, dass MgBu<sub>2</sub> in der Volumenmaterialprobe nicht vollständig umgesetzt werden konnte, wird auch durch die Ionenströme der *n*-Butylfragmente, die bei der Analyse von MgH<sub>2</sub> nach dem Beginn der ersten Zersetzungsreaktion detektiert wurden, bestätigt. Der Massenverlust während dieses ersten Schrittes liegt für MgH<sub>2</sub> bei 8.5 %. Unter Berücksichtigung des theoretischen Massenverlustes von MgBu<sub>2</sub> (81 %) lässt sich aus dem Massenverlust während des ersten Schrittes der MgBu<sub>2</sub>-Restanteil in der MgH<sub>2</sub>-Volumenmaterialprobe ungefähr berechnen. Dieser Restanteil beträgt ca. 10.5 Gew%. Dass die Umwandlung zu MgH<sub>2</sub> im Volumenmaterial trotz gleicher Umwandlungsbedingungen nicht vollständig war, könnte auf eine kinetische Hemmung der Zerfalls-/Umwandlungsprozesse aufgrund größerer Partikel und daraus resultierender, geringerer Partikeloberfläche zurückzuführen sein, wie sie z.B. für die De-/Rehydrierung von makrokristallinem MgH<sub>2</sub> bekannt ist (siehe Kapitel 3.2.2). In den Ionenströmen der MgH<sub>2</sub>-Komposite können im Temperaturbereich zwischen 100-200 °C schwache Signale der *n*-Butyl-, Et<sub>2</sub>O- und Heptan-Fragmente detektiert werden. Weil in diesem Temperaturbereich bei keiner Kompositprobe ein eindeutiger Zerfallsschritt beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass es sich nur um geringe Restmengen der jeweiligen Substanzen handelt und die Umwandlung von MgBu<sub>2</sub> sowie die Entfernung der Lösungsmittel nahezu vollständig war. Daraus lässt sich schließen, dass die kinetische Hemmung der Umwandlungsprozesse (wie sie für das Volumenmaterial beobachtet wurde) durch die Nanostrukturierung und die daraus resultierende verringerte Partikelgröße reduziert wurde.

**Tabelle 14:** Mittels STA bestimmte Massenverluste  $\Delta m$  im Bereich zwischen 25-100 °C, die anhand der TG- und DSC-Kurven bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Massenverluste  $\Delta m$  der mit  $\text{MgH}_2$  imprägnierten porösen Kohlenstoffe.

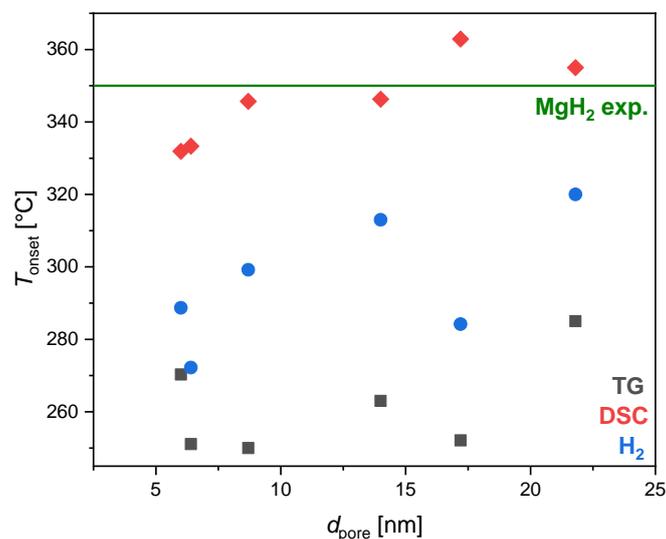
Probe	$\Delta m_{(25-100\text{ °C})}$ [%]	$T_{\text{onset}}$ (TG) [°C]	$\Delta m$ (TG) [%]	$T_{\text{onset}}$ (DSC) [°C]	$\Delta m$ (DSC) [%]	$\Delta m$ (gesamt) [%]
MgH <sub>2</sub>	0.19	198.2	8.5	349.9	2.6	15.4
		314.4	4.1			
		349.9	2.6			
GMK-1-HF-MgH <sub>2</sub>	0.17	270.3	6.1	331.9	4.5	10.8
GMK-2-HF-MgH <sub>2</sub>	0.35	251.1	9.2	333.3	7.0	16.6
SMK-8.7-MgH <sub>2</sub>	0.25	250.0	8.5	345.7	4.7	13.5
SMK-14.1-MgH <sub>2</sub>	0.46	263.0	7.3	346.3	4.3	12.1
SMK-17.2-MgH <sub>2</sub>	0.16	252.1	7.8	362.9	7.7	15.7
SMK-22.0 -MgH <sub>2</sub>	0.08	285.0	5.99	355.0	3.1	9.17



**Abbildung 77:** Normierte Ionenströme (Fragmente mit  $m/z = 2, 15, 18, 31, 41, 43, 44$ ) der STA der  $\text{MgH}_2$ -Komposite sowie von  $\text{MgH}_2$  als Volumenmaterial im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Der  $T_{\text{onset}}$ -Wert des zweiten Zersetzungsschrittes der  $\text{MgH}_2$ -Volumenmaterialprobe liegt bei 314,4 °C und liegt damit ca. 30-64 °C über den  $T_{\text{onset}}$ -Werten der  $\text{MgH}_2$ -Komposite. Dieser Zerfallsschritt entspricht jedoch nicht der eigentlichen Zersetzung von  $\text{MgH}_2$ , die bei 349,9 °C beginnt, durch ein endothermes Signal markiert wird und im Volumenmaterial den dritten Zersetzungsschritt mit einem Massenverlust von 2,6 % (theoretisch 7,66 %) bildet. Der zweite Zersetzungsschritt mit einem Massenverlust von 4,1 % muss also der Zersetzung der Kohlenstoffverunreinigungen, die auch bei der Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  als Volumenmaterial entstanden sind, zugeordnet werden. Unter Berücksichtigung, dass das  $\text{MgH}_2$ -Volumenmaterial zu Beginn der Messung ca. 10,5 Gew%  $\text{MgBu}_2$  und 4,1 Gew% Kohlenstoffverunreinigungen enthält, entspräche der Massenverlust im letzten Zerfallsschritt einem  $\text{MgH}_2$ -Anteil von ca. 40 %. Dies stützt die Annahme, dass die Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  im Volumenmaterial nicht vollständig war und die Probe neben  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{MgBu}_2$  und Kohlenstoffverunreinigungen noch andere Bestandteile besitzt. Weil das Diffraktogramm von  $\text{MgH}_2$  (Abbildung 71) neben den

MgH<sub>2</sub>-Reflexen keine Fremdreﬂexe enthielt, ist jedoch unklar, welche anderen Bestandteile dies sein könnten. Möglich wäre das Vorhandensein von amorphem Magnesium, welches durch die Zersetzung von MgBu<sub>2</sub> gebildet wurde, und aufgrund der langsamen Kinetik der Hydrierung nicht vollständig in MgH<sub>2</sub> umgewandelt werden konnte. Der  $T_{\text{onset}}$ -Wert für die Zersetzung von MgH<sub>2</sub> in den Kompositmaterialien lässt sich nicht anhand der TG-Kurven bestimmen, allerdings zeigen die DSC-Kurven aller Komposite ein schwaches endothermes Ereignis mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten zwischen 332-363 °C. Die anhand der DSC-Peaks bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte zeigen eine eindeutige Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser. So beträgt  $\Delta T_{\text{onset}}$  (DSC) für die Proben mit den kleinsten Poren ca. 20 °C und diese Differenz verringert sich mit steigendem mittleren Porendurchmesser. Jedoch zeigt sich für die Materialien mit Poren  $\geq 17.2$  nm keine Verringerung des  $T_{\text{onset}}$ -Wertes, was basierend auf den Ergebnissen der STA der MgBu<sub>2</sub>-Komposite verwunderlich ist. Die DSC-Peaks sind allerdings eher schwach, wodurch die  $T_{\text{onset}}$ -Werte ungenau zu bestimmen sind und nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Zersetzung von MgH<sub>2</sub> möglicherweise schon bei geringeren Temperaturen beginnt. Daher wurden die  $T_{\text{onset}}$ -Werte anhand des H<sub>2</sub>-Signals bestimmt, denn die Zersetzung von MgH<sub>2</sub> beginnt mit der Freisetzung von H<sub>2</sub>.

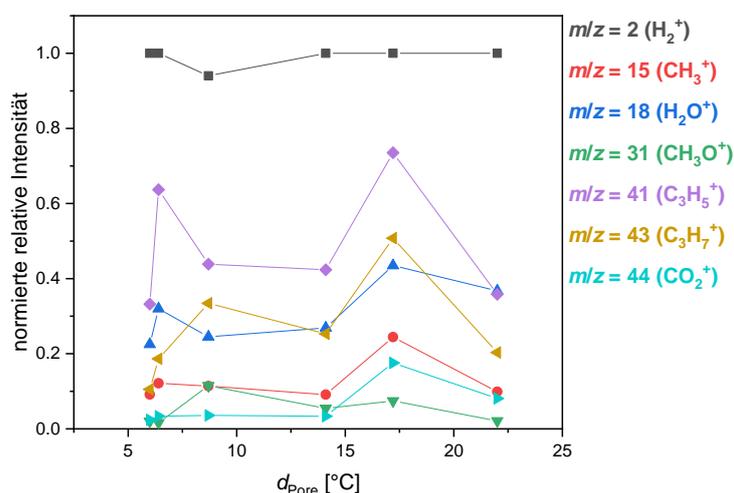


**Abbildung 78:** Mittels STA bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Zersetzung von MgH<sub>2</sub> in den MgH<sub>2</sub>-Kompositen und MgH<sub>2</sub> als Volumenmaterial.  $T_{\text{onset}}$  wurde jeweils anhand von TG- und DSC-Kurve sowie dem Ionenstrom des H<sub>2</sub>-Fragments bestimmt. Die grüne Gerade gibt den experimentell bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Wert für MgH<sub>2</sub> als Volumenmaterial an, der Wert ist sowohl in den TG- und DSC-Kurven als auch dem Ionenstrom derselbe.

Die aus den TG-, DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte der MgH<sub>2</sub>-Komposite sowie von MgH<sub>2</sub> sind in Abbildung 78 dargestellt. Die über das H<sub>2</sub>-Signal bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte zeigen nun, dass die Zersetzung von MgH<sub>2</sub> in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers

für kleiner werdende Poren zu geringeren Temperaturen verschoben wird ( $\Delta T = 30\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ ). Aus diesem Trend fällt lediglich die Probe SMK-17.2-MgH<sub>2</sub> heraus. Dies lässt sich allerdings anhand der schwach exothermen Ereignisse, die den DSC-Signalen der MgH<sub>2</sub>-Zersetzung vorangehen, erklären. Diese exothermen Ereignisse könnten aus der Reaktion von MgH<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O unter Bildung von Mg(OH)<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> resultieren. Dafür spricht, dass die Intensität der Signale des H<sub>2</sub>O-Fragments, welches ab 350 °C detektiert wird, mit der Intensität des exothermen Signals korreliert. Bei der Probe GMK-2-HF-MgH<sub>2</sub> wird das H<sub>2</sub>O-Signal dagegen bei einer niedrigeren Temperatur von ca. 200 °C detektiert. Dies könnte auf die Reaktion von Freisetzung von H<sub>2</sub>O während der Zersetzung von verbliebenem MgBu<sub>2</sub> zurückzuführen sein. Da das H<sub>2</sub>O-Signal jedoch (mit Ausnahme von SMK-17.2-MgH<sub>2</sub>) sehr schwach ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich nur um geringfügige Verunreinigungen handelt und die  $T_{\text{onset}}$ -Werte des H<sub>2</sub>-Signals dieser Proben nicht verfälscht werden. Im Fall von SMK-17.2-MgH<sub>2</sub> bedeutet das intensive exotherme Ereignis allerdings die vermehrte Bildung von Mg(OH)<sub>2</sub> unter Freisetzung von H<sub>2</sub>, die die Bestimmung des  $T_{\text{onset}}$ -Wertes aus dem zugehörigen Signal verfälscht.

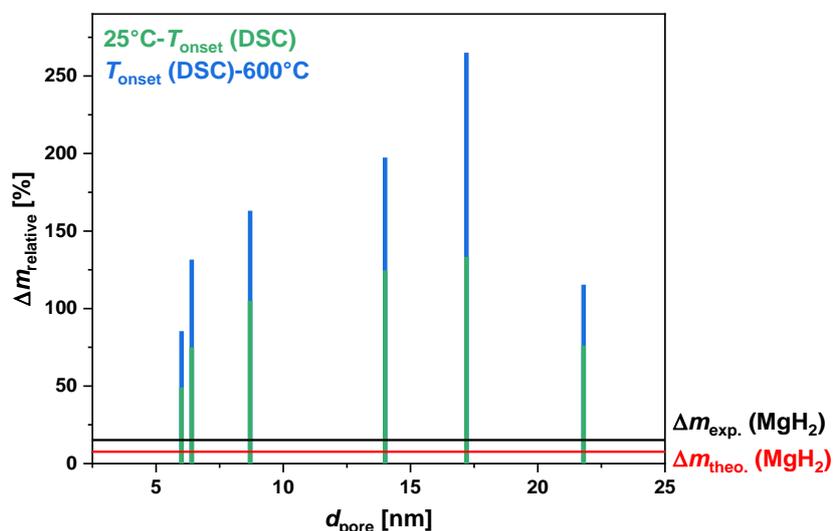
Der Massenverlust der Komposite ab dem Beginn der MgH<sub>2</sub>-Zersetzung beträgt bis zur Massenkonstanz zwischen 3.1-7.7 % und liegt damit für alle Proben über der theoretischen H<sub>2</sub>-Kapazität, die bei der Zersetzung frei werden sollte.



**Abbildung 79:** Normierte relative Intensitäten der Ionenströme (Fragmente mit  $m/z = 2, 15, 18, 31, 41, 43, 44$ ) der STA der mit MgH<sub>2</sub> befüllten porösen Kohlenstoffe in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers.

Anhand der Ionenströme wird aber sichtbar, dass in diesem Temperaturbereich neben H<sub>2</sub> auch weiterhin Kohlenwasserstoff-Fragmente sowie H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> detektiert werden, was es somit unmöglich macht, den genauen MgH<sub>2</sub>-Anteil bzw. die H<sub>2</sub>-Kapazität der MgH<sub>2</sub>-Komposite zu

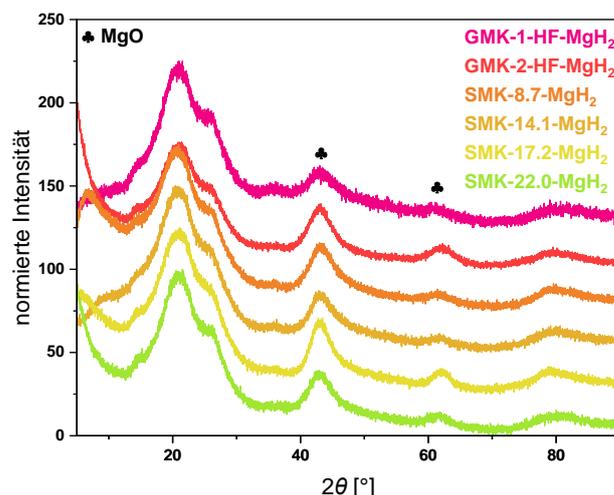
bestimmen. Die in Abbildung 79 dargestellten, normierten relativen Intensitäten der Ionenströme zeigen allerdings, dass die  $\text{H}_2$ - und  $\text{C}_3\text{H}_5$ -Fragmente die höchste Intensität aufweisen, weswegen angenommen werden kann, dass der Großteil der Massenverluste auf die Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  und den Kohlenstoffverunreinigungen, die bei der Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  entstanden sind, zurückzuführen ist. Ein nicht genau bestimmbarer Anteil der Gesamtmassenverluste muss auf die Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  zurückgeführt werden, da dessen Fragment im mittleren relativen Intensitätsbereich liegt. Signifikante Massenverluste basierend auf der Freisetzung von  $\text{Et}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$  können aufgrund der sehr geringen relativen Intensität der Fragmente ausgeschlossen werden. Allerdings sei hier erwähnt, dass die Intensitäten der Ionenströme nicht wirklich zur Quantifizierung genutzt werden können, weswegen an diesen nur Trends erkannt werden können. Die zum gravimetrischen Beladungsgrad relativen Massenverluste der einzelnen Zersetzungsschritte sind in Abbildung 80 dargestellt und zeigen deutlich die hohe Abweichung vom theoretischen Massenverlust. Hierbei fällt zudem der enorme Unterschied zwischen  $\text{MgH}_2$ -Kompositen und  $\text{MgH}_2$  als Volumenmaterial auf. Die Nanostrukturierung von  $\text{MgBu}_2$  mit anschließender Umwandlung zu  $\text{MgH}_2$  bewirkt zwar eine Verringerung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte der  $\text{MgH}_2$ -Zersetzung, allerdings erschwert das Porensystem anscheinend die Entfernung der Kohlenstoffverunreinigungen während der  $\text{MgBu}_2$ -Umwandlung.



**Abbildung 80:** Mittels STA bestimmte, zum jeweiligen Beladungsgrad relative Massenverluste  $\Delta m_{\text{relativ}}$  der mit  $\text{MgH}_2$  befüllten porösen Kohlenstoffe in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers in den Temperaturbereichen  $25\text{ }^\circ\text{C}-T_{\text{onset}}$  (DSC) und  $T_{\text{onset}}$  (DSC)- $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Gerade entlang der Abszisse markiert den theoretischen Massenverlust von reinem  $\text{MgH}_2$  als Volumenmaterial.

Abschließend wurden die Komposit-Rückstände der STA hinsichtlich der Zusammensetzung mittels P-XRD untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 81 dargestellt

und zeigen für alle Rückstände die bekannten drei graphitischen Reflexe inkl. Schulter der Schutzfolie. Zudem kann bei  $2\theta = 62^\circ$  ein breiter, wenig intensiver Reflex beobachtet werden, der MgO zugeordnet werden kann. In Abhängigkeit der Intensität des MgO-Reflexes variiert die Intensität des zweiten graphitischen Reflexes bei  $2\theta = 44^\circ$ , da an dieser Position ein weiterer intensiver Reflex von MgO liegt. Die Verbreiterung und geringe Intensität der Reflexe lässt jedoch darauf schließen, dass es sich um geringe Mengen kleiner MgO-Kristallite innerhalb der Porensysteme der Kompositmaterialien handelt. Neben den zuvor genannten Reflexen können keine weiteren für unzersetztes  $\text{MgH}_2$ , kristallines Mg, weitere Verunreinigungen oder Nebenprodukte beobachtet werden. Weil nach der thermischen Behandlung bei  $600^\circ\text{C}$  jegliches  $\text{MgH}_2$  zersetzt worden sein müsste, sind die P-XRDs ein Hinweis darauf, dass das entstandene Mg in amorpher Form innerhalb der Poren vorliegt oder aber vollständig zu MgO reagiert ist.



**Abbildung 81:** Normierte P-XRDs der Rückstände der STA der  $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben, die schwarzen Symbole markieren die Lage der MgO-Reflexe.

Die Untersuchung der  $\text{MgH}_2$ -Komposite ergab, dass die Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu  $\text{MgH}_2$  erfolgreich durchgeführt werden konnte und nur geringe Mengen  $\text{MgBu}_2$  in diesen verblieb. Die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption und STA ergaben allerdings, dass in den Poren der Komposite größere Mengen an Kohlenstoffverunreinigungen verblieben sind, die einen großen Anteil des verfügbaren Porenvolumens belegen und es unmöglich machen, den genauen gravimetrischen  $\text{MgH}_2$ -Beladungsgrad zu bestimmen. Allerdings zeigen die STA-Ergebnisse ebenfalls, dass die Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  durch die Nanostrukturierung deutlich zu geringeren Temperaturen verschoben ist. Die große Menge an Kohlenstoffverunreinigungen hat aber auch zur Folge, dass diese vor oder während der Imprägnierungen mit weiteren Metallhydriden

entfernt werden müssen, um später eine gleichmäßige Beladung mit beiden Hydriden zu erhalten.

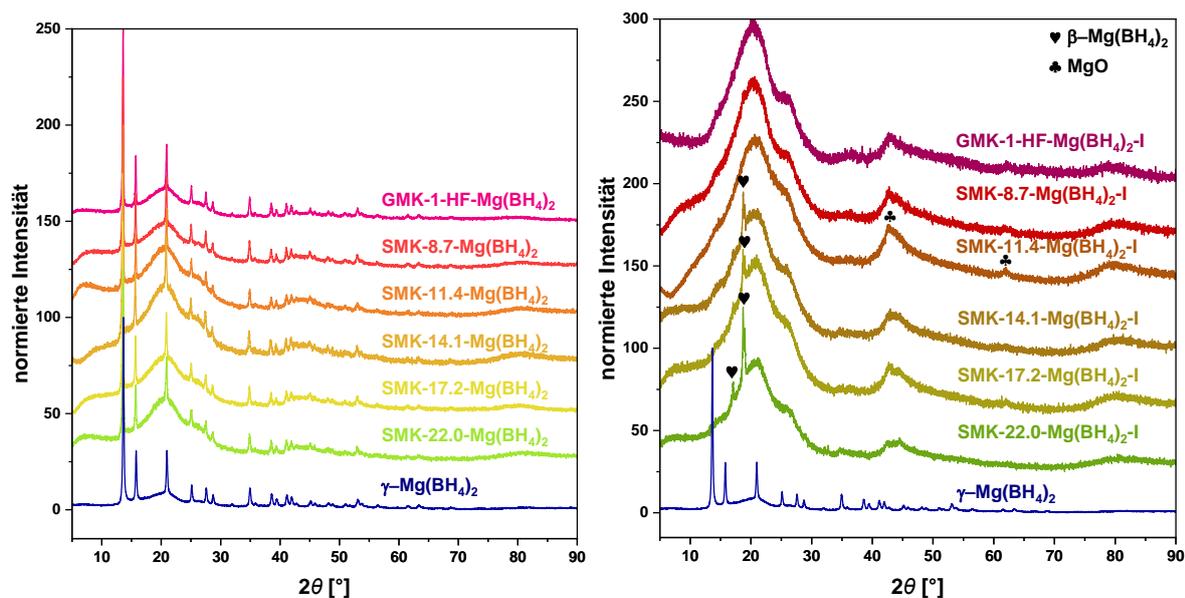
## **6.4 Nanostrukturierung von $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ durch Schmelzimprägnierung**

Ein weiteres Leichtmetallhydrid, welches zusammen mit  $\text{LiBH}_4$  ein RHC bildet, ist  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  (siehe Gleichungen 1.14a-1.14c). In dieser Arbeit wurde trotz der geringeren Dichte  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  anstatt von  $\alpha$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  verwendet, da es selbst hergestellt wurde und die Synthese von  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  unter Verwendung von  $\text{MgBu}_2$  erfolgt. Bevor  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zusammen mit  $\text{LiBH}_4$  mittels Schmelzimprägnierung innerhalb der porösen Kohlenstoffe nanostrukturiert wurde, sollten zunächst die Eigenschaften des reinen Metallhydrids und der Einfluss der Nanostrukturierung innerhalb der porösen Kohlenstoffe untersucht werden. Um diesen Einfluss genauer untersuchen zu können, wurden die mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  gemahlene und imprägnierten Proben mit solchen verglichen, bei denen die porösen Kohlenstoffe lediglich zusammen mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  gemahlen wurden. Die Probenbezeichnungen der imprägnierten Proben werden im Folgenden mit der Endung „-I“ gekennzeichnet. Um die Eigenschaften der Kompositmaterialien mit mittleren Porendurchmessern zwischen 10-20 nm genauer abbilden zu können, wurde zusätzlich ein SMK-11.4-Komposit hergestellt und analysiert. Die Probe GMK-2-HF wurde dagegen aufgrund des nur geringen Unterschied des mittleren Porendurchmessers von GMK-1-HF nicht mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  imprägniert. Tabelle 15 zeigt die aus den Probenmassen bestimmten gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite nach dem Mahlen und der Imprägnierung.

**Tabelle 15:** Gravimetrische und volumetrische Beladungsgrade der mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  gemahlene und imprägnierten  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ [Gew%]	$\varphi_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ [Vol%]
GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	41.2	79.1
GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	34.3	58.9
SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	31.5	65.5
SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	25.7	49.3
SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	18.8	53.5
SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	13.8	36.8
SMK-14.1- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	23.5	59.0
SMK-14.1- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	18.6	43.9
SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	22.9	63.1
SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	18.5	48.2
SMK-22.0- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	25.4	63.9
SMK-22.0- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	20.6	48.5

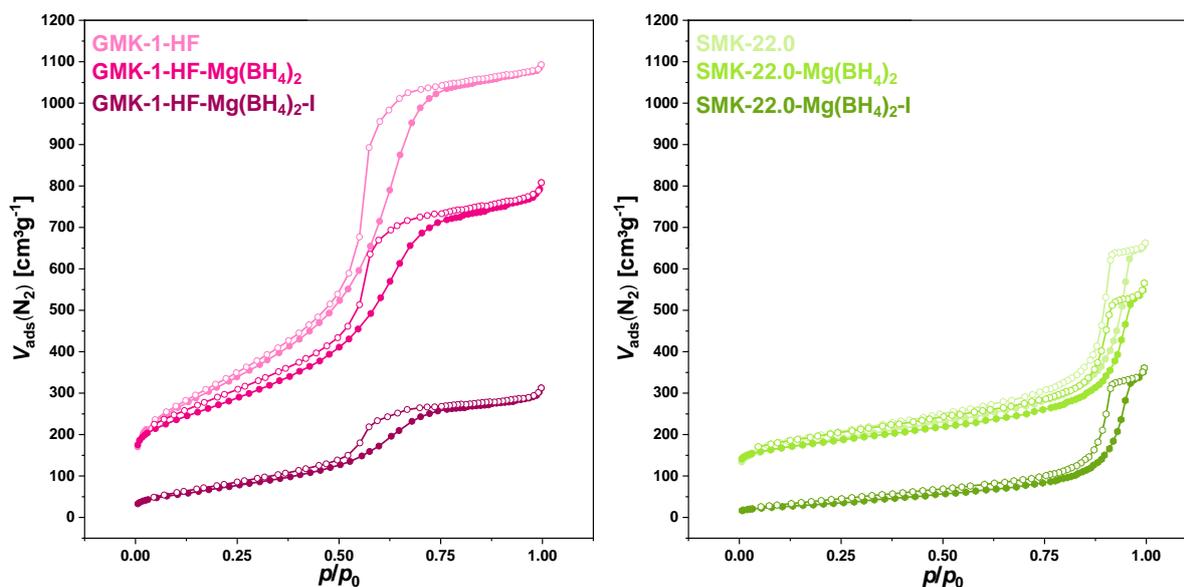
Bei der Einwaage wurde ein volumetrischer Beladungsgrad von 80 Vol% des verfügbaren Mesoporenvolumens gewählt, um eine Überladung der porösen Kohlenstoffe während der Schmelzimpregnierung zu verhindern und eine möglichst vollständige Nanostrukturierung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  innerhalb der Poren zu erreichen (bei der Berechnung des volumetrischen Beladungsgrades wird  $V_{\text{gesamt}}$  berücksichtigt, daher sind die volumetrischen Beladungsgrade der SMK-Komposite aufgrund ihrer zusätzlichen Mikroporosität < 80 Vol%). Es zeigt sich, dass der Beladungsgrad in allen Proben nach der Schmelzimpregnierung abnimmt. Dies entspricht den Erwartungen, da sich  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  beim Schmelzen bereits zersetzt und diese Zersetzung selbst bei hohem  $\text{H}_2$ -Druck nicht vollständig unterdrückt werden kann (siehe Kapitel 3.3.1). Trotzdem konnten  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite erhalten werden, deren volumetrische Beladungsgrade zwischen 37-58 Vol% liegen. Die gemahlene und imprägnierten Komposite wurden im Anschluss mittels P-XRD analysiert (siehe Abbildung 82).



**Abbildung 82:** Normierte P-XRDs der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite sowie von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  als Volumenmaterial; links: vor der Schmelzimpregnierung, rechts: nach der Schmelzimpregnierung. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

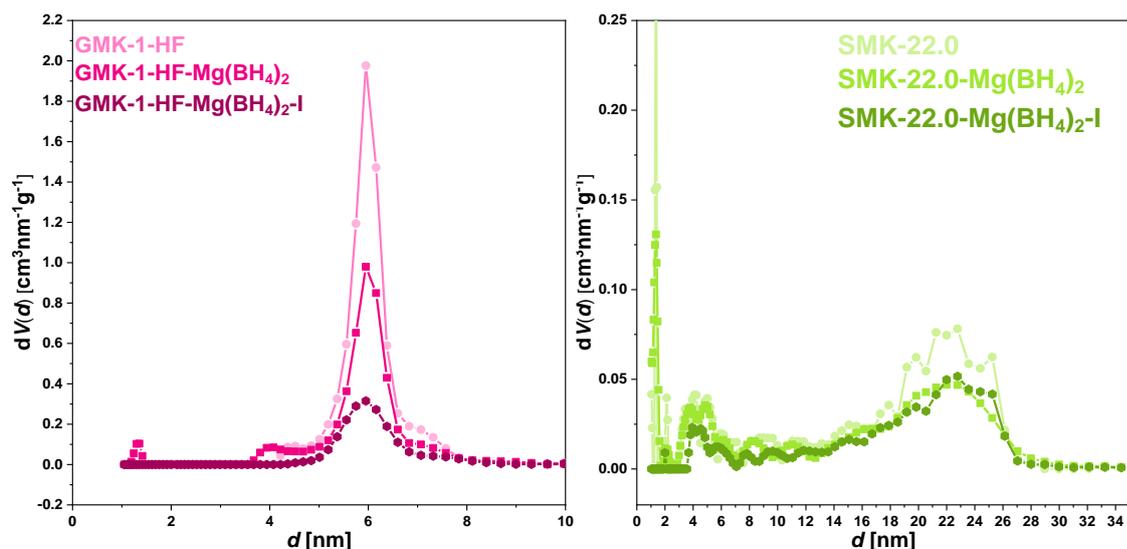
Die P-XRDs der gemahlene Komposite zeigen neben dem verbreiterten Reflex der Schutzfolie lediglich Reflexe von  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ , was bedeutet, dass durch das Mahlen keine Zersetzung oder Veränderung der Struktur des Metallhydrids stattgefunden hat. Weil die Reflexe ähnlich scharf wie die des Volumenmaterials sind, kann zudem davon ausgegangen werden, dass sich die  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Partikelgröße durch das Mahlen nicht wesentlich verringert hat. Die P-XRDs der imprägnierten Proben zeigen dagegen keine Reflexe von  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  mehr, was auf eine Nanostrukturierung innerhalb des Porensystems hinweist. Abgesehen vom breiten Reflex mit Schulter ( $2\theta = 20^\circ$ ), der aus der Schutzfolie resultiert, können für die Proben SMK-14.1- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-I}$ , SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-I}$  und SMK-22.0- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-I}$  scharfe Reflexe im Bereich von  $2\theta = 16\text{-}19^\circ$  beobachtet werden, die  $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  zugeordnet werden können.  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  durchläuft beim Erhitzen bis zur Schmelztemperatur zwei nicht reversible Phasenumwandlungen, die mit der Bildung von  $\beta'\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  enden, welches einer verzerrten Form des  $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  entspricht und im P-XRD daher ähnliche Reflexe zeigen sollte. Weil die Reflexe sehr scharf sind, muss davon ausgegangen werden, dass sich das Aktivmaterial in diesen Proben teilweise außerhalb des Porensystems befindet. Abgesehen von den schwachen und sehr breiten Reflexen von MgO bei  $2\theta = 45^\circ$  und  $2\theta = 62^\circ$  können keine weiteren Reflexe beobachtet werden. Daher kann keine Aussage darüber getroffen werden, inwieweit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zerfallen ist und welche Produkte dabei entstanden sind.

Im Anschluss wurden die gemahlene und imprägnierte  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption untersucht. Die erhaltenen Isothermen und die mittels DFT berechneten Porengrößenverteilungen der GMK-1-HF- und SMK-22.0-Komposite sowie die aus allen Porengrößenverteilungen bestimmten Parameter sind in den Abbildungen Abbildung 83 und Abbildung 84 sowie in Tabelle 16 dargestellt. Die übrigen Isothermen und Porengrößenverteilungen sowie die aus den Adsorptionsästen bestimmten Porengrößenverteilungen sind im Anhang zu finden (Abbildung 221, Abbildung 222 und Abbildung 223).



**Abbildung 83:**  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen (77 K) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite vor und nach der Schmelzprägnierung.

Die Isothermen zeigen, dass das adsorbierte Volumen an  $\text{N}_2$  (pro Gramm Probe) zunächst durch das Mahlen mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  und im Anschluss durch die Schmelzprägnierung weiter abnimmt. Dies entspricht den Beobachtungen und Erwartungen die bereits für die  $\text{MgBu}_2$ - und  $\text{MgH}_2$ -Komposite gemacht wurden. Die Porengrößenverteilungen zeigen, dass das freie Volumen sich sowohl nach dem Mahlen als auch nach der Schmelzprägnierung mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  reduziert. Die Reduktion des freien Porenvolumens nach dem Mahlen liegt an der Abnahme des Massenanteils des porösen Kohlenstoffes. Die weitere Reduktion resultiert dann aus der Belegung von freiem Porenvolumen durch  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Weil sich die Porengröße nach der Imprägnierung nicht ändert, muss angenommen werden, dass nahezu alle Poren vollständig gefüllt/blockiert wurden. Daher kann ausgeschlossen werden, dass eine partielle Auskleidung der Poren mit einem dünnen  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Film stattgefunden hat.



**Abbildung 84:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komposite vor und nach der Schmelzimpregnierung.

**Tabelle 16:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{Pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , Mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der mit Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gemahlene und imprägnierten porösen Kohlenstoffe; die Werte des jeweiligen unbeladenen Kohlenstoffs sind in rot aufgeführt.

Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_{\text{mikro}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{meso}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
GMK-1-HF-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6.0 (6.0)	1123 (1075)	0.118 (0.000)	1.028 (1.610)
GMK-1-HF-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	5.9	271	-	0.432
SMK-8.7-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8.7 (8.7)	1231 (1544)	0.341 (0.393)	0.499 (0.881)
SMK-8.7-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	8.6	180	-	0.357
SMK-11.4-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	11.5 (11.4)	845 (962)	0.238 (0.259)	0.449 (0.530)
SMK-11.4-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	11.3	169	-	0.400
SMK-14.1-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	14.0 (14.1)	861 (922)	0.234 (0.254)	0.555 (0.694)
SMK-14.1-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	13.8	162	-	0.450
SMK-17.2-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	17.6 (17.2)	726 (768)	0.200 (0.197)	0.522 (0.657)
SMK-17.2-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	17.0	132	-	0.424
SMK-22.0-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	21.7 (22.0)	763 (746)	0.206 (0.190)	0.588 (0.781)
SMK-22.0-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	22.2	136	-	0.508

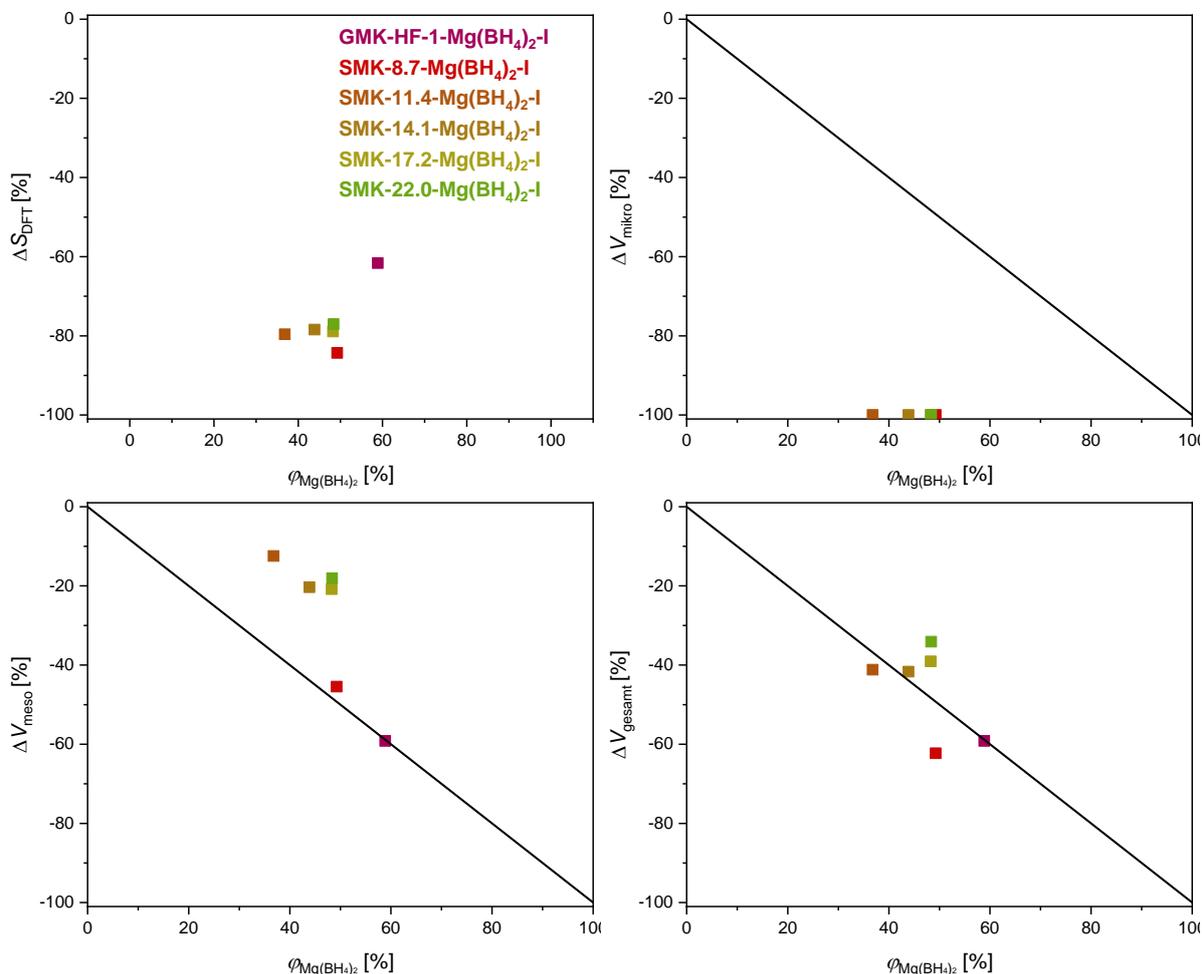
Bei Betrachtung der in Tabelle 16 dargestellten Parameter fällt zunächst auf, dass die Probe GMK-1-HF-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> über Mikroporosität verfügt, obwohl der unbeladene, poröse Kohlenstoff keine Mikroporen besitzt. Daraus resultiert zudem eine größere spezifische Oberfläche des gemahlene Kompositen im Vergleich zu dem unbeladenen Kohlenstoff ( $S_{DFT} = 1075 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Der Grund hierfür liegt in der Kristallstruktur von  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, welche dreidimensionale Kanäle mit einem Durchmesser von ca. 1.0 nm aufweist, die mittels N<sub>2</sub>-Physisorption gemessen werden können (solche Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt). Diese Probe ausgenommen, bestätigen die Parameter die zuvor anhand der Isothermen gemachten Vermutungen: durch das Mahlen mit Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> reduzieren sich die spezifische Oberfläche sowie die Porenvolumina und nach der Imprägnierung nehmen die Werte weiter ab. Aus den bestimmten Parametern wurden nun mittels Gleichung 4.2 die prozentualen Abweichungen der spezifischen Oberfläche sowie der Porenvolumina im Vergleich zu den unbeladenen, porösen Kohlenstoffen berechnet. Diese sind in Tabelle 17 dargestellt.

**Tabelle 17:** Durch das Mahlen und Imprägnieren mit Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> erhaltene, prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{DFT}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  der porösen Kohlenstoffe.

Probe	$\Delta S_{DFT}$ [%]	$\Delta V_{\text{mikro}}$ [%]	$\Delta V_{\text{meso}}$ [%]	$\Delta V_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	77.7	-	8.6	21.1
GMK-1-HF-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	-61.6	-	-59.2	-59.2
SMK-8.7-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	16.4	26.7	-17.3	-3.7
SMK-8.7-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	-84.3	-100	-45.5	-62.3
SMK-11.4-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8.2	13.2	4.3	7.2
SMK-11.4-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	-79.6	-100	-12.4	-41.2
SMK-14.1-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22.1	20.4	4.3	8.8
SMK-14.1-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	-78.4	-100	-20.3	-41.4
SMK-17.2-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22.6	31.7	3.1	9.7
SMK-17.2-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	-78.9	-100	-20.8	-39.1
SMK-22.0-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	37.1	45.3	0.9	9.6
SMK-22.0-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	-77.0	-100	-18.1	-34.1

Für die gemahlene  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite werden (mit Ausnahme von  $\Delta V_{\text{meso}}$  von SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ) positive Werte für die prozentualen Änderungen erhalten. Diese positiven Werte resultieren aus der der Gleichung 4.2 zugrundeliegenden Annahme, dass ein poröses Material physikalisch mit einem unporösen gemischt wird, wodurch sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Porenvolumina proportional zum gravimetrischen Anteil des Aktivmaterials abnehmen müssen. Werden allerdings zwei poröse Materialien physikalisch gemischt, so wird dies in Gleichung 4.2 nicht berücksichtigt und es können positive Werte erhalten werden. In diesem Fall bedeutet ein positiver Wert, dass die Änderung der spezifischen Oberfläche und der Porenvolumina deutlich geringer ist, als sie aufgrund des gravimetrischen  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Anteils sein sollte bzw. zugenommen hat. Die Porosität des zweiten Systems ließe sich durch Anpassung der Gleichung 4.2 berücksichtigen, allerdings wurde die Porosität von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  in dieser Arbeit nicht untersucht. Die prozentualen Änderungen der imprägnierten Proben weisen dagegen negative Werte auf, weil zum einen die Porosität von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  durch die Phasenumwandlung von  $\gamma$ - zu  $\beta'$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  verloren geht und zum anderen das Porensystem mit Aktivmaterial gefüllt wird. Die prozentualen Änderungen der imprägnierten Proben wurden in Abbildung 85 gegen den volumetrischen Beladungsgrad aufgetragen, um tiefere Einblicke über die Befüllung der Porensysteme zu erlangen. Die Änderung von  $V_{\text{mikro}}$  beträgt für alle SMK-Komposite -100 %; die Mikroporen wurden somit vollständig gefüllt oder vollständig blockiert. Daher ist die Verringerung der spezifischen Oberfläche für diese Komposite auch größer als die der GMK-1-HF-Kompositprobe. Hinsichtlich der Abnahme von  $V_{\text{meso}}$  liegen die Proben GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I und SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I auf bzw. nahe der idealen Geraden, die anderen Komposite liegen deutlich darüber. Für die GMK-1-HF-Probe, die keine Mikroporen besitzt, bedeutet dies eine gleichmäßige Füllung des Porensystems entsprechend der experimentell bestimmten Beladungsgrade. Für das SMK-8.7-Komposit können zwei Annahmen getroffen werden: Entweder wurde ein Teil der Mikroporen blockiert und es stand eine größere Menge an Aktivmaterial zur Verfügung, um das freie Mesoporenvolumen zu belegen oder aber der reale Beladungsgrad übersteigt den experimentell bestimmten. Die prozentuale Änderung von  $V_{\text{gesamt}}$  zeigt, dass alle Komposite in etwa im Bereich der idealen Geraden liegen, weswegen angenommen werden kann, dass die durch die Schmelzimpregnierung reduzierten gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade ungefähr den realen Beladungsgraden entsprechen und die Imprägnierung erfolgreich war. Die Probe SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I liegt am weitesten von der idealen Gerade entfernt. Dies könnte auf einen der beiden zuvor genannten Gründe zurückzuführen sein. Die SMK-Komposite mit Poren  $> 11.4$  nm liegen allesamt über der idealen Gerade, wobei der Abstand zur idealen

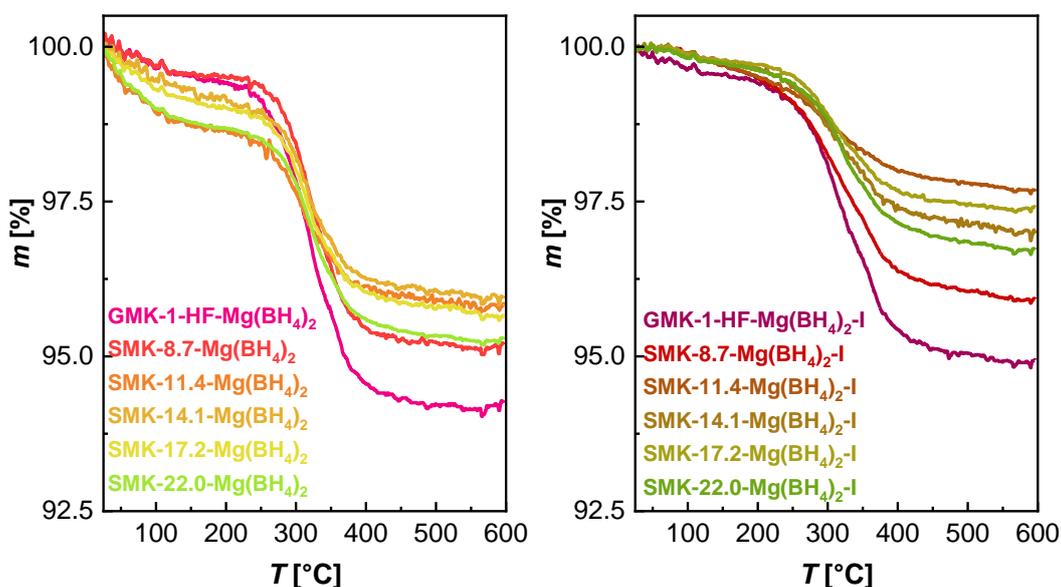
Geraden mit steigendem Porendurchmesser zunimmt. Ob dies auf die vermehrte Blockierung von Mikroporen mit sinkendem Mesoporendurchmesser oder auf abweichende Beladungsgrade zurückzuführen ist, kann anhand der Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption nicht bestimmt werden.



**Abbildung 85:** Auftragung der prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{DFT}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{mikro}$  und  $\Delta V_{meso}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{gesamt}$  in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades  $\varphi_{Mg(BH_4)_2}$  der mit  $Mg(BH_4)_2$  imprägnierten Komposite. Die Gerade teilt die Graphen gleichmäßig und stellt die ideale Befüllung des Porenvolumens in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades dar.

Vor der thermischen Analyse der  $Mg(BH_4)_2$ -Komposite sollte zunächst  $Mg(BH_4)_2$  als Volumenmaterial untersucht werden. Weil das Material während der Schmelze/Zersetzung durch starke Gasbildung aus dem Tiegel gelangte, wodurch die Messkurven verfälscht und das Gerät stark verschmutzt wurde, wurden auf weitere Analysen des Volumenmaterials verzichtet. Deswegen dienen Literaturangaben über  $Mg(BH_4)_2$  als Referenz (siehe Kapitel 3.2.4). Die mittels STA bestimmten TG-Kurven der gemahlene und schmelzprägnierten Proben sind in Abbildung 86 dargestellt und zeigen für beide Kompositgruppen einen einzigen Zersetzungsschritt mit  $T_{onset}$ -Werten zwischen 240-280 °C (die  $T_{onset}$ -Werte sind in Tabelle 59 im Anhang zu finden). Das Rauschen der Kurven in den massekonstanten Bereichen ist auf

standortbedingte und apparative Faktoren zurückzuführen. Die gemahlene Komposite weisen außerdem einen deutlichen Massenverlust zu Beginn der Messungen auf, der in den schmelzimpregnierten Kompositen nicht mehr zu beobachten ist. Dies könnte auf drei mögliche Ursachen zurückzuführen sein: Einerseits könnten die Temperaturkurven der Messungen und Leermessungen, wie zuvor in dieser Arbeit bereits beschrieben, nicht deckungsgleich sein, woraus ein vermeintlicher Massenverlust resultiert. Da beide Kompositgruppen allerdings unter denselben Bedingungen gemessen wurden und dieselbe Leermessung berücksichtigen, ist es unwahrscheinlich, dass dieser Effekt nur in den Proben einer Gruppe zu beobachten ist.



**Abbildung 86:** Mittels STA bestimmte TG-Kurven der gemahlene (links) und schmelzimpregnierten (rechts)  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite im Temperaturbereich von 25-600 °C.

Die zweite mögliche Ursache liegt in der Freisetzung von größeren Mengen von Lösungsmittelresten oder Wasser begründet. Ersteres kann ausgeschlossen werden, da  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  als Feststoff verwendet wurde und Zweiteres kann aufgrund des  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionenstroms (siehe Abbildung 89) widerlegt werden. Die dritte Ursache ergibt sich aus der Porosität von  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ . In dessen Poren könnten Inertgase wie z.B. Stickstoff oder Argon adsorbiert vorliegen, die beim Erhitzen der Proben freiwerden. Weil  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  während der Schmelzimpregnung eine oder mehrere Phasenumwandlungen durchläuft ( $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta'$  oder  $\gamma \rightarrow \beta'$ ), geht die Porosität verloren und somit werden keine zusätzlichen Gasmoleküle adsorbiert. Daher tritt in den schmelzimpregnierten Kompositen zu Beginn der Messungen kein deutlicher Massenverlust auf. Die Ionenströme (Fragment mit  $m/z = 28$  ( $\text{N}_2^+$ )) der SMK-14.1- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite (siehe Abbildung 224) geben dieses unterschiedliche Verhalten ansatzweise wieder. Allerdings sind die Kurven sehr verrauscht weswegen eine eindeutige Aussage zu diesem Sachverhalt anhand der Ergebnisse nicht zu treffen ist.

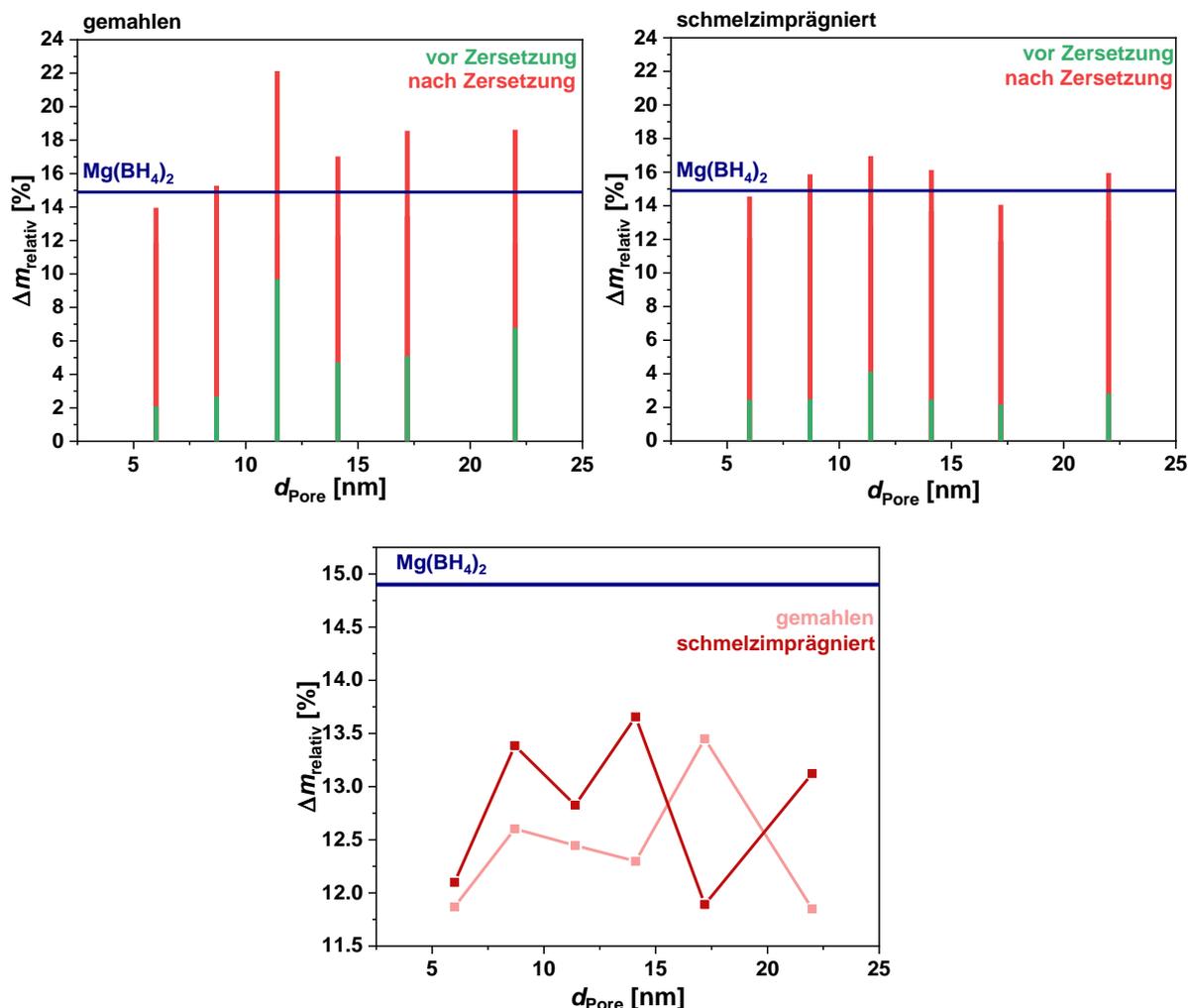
Um Rückschlüsse über den Zusammenhang zwischen dem Gesamtmassenverlust der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite und dem gravimetrischen Beladungsgrad zu ziehen, wurden die Massenverluste in Relation zu den experimentell bestimmten gravimetrischen Beladungsgraden betrachtet (Tabelle 18, die absoluten Massenverluste sind in Tabelle 58 im Anhang zu finden). Der Vergleich der relativen Massenverluste der gemahlene und schmelzimpregnierten  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite, verglichen mit dem theoretischen Massenverlust von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  als Volumenmaterial, ist zudem in Abbildung 87 dargestellt.

**Tabelle 18:** Mittels STA bestimmte, auf den gravimetrischen Beladungsgrad bezogene, relative Massenverluste der gemahlene und schmelzimpregnierten  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite. Es wurden die Massenverluste vor der Zersetzung ( $\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}(\text{rel.})$ ), nach der Zersetzung ( $\Delta m_{\text{Zersetzung}}(\text{rel.})$ ) sowie der Gesamtmassenverlust ( $\Delta m_{\text{gesamt}}(\text{rel.})$ ) bestimmt.

Probe	$\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}(\text{rel.})$ [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung}}(\text{rel.})$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}(\text{rel.})$ [%]
GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	2.09	11.9	14.0
GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	2.45	12.1	14.6
SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	2.67	12.6	15.3
SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	2.47	13.3	15.8
SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	9.68	12.4	22.1
SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	4.13	12.8	16.9
SMK-14.1- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	4.72	12.3	17.0
SMK-14.1- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	2.47	13.7	16.2
SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	5.11	13.4	18.5
SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	2.16	11.9	14.1
SMK-22.0- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	6.77	11.9	18.6
SMK-22.0- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	2.83	13.1	16.0

Mit Ausnahme von GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I liegen die relativen Massenverluste  $\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}$  für alle schmelzimpregnierten Proben unter denen der gemahlene Proben, wobei  $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$  für die meisten Proben nach der Schmelzimpregniierung, verglichen mit der jeweiligen gemahlene Probe, in etwa gleichbleibt oder höher liegt.  $\Delta m_{\text{gesamt}}$  liegt vor allem für die schmelzimpregnierten Komposite, die verglichen mit den gemahlene Kompositen wesentlich geringere  $\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}$ -Werte aufweisen, deutlich unter den Werten der gemahlene Proben.

Wird  $\Delta m_{\text{gesamt}}$  mit dem theoretischen Massenverlust von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  als Volumenmaterial verglichen, so zeigt sich, dass die GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ - und SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite sowohl vor und nach der Imprägnierung nah am theoretischen Wert liegen.



**Abbildung 87:** Mittels STA bestimmte, zum gravimetrischen Beladungsgrad relative, Massenverluste der gemahlene (oben links) und schmelzprägnierte (oben rechts)  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite sowie die zum jeweiligen gravimetrischen Beladungsgrad relativen Massenverluste der Zersetzung im Vergleich (unten Mitte); die Geraden entlang der Abszisse markieren jeweils den theoretischen Massenverlust durch die vollständige  $\text{H}_2$ -Abgabe von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  als Volumenmaterial.

Die übrigen Proben liegen vor der Imprägnierung deutlich über dem theoretischen Wert und nähern sich diesem nach der Imprägnierung an. Weil dieser Wert jedoch auch den Massenverlust vor der Zersetzung berücksichtigt, muss  $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$  betrachtet werden (siehe Abbildung 87, unten Mitte), um Rückschlüsse über den gravimetrischen Beladungsgrad zu ziehen. Hierbei zeigt sich, dass  $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$  für die gemahlene Proben etwas geringer ist als bei den schmelzprägnierten Kompositen (die Ausnahme hiervon bildet das SMK-17.2-Komposit). Der Massenverlust liegt zwischen 80-93 % und 81-91 % des theoretischen Massenverlustes von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  für die gemahlene bzw. imprägnierten

Komposite. Dies bedeutet, dass die experimentelle Bestimmung des gravimetrischen Beladungsgrades sowohl für die gemahlene als auch imprägnierte Komposite recht genau war. Da ein Teil von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  während der Schmelzprägnierung zersetzt wurde, wäre jedoch eigentlich zu erwarten gewesen, dass der relative Massenverlust der imprägnierten Proben deutlicher vom theoretischen Wert abweicht, da die Bestimmung des gravimetrischen Beladungsgrades anhand der Massendifferenz der Proben vor und nach der Imprägnierung erfolgte. Weil die Massendifferenz durch die Bildung von unbekanntem Zerfallsprodukten nicht exakt der Massendifferenz von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  entspricht, wird das Ergebnis verfälscht. Der Grund für die größere Ungenauigkeit der gravimetrischen Beladungsgrade der gemahlene Komposite könnte in der Einlagerung von Gasmolekülen in der Porenstruktur von  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  zu finden sein (Studien von FILINCHUK *et al.* zur Porosität von  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  zeigten spezifische Oberflächen von  $1160 \text{ m}^2/\text{g}$  an denen Gasmoleküle adsorbiert werden können).<sup>[180]</sup> Dies führt zu einer Verfälschung der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Masse und somit zu falsch bestimmten gravimetrischen Beladungsgraden. Der Grund für die Abweichung der SMK-17.2-Komposite vom zuvor beschriebenen Trend kann anhand dieser und im Folgenden gezeigten Ergebnissen nicht erklärt werden. Möglicherweise ist die Probe SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I aus unbekanntem Gründen deutlich inhomogener als die übrigen Komposite. Dadurch entspräche die sich zersetzende  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Menge während der Messung nicht dem eigentlichen  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Anteil in der Probe.

Anhand von  $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$  lässt sich nun mittels Gleichung 6.3 ein korrigierter, gravimetrischer Beladungsgrad  $w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}(\text{STA})$  berechnen.

$$w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}(\text{STA}) = \frac{\Delta m_{\text{Zersetzung}}(\text{rel.})}{\Delta m_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}(\text{theo.})} \cdot w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}(\text{exp.}) \quad (6.3)$$

Weil der reale gravimetrischen Beladungsgrades, im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Kompositmaterialien, so deutlich vom theoretisch bestimmten abweicht, muss um einen Vergleich der Ergebnisse bezüglich des gravimetrischen Beladungsgrades von STA und  $\text{N}_2$ -Physisorption zu ermöglichen, mittels Gleichung 6.4 ein korrigierter, gravimetrischer Beladungsgrad  $w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}(\text{N}_2)$  berechnet. Hierbei wird die Verringerung des Gesamtvolumens vereinfacht als das Volumen betrachtet, welches tatsächlich von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  belegt wird und entspricht damit einem mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption bestimmten, volumetrischen Beladungsgrad  $\varphi_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}(\text{N}_2)$ , über den auf den gravimetrischen Beladungsgrad geschlossen werden kann.

$$w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}(\text{N}_2) = \frac{\Delta V_{\text{gesamt}}}{\varphi_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}(\text{exp.})} \cdot w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}(\text{exp.}) \quad (6.4)$$

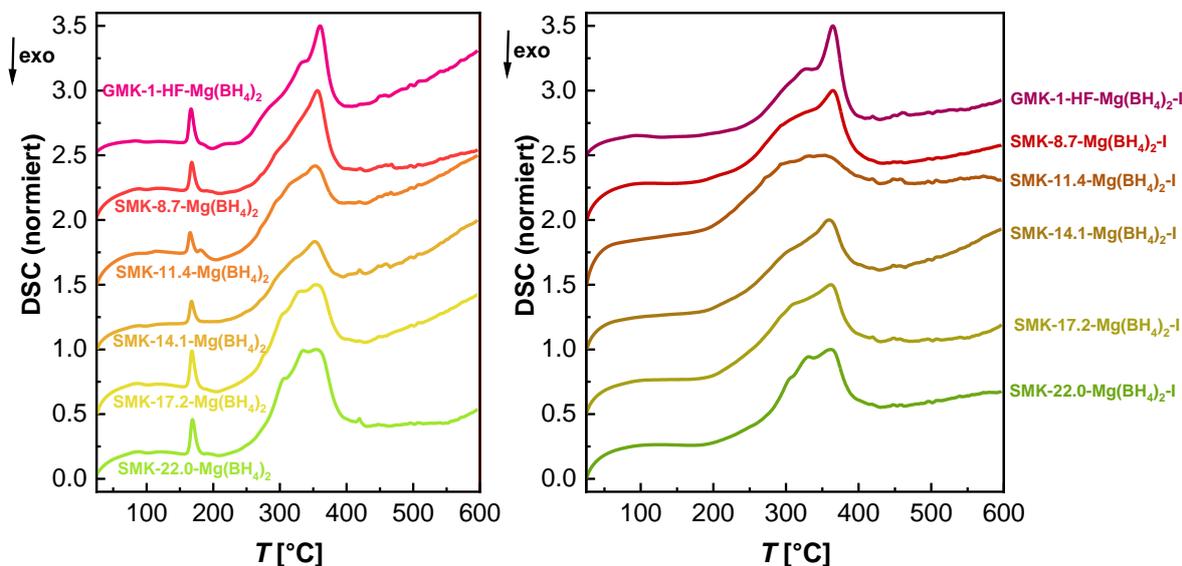
Die experimentell bestimmten, gravimetrischen Beladungsgrade sowie die mittels Gleichung 6.3 und 6.4 berechneten, korrigierten gravimetrischen Beladungsgrade sind in Tabelle 19 dargestellt.

**Tabelle 19:** Übersicht über die experimentell und mittels N<sub>2</sub>-Physisorption und STA ermittelten gravimetrischen Beladungsgrade  $w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$  der schmelzimprägnierten Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komposite.

Probe	$w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ (exp.) [Gew%]	$w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ (STA) [Gew%]	$w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ (N <sub>2</sub> ) [Gew%]
GMK-1-HF-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	34.3	27.9	34.5
SMK-8.7-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	25.7	22.9	32.5
SMK-11.4-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	13.8	11.9	15.5
SMK-14.1-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	18.6	17.1	17.5
SMK-17.2-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	18.5	14.8	15.0
SMK-22.0-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	20.5	18.0	14.4

Verglichen mit dem experimentell bestimmten, gravimetrischen Beladungsgrad ist  $w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$  (STA) für alle Komposite geringer. Dies ist, wie zuvor bereits erwähnt, auf die unbekannt Zusammensetzung der Komposite nach der Imprägnierung zurückzuführen. Weil die Berechnung von  $w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$  (STA) auf der Zersetzung des Aktivmaterials basiert, kann dieser gravimetrische Beladungsgrad als der Richtigere angesehen werden. Allerdings muss bei diesem ebenfalls berücksichtigt werden, dass die Zusammensetzung des Aktivmaterials nach der Imprägnierung nicht zu 100 % reinem Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> entspricht, sondern wasserstoffärmere Zwischenprodukte entstanden sein könnten, die einen geringeren Massenverlust zu  $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$  beitragen.  $w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$  (N<sub>2</sub>) liegt für alle Komposite mit Ausnahme von SMK-22.0-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-I höher als  $w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$  (STA). Weil das Vorhandensein von blockierten Poren durch Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nicht ausgeschlossen werden kann, muss  $w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$  (STA) als der genauere Wert angesehen werden. Die höheren  $w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$  (N<sub>2</sub>)-Werte können jedoch als Bestätigung für das Vorhandensein solcher blockierten Poren angesehen werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die Kombination von STA und N<sub>2</sub>-Physisorption Rückschlüsse über den tatsächlichen gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrad gezogen werden können. Eine Aussage darüber, ob Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> vollständig in die Poren aufgenommen wurde, kann jedoch anhand der zuvor dargestellten Ergebnisse nicht gemacht werden.

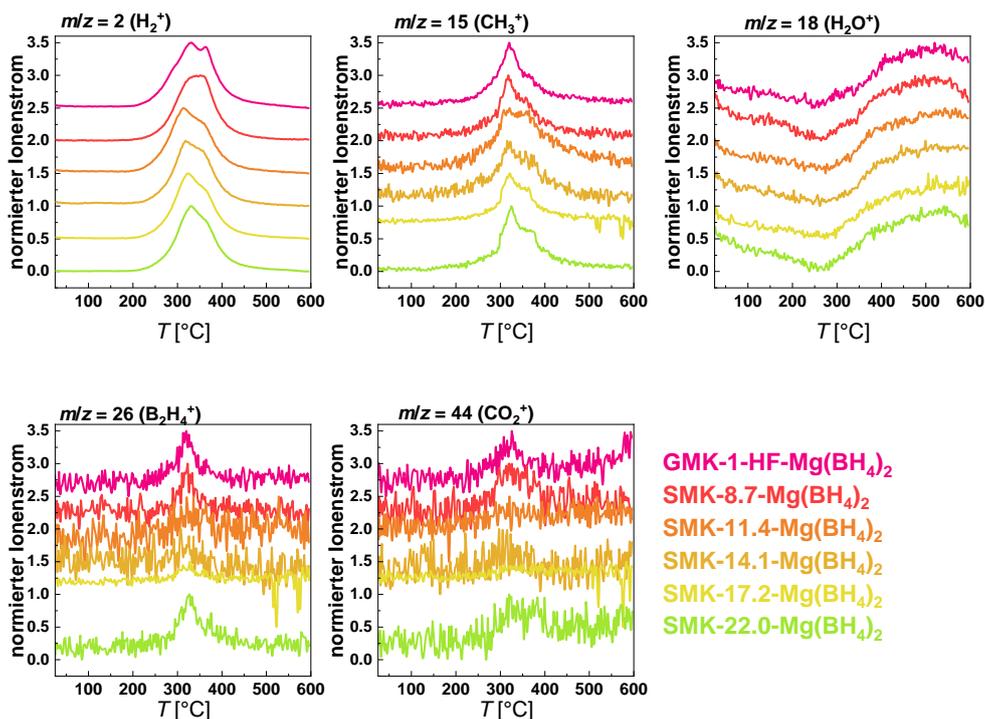
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zerfällt über mehrere Zwischenprodukte; der genaue Ablauf der Zersetzungsreaktionen kann anhand der TG-Kurven allerdings nicht aufgeklärt werden, weil in diesen nur ein einzelner Zersetzungsschritt zu beobachten ist. Um den Ablauf genauer verfolgen zu können, werden die DSC-Kurven der gemahlene und schmelzimpregnierten Komposite betrachtet (siehe Abbildung 88).



**Abbildung 88:** Mittels STA bestimmte DSC-Kurven der gemahlene (links) und schmelzimpregnierte (rechts)  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die DSC-Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Diese geben Aufschluss über ablaufende endo- und exotherme Ereignisse und ermöglichen eine genauere Differenzierung der thermischen Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Zunächst sollen die DSC-Kurven der gemahlene Komposite betrachtet werden. Diese zeigen zwischen 3-5 endotherme Ereignisse, denen Phasenumwandlungen und Zersetzungsreaktionen von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zugeordnet werden können (die  $T_{\text{onset}}$ -Werte sind in Tabelle 59 im Anhang zu finden). Das erste endotherme Ereignis findet in allen Proben bei ca. 160 °C statt und entspricht der Phasenumwandlung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  von  $\gamma$ - zu  $\beta'$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Bei der Probe SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  wird zudem noch ein endothermes Ereignis mit  $T_{\text{onset}} = 176$  °C beobachtet, welches ebenfalls einer Phasenumwandlung zuzuordnen ist.  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  kann zwei mögliche Phasenumwandlungen ( $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta'$  oder  $\gamma \rightarrow \beta'$ ) durchlaufen, die simultan ab ca. 150 °C stattfinden (siehe Kapitel 3.2.4). In allen Proben mit Ausnahme von SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  scheint ausschließlich der Übergang  $\gamma \rightarrow \beta'$  abzulaufen.

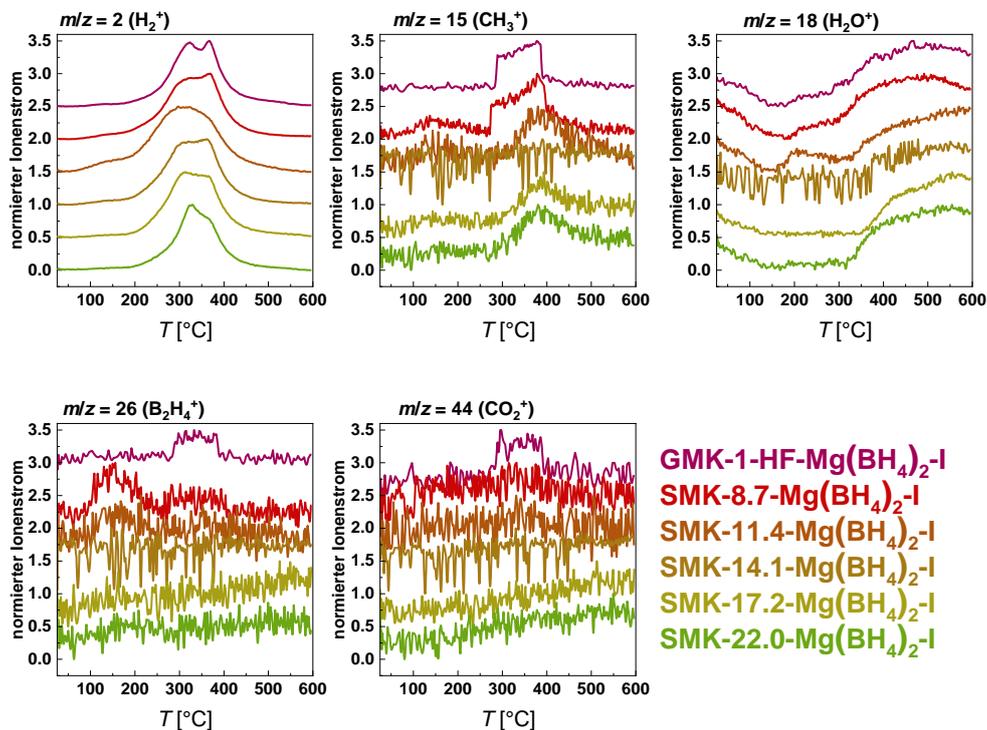
Nur für die Probe SMK-11.4-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> können zwei Phasenumwandlungen beobachtet werden, weswegen angenommen werden kann, dass in dieser Probe ebenfalls ε-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gebildet wurde, dass sich bei höherer Temperatur dann zu β'-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> umwandelt. Im Anschluss werden zwischen 2-3 breite endotherme Ereignisse beobachtet, die der Zersetzung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> unter Freisetzung von H<sub>2</sub> zuzuordnen sind. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte des ersten Zersetzungsschrittes liegen zwischen 248-274 °C und entsprechen vermutlich der Zersetzung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu polyboranhaltigen Spezies. Damit entspricht die Zersetzungstemperatur in etwa der von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als Volumenmaterial. Das Mahlen von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit den porösen Kohlenstoffen führt somit zu keiner Verringerung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte, was aufgrund der relativ kurzen Mahldauer und der damit verbundenen, geringen Reduktion der Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Partikelgröße auch nicht zu erwarten war. Der zweite Zersetzungspeak, welcher bei SMK-8.7-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, SMK-11.4-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und SMK-14.1-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nur als schwache Schulter des folgenden Peaks zu erkennen ist, entspricht vermutlich der Zersetzung der zuvor gebildeten, polyboranhaltigen Spezies zu MgH<sub>2</sub> und beginnt bei  $T_{\text{onset}}$ -Werten zwischen 302-316 °C. Der dritte Zersetzungspeak resultiert schließlich aus der Zersetzung von MgH<sub>2</sub> und beginnt bei  $T_{\text{onset}}$ -Werten zwischen 333-345 °C (dies entspricht in etwa dem Temperaturbereich in dem auch MgH<sub>2</sub>, welches aus MgBu<sub>2</sub> gebildet wurde, zersetzt wird). Ein exothermes Ereignis, wie es in den Arbeiten von DAVID *et al.*<sup>[79]</sup> beobachtet werden konnte, wird für die gemahlene Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komposite nicht beobachtet. Weil der Zersetzungsmechanismus von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sehr kompliziert und bisher nicht vollständig aufgeklärt ist, kann davon ausgegangen werden, dass parallel zu den zuvor genannten Zersetzungsreaktionen noch unbekannte Zwischen- und Nebenreaktionen ablaufen. Dies würde die Breite der ineinander übergehenden DSC-Peaks erklären. Der H<sub>2</sub>-Ionenstrom der gemahlene Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komposite (siehe Abbildung 89) zeigt die Freisetzung von H<sub>2</sub> beginnend mit dem ersten Zersetzungspeak ( $T_{\text{onset}}$ -Werte von 236-265 °C). Das H<sub>2</sub>-Signal zeigt für fast alle Proben einen intensiveren Peak mit Schulter und somit eine Zersetzung über zwei Schritte. Die höhere Intensität des ersten Peaks spiegelt hierbei die größere Menge H<sub>2</sub> wider, die theoretisch während des ersten Zersetzungsschrittes von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu MgH<sub>2</sub> freigesetzt wird. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte des zweiten H<sub>2</sub>-Peaks liegen zwischen 327-353 °C. Weil dieser zweite H<sub>2</sub>-Peak jedoch bei den meisten Proben nur eine Schulter des intensiveren ersten Peaks ist, konnte deren  $T_{\text{onset}}$ -Wert nur anhand des  $T_{\text{offset}}$ -Wertes des ersten Peaks bestimmt werden und ist somit ungenau. Die H<sub>2</sub>-Kurven lassen auch keine genaueren Erkenntnisse über die Anzahl der ablaufenden Zerfallsprozesse zu, was eine Zuordnung der DSC-Peaks zu eindeutigen Zerfallsreaktionen unmöglich macht.



**Abbildung 89:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der gemahlene  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

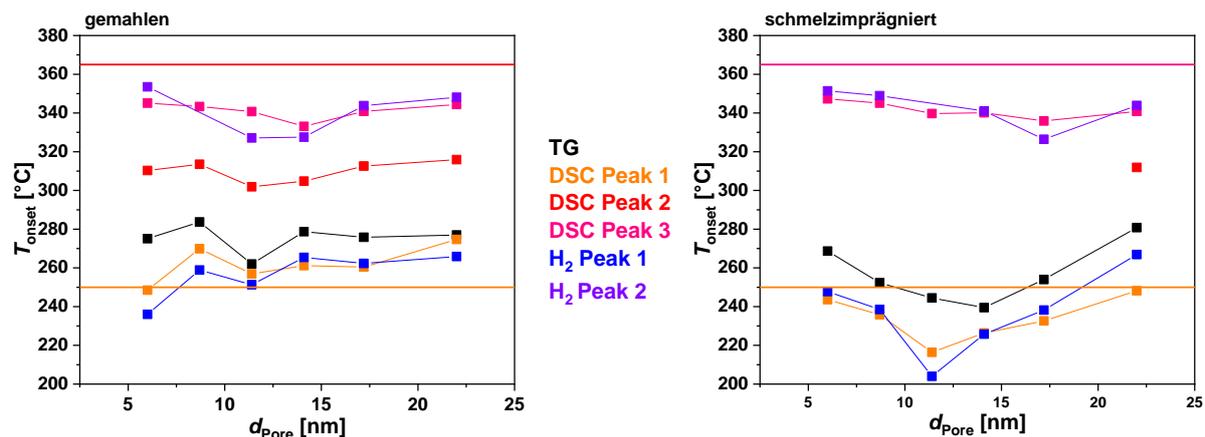
Die DSC-Signale der schmelzimpregnierten Komposite zeigen im Vergleich zu den gemahlene Komposite lediglich zwei endotherme Ereignisse (SMK-22.0- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I weist drei erkennbare Maxima auf). Weil die Phasenumwandlung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  während der Schmelzimpregnierung stattfindet und diese nicht reversibel ist, treten während der STA keine Signale für weitere Phasenumwandlungen auf. Die Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  beginnt bei verringerten  $T_{\text{onset}}$ -Werten von 216-248 °C. Diese Verringerung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte kann höchstwahrscheinlich auf die Nanostrukturierung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  und die damit verbundene deutliche Reduktion der Partikelgröße zurückgeführt werden. Nach Erreichen des Peakmaximums gehen die DSC-Kurven der Proben direkt in den zweiten Zersetzungspeak über. Dieser entspricht der Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  und die  $T_{\text{onset}}$ -Werte liegen für dieses Ereignis zwischen 335-347 °C. Damit befinden die  $T_{\text{onset}}$ -Werte sich innerhalb desselben Temperaturbereichs wie die gemahlene Komposite, wobei angemerkt werden muss, dass die Bestimmung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte im Falle der gemahlene Komposite aufgrund der teilweise wenig intensiven Peaks ungenauer ist. SMK-22.0- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I weist zusätzlich zu den beiden zuvor genannten Signalen noch ein drittes endothermes Ereignis bei  $T_{\text{onset}} = 312$  °C auf. Ähnlich der gemahlene Komposite zeigt der  $\text{H}_2$ -Ionenstrom der schmelzimpregnierten Proben (siehe Abbildung 90) die Freisetzung von  $\text{H}_2$  über einen breiten Temperaturbereich, der teilweise in

zwei eindeutige Peaks unterschieden werden kann. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte liegen zwischen 204-267 °C und damit teilweise deutlich unter den  $T_{\text{onset}}$ -Werten der gemahlene Komposite.



**Abbildung 90:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der schmelzimpregnierten  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Für die  $\text{H}_2$ -Kurven, in denen ein zweiter Peak oder eine Schulter beobachtet werden kann (alle mit Ausnahme von SMK-11.4-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-I), liegen die  $T_{\text{onset}}$ -Werte im Bereich zwischen 326-351 °C und somit innerhalb desselben Bereichs wie die Werte der gemahlene Proben. Auch diese beiden Peaks resultieren aus der Zersetzungsreaktionen von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zu  $\text{MgH}_2$  und der folgenden Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  zu  $\text{Mg}$ . Die Bestimmung dieser  $T_{\text{onset}}$ -Werte für ist beide Probengruppen aufgrund der geringen Intensität der Peaks ungenau und somit schlecht vergleichbar. Verglichen mit den gemahlene Kompositen ist die der erste  $\text{H}_2$ -Peaks in den schmelzimpregnierten Kompositen etwas schmaler. Dies könnte auf die Zersetzung über einen schmalere Temperaturbereich zurückzuführen sein. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der gemahlene und schmelzimpregnierten Proben sind in Abbildung 91 zum abschließenden Vergleich nebeneinander dargestellt.

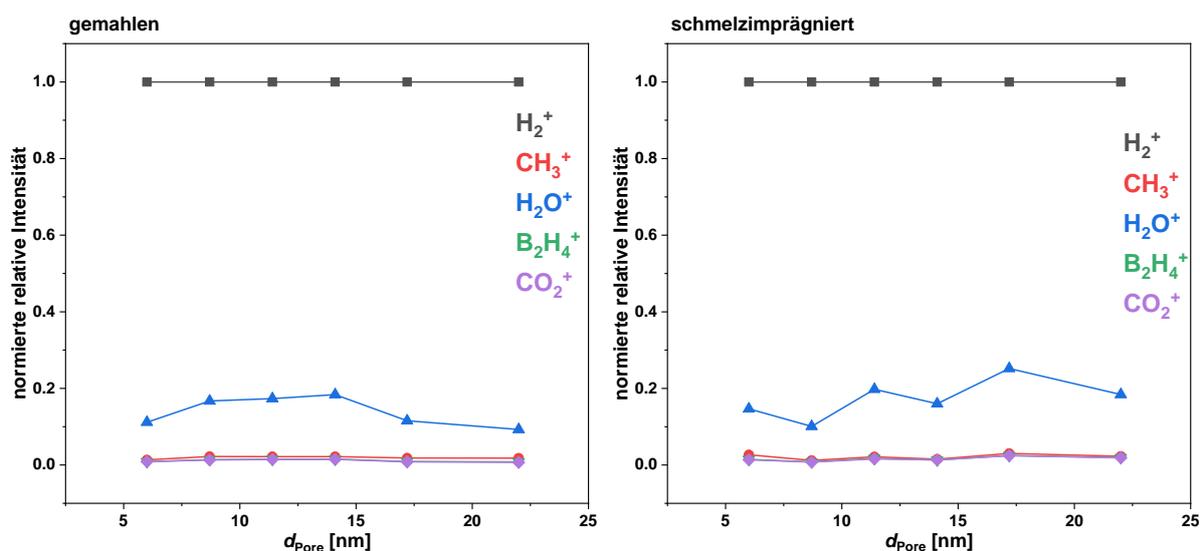


**Abbildung 91:** Mittels STA bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte der TG-, DSC- und  $\text{H}_2$ -Ionenstrom-Kurven der gemahlene (links) und schmelzpräparierte (rechts)  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite. Die Geraden entlang der Abszisse markieren die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Zersetzungsreaktionen von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  als Volumenmaterial nach DAVID *et al.*<sup>[79]</sup>

Vor der Schmelzpräparierung liegen die  $T_{\text{onset}}$ -Werte für die  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Zersetzung (DSC Peak 1, TG,  $\text{H}_2$  Peak 1) in etwa im Bereich des Volumenmaterials. Die Verschiebung zu höheren Temperaturen kann für die DSC- und  $\text{H}_2$ -Werte durch die höhere Heizrate von 10 K/min (Messung des Volumenmaterials mit 5 K/min) während der STA-Messung erklärt werden. Dadurch wird die Temperatur der Referenzprobe bereits erhöht, bevor das thermodynamische Gleichgewicht in der Probe erreicht ist und das thermische Ereignis stattfindet, wodurch sich z.B. ein DSC-Signal zu höheren Temperaturen verschiebt. Die höhere Heizrate (verglichen mit der Literatur) wurde gewählt, weil sich dadurch schärfere Peaks in den DSC-Kurven erhalten lassen. Dies war notwendig, da die Intensität der Peaks in den Kompositmaterialien aufgrund des niedrigeren  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Anteils (verglichen mit einer Messung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  als Volumenmaterial) sonst zu gering gewesen wäre. Obwohl dasselbe für die TG-Kurve gilt, muss bei dieser noch berücksichtigt werden, dass die Änderung der Kurve aufgrund der relativ geringen Massendifferenz weniger intensiv ist, als die der DSC- und  $\text{H}_2$ -Kurven, wodurch die  $T_{\text{onset}}$ -Bestimmung etwas ungenauer wird. Nach der Schmelzpräparierung sind die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Zersetzung für alle Proben zu geringeren Temperaturen verschoben, wobei der Unterschied zwischen der jeweiligen gemahlene und schmelzpräparierte Probe für die Proben mit Poren größer als 6.0 nm und kleiner als 22.0 nm größer ausfällt. Die größte Differenz wird für SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  beobachtet. Dies ist überraschend, da die Differenz für die kleinsten Poren am größten sein sollte. Möglicherweise spielt hier eine kinetische Hemmung der Zersetzung des Materials in kleineren Poren eine Rolle. Eine Aussage über den Einfluss der Nanostrukturierung auf die zweite Zersetzungsreaktion zu treffen, gestaltet sich schwieriger, weil für diese Reaktion nach

der Schmelzimprägnierung kein eindeutiger Peak beobachtet werden konnte. Möglicherweise wird die Reaktion zu geringeren Temperaturen verschoben und findet damit parallel zu der ersten Zersetzung statt. Der erste Peak würde somit beide Reaktionen enthalten. Dass für SMK-22.0-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-I als einzige Probe ein Peak für diese Reaktion beobachtet wird, könnte also daran liegen, dass die Verschiebung der Reaktion zu geringeren Temperaturen bei Poren dieser Größe zu gering ist ( $\Delta T_{\text{onset}}$  beträgt in diesem Fall nur 4 °C), um parallel zur ersten Zersetzung stattzufinden. Für die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Zersetzung von MgH<sub>2</sub> wird überraschenderweise kein Unterschied zwischen den gemahlene und den schmelzimprägnierten Kompositen beobachtet, wobei die Werte beider Kompositgruppen verglichen mit dem Volumenmaterial um ca. 20 °C zu geringeren Temperaturen verschoben sind. Möglicherweise entsteht durch die Zersetzung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanokristallines MgH<sub>2</sub>, welches aufgrund seiner geringen Partikelgröße eine verbesserte Zersetzungskinetik besitzt. Dies ist unter anderem für die Bildung von MgH<sub>2</sub> während der Zersetzung von MgBu<sub>2</sub> bekannt (siehe Kapitel 3.2.2). Dies würde in beiden Kompositgruppen gleichermaßen stattfinden, wobei die beschränkende Funktion der Poren keinen Einfluss auf die MgH<sub>2</sub>-Partikelgröße hat.

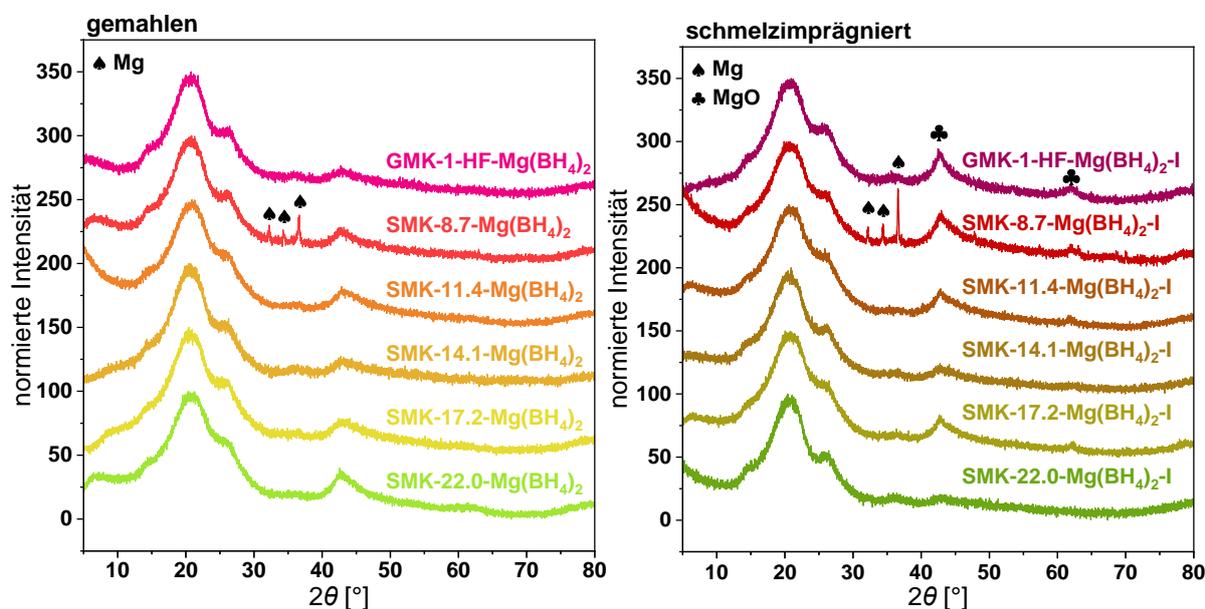
Zum Abschluss der thermischen Analyse wurde anhand der MS-Signale noch untersucht, inwiefern Verunreinigungen oder borhaltige Zersetzungsprodukte frei werden. Vor allem Zweitere würden durch den Verlust von Bor eine Verringerung der reversibel de-/rehydrierbaren Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Menge und somit einen Verlust der H<sub>2</sub>-Kapazität bedeuten.



**Abbildung 92:** Mittels STA bestimmte normierte relative Intensitäten der Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der gemahlene (links) und schmelzimprägnierte (rechts) Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komposite.

Die relativen Intensitäten der gemessenen Ionenströme der untersuchten Fragmente sind in Abbildung 92 vergleichend dargestellt. Die höchste Intensität besitzt in beiden

Kompositgruppen das H<sub>2</sub>-Signal. Die Intensität des CH<sub>3</sub>-, B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- und CO<sub>2</sub>-Signals ist in beiden Gruppen extrem gering, sodass davon ausgegangen werden kann, dass weder kohlenstoffhaltige Verunreinigungen noch boranhaltige Nebenprodukte frei werden. Die Intensität des H<sub>2</sub>O-Signals ist zwar wesentlich geringer als die des H<sub>2</sub>-Signals, aber dennoch höher als die der zuvor genannten Fragmente. Im System vorhandenes H<sub>2</sub>O kann mit dem Aktivmaterial oder dessen Zerfallsprodukten reagieren und dabei Nebenprodukte bilden, die nicht rehydriert werden können. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der H<sub>2</sub>O-Freisetzung sind aufgrund der stark verrauschten Kurven unmöglich genau zu bestimmen. Grob geschätzt tritt die Freisetzung von H<sub>2</sub>O jedoch bei Temperaturen über 320 °C auf; möglicherweise entsteht dieses also bei der Zersetzung von Mg(OH)<sub>2</sub>, welches als Verunreinigung im System vorliegt. Hierfür sprechen auch die teilweise zu beobachtenden Reflexe von MgO in den P-XRDs (siehe Abbildung 93) der STA-Rückstände. Abgesehen von schwachen und sehr breiten MgO-Reflexen zeigen die P-XRDs der SMK-8.7-Komposite scharfe Reflexe für elementares Mg. Dieses sollte eigentlich nicht vorliegen, da sich bei der Zersetzung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> am Ende reversibel de-/rehydrierbares MgB<sub>2</sub> bilden sollte. Die Bildung von Mg könnte dagegen eine Separation von Mg und B innerhalb der Poren bedeuten, was die Reversibilität des Aktivmaterials verringert. Reflexe von MgB<sub>2</sub> können für keine Probe beobachtet werden, allerdings wäre es möglich, dass dieses in amorpher Form vorliegt.



**Abbildung 93:** P-XRDs der STA-Rückstände der gemahlene (links) und schmelzpräparierten (rechts) Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komposite. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die Ergebnisse der gemahlten und schmelzprägnierten  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite haben gezeigt, dass sich  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  trotz des problematischen Schmelzverhaltens mittels Schmelzprägnierung in poröse Kohlenstoffe einlagern lässt. Mittels STA und  $\text{N}_2$ -Physisorption konnten zudem der gravimetrische und volumetrische Beladungsgrad genauer bestimmt werden. Außerdem ergab die STA eine Verringerung der Zersetzungstemperatur für die nanostrukturierten Materialien.

## 6.5 Nanostrukturierung von $\text{LiAlH}_4$ durch Schmelzimprägnierung

$\text{LiAlH}_4$  bildet mit  $\text{LiBH}_4$  ebenfalls ein RHC (siehe Gleichungen 3.15a-3.15c). Zunächst sollte aber der Einfluss der Nanostrukturierung auf die Eigenschaften von  $\text{LiAlH}_4$  untersucht werden. Hierzu wurde  $\text{LiAlH}_4$  mit porösen Kohlenstoffen mit verschiedenen mittleren Porendurchmessern gemahlen und anschließend bei 130 °C und 160 °C schmelzimprägniert. Die Schmelze von  $\text{LiAlH}_4$  beginnt ab einer Temperatur von 125 °C, allerdings zeigten die Ergebnisse von WANG *et al.*, dass das Maximum des Schmelzpeaks, welches der Temperatur entspricht bei der das gesamte  $\text{LiAlH}_4$  geschmolzen vorliegt erst bei 175 °C liegt.<sup>[70]</sup> Die Imprägnierung wurde bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Schmelzimprägnierung bei einer Temperatur, die deutlich höher als die  $T_{\text{Onset}}$ -Temperatur der Schmelze liegt, vollständiger abläuft. Weil sich das Peakmaximum in Abhängigkeit der Heizrate verschiebt, die mit 10 K/min recht hoch gewählt war, wurde als zweite Schmelztemperatur eine etwas niedrigere Temperatur von 160 °C gewählt. Die niedrigere Schmelztemperatur wurde in Anlehnung an die Arbeiten von ZHOU *et al.* ausgewählt, die die Nanostrukturierung des  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Gemisches innerhalb eines Kohlenstoffaerogels mittels einer Zwei-Schritt-Schmelzimprägnierung erreichten (1. Imprägnierung mit  $\text{LiBH}_4$  bei 290 °C, 2. Imprägnierung mit  $\text{LiAlH}_4$  bei 130 °C).<sup>[135]</sup> Die bei 130 °C bzw. 160 °C geschmolzenen Proben werden im Folgenden mit dem Kürzel „-I1“ bzw. „-I2“ markiert. Zunächst wurde anhand der Auswaagen nach dem Mahlen und den Schmelzimprägnierungen der gravimetrische Beladungsgrad und daraus der volumetrische Beladungsgrad bestimmt (siehe Tabelle 20). Der volumetrische Beladungsgrad sollte 80 Vol% des verfügbaren Porenvolumens betragen, um eine Überladung des Porensystems mit Aktivmaterial zu verhindern. Aufgrund der deutlich höheren Dichte von  $\text{LiAlH}_4$  wurde für diese Proben ebenfalls das Mikroporenvolumen der porösen Kohlenstoffe berücksichtigt. Lediglich für SMK-22.0- $\text{LiAlH}_4$  wurde nach Beendigung aller Arbeiten und Messungen festgestellt, dass nur das Volumen der Mesoporen berücksichtigt wurde. Daher beträgt der anhand der Einwaagen bestimmte volumetrische Beladungsgrad dieser Probe nur 64 Vol%. Trotz dessen soll diese Probe mit den höher Beladenen verglichen werden.

Für alle Proben kann nach der Schmelzimprägnierung ein Massenverlust beobachtet werden, obwohl WANG *et al.* in ihrer thermischen Analyse von LiAlH<sub>4</sub> als Volumenmaterial in Argonatmosphäre weder eine Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> noch eine Freisetzung von H<sub>2</sub> während der Schmelze beobachtet konnten.<sup>[70]</sup> Weil die Schmelzimprägnierung unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt wurde, sollten etwaige Zersetzungsreaktion eigentlich unterdrückt werden. Der Verlust entspricht 7.2-12.0 Vol% für die bei 160 °C imprägnierten und 0.5-6.7 Vol% für die bei 130 °C imprägnierten Proben. Die Ursache für die Massenverluste sind vermutlich in der Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> zu finden. Ob diese Reduzierung der Zersetzungstemperatur aufgrund der reduzierten Partikelgröße durch das Mahlen oder aufgrund von Nebenreaktionen mit Verunreinigungen stattfindet, kann anhand dieser Ergebnisse nicht festgestellt werden. Weil der Massenverlust der I1-Proben verglichen mit den I2-Proben jedoch geringer ist, ist dies ein Indiz dafür, dass die erste Zersetzungsreaktion infolge der Nanostrukturierung von LiAlH<sub>4</sub> zu tieferen Temperaturen verschoben wurde und bereits bei Temperaturen um 160 °C abläuft.

**Tabelle 20:** Gravimetrische und volumetrische Beladungsgrade der mit LiAlH<sub>4</sub> gemahlene und imprägnierten LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

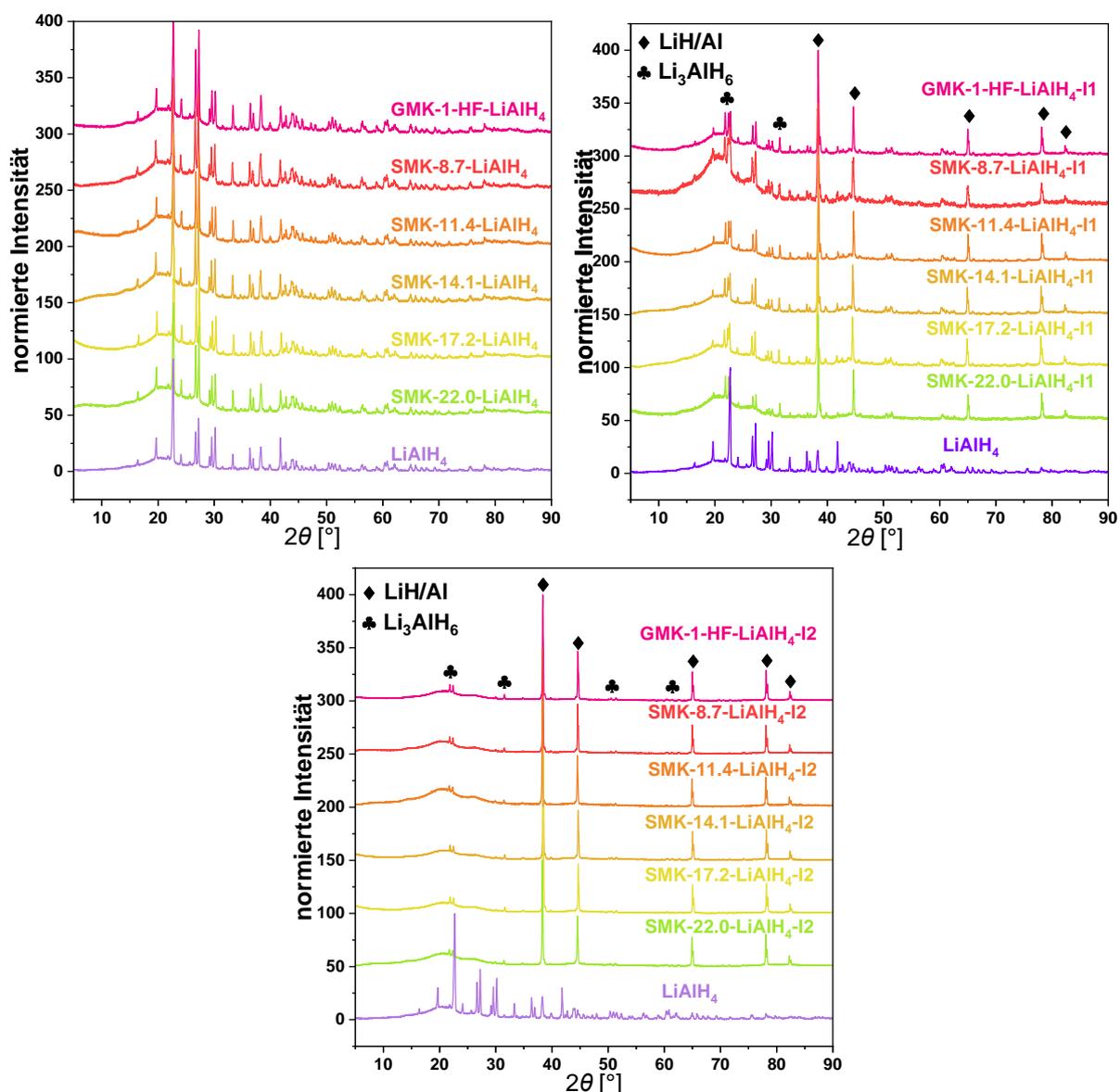
Probe	$w_{\text{LiAlH}_4}$ [Gew%]	$\varphi_{\text{LiAlH}_4}$ [Vol%]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub>	54.2	80.1
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I1	52.3	74.2
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I2	41.4*	47.9*
SMK-8.7-LiAlH <sub>4</sub>	48.5	80.7
SMK-8.7-LiAlH <sub>4</sub> -I1	46.9	75.5
SMK-8.7-LiAlH <sub>4</sub> -I2	45.0	70.1
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub>	37.1	81.4
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub> -I1	36.6	79.6
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub> -I2	34.2	71.8
SMK-14.1-LiAlH <sub>4</sub>	41.1	80.4
SMK-14.1-LiAlH <sub>4</sub> -I1	41.0	79.9
SMK-14.1-LiAlH <sub>4</sub> -I2	38.1	70.7
SMK-17.2-LiAlH <sub>4</sub>	39.0	81.8

Probe	$w_{\text{LiAlH}_4}$ [Gew%]	$\varphi_{\text{LiAlH}_4}$ [Vol%]
SMK-17.2-LiAlH <sub>4</sub> -I1	38.7	79.8
SMK-17.2-LiAlH <sub>4</sub> -I2	35.3	69.7
SMK-22.0-LiAlH <sub>4</sub>	36.3	64.0
SMK-22.0-LiAlH <sub>4</sub> -I1	33.8	57.3
SMK-22.0-LiAlH <sub>4</sub> -I2	33.6	56.8

\* Ein Teil der Probe konnte aufgrund eines zu stark eingestellten Gasstromes bei der Entnahme aus dem Autoklaven nicht vollständig gewonnen werden, daher sind die Auswaage sowie die daraus berechneten Beladungsgrade fehlerbehaftet.

Im Anschluss wurden die LiAlH<sub>4</sub>-Komposite mittels P-XRD untersucht. Die erhaltenen P-XRDs sind in Abbildung 94 dargestellt. Die P-XRDs der gemahlene LiAlH<sub>4</sub>-Komposite zeigen scharfe Reflexe von LiAlH<sub>4</sub> sowie die durch die Schutzfolie hervorgerufene, breite Schulter bei  $2\theta = 25^\circ$ . Nach der Schmelzimprägnierung werden diese Reflexe in den I2-Proben nicht mehr beobachtet, was darauf hinweist, dass LiAlH<sub>4</sub> erfolgreich in die Poren eingebracht werden konnte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die LiAlH<sub>4</sub>-Nanopartikel in den Poren zu klein sind um ausreichend große kristalline Bereiche zu besitzen, an denen die Röntgenstrahlung gebeugt werden kann. In den P-XRDs der I1-Proben ist die Intensität der LiAlH<sub>4</sub>-Reflexe verglichen mit den gemahlene Proben zwar stark reduziert, aber weiterhin scharf. Dies könnte auf eine semi-erfolgreiche Imprägnierung und auf das Verbleiben von LiAlH<sub>4</sub> auf der äußeren Oberfläche der porösen Kohlenstoffe oder aber auf eine partielle Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> hinweisen. Allerdings können unabhängig von der gewählten Schmelztemperatur scharfe Reflexe von LiH und Al beobachtet werden, was auf die Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> während der Schmelzimprägnierung schließen lässt. Weil die Zersetzung während der Imprägnierung stattfindet, ist es wahrscheinlich, dass sich die Zerfallsprodukte auch auf der äußeren Oberfläche der Matrix befinden und dort kristalline Partikel bilden. Außerdem weisen

die P-XRDs beider schmelzimprägnierter Kompositgruppen Reflexe von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  auf, was die These der partiellen Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  weiter stützt (siehe Gleichung 3.15a).

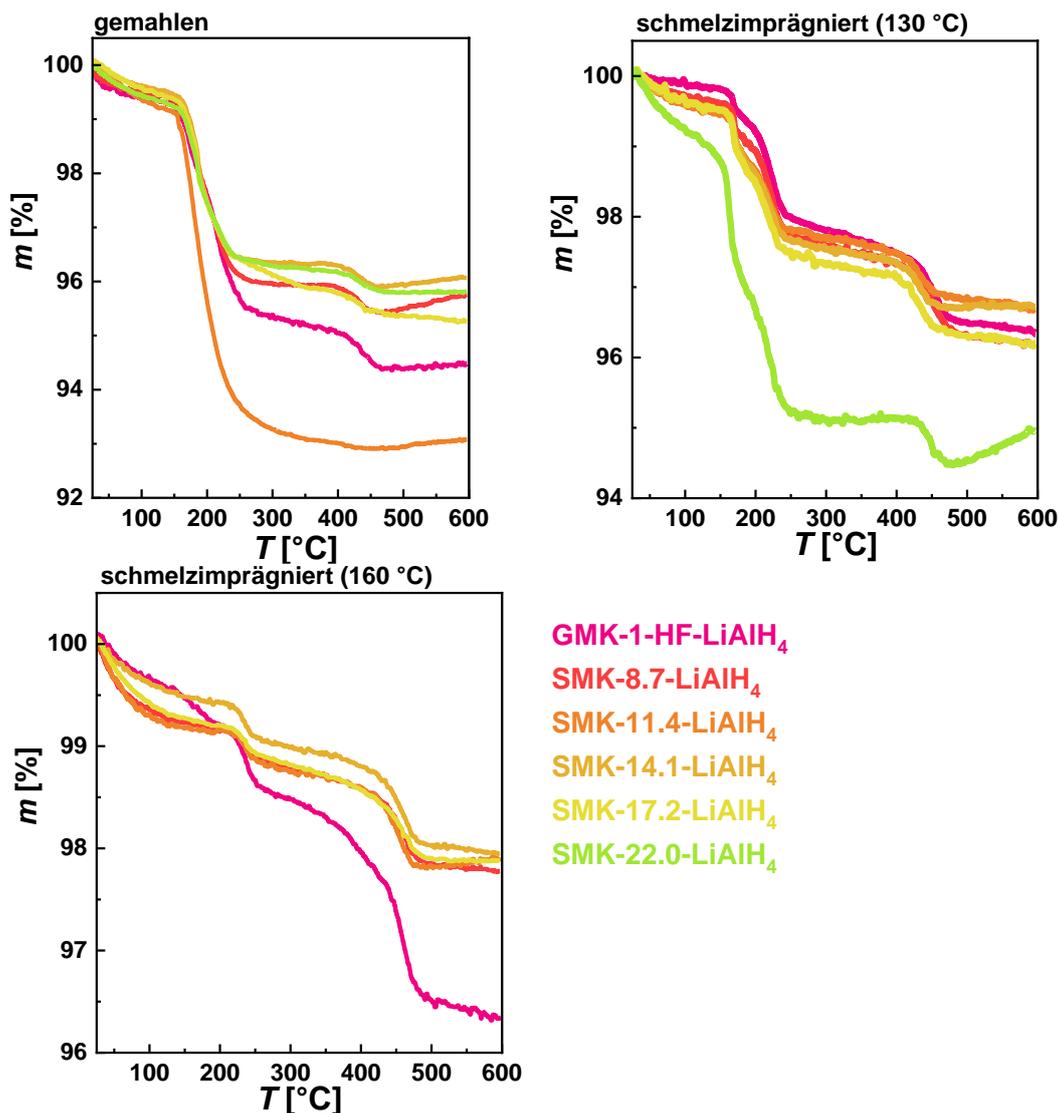


**Abbildung 94:** Normierte P-XRDs der  $\text{LiAlH}_4$ -Komposite sowie von  $\text{LiAlH}_4$  als Volumenmaterial; links oben: vor der Schmelzimprägnierung, rechts oben: nach der Schmelzimprägnierung bei  $130\text{ °C}$ , unten Mitte: nach der Schmelzimprägnierung bei  $160\text{ °C}$ . Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die geringere Intensität der  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ -Reflexe in den I2-Proben lässt vermuten, dass der Gehalt dieses Zwischenproduktes geringer als in den I1-Proben ist, was bedeutet, dass die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  bei  $160\text{ °C}$  vollständiger abgelaufen ist und vermehrt  $\text{LiH}$  und  $\text{Al}$  gebildet wurden. Neben den zuvor erwähnten Zersetzungsprodukten können keine weiteren Reflexe von Nebenprodukten beobachtet werden, weshalb vermutlich ausgeschlossen werden kann, dass die aus der Schmelzimprägnierung resultierenden Massenverluste auf die Reaktion von  $\text{LiAlH}_4$  mit Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Weil die P-XRDs der schmelzimprägnierten Proben scharfe Reflexe von LiH,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  und Al zeigen, stellt sich zunächst die Frage, wie groß der Anteil an  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  und LiH in den Kompositen überhaupt ist, oder ob der Großteil des Aktivmaterials während der Imprägnierungen zersetzt wurde. Daher sollen zunächst die Ergebnisse der STA betrachtet werden (die Probe SMK-8.7-LiAlH<sub>4</sub>-I2 wurde während der Vorbereitungen der Probe für die STA und N<sub>2</sub>-Physisorption kontaminiert, weswegen diese nicht mittels dieser Verfahren charakterisiert werden konnte). Anhand der Ergebnisse müsste erkennbar werden, welche Zersetzungsprozesse in den gemahlene und schmelzimprägnierten Kompositen ablaufen und wie groß die jeweiligen Massenverluste sind. Hierdurch wird zudem eine genauere Bestimmung der gravimetrischen Beladungsgrade möglich, die zuvor nur anhand der Probenmassen vor und nach der Imprägnierung berechnet wurde.

Die mittels STA bestimmten TG-Kurven sowie die dazugehörigen DSC-Kurven der gemahlene und schmelzimprägnierten Komposite sind in Abbildung 95 und Abbildung 96 dargestellt; die anhand von den TG-Kurven bestimmten Massenverluste sowie die zum experimentell bestimmten Beladungsgrad relativen Massenverluste sind in Tabelle 60 und Tabelle 61 im Anhang angegeben. Die gemessenen Ionenströme der Zersetzungsprodukte und des ausgehenden Gasstroms sind ebenfalls im Anhang zu finden (Abbildung 226-Abbildung 228). Zunächst soll nur auf die Zersetzungsschritte, die Massenverluste und deren  $T_{\text{onset}}$ -Werte eingegangen werden. Die TG-Kurven der gemahlene Proben zeigen zwei differenzierbare Zersetzungsschritte mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten zwischen 161-176 °C und 399-424 °C, wobei der Massenverlust im ersten Zersetzungsschritt stets größer ist als im zweiten. Die DSC-Kurven zeigen dagegen je nach Probe 4-5 Signale von denen 1-2 exothermen und die übrigen Signale endothermen Ereignissen zugeordnet werden können (siehe Abbildung 96, oben links). Für die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  werden im Temperaturbereich von 25-600 °C drei Zersetzungsschritte sowie die Schmelze (ein exothermes + drei endotherme Ereignisse) erwartet. Die beiden exothermen Ereignisse mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten von 151-154 °C, die nur in den DSC-Kurven der Proben GMK-1-HF-LiAlH<sub>4</sub> und SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub> zu beobachten sind, können der Reaktion von  $\text{LiAlH}_4$  mit Verunreinigungen (vermutlich H<sub>2</sub>O) zugeordnet werden.

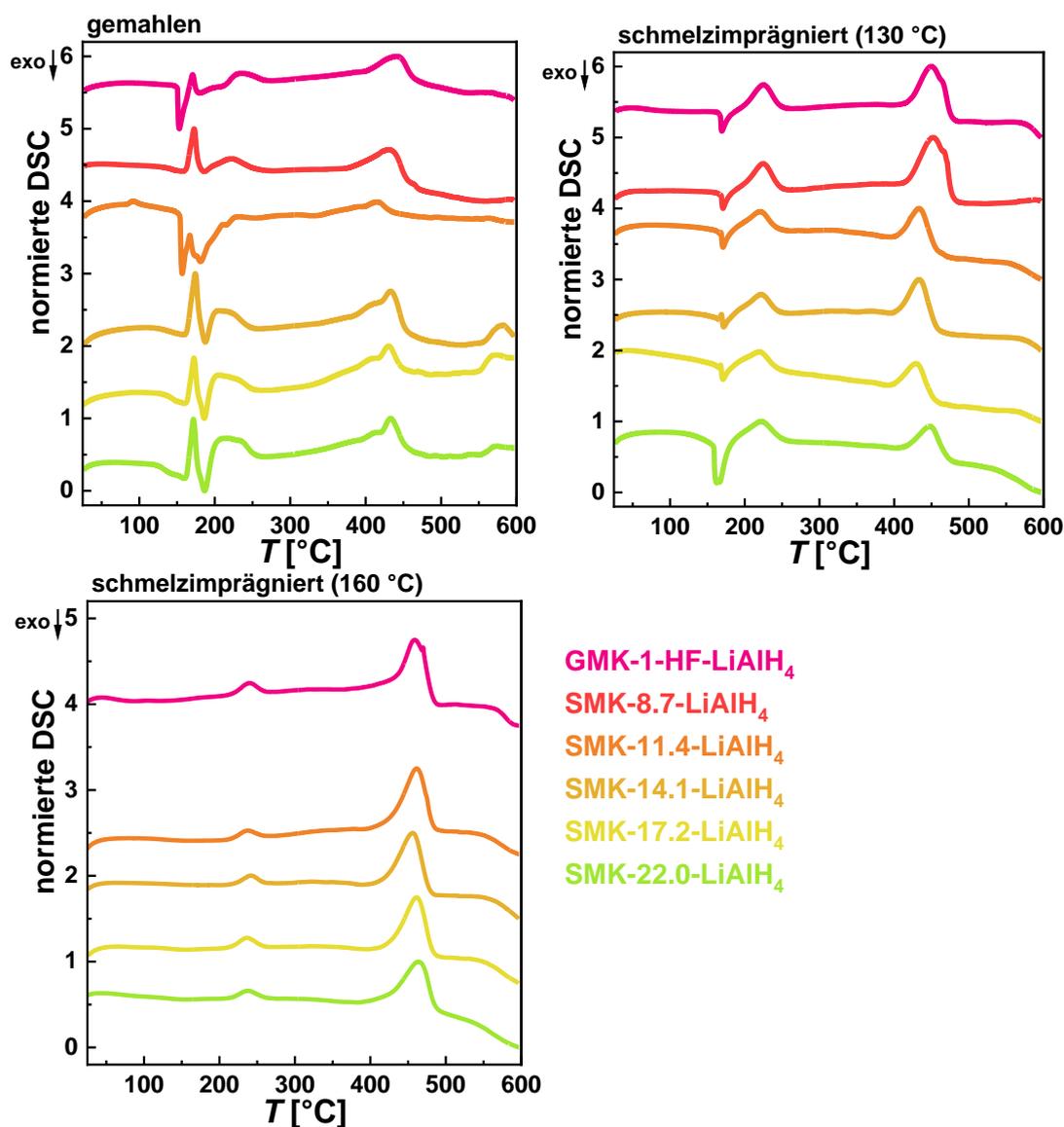


**Abbildung 95:** Mittels STA bestimmte TG-Kurven der gemahlene (oben links) und schmelzprägnierten (oben rechts: 130 °C, unten links: 160 °C) LiAlH<sub>4</sub>-Komposite im Temperaturbereich zwischen 25-600 °C, Atmosphäre: Argon, Heizrate: 10 K/Min. SMK-8.7-LiAlH<sub>4</sub>-II konnte nicht mittels STA vermessen werden, daher kann für diese Probe keine TG-Kurve gezeigt werden.

Bei dieser Reaktion entstehen LiOH ( $T_{\text{Zersetzung}}$  ca. 207 °C)<sup>[184]</sup>, Al(OH)<sub>3</sub> ( $T_{\text{Zersetzung}} > 300$  °C)<sup>[185]</sup> und H<sub>2</sub>. Diese Vermutung wird durch die Ionenströme der H<sub>2</sub><sup>+</sup>- und H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>-Fragmente der zuvor genannten Proben gestützt (siehe Abbildung 226). Diese weisen jeweils einen schmalen Peak im H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Signal auf, der bei deutlich geringerer Temperatur als der eigentlichen Zersetzungstemperatur auftritt. Zudem kann für die Probe SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub> ein deutliches Signal mit  $T_{\text{onset}} = 171$  °C im H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>-Ionenstrom beobachtet werden, welches wahrscheinlich auf die Zersetzung von LiOH zurückzuführen ist. Mit steigender Temperatur können für alle Proben vier weitere thermische Ereignisse beobachtet werden. Das endotherme Ereignis mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten von 162-163 °C (153 °C und 157 °C für die Proben mit vorangehendem exothermen Ereignis, der geringere  $T_{\text{onset}}$ -Wert ist durch die ungenaue

Bestimmung aufgrund des direkten Übergangs der Kurve von exotherm zu endotherm bedingt) kann der Schmelze von  $\text{LiAlH}_4$  zugeordnet werden. Direkt nach dem Erreichen des Peakmaximums erfolgt ein exothermes Ereignis mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten von 171-182 °C über, welches aus der Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  zu  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  resultiert. Bei diesen Temperaturen wird nun für alle Proben die Freisetzung von  $\text{H}_2$  (siehe Abbildung 226) beobachtet. Dieser exothermen Zersetzungsreaktion folgt ein endothermes Ereignis ( $T_{\text{onset}}$ -Werte = 186-217 °C), welches der Zersetzung von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  entspricht. Die genaue Bestimmung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte ist für diese Signale schwierig, da die Signale nicht sehr intensiv sind und der direkte Übergang von exotherm zu endotherm die Bestimmung zusätzlich erschwert. Weil die Zersetzungstemperaturen der ersten und zweiten Zersetzungsreaktion sehr dicht beieinanderliegen, kann der erste Zersetzungsschritt in den TG-Kurven den Zersetzungen von  $\text{LiAlH}_4$  sowie  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  und der Zweite der Zersetzung von  $\text{LiH}$  zugeordnet werden. Der Zersetzung von  $\text{LiH}$  kann in den DSC-Kurven schließlich das letzte endotherme Ereignis ( $T_{\text{onset}}$ -Werte = 400-422 °C) zugeordnet werden. Die bei 160 °C schmelzimprägnierten Komposite zeigen ebenfalls zwei Zersetzungsschritte mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten zwischen 216-220 °C und 422-443 °C. In diesen Proben ist der Massenverlust während des zweiten Schrittes stets größer als während des ersten. Den Großteil des theoretischen Massenverlustes bei der Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  machen die ersten beiden Zersetzungsschritte aus ( $\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6 = -5.0 \text{ Gew\%}$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{LiH} = -2.7 \text{ Gew\%}$ ). Der geringere Massenverlust im ersten Zersetzungsschritt sowie der Beginn der Zersetzung bei Temperaturen >200 °C deuten darauf hin, dass  $\text{LiAlH}_4$  in diesen Proben bereits vollständig zersetzt wurde und nur geringe Mengen an  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  sowie von  $\text{LiH}$  vorliegen. Diese Vermutung wird durch die DSC-Kurven (siehe Abbildung 96, unten links) bestätigt. Diese zeigen nämlich zwei endotherme Ereignisse mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten von 214-217 °C sowie 420-434 °C, die der Zersetzung von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  und  $\text{LiH}$  zugeordnet werden können. Dementsprechend können im Ionenstrom des  $\text{H}_2^+$ -Fragmentes (siehe Abbildung 228) auch nur zwei statt drei Signale beobachtet werden. Das Fehlen des endothermen Schmelzsignals und des exothermen Signals der  $\text{LiAlH}_4$ -Zersetzung zeigen, dass nach der Schmelzimprägnierung bei 160 °C tatsächlich kein  $\text{LiAlH}_4$  mehr in den Proben vorhanden ist. Für die bei 130 °C schmelzimprägnierten Komposite können in den TG-Kurven aller Proben drei Zersetzungsschritte mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten zwischen 155-166 °C, 198-210 °C sowie 408-437 °C beobachtet werden. Der Massenverlust während der ersten Zersetzungsreaktion ist für alle I1-Proben geringer als der Verlust während der zweiten Zersetzung, was auf eine partielle Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  während der Schmelzimprägnierung schließen lässt. Daher waren in den P-XRDs der I1-Proben scharfe Reflexe für  $\text{LiH}/\text{Al}$  zu

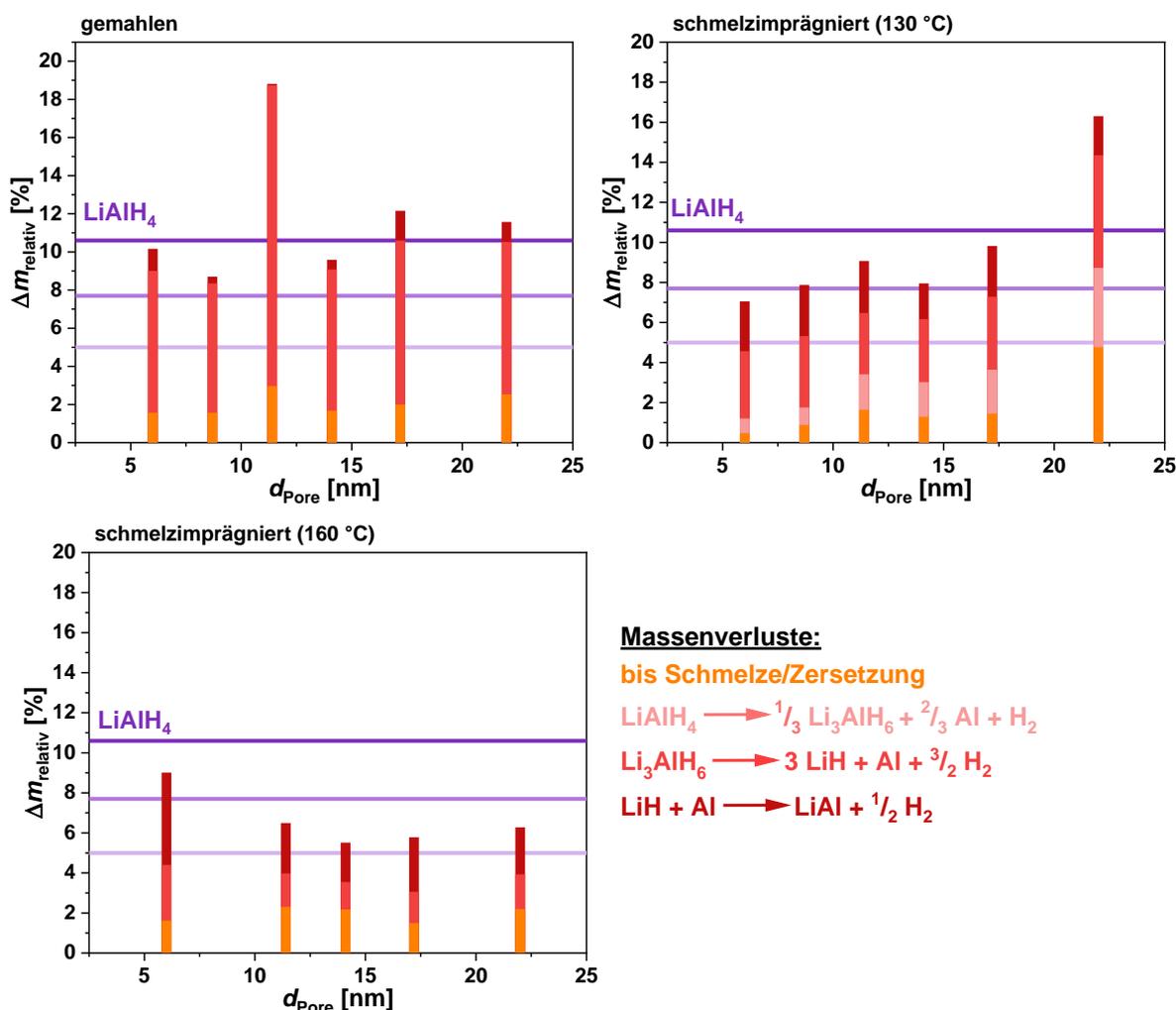
beobachten. Die DSC-Kurven (siehe Abbildung 96, rechts oben) zeigen jedoch ein exothermes und zwei endotherme Ereignisse mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten von 165-169 °C, 203-207 °C und 400-420 °C die den drei Zersetzungsreaktionen von  $\text{LiAlH}_4$  zugeordnet werden können.  $\text{LiAlH}_4$  wurde bei der Schmelzimpregnierung bei 130 °C somit nicht vollständig zersetzt. Dies zeigt auch der Ionenstrom des  $\text{H}_2^+$ -Fragmentes (siehe Abbildung 227), in dem drei Peaks von freigesetztem  $\text{H}_2$  beobachtet werden können.



**Abbildung 96:** Mittels STA bestimmte DSC-Kurven der gemahlene (oben links) und schmelzimpregnierten (130 °C: oben rechts, 160 °C: unten links)  $\text{LiAlH}_4$ -Kompositen im Temperaturbereich zwischen 25-600 °C, Atmosphäre: Argon, Heizrate: 10 K/Min. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben. SMK-8.7-LiAlH<sub>4</sub>-II konnte nicht mittels STA vermessen werden, daher kann für diese Probe keine DSC-Kurve gezeigt werden.

Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Zersetzungsreaktionen von  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  sind verglichen mit den gemahlene Proben um ca. 10 °C zu geringeren Temperaturen verschoben, was auf die

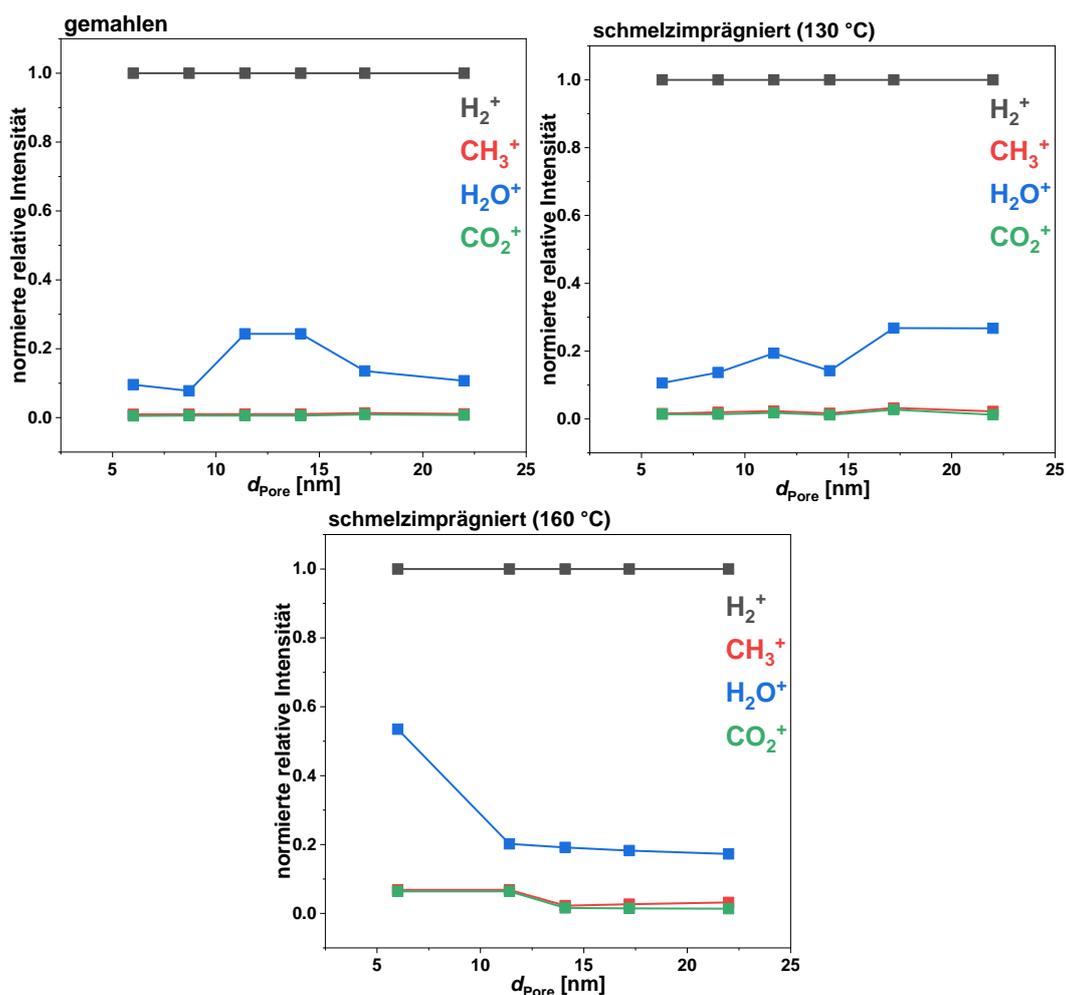
erfolgreiche Nanostrukturierung von  $\text{LiAlH}_4$  innerhalb der Poren hinweist. Für die Probe SMK-22.0- $\text{LiAlH}_4$ -I1 wird ein der Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  vorangehendes, zusätzliches exothermes Ereignis ( $T_{\text{onset}} = 158 \text{ }^\circ\text{C}$ ) beobachtet. Weil der Ionenstrom des  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Fragmentes bei dieser Temperatur ebenfalls einen Peak aufweist, kann dieses Signal auf die Reaktion von  $\text{LiAlH}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  und der Zersetzung der dabei entstehenden Nebenprodukte zurückgeführt werden. Dies erklärt zudem den vergleichsweise hohen Massenverlust vor Beginn der eigentlichen Zersetzung dieser Probe (siehe Tabelle 60 sowie Tabelle 61). Den größten Anteil am gesamten Massenverlust hat, anders als in den I2-Proben, die Zersetzung von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ . In Abbildung 97 sind die Massenverlust relativ zum jeweiligen Beladungsgrad der Komposite dargestellt.



**Abbildung 97:** Mittels STA bestimmte, zum jeweiligen Beladungsgrad relative Massenverluste der gemahlene (oben links) und schmelzprägnierten (130 °C: oben rechts, 160 °C: unten links)  $\text{LiAlH}_4$ -Komposite. Die violetten Geraden parallel zur Abszisse zeigen den theoretischen Massenverlust während der drei Zersetzungsreaktionen von  $\text{LiAlH}_4$  als Volumenmaterial.

In den gemahlene  $\text{LiAlH}_4$ -Kompositen entspricht der mittels STA ermittelte Gesamtmassenverlust (mit Ausnahme von SMK-11.4- $\text{LiAlH}_4$ ) in etwa dem theoretischen Wert.

Die Abweichungen könnten auf inhomogene Proben, auf die partielle Zersetzung während der Probenpräparation und des Probentransportes in das Messgerät oder auf die unvollständige Zersetzung von LiH zurückzuführen sein. Für die Annahme der unvollständigen Zersetzung spricht der sehr geringe Massenverlust im letzten Zersetzungsschritt. Der enorm hohe Massenverlust der Probe SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub> ist wahrscheinlich auf die Zersetzung von Hydroxidverbindungen zurückzuführen, die durch die Reaktion von H<sub>2</sub>O, welches durch Oxidationsprozesse aus dem Wirtmaterial entstanden oder aber als Verunreinigung in den Poren vorgelegen haben könnte, mit LiAlH<sub>4</sub> entstanden sein müssen. Ein deutliches Indiz hierfür die der Peak im H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>-Ionenstrom der im Temperaturbereich der Zersetzungreaktionen liegt (siehe Abbildung 226 im Anhang). Die Gesamtmassenverluste der I2-Komposite liegen im Gegensatz zu den gemahlten Proben deutlich unter dem theoretischen Wert, wobei die Zersetzung von LiH aufgrund der vollständigen Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> und partiellen Zersetzung von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> den größten Anteil am relativen Massenverlust hat.



**Abbildung 98:** Mittels STA bestimmte, normierte relative Intensitäten der Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 44$ ) der Zersetzung der gemahlten (oben links) und schmelzpräparierten (130 °C: oben rechts, 160 °C: unten Mitte) LiAlH<sub>4</sub>-Komposite.

Bei den I1-Proben liegen die Gesamtmassenverluste zwar höher als bei den I2-Proben, aber dennoch unterhalb derer der gemahlene Proben (mit Ausnahme von SMK-22.0-LiAlH<sub>4</sub>-I2), was auf die partielle Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> zurückzuführen ist. Die STA zeigt, dass unabhängig von der ausgewählten Temperatur bei der Schmelzimpregnierung eine Zersetzung des Aktivmaterials stattfindet, wodurch der reale gravimetrische Beladungsgrad reduziert wird. Um die Zersetzung des Aktivmaterials bei der Herstellung von LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kompositen möglichst gering zu halten, sollte die Imprägnierung somit bei 130 °C durchgeführt werden. Um einen ersten Eindruck über die Quantität der Zerfallsprodukte im ausgehenden Gasstrom zu erhalten, wurden die normierten, relativen Intensitäten der intensivsten Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18$  und  $44$ ) betrachtet (siehe Abbildung 98). Diese sind wie zuvor bereits erwähnt, nur begrenzt für eine genaue Quantifizierung geeignet, können aber dennoch Aufschlüsse über gewisse Trends geben. Diese zeigen, dass der H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionenstrom in allen Proben derjenige mit der höchsten Intensität ist. Deswegen kann angenommen werden, dass der Großteil der Massenverluste auf die Freisetzung von H<sub>2</sub> zurückzuführen ist. Die Intensitäten des CH<sub>3</sub><sup>+</sup>- und CO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionenstroms sind so gering, dass sicher ausgeschlossen werden kann, dass der Massenverlust aus der Zersetzung von kohlenwasserstoffhaltigen Verunreinigungen oder Carbonisierungsprozessen resultiert. Die Intensitäten der H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>-Ionenströme sind zwar etwas größer als die der beiden zuvor genannten Ionenströme, sind verglichen mit dem H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionenstrom allerdings ebenfalls sehr gering, weswegen die Freisetzung von H<sub>2</sub>O nur einen sehr geringen Anteil der Massenverluste ausmacht. Anhand der mittels STA bestimmten Massenverluste der I1- und I2-Proben wurden nun mithilfe von Gleichung 6.3 korrigierte, gravimetrische Beladungsgrade  $w_{\text{LiAlH}_4}(\text{STA})$  bestimmt. Weil die STA der I2-Proben ergab, dass nach der Schmelzimpregnierung kein LiAlH<sub>4</sub> mehr in diesen Proben vorhanden war, wird der korrigierte, gravimetrische Beladungsgrad als  $w_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}(\text{STA})$  angegeben. Anhand der experimentell und korrigierten, gravimetrischen Beladungsgrade wurde mittels Gleichung 6.5a/b zudem der Massenanteil an inaktivem Material (Li, Al oder andere Nebenprodukte)  $w_{\text{Li/Al}}$  bestimmt.

$$w_{\text{Li/Al}} = w_{\text{LiAlH}_4}(\text{exp}) - w_{\text{LiAlH}_4}(\text{STA}) \quad (6.5a)$$

$$w_{\text{Li/Al}} = w_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}(\text{exp}) - w_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}(\text{STA}) \quad (6.5b)$$

Die mittels Gleichung 6.2 berechneten korrigierten, gravimetrischen Beladungsgrad sowie die mittels der Gleichungen 6.5a und 6.5b berechneten Massenanteile des inaktiven Materials sind in Tabelle 21 und Tabelle 22 dargestellt.

**Tabelle 21:** Übersicht über die experimentell und mittels STA ermittelten gravimetrischen Beladungsgrade  $w_{\text{LiAlH}_4}$  (exp.) der bei 130 °C schmelzimpregnierten LiAlH<sub>4</sub>-Komposite.

Probe	$w_{\text{LiAlH}_4}$ (exp.) [Gew%]	$w_{\text{LiAlH}_4}$ (STA) [Gew%]	$w_{\text{Li}/\text{Al}}$ [Gew%]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I1	52.3	32.5	19.8
SMK-8.7- LiAlH <sub>4</sub> -I1	46.9	30.9	16.0
SMK-11.4- LiAlH <sub>4</sub> -I1	36.6	25.7	10.9
SMK-14.1- LiAlH <sub>4</sub> -I1	41.0	25.8	15.2
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub> -I1	38.7	30.6	8.1
SMK-22.0-LiAlH <sub>4</sub> -I1	33.8	36.8	-

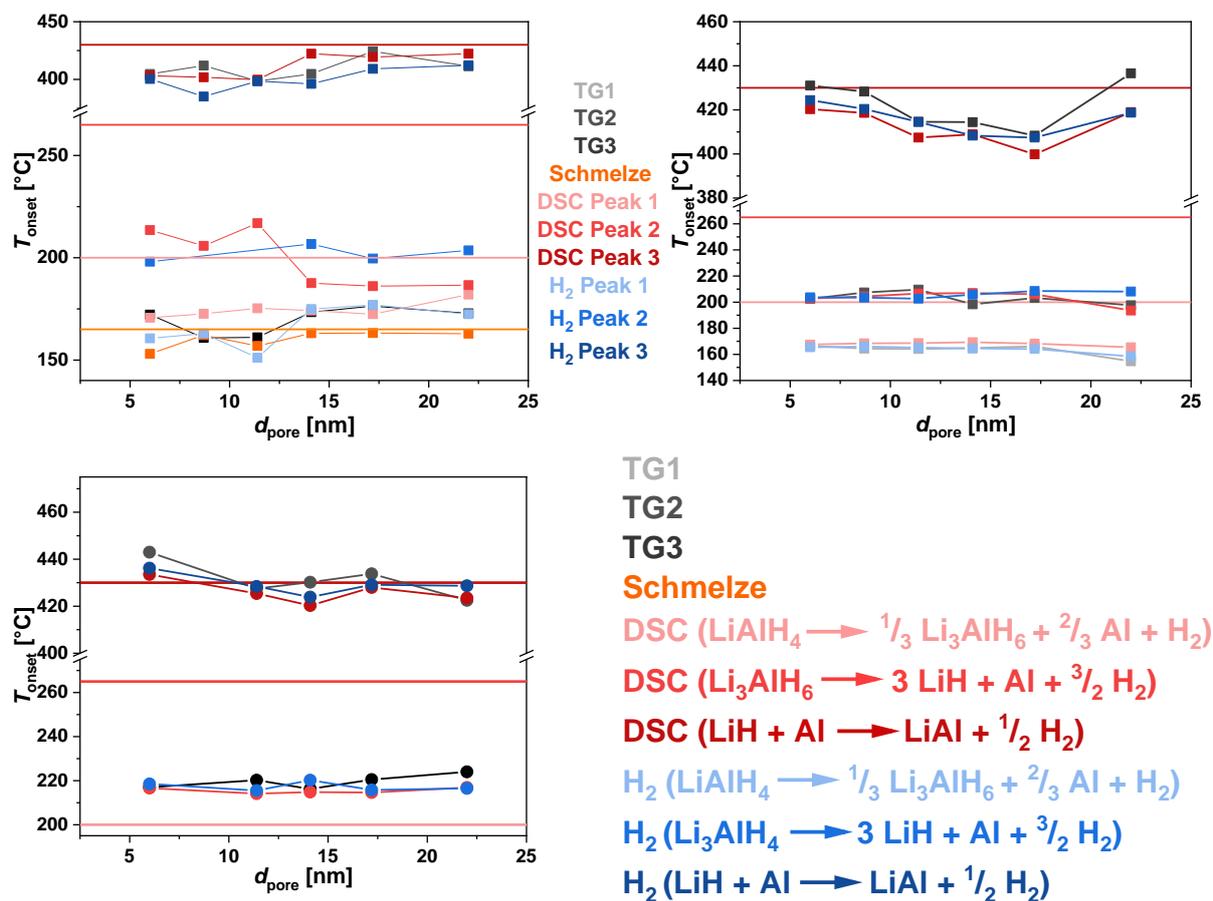
**Tabelle 22:** Übersicht über die experimentell und mittels STA ermittelten gravimetrischen Beladungsgrade  $w_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$  (exp) der bei 160 °C schmelzimpregnierten LiAlH<sub>4</sub>-Komposite.

Probe	$w_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$ (exp) [Gew%]	$w_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$ (STA) [Gew%]	$w_{\text{Li}/\text{Al}}$ [Gew%]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I2	41.4	28.9	12.5
SMK-11.4- LiAlH <sub>4</sub> -I2	34.2	13.5	20.7
SMK-14.1- LiAlH <sub>4</sub> -I2	38.1	12.0	26.1
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub> -I2	35.3	14.3	21.0
SMK-22.0-LiAlH <sub>4</sub> -I2	33.6	12.9	20.7

Die in Tabelle 21 und Tabelle 22 dargestellten Ergebnisse zeigen noch einmal anschaulich, dass der Massenanteil des Aktivmaterials (mit Ausnahme von GMK-1-HF-LiAlH<sub>4</sub>-I2) nach der Schmelzimpregnierung bei 160 °C stets geringer ist als der des inaktiven Materials. Dies geht mit einer enormen Reduktion der theoretischen H<sub>2</sub>-Kapazität der I2-Kompositmaterial einher. Dagegen ist der Massenanteil des Aktivmaterials in den I1-Proben für alle Proben höher als der des inaktiven Materials. Die Ausnahme für diese Proben bildet die Probe SMK-22.0-LiAlH<sub>4</sub>-I1, in der der Massenverlust größer ist, als es gemäß dem experimentell bestimmten gravimetrischen Beladungsgrad sein sollte.

Abschließend werden die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der TG-, DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven miteinander verglichen. Diese sind in Abbildung 99 in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der jeweiligen Kohlenstoffmatrix dargestellt. Mit Ausnahme von der Schmelze sind die

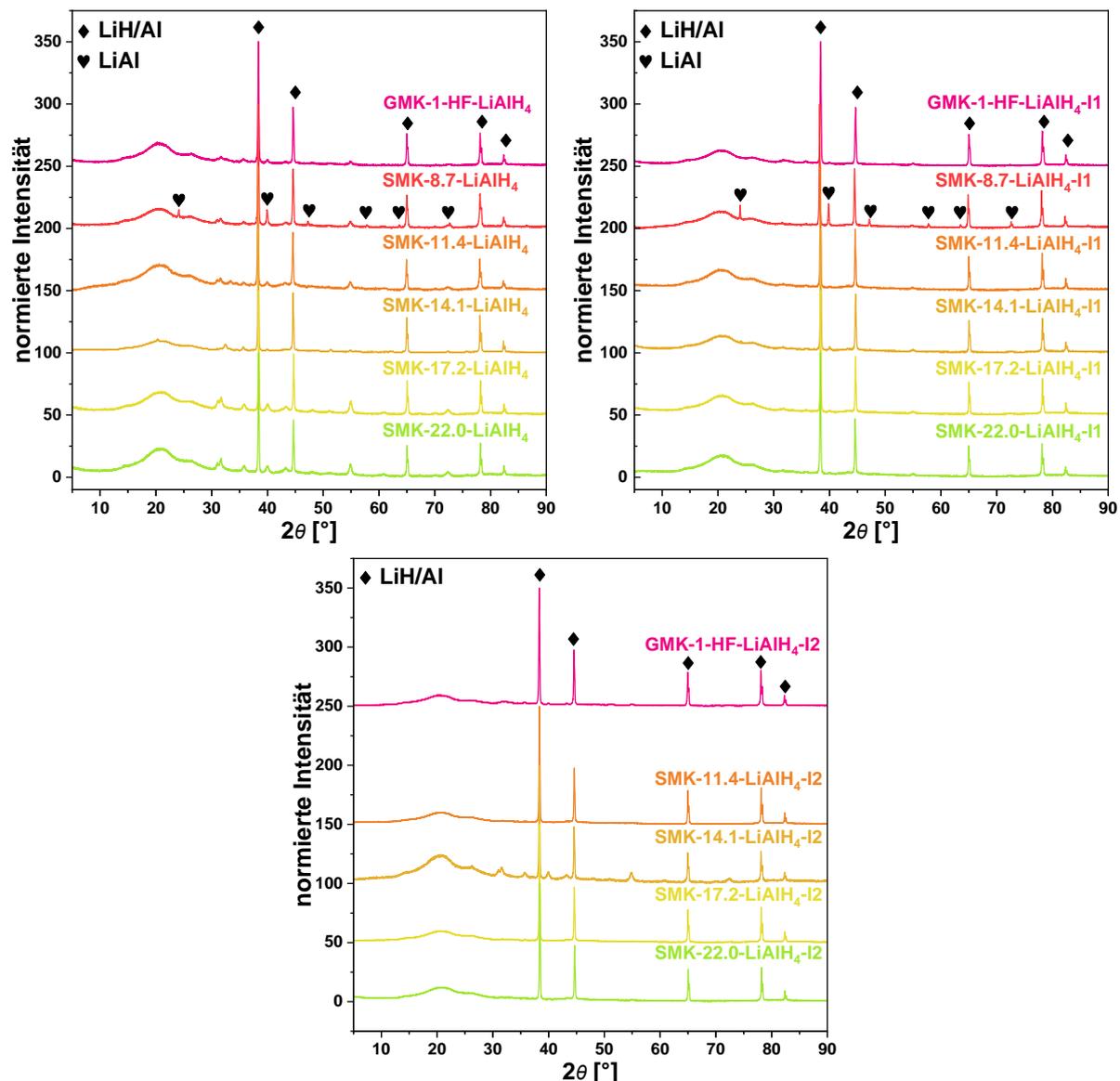
Zersetzungsreaktionen von  $\text{LiAlH}_4$  in allen drei Probengruppen zu geringeren Temperaturen verschoben, ohne dass ein klarer Zusammenhang zwischen den  $\Delta T_{\text{onset}}$ -Werten und dem mittleren Porendurchmesser der Wirtsstruktur beobachtet werden kann. Die  $\Delta T_{\text{onset}}$ -Werte der Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  zu  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  beträgt verglichen mit  $\text{LiAlH}_4$  als Volumenmaterial für die II-Proben ca.  $40^\circ\text{C}$  zu geringeren Temperaturen, wohingegen die Reduktion für die gemahlene Proben nur ca.  $25^\circ\text{C}$  beträgt. Dies ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass die Nanostrukturierung von  $\text{LiAlH}_4$  durch die Schmelzimprägnierung erfolgreich war. Die Ursache, weswegen die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der gemahlene Proben ebenfalls zu geringeren Temperaturen verschoben sind, liegt in der Schmelze von  $\text{LiAlH}_4$  begründet, die während der STA stattfindet, wodurch ein Teil des Aktivmaterials in die Poren gelangt, bevor die eigentliche Zersetzung eintritt. Weil zu Beginn der Zersetzung jedoch keine vollständige Nanostrukturierung erfolgt ist, ist die Verschiebung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte geringer.



**Abbildung 99:** Anhand der TG-, DSC- und  $\text{H}_2$ -Kurven der STA bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte der thermischen Ereignisse in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der gemahlene (oben links) und schmelzimprägnierten ( $130^\circ\text{C}$ : oben rechts;  $160^\circ\text{C}$ : unten links)  $\text{LiAlH}_4$ -Komposite. Die Geraden parallel zur Abzisse markieren die jeweiligen Temperaturen für  $\text{LiAlH}_4$  als Volumenmaterial nach WANG *et al.*<sup>[70]</sup>

Für die Zersetzung von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  zu  $\text{LiH}$  beträgt der  $\Delta T_{\text{onset}}$ -Wert für die gemahlene und I1-Proben ca.  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , wohingegen für die I2-Proben eine Temperaturdifferenz von nur ca.  $30\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Die hohe Temperaturverschiebung des  $T_{\text{onset}}$ -Wertes der Zersetzung der I1-Proben im Vergleich zum Volumenmaterial lässt sich anhand der erfolgreichen Nanostrukturierung erklären. Das bei der Zersetzung entstehende  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  liegt innerhalb der Poren homogen verteilt und möglicherweise sogar in Form sehr kleiner Nanopartikel vor, deren Zersetzungskinetik verglichen mit dem Volumenmaterial verbessert ist. Dies würde zudem auch die Verringerung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte der zweiten Zersetzung in den gemahlene Proben erklären, in denen  $\text{LiAlH}_4$  während der STA geschmolzen und zumindest teilweise in die Poren eingebracht wird. In den I2-Proben, in denen die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  während der Imprägnierung durch die höhere Temperatur vermehrt stattfand, entstand  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  möglicherweise vermehrt außerhalb des Porensystems wodurch die  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ -Partikel zu größeren Partikeln agglomerieren konnten, deren Zersetzungskinetik nur geringfügig verbessert wurde. Derselbe Zusammenhang gilt für  $\Delta T_{\text{onset}}$  der Zersetzung von  $\text{LiH}$ , welches für die gemahlene und I1-Proben ca.  $10\text{-}20\text{ }^\circ\text{C}$  beträgt, wohingegen für die I2-Proben keine Verringerung beobachtet werden kann. Diese Ergebnisse liegen im Bereich der von WANG *et al.* mittels Lösungsmittelimprägnierung hergestellten  $\text{LiAlH}_4$ -Komposite<sup>[70]</sup> und zeigen, dass sich die Zersetzungstemperatur von  $\text{LiAlH}_4$  durch Nanostrukturierung innerhalb einer porösen Matrix mittels Schmelzimprägnierung bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  deutlich verringern lässt.

Die Rückstände der STA wurden mittels P-XRD untersucht (Abbildung 100). Sämtliche P-XRDs zeigen scharfe Reflexe von  $\text{LiH}$ ,  $\text{Al}$  und für zwei Proben sogar wenig intensive Reflexe von  $\text{LiAl}$  (SMK-8.7- $\text{LiAlH}_4$  und SMK-8.7- $\text{LiAlH}_4$ -I1), welche die Hauptzeretzungsprodukte von  $\text{LiAlH}_4$  sind. Teilweise werden zudem wenig intensive Reflexe beobachtet, die nicht genau zugeordnet werden können. Das Vorhandensein von  $\text{LiH}$ ,  $\text{Al}$  und  $\text{LiAl}$  im Kompositmaterial zeigt, dass während der Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  keine unerwünschten Nebenprodukte entstanden sind und die Komposite rehydrierbar sein sollten.



**Abbildung 100:** Normierte P-XRDs der STA-Rückstände der gemahlene (links) und schmelzimpregnierten (130 °C: oben rechts, 160 °C unten Mitte) LiAlH<sub>4</sub>-Komposite. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Anhand der mittels STA bestimmten Massenanteile an LiAlH<sub>4</sub> und Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> sowie dem inaktiven Material (bei der Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> entsteht Al, daher wird dessen Dichte für die Berechnung des volumetrischen Beladungsgrades des inaktiven Anteils verwendet) wurden nun korrigierte volumetrische Beladungsgrade berechnet. Die Dichte von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> wurde anhand der kristallographischen Daten<sup>[208]</sup> berechnet und beträgt ca. 1.02 g/cm<sup>3</sup>. Die neu berechneten volumetrischen Anteile von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> ( $\varphi_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$ ), Li und Al ( $\varphi_{\text{Li/Al}}$ ) und sowie der volumetrische Gesamtanteil der zuvor genannten Spezies ( $\varphi_{\text{gesamt}}$ ) sind in Tabelle 23 und Tabelle 24 dargestellt.

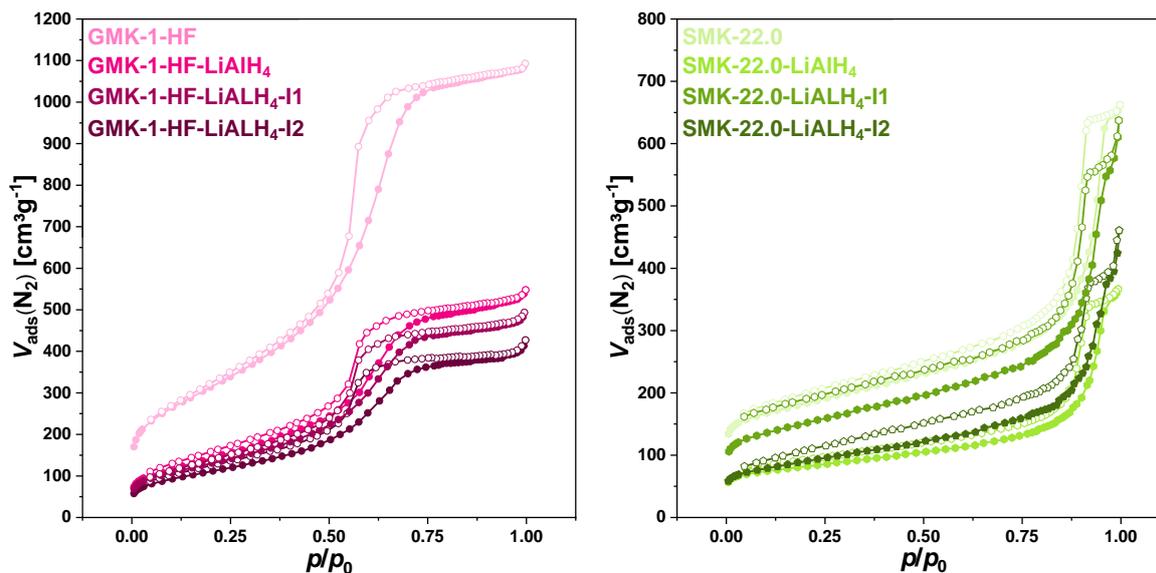
**Tabelle 23:** Übersicht über die mittels STA ermittelten volumetrischen Anteile  $\varphi_{\text{LiAlH}_4}$ ,  $\varphi_{\text{Li/Al}}$  und  $\varphi_{\text{gesamt}}$  der bei 130 °C schmelzimprägnierten LiAlH<sub>4</sub>-Komposite.

Probe	$\varphi_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$ [Vol%]	$\varphi_{\text{Li/Al}}$ [Vol%]	$\varphi_{\text{gesamt}}$ [Vol%]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I1	46.1	9.6	55.7
SMK-8.7- LiAlH <sub>4</sub> -I1	49.9	8.7	58.6
SMK-11.4- LiAlH <sub>4</sub> -I1	55.9	8.1	64.0
SMK-14.1- LiAlH <sub>4</sub> -I1	50.2	10.1	60.3
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub> -I1	63.7	5.8	69.4
SMK-22.0-LiAlH <sub>4</sub> -I1	62.4	-	62.4

**Tabelle 24:** Übersicht über die mittels STA ermittelten volumetrischen Anteile  $\varphi_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$ ,  $\varphi_{\text{Li/Al}}$  und  $\varphi_{\text{gesamt}}$  der bei 160 °C schmelzimprägnierten LiAlH<sub>4</sub>-Komposite.

Probe	$\varphi_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$ [Vol%]	$\varphi_{\text{Li/Al}}$ [Vol%]	$\varphi_{\text{gesamt}}$ [Vol%]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I2	30.0	4.9	34.9
SMK-11.4- LiAlH <sub>4</sub> -I2	25.5	14.8	40.3
SMK-14.1- LiAlH <sub>4</sub> -I2	20.0	16.5	36.5
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub> -I2	25.3	14.1	39.4
SMK-22.0-LiAlH <sub>4</sub> -I2	19.7	11.9	31.5

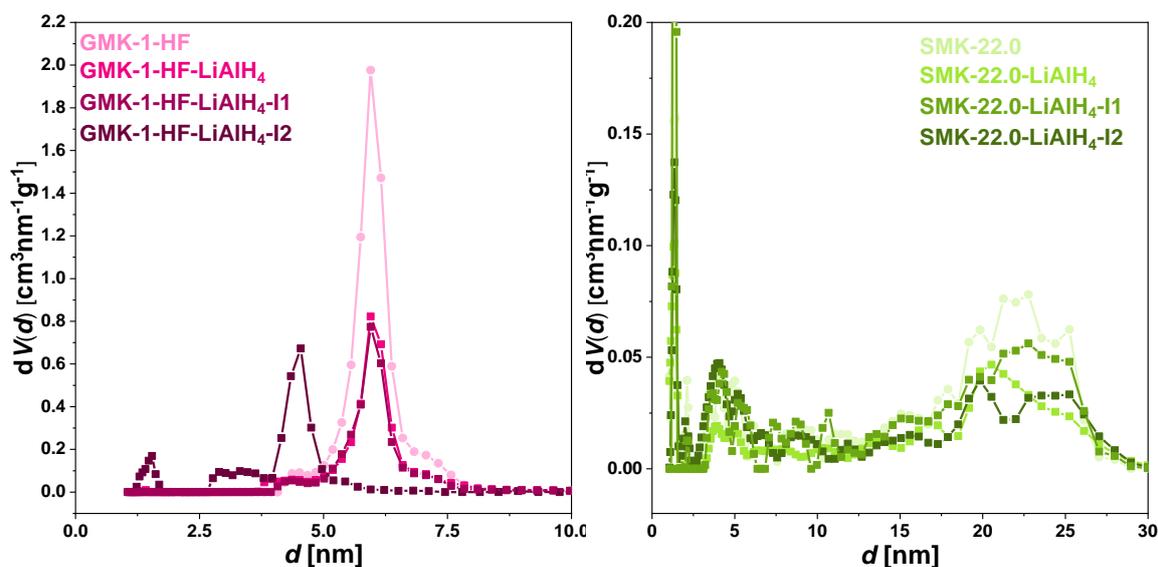
Die gemahlene und schmelzimprägnierte LiAlH<sub>4</sub>-Komposite wurden anschließend mittels N<sub>2</sub>-Physisorption untersucht. Die erhaltenen Isothermen und die mittels DFT berechneten Porengrößenverteilungen der GMK-1-HF- und SMK-22.0-Komposite sind in Abbildung 101 und Abbildung 102 dargestellt. Die aus allen Porengrößenverteilungen bestimmten Parameter sind in Tabelle 25 dargestellt. Die übrigen Isothermen und Porengrößenverteilungen sind im Anhang zu finden (Abbildung 230 und Abbildung 231).



**Abbildung 101:**  $N_2$ -Physisorptionsisothermen (77 K) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $LiAlH_4$ -Komposite vor und nach der Schmelzimpregnierung.

Die  $N_2$ -Isothermen aller gemahlene  $LiAlH_4$ -Komposite zeigen, dass durch das Hinzufügen von unporösem  $LiAlH_4$  ein geringeres Volumen  $N_2$  adsorbiert wird. Dies ist zu erwarten, da der Massenanteil der porösen Kohlenstoffe abnimmt. Für die schmelzimpregnierten Proben kann diesbezüglich jedoch kein eindeutiger Trend in Abhängigkeit der Temperatur bei der Schmelzimpregnierung beobachtet werden. Die GMK-1-HF- und SMK-8.7-Komposite folgen als Einzige dem zu erwartenden Trend: Nach der Imprägnierung mit  $LiAlH_4$  sinkt das aufgenommene  $N_2$ -Volumen. Im Fall von GMK-1-HF- $LiAlH_4$ -I2 ist die Reduktion des adsorbierten  $N_2$ -Volumens höher als die der entsprechenden I1-Probe. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass entweder bei 130 °C nicht der gesamte  $LiAlH_4$ -Anteil geschmolzen wird, oder aber darauf, dass bei der Schmelze und Zersetzung von  $LiAlH_4$ , die bei einer Temperatur von 160 °C parallel abzulaufen scheinen (siehe STA-Ergebnisse), zunehmend Poren durch Zerfallsprodukte blockiert werden. Ein unvollständiges Schmelzen bei 130 °C kann aufgrund der STA-Ergebnisse eher ausgeschlossen werden. Die DSC-Kurven der I1-Proben zeigten keine Signale endothermer Ereignisse, die dem Schmelzen von  $LiAlH_4$  zugeordnet werden können, was darauf schließen lässt, dass jegliches vorhandenes  $LiAlH_4$  in Form von nicht schmelzbaren Partikeln/Schichten innerhalb der Poren vorliegt. Das Vorhandensein solcher Schichten ist z.B. für die Nanostrukturierung von Paraffinen und Wasser in MCM-41-Silicamaterialien bekannt<sup>[186] [187]</sup> weshalb es nicht unwahrscheinlich ist, dass solche Schichten auch von Metallhydriden in Poren gebildet werden. Die Isothermen der übrigen Proben folgen jedoch keinem erkennbaren Trend. Für die SMK-11.4- und SMK-17.2-Komposite wird keine Änderung des adsorbierten  $N_2$ -Volumens nach der Schmelzimpregnierung beobachtet,

wohingegen die Isothermen der SMK-14.1- und SMK-22.0-Komposite eine Steigerung des adsorbierten  $N_2$ -Volumens nach der Imprägnierung zeigen. Dies kann als eindeutiger Hinweis dafür angesehen werden, dass die Imprägnierung von  $LiAlH_4$  in diesen Proben nicht stattgefunden hat. Dies könnte auf die Zersetzung von  $LiAlH_4$  aufgrund unbekannter Ursachen wie z.B. Nebenreaktionen mit  $H_2O$  oder  $O_2$  zurückzuführen sein. In diesem Fall hätte zum Zeitpunkt der Schmelzprägnierung kein schmelzbares Material in den Proben vorgelegen, wodurch sich auch keine Änderung der Porosität des Materials nach Abschluss der Imprägnierung ergeben würde.



**Abbildung 102:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDFT$  Equilibrium)) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $LiAlH_4$ -Komposite vor und nach der Schmelzprägnierung.

Ein weiteres Indiz hierfür sind die mittels DFT berechneten Porengrößenverteilungen, die keine Veränderungen der Porendurchmesser nach der Imprägnierung zeigen. Lediglich in der Porengrößenverteilung der Probe GMK-1-HF-LiAlH<sub>4</sub>-I2 ist eine Reduktion der Porengröße zu erkennen, sodass diese Probe die einzige sein könnte, in der  $LiAlH_4$  erfolgreich mittels Schmelzprägnierung in das Porensystem eingebracht werden konnte.

**Tabelle 25:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{Pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , Mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der mit  $\text{LiAlH}_4$  gemahlene und imprägnierten porösen Kohlenstoffe; die Werte des jeweiligen unbeladenen Kohlenstoffs sind rot aufgeführt.

Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
GMK-1-HF- $\text{LiAlH}_4$	6.0 (6.0)	569 (1075)	- (-)	0.868 (1.610)
GMK-1-HF- $\text{LiAlH}_4$ -I1	6.0	460	-	0.706
GMK-1-HF- $\text{LiAlH}_4$ -I2	4.5	311	-	0.580
SMK-8.7- $\text{LiAlH}_4$	8.8 (8.7)	726 (1544)	0.160 (0.393)	0.526 (0.881)
SMK-8.7- $\text{LiAlH}_4$ -I1	8.7	651	0.168	0.361
SMK-11.4- $\text{LiAlH}_4$	11.5 (11.4)	464 (962)	0.127 (0.259)	0.327 (0.530)
SMK-11.4- $\text{LiAlH}_4$ -I1	11.6	564	0.154	0.326
SMK-11.4- $\text{LiAlH}_4$ -I2	11.8	466	0.134	0.319
SMK-14.1- $\text{LiAlH}_4$	14.1 (14.1)	391 (922)	0.095 (0.254)	0.373 (0.694)
SMK-14.1- $\text{LiAlH}_4$ -I1	13.9	527	0.152	0.450
SMK-14.1- $\text{LiAlH}_4$ -I2	konnte aufgrund zu geringer Substanzmenge nicht gemessen werden			
SMK-17.2- $\text{LiAlH}_4$	17.2 (17.2)	339 (768)	0.091 (0.197)	0.373 (0.657)
SMK-17.2- $\text{LiAlH}_4$ -I1	17.7	391	0.134	0.332
SMK-17.2- $\text{LiAlH}_4$ -I2	16.7	341	0.077	0.419
SMK-22.0- $\text{LiAlH}_4$	21.4 (22.0)	324 (746)	0.084 (0.190)	0.445 (0.781)
SMK-22.0- $\text{LiAlH}_4$ -I1	22.1	636	0.196	0.665
SMK-22.0- $\text{LiAlH}_4$ -I2	22.2	351	0.077	0.513

Möglicherweise sind diese Ergebnisse aber auch eine inhomogene Verteilung von  $\text{LiAlH}_4$  in den Proben zurückzuführen. Hierfür würden unter anderem die anhand von Gleichung 4.2 berechneten, prozentualen Abweichungen der spezifischen Oberfläche, des Mikro- und Mesoporenvolumens (siehe Tabelle 26) sprechen. Diese weisen teilweise positive Werte auf, was bedeutet, dass die Verringerung der jeweiligen Werte geringer ist, als sie unter der Berücksichtigung des Massenanteils der unporösen Anteile (also  $\text{LiAlH}_4$  und dessen Zerfallsprodukte) sein sollte. Weil diese Werte unter der Berücksichtigung der mittels STA

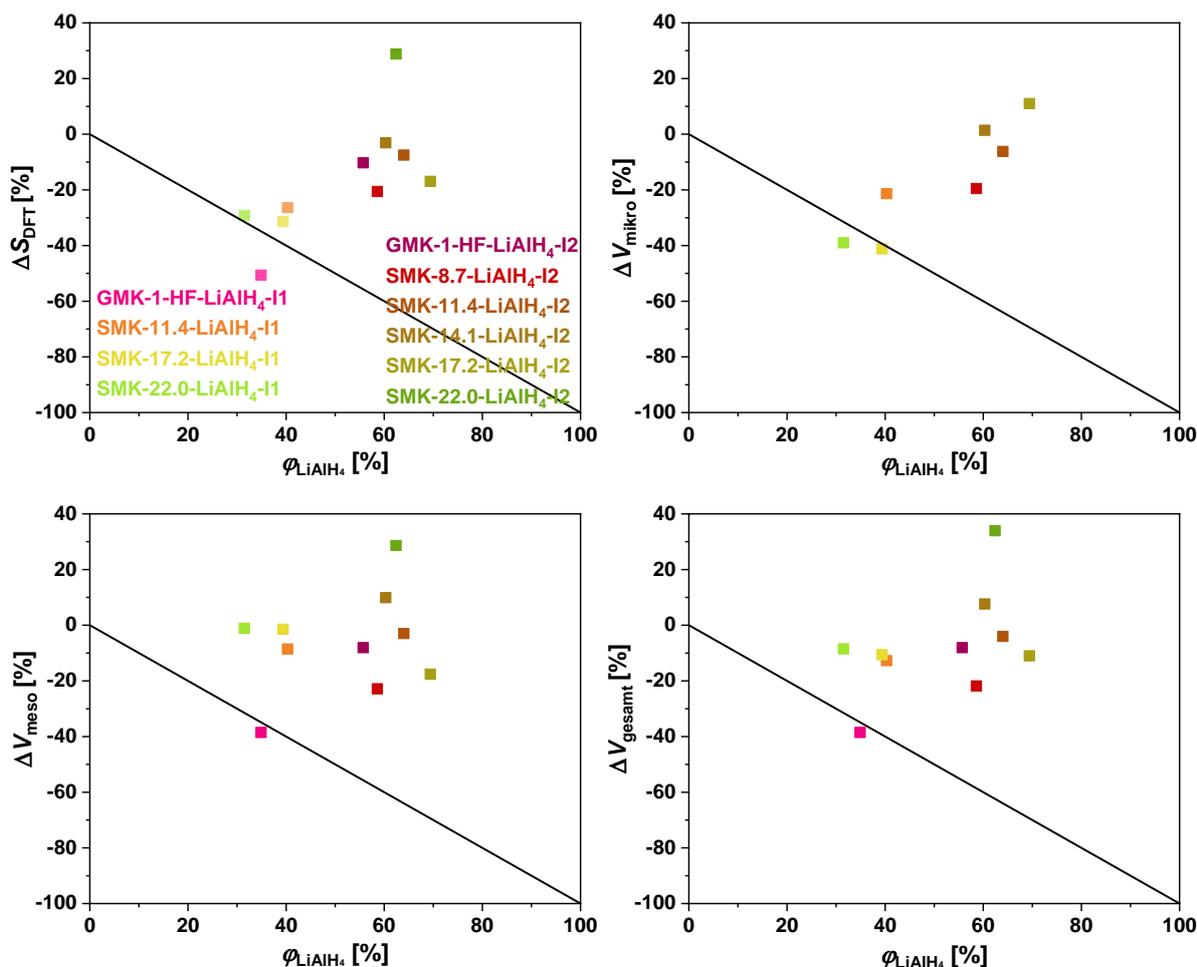
bestimmten gravimetrischen Beladungsgrade  $w_{\text{LiAlH}_4}$ (STA),  $w_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$ (STA) und  $w_{\text{Li}/\text{Al}}$  (STA) berechnet wurden, könnte dies bedeuten, dass diese Beladungsgrade nicht für die Gesamtheit der Probe gültig sind.

**Tabelle 26:** Durch das Mahlen und Imprägnieren mit  $\text{LiAlH}_4$  erhaltene, prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  der porösen Kohlenstoffe.

Probe	$\Delta S_{\text{DFT}}$ [%]	$\Delta V_{\text{mikro}}$ [%]	$\Delta V_{\text{meso}}$ [%]	$\Delta V_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub>	15.6	-	17.7	17.7
GMK-1-HF- LiAlH <sub>4</sub> -I1	-10.3	-	-8.1	-8.1
GMK-1-HF- LiAlH <sub>4</sub> -I2	-50.6	-	-38.5	-38.5
SMK-8.7- LiAlH <sub>4</sub>	-8.7	-20.9	15.9	4.6
SMK-8.7- LiAlH <sub>4</sub> -I1	-20.6	-19.5	-22.8	-21.8
SMK-11.4- LiAlH <sub>4</sub>	-23.3	-22.0	-1.9	-8.5
SMK-11.4- LiAlH <sub>4</sub> -I1	-7.5	-6.2	-3.0	-4.0
SMK-11.4- LiAlH <sub>4</sub> -I2	-26.4	-21.4	-8.5	-12.7
SMK-14.1- LiAlH <sub>4</sub>	-28.0	-36.5	-8.7	-16.2
SMK-14.1- LiAlH <sub>4</sub> -I1	-3.1	1.4	9.9	7.6
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub>	-27.6	-24.3	-6.9	-10.9
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub> -I1	-16.9	11.0	-17.6	-11.0
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub> -I2	-31.4	-41.2	-1.4	-10.6
SMK-22.0- LiAlH <sub>4</sub>	-31.8	-30.6	-10.6	-14.5
SMK-22.0- LiAlH <sub>4</sub> -I1	28.8	55.8	28.6	33.9
SMK-22.0- LiAlH <sub>4</sub> -I2	-29.1	-39.0	-1.1	-8.5

In Abbildung 103 sind die berechneten prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche sowie der Porenvolumina gegen die neu bestimmten volumetrischen  $\text{LiAlH}_4$ -Beladungsgrade  $\varphi_{\text{gesamt}}$  aufgetragen. Diese Abbildung zeigt noch einmal anschaulich, dass die Reduktionen der spezifischen Oberflächen und der Porenvolumina verglichen mit dem jeweiligen volumetrischen Beladungsgrad deutlich zu gering ausfällt. Die einzige Ausnahme hiervon

bildet die Probe GMK-1-HF-LiAlH<sub>4</sub>-I1, deren Reduktion des Porenvolumens in etwa dem volumetrischen Beladungsgrad entspricht. Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption zeigen somit ein den STA-Ergebnissen widersprüchliches Bild. Die Analyse mittels TEM und EDX könnte möglicherweise Aufschluss darüber geben, wie homogen LiAlH<sub>4</sub> innerhalb der Proben verteilt ist und ob die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption auf inhomogene Proben zurückzuführen sind. Allerdings konnten solche Analysen nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden.



**Abbildung 103:** Auftragung der prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{DFT}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{mikro}$  und  $\Delta V_{meso}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{gesamt}$  in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades  $\phi_{LiAlH_4}$  der mit LiAlH<sub>4</sub> imprägnierten Komposite. Die Gerade teilt die Graphen gleichmäßig und stellt die ideale Befüllung des Porenvolumens in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades dar.

## 6.6 Nanostrukturierung von $\text{LiBH}_4$ durch Schmelzimprägnierung

### 6.6.1 Analyse gemahlener und schmelzimprägnierter $\text{LiBH}_4$ -Komposite

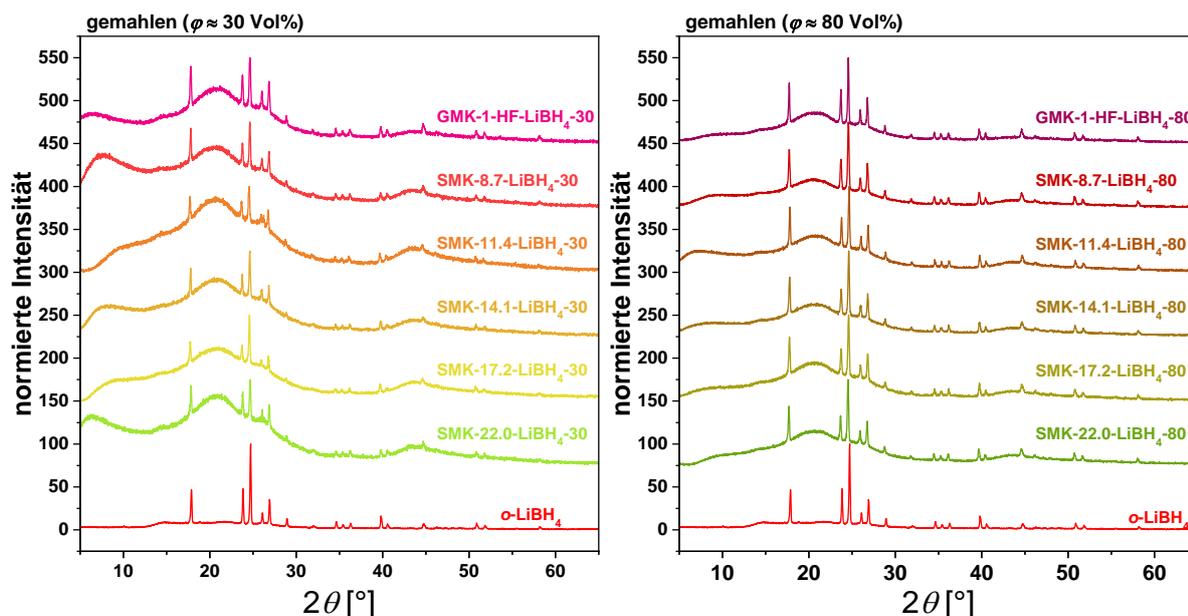
Das letzte Metallhydrid, welches untersucht wurde, war  $\text{LiBH}_4$ . Weil dieses in Kombination mit allen anderen zuvor untersuchten Metallhydriden in Form eines RHC verwendet werden soll, wurde  $\text{LiBH}_4$  ausführlicher untersucht. Hierzu wurden Komposite mit variierenden volumetrischen Beladungsgraden hergestellt. Zunächst sollten Komposite hergestellt werden, deren volumetrische  $\text{LiBH}_4$ -Anteile ca. 30 Vol% des Mesoporenvolumens und 80 Vol% des Gesamtporenvolumens betragen (die jeweiligen Proben werden im Folgenden mit den Kürzeln „-30“ und „-80“ benannt; im Fall von SMK-22.0- $\text{LiBH}_4$ -80 wurde fälschlicherweise nur das Mesoporenvolumen berücksichtigt). Dazu wurden die porösen Kohlenstoffe mit  $\text{LiBH}_4$  vermischt, unter Ar-Atmosphäre gemahlen und anschließend unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre schmelzimprägniert (schmelzimprägnierte Proben werden im Folgenden mit dem Kürzel „-I“ versehen). Die anhand der Massen der Kohlenstoffe und des eingesetzten  $\text{LiBH}_4$  berechneten gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade sind in Tabelle 27 dargestellt, wobei die Angabe des volumetrischen Beladungsgrades hier für alle Proben auf das Gesamtporenvolumen bezogen ist.

**Tabelle 27:** Gravimetrische und volumetrische Beladungsgrade der mit  $\text{LiBH}_4$  imprägnierten  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$w_{\text{LiBH}_4}$ [Gew%]	$\varphi_{\text{LiBH}_4}$ [Vol%]
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -30-I	27.4	35.1
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -80-I	46.3	80.4
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -30-I	15.7	22.0
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -80-I	40.4	79.9
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -30-I	9.86	20.8
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -80-I	29.4	79.3
SMK-14.1- $\text{LiBH}_4$ -30-I	13.0	23.7
SMK-14.1- $\text{LiBH}_4$ -80-I	33.3	79.2
SMK-17.2- $\text{LiBH}_4$ -30-I	12.9	26.1

Probe	$w_{\text{LiBH}_4}$ [Gew%]	$\varphi_{\text{LiBH}_4}$ [Vol%]
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -80-I	30.8	78.3
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30-I	13.8	24.7
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -80-I	29.2	63.9

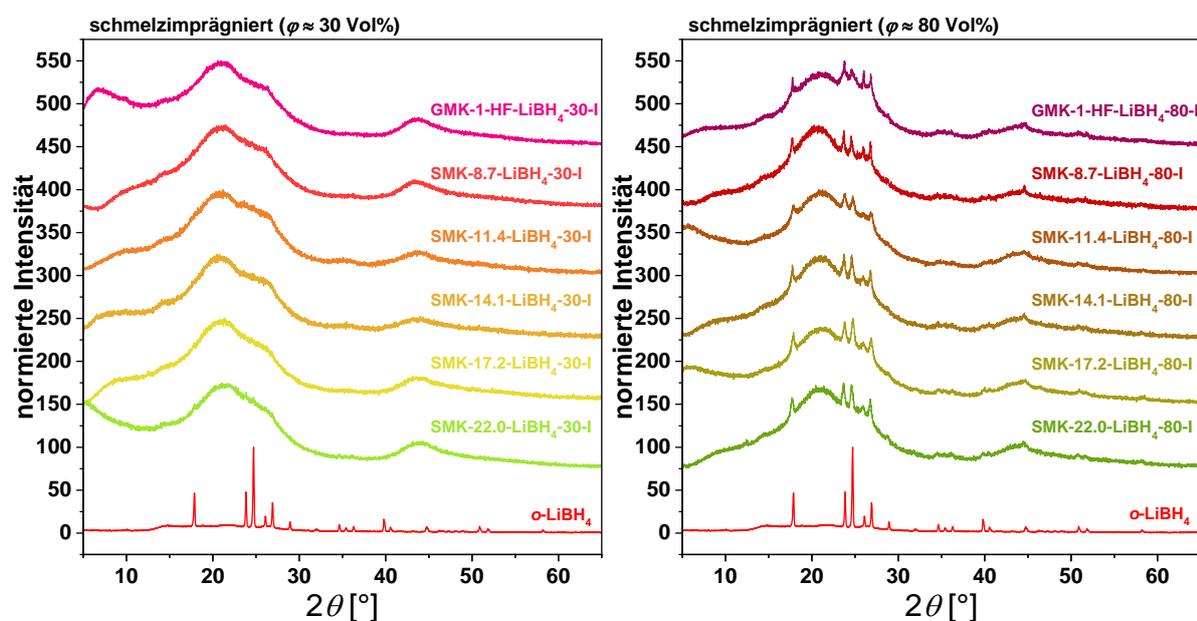
Weil die Differenz zwischen den Probenmassen vor und nach der Imprägnierung nur sehr wenige mg betrug (siehe Tabelle 46), wurde die Möglichkeit der Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> während der Schmelzimpregnierung ausgeschlossen und die anhand der Einwaagen berechneten Beladungsgrade auch für die imprägnierten Komposite beibehalten. Zunächst wurden die Komposite mittels P-XRD untersucht; die erhaltenen P-XRDs der gemahlene Komposite sind in Abbildung 104 und die der schmelzimpregnierten Komposite in Abbildung 105 dargestellt.



**Abbildung 104:** Normierte P-XRDs der gemahlene LiBH<sub>4</sub>-Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30$  Vol% (links), 80 Vol% (rechts)). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die P-XRDs der gemahlene Proben (sowohl die mit 30 Vol% als auch mit 80 Vol% LiBH<sub>4</sub> imprägnierten) zeigen scharfe Reflexe von LiBH<sub>4</sub> in der orthorhombischen Struktur (im Folgenden als *o*-LiBH<sub>4</sub> bezeichnet) sowie den breiten Reflex, der bei den Messungen verwendeten Schutzfolie bei  $2\theta = 21^\circ$ . Aufgrund der Schärfe der Reflexe kann davon ausgegangen werden, dass die Kristallitgröße von LiBH<sub>4</sub> während des Mahlens nicht wesentlich verringert wurde und das Fehlen von Fremdreflexen zeigt zudem, dass keine

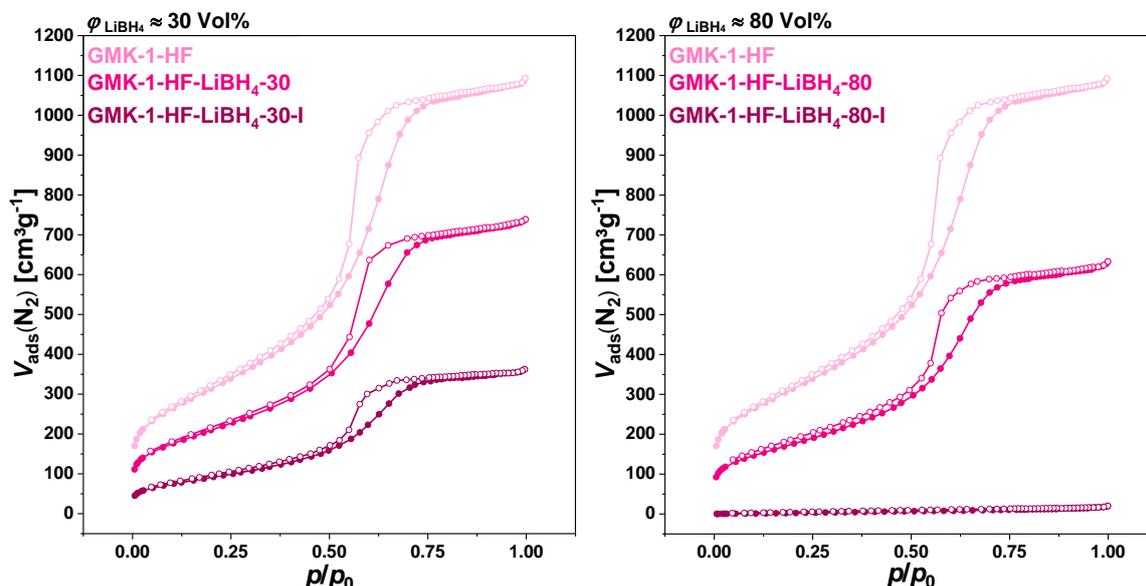
kristallinen Zersetzungsprodukte entstanden sind, was nahelegt, dass keine Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  stattgefunden hat. Abgesehen davon, dass die  $o\text{-LiBH}_4$ -Reflexe in den  $\text{LiBH}_4$ -80-Kompositen aufgrund des höheren  $\text{LiBH}_4$ -Gehalts etwas intensiver sind, kann in den P-XRDs kein Unterschied zwischen den beiden Probenreihen beobachtet werden. Anders sieht es dagegen im Fall der schmelzprägnierten Proben aus. In den P-XRDs der  $\text{LiBH}_4$ -30-Proben können keinerlei Reflexe von  $\text{LiBH}_4$  beobachtet werden, was auf eine erfolgreiche Imprägnierung hinweist. In den P-XRDs der  $\text{LiBH}_4$ -80-Proben können jedoch noch scharfe Reflexe von  $o\text{-LiBH}_4$  beobachtet werden, deren Intensität im Vergleich zu den P-XRDs der gemahlten Proben verringert ist. Die Verringerung der Intensität ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass nicht die gesamte  $\text{LiBH}_4$ -Menge durch die Imprägnierung in das Porensystem eingelagert werden konnte und ein Teil in Form größerer Kristallite auf der äußeren Oberfläche vorliegt.



**Abbildung 105:** Normierte P-XRDs der schmelzprägnierten  $\text{LiBH}_4$ -Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ Vol\%}$  (links),  $80 \text{ Vol\%}$  (rechts)). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Anschließend wurden die gemahlten und schmelzprägnierten Komposite mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption untersucht. Abbildung 106 zeigt die erhaltenen Isothermen des porösen Kohlenstoffes GMK-1-HF sowie die der gemahlten und schmelzprägnierten  $\text{LiBH}_4$ -Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ Vol\%}$  und  $80 \text{ Vol\%}$ ). Die dazugehörigen Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 107 dargestellt. Die Isothermen und Porengrößenverteilungen der übrigen Komposite sind im Anhang in Abbildung 232 bis Abbildung 235 zu finden. Die mittels DFT

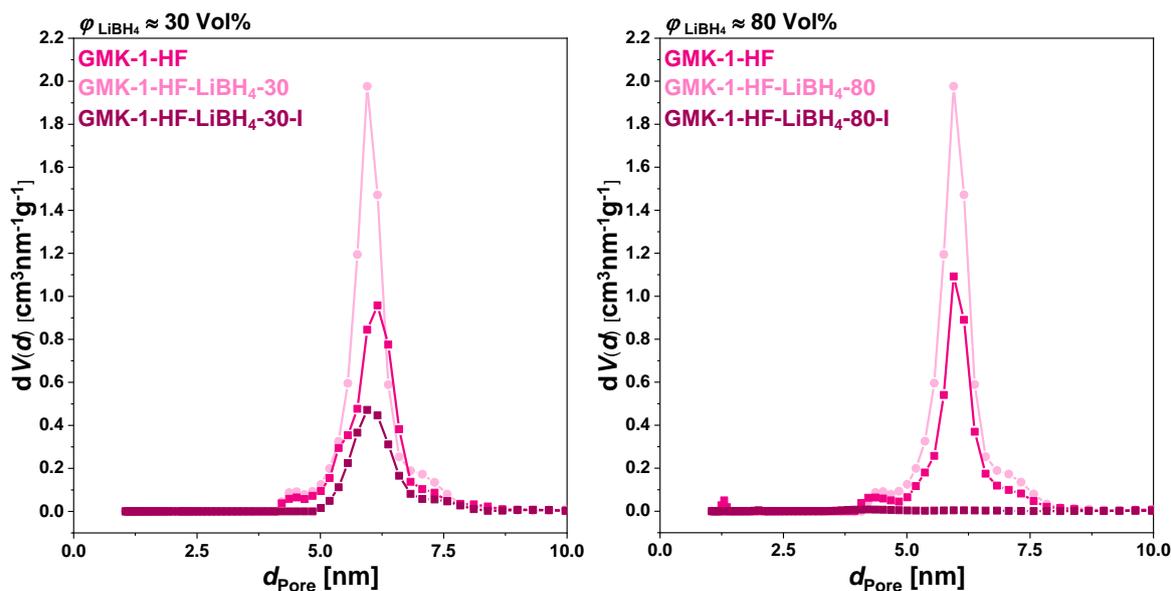
berechneten spezifischen Oberflächen und Porenvolumina der LiBH<sub>4</sub>-Komposite sind in Tabelle 62 und Tabelle 63 im Anhang angegeben.



**Abbildung 106:** N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen (77 K) des unbeladenen porösen Kohlenstoffes GMK-1-HF sowie der LiBH<sub>4</sub>-Komposite vor und nach der Schmelzimpregnierung (links:  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ Vol\%}$ , rechts:  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80 \text{ Vol\%}$ ).

Anhand der Isothermen aller Proben wird derselbe Trend beobachtet: Durch das Mahlen mit LiBH<sub>4</sub> verringert sich zunächst das adsorbierte N<sub>2</sub>-Volumen, weil der Anteil an porösem Kohlenstoff abnimmt. Die Verringerung ist für die jeweiligen Komposite mit höherem LiBH<sub>4</sub>-Anteil größer und damit proportional zum gravimetrischen Beladungsgrad. Nach der Schmelzimpregnierung nimmt das adsorbierte N<sub>2</sub>-Volumen weiter ab, wobei hier ein Trend in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades zu erkennen ist: Die Proben in denen 30 Vol% des Mesoporenvolumens imprägniert wurden, besitzen nach der Imprägnierung noch freies Porenvolumen. Die Isothermen der Komposite mit höherem Beladungsgrad zeigen dagegen, dass so gut wie kein N<sub>2</sub> mehr adsorbiert wird, was bedeutet, dass diese Kompositmaterialien kein freies Porenvolumen mehr besitzen. Dies deutet darauf hin, dass die Poren nicht gleichmäßig mit einem Film LiBH<sub>4</sub> befüllt wurden, sondern blockiert wurden. Die Ausnahme hiervon bildet die Probe SMK-22.0-LiBH<sub>4</sub>-80-I, weil diese Probe mit einem geringeren volumetrischen Beladungsgrad imprägniert wurde. Die Porengrößenverteilungen zeigen dieselben Trends, die zuvor auch in den Isothermen beobachtet wurden. Nach dem Mahlen nimmt das Porenvolumen beider Kompositgruppen aufgrund der Abnahme der Massenanteile der porösen Kohlenstoffe ab, ohne dass sich die Porengröße verändert. Nach der Schmelzimpregnierung weisen die LiBH<sub>4</sub>-30-I-Proben weiterhin freies Porenvolumen auf. Die Porengrößenverteilung der Probe GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-30-I zeigt keine Veränderung der

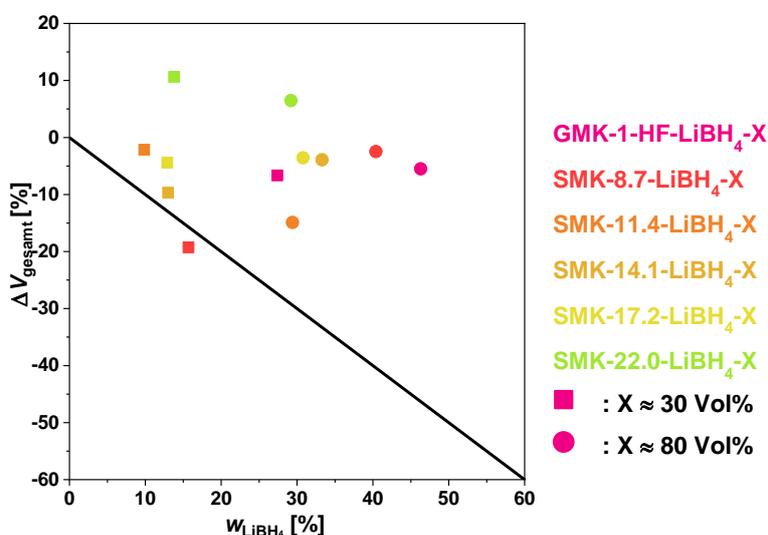
Porengröße, weswegen angenommen werden muss, dass ein Teil der Poren vollständig mit  $\text{LiBH}_4$  gefüllt wurde und die übrigen Poren vollkommen frei geblieben sind. Dies würde die Bildung eines gleichmäßigen  $\text{LiBH}_4$ -Films auf der Porenoberfläche ausschließen. Die Porengrößenverteilungen der SMK- $\text{LiBH}_4$ -30-I-Proben zeigen, dass das Porenvolumen der Mikroporen und schmalen Mesoporen (Poren die schmäler als der jeweilige  $d_{\text{Pore}}$ -Wert sind) nach der Imprägnierung abnimmt, während das Porenvolumen der Poren deren Größe in etwa dem bestimmten, mittleren Porendurchmesser entsprechen relativ unverändert bleibt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei sehr breiten Porengrößenverteilungen die schmalsten Poren zuerst befüllt werden, weil in diesen stärkere Kapillarkräfte wirken. Die Porengrößenverteilungen der  $\text{LiBH}_4$ -80-I-Proben zeigen die fast vollständige (im Fall von GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -80-I vollständige) Füllung der Poren. Die SMK-80-I-Materialien weisen lediglich wenig freies Porenvolumen in Mesoporen mit Durchmessern im Bereich zwischen 5.0-10 nm auf, die vermutlich durch Verringerung des Porendurchmessers größerer Mesoporen aufgrund der Befüllung mit  $\text{LiBH}_4$  entstanden sind.



**Abbildung 107:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDFT$  Equilibrium)) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $\text{LiBH}_4$ -Komposite vor und nach der Schmelzimpregnierung (links:  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30$  Vol%, rechts:  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80$  Vol%).

Für eine genauere Analyse der Befüllung der Poren in den gemahlene und schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Kompositen wurden die prozentualen Änderungen der spezifischen Oberflächen und der Porenvolumina mittels Gleichung 4.1 berechnet. Die berechneten Werte sind in Tabelle 64 und Tabelle 65 im Anhang angegeben und in Abbildung 108 und Abbildung 109 dargestellt. Für die gemahlene Proben fällt auf, dass die Änderungen

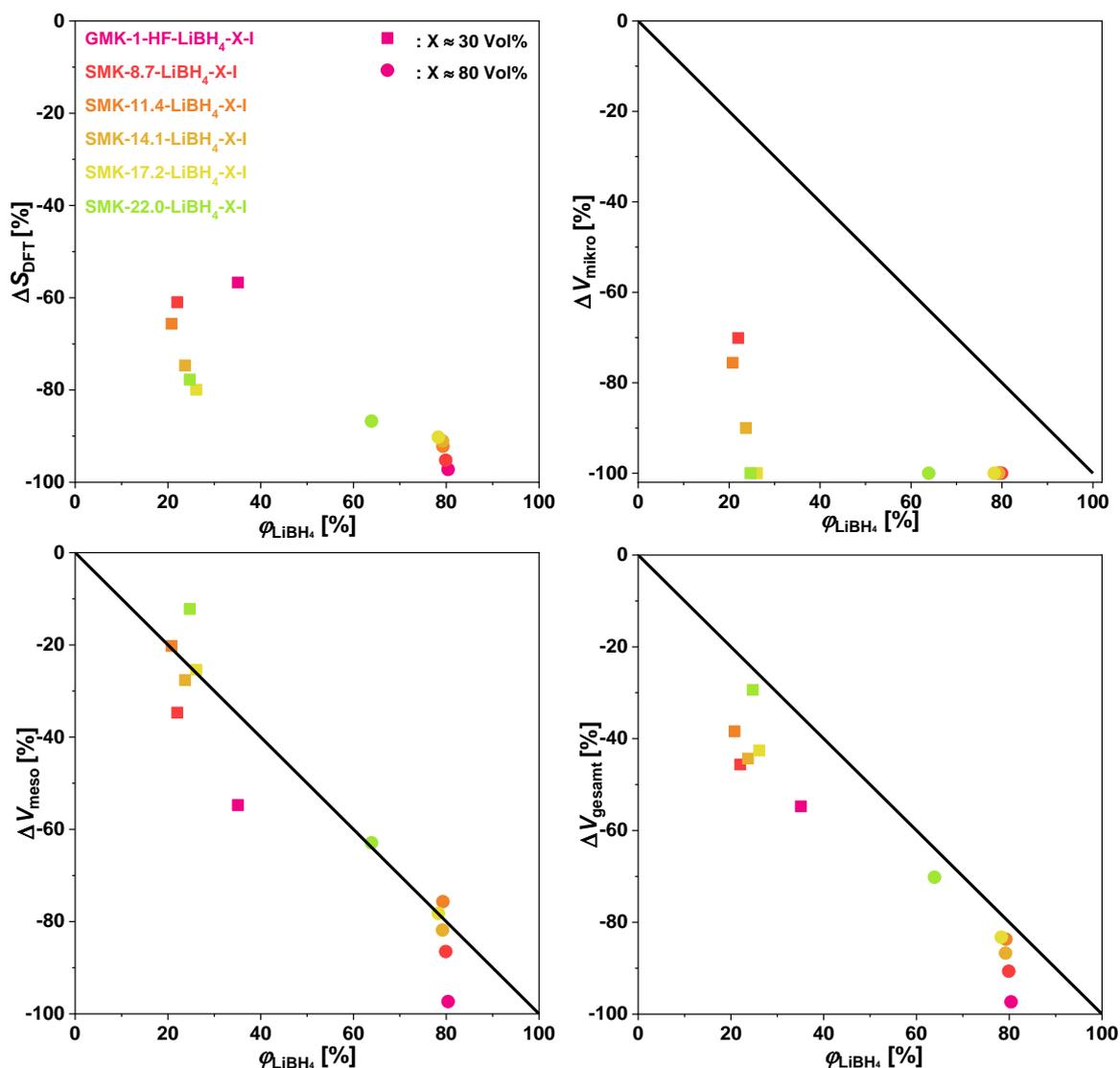
der Oberfläche und des Porenvolumens für die meisten Komposite zu gering (die einzige Ausnahme bildet SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-30) für den jeweiligen gravimetrischen Beladungsgrad ausfallen. Im Idealfall entspricht die Änderung der spezifischen Oberfläche bzw. der Porenvolumina in den gemahlene Proben dem gravimetrischen LiBH<sub>4</sub>-Anteil. Weil eine Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> während des Mahlens ausgeschlossen werden konnte, ist es am wahrscheinlichsten, dass die Abweichungen auf Proben mit inhomogener LiBH<sub>4</sub>-Verteilung zurückzuführen sind. Möglicherweise ist die Mahldauer zu gering, um das LiBH<sub>4</sub> homogen in der Probe zu verteilen. Hierfür spricht auch, dass die Proben mit höherem gravimetrischen Beladungsgrad eine größere Abweichung von der idealen Geraden aufweisen.



**Abbildung 108:** Auftragung der prozentualen Änderungen des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  in Abhängigkeit des gravimetrischen Beladungsgrades  $w_{\text{LiBH}_4}$  der mit LiBH<sub>4</sub> gemahlene und schmelzprägnierten Komposite. Die Gerade stellt die ideale Verringerung des Porenvolumens in Abhängigkeit des gravimetrischen Beladungsgrades dar. Das -X im Kürzel der Proben steht stellvertretend für den jeweiligen volumetrischen Beladungsgrad.

Nach der Schmelzprägnierung wird eine deutliche Änderung sowohl der spezifischen Oberflächen als auch der Porenvolumina für alle Proben beobachtet. Die Abnahme der Oberfläche ist für die LiBH<sub>4</sub>-80-I-Proben mit 90-97 % so groß, dass davon ausgegangen werden kann, dass fast das vollständige Porenvolumen durch LiBH<sub>4</sub> belegt wurde. Die Änderung der Probe SMK-22-LiBH<sub>4</sub>-80 fällt mit -87 % am geringsten aus; dies ist allerdings auf den geringeren volumetrischen Beladungsgrad zurückzuführen. Die Änderung der spezifischen Oberfläche ist für die LiBH<sub>4</sub>-30-I-Proben aufgrund des geringeren Beladungsgrades erwartungsgemäß etwas niedriger, wobei sie für die SMK-Komposite aufgrund ihrer Mikroporen und deren größeren Einfluss auf die spezifische Oberfläche größer ist als für das GMK-Komposit. Zudem ist ein gewisser Trend zu größeren Änderungen der Oberfläche mit steigendem mittleren Porendurchmesser zu erkennen. Überraschend ist, dass selbst bei einem

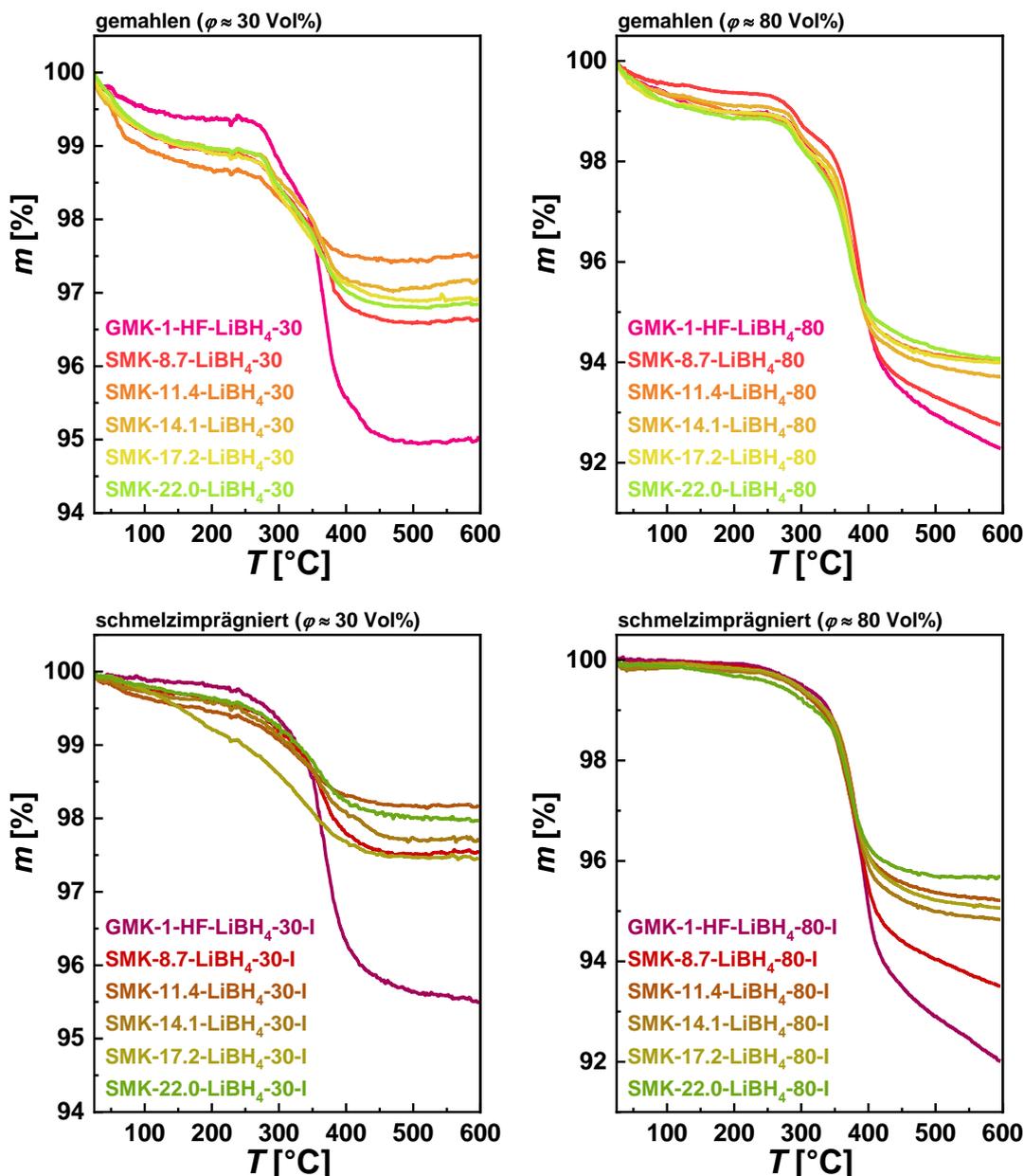
deutlich geringeren volumetrischen Beladungsgrad eine so deutliche Abnahme der Oberfläche zu beobachten ist, was bedeutet, dass bei der Schmelzimpregnierung bevorzugt Mikroporen belegt oder blockiert wurden. Dies spiegelt sich auch in der Abnahme des Mikroporenvolumens wider, die für die LiBH<sub>4</sub>-30-I-Proben zwischen 70-100 % beträgt. Auch hier ist ein Trend zu höherer Abnahme mit steigendem mittleren Porendurchmesser zu beobachten. Für alle LiBH<sub>4</sub>-80-I-Proben beträgt die Änderung des Mikroporenvolumens -100 %. Bei diesem Beladungsgrad sind also alle Mikroporen belegt/blockiert. Beide Probenreihen liegen bei der Änderung des Mesoporenvolumens relativ nah an der idealen Geraden. Die Abweichungen zu höheren Änderungen wären durch blockierte Mesoporen zu erklären, wodurch das Mesoporenvolumen stärker abnehmen würde, als durch LiBH<sub>4</sub> eigentlich belegt werden würde. Die Abweichungen zu geringeren Änderungen sind auf vermehrte Belegung von Mikroporen zurückzuführen, wodurch weniger Mesoporenvolumen durch LiBH<sub>4</sub> belegt werden kann. Dies ist zudem ein Hinweis darauf, dass die Mikroporen in fast allen SMK-Kompositen entweder teilweise blockiert oder so gefüllt wurden, dass diese während der N<sub>2</sub>-Physisorption nicht mehr für N<sub>2</sub>-Moleküle zugänglich waren. Für die Änderung des Gesamtporenvolumens wird für alle Komposite eine Abweichung von der idealen Geraden zu höheren Änderungen beobachtet, was auf blockierte, nicht vollständig mit LiBH<sub>4</sub> gefüllte Poren zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 109:** Auftragung der prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades  $\phi_{\text{LiBH}_4}$  der mit LiBH<sub>4</sub> imprägnierten Komposite. Die Gerade stellt die ideale Befüllung des Porenvolumens in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades dar. Das -X im Kürzel der Proben steht stellvertretend für den jeweiligen volumetrischen Beladungsgrad.

Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption zeigen die erfolgreiche Imprägnierung der porösen Kohlenstoffe mit LiBH<sub>4</sub>. Die Abnahme der Porenvolumina entspricht in etwa den auf Basis des volumetrischen Beladungsgrades zu erwartenden Werten und deutet auf die partielle Blockierung von ungefüllten Poren hin.

Im Anschluss wurden die LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite mittels STA analysiert. Die erhaltenen TG-Kurven der gemahlene und schmelzimpregnierten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite sind in Abbildung 110 dargestellt. Die anhand dieser Kurven bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte sowie Massenverluste sind in Tabelle 66 und Tabelle 67 im Anhang zu finden.

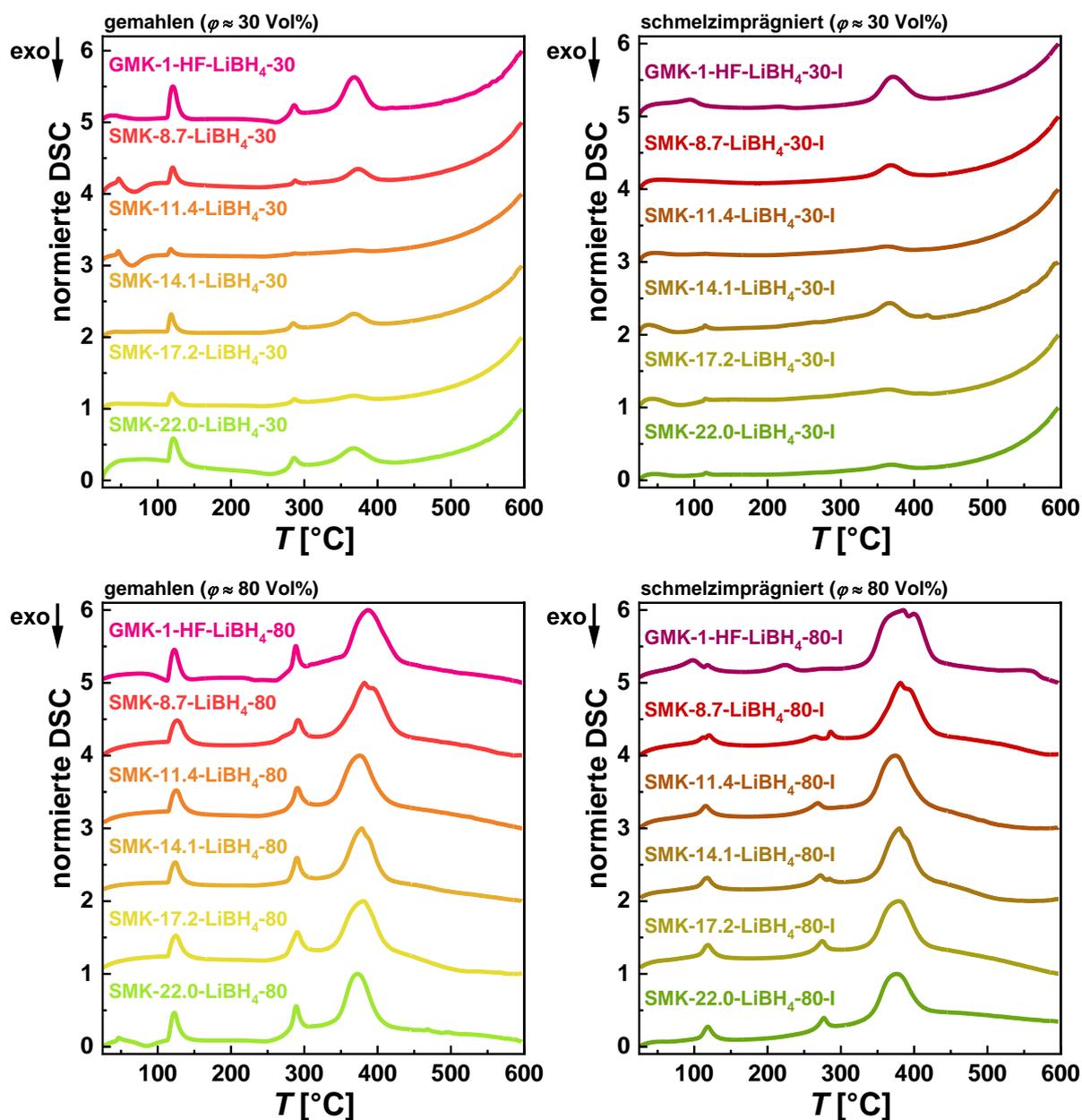


**Abbildung 110:** Mittels STA bestimmte TG-Kurven der mit  $\text{LiBH}_4$  gemahlene (oben) und schmelzprägnierten (unten)  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite (links:  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ Vol}\%$ , rechts:  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80 \text{ Vol}\%$ ) im Temperaturbereich von 25-600 °C, Atmosphäre: Argon, Heizrate: 10 K/Min.

Die TG-Kurven der gemahlene Komposite zeigen zu Beginn der Messung einen Massenverlust der vermutlich auf das Freiwerden von adsorbierten Gasen zurückzuführen ist. Im Anschluss können unabhängig vom volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Beladungsgrad zwei Zersetzungsschritte beobachtet werden. Nach abgeschlossener Zersetzung zeigen die  $\text{LiBH}_4$ -30-Proben Massenkonstanz, wohingegen die  $\text{LiBH}_4$ -80-Proben weiterhin an Masse verlieren. Dies kann wahrscheinlich auf die unvollständige Zersetzung von  $\text{LiH}$  in den Proben mit höherem Beladungsgrad zurückgeführt werden. Durch den geringeren Beladungsgrad in den  $\text{LiBH}_4$ -30-Proben ist die Wahrscheinlichkeit der Agglomeration von entstehendem  $\text{LiH}$  zu

größeren Partikeln in den Poren geringer. Kleinere LiH-Partikel besitzen geringere  $T_{\text{onset}}$ -Werte für die Zersetzung und erklären, wieso die LiH-Zersetzung in den LiBH<sub>4</sub>-30-Proben bei 600 °C vollständig abgeschlossen ist. Bei höherem Beladungsgrad ist die Bildung größerer Partikel, deren Zersetzung erst bei höheren Temperaturen stattfindet (Zersetzung von LiH als Volumenmaterial bei ca. 620 °C), wahrscheinlicher. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Zersetzungsschritte betragen in den gemahlten Proben 267-283 °C und 343-361 °C und sind auf Zersetzungsprozesse durch Beginn der Schmelze sowie der eigentlichen Zersetzungsreaktion von LiBH<sub>4</sub> zurückzuführen. Verglichen mit LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial ist die Zersetzung um ca. 140 °C zu geringeren Temperaturen verschoben. Dies ist auf die Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub> zurückzuführen, die in den gemahlten Proben während der STA stattfindet. Für die  $T_{\text{onset}}$ -Werte des ersten Zersetzungsschrittes kann weder ein Trend in Abhängigkeit des Beladungsgrades noch in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers beobachtet werden. Für den zweiten Zersetzungsschritt kann jedoch festgestellt werden, dass der  $T_{\text{onset}}$ -Wert für alle Proben mit geringerem Beladungsgrad, verglichen mit den Proben mit höherem Beladungsgrad, zu etwas geringeren Temperaturen verschoben ist. Diese höhere Verschiebung resultiert vermutlich daraus, dass nach der Schmelze aufgrund des geringeren Beladungsgrades etwas kleineren LiBH<sub>4</sub>-Partikeln entstehen. In den TG-Kurven der schmelzimprägnierten Proben wird zu Beginn der Messungen kein Massenverlust beobachtet, weil adsorbierte Gase während der Schmelzimprägnierung entfernt wurden. Anders als in den gemahlten Kompositen zeigen die TG-Kurven der schmelzimprägnierten Proben nur einen einzigen Zersetzungsschritt. Nachdem die Zersetzung abgeschlossen ist, wird für alle LiBH<sub>4</sub>-30-I-Proben mit Ausnahme von GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-I jeweils Massenkonzanz beobachtet, wohingegen die Masse der LiBH<sub>4</sub>-80-I-Proben auch nach dem Zersetzungsschritt weiterhin kontinuierlich abnimmt. Die weitere Massenabnahme nach der LiBH<sub>4</sub>-Zersetzung wird, wie zuvor bereits für die gemahlten Proben beschrieben, auf die Zersetzung von LiH zurückgeführt. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte liegen für die Komposite mit geringerem volumetrischen Beladungsgrad zwischen 271-332 °C und für die Komposite mit höherem volumetrischen Beladungsgrad zwischen 337-355 °C. Eine Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser kann bezüglich der  $T_{\text{onset}}$ -Werte nicht gefunden werden. Ob die geringeren  $T_{\text{onset}}$ -Werte der LiBH<sub>4</sub>-30-I-Proben auf die Eigenschaften der Materialien oder aber auf eine ungenauere Bestimmung aufgrund geringerer Massenverluste zurückzuführen sind, kann anhand dieser Kurven nicht festgestellt werden. Ebenso könnten die  $T_{\text{onset}}$ -Werte teilweise durch schmelzbedingte Zersetzungsprozesse, die bei geringeren Temperaturen als die eigentliche Zersetzungsreaktion stattfinden, verfälscht werden. Eine genauere Beurteilung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte der LiBH<sub>4</sub>-Zersetzung ermöglichen die DSC-Kurven der

Kompositmaterialien. Diese sind in Abbildung 111 dargestellt. Die anhand der Kurven bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte sind in Tabelle 68 und Tabelle 69 im Anhang zu finden. Zur besseren Auswertung der DSC-Kurven werden zudem die Ionenströme, die während der STA detektiert wurden, betrachtet. Diese sind in Abbildung 236 bis Abbildung 239 im Anhang zu finden.

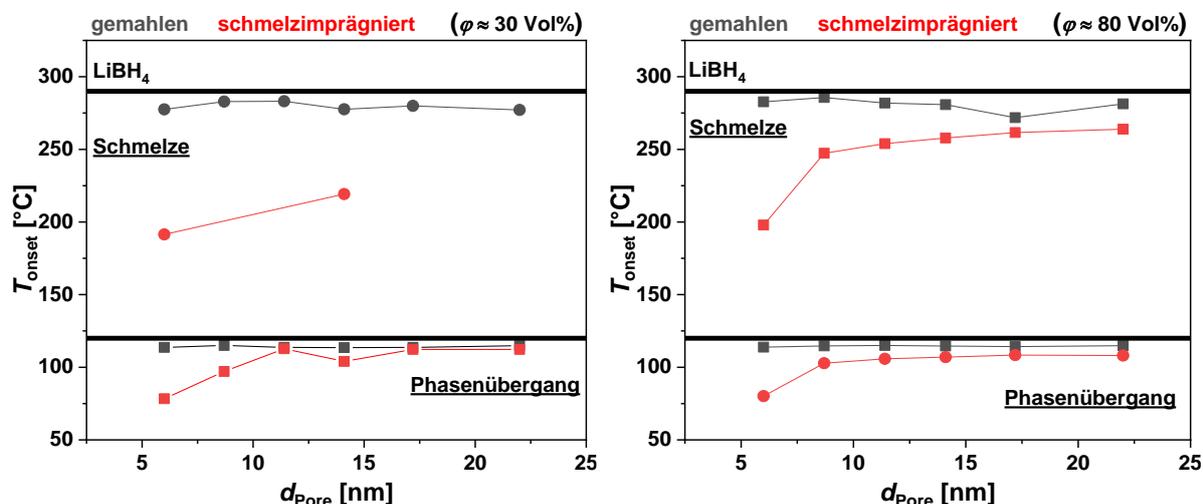


**Abbildung 111:** Mittels STA bestimmte DSC-Kurven der mit  $\text{LiBH}_4$  gemahlene (links) und imprägnierte (rechts)  $\text{LiBH}_4$ -Komposite (oben:  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ Vol\%}$ , unten:  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80 \text{ Vol\%}$ ) im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die DSC-Kurven der gemahlene Proben zeigen jeweils drei endotherme Ereignisse mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten von ca. 114 °C, 280 °C und 345 °C, die der Phasenumwandlung von *o*- $\text{LiBH}_4$  in die

hexagonale Struktur (im Folgenden als *h*-LiBH<sub>4</sub> bezeichnet), der Schmelze sowie der Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> zugeordnet werden können. Für die Proben SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-30, SMK-11.4-LiBH<sub>4</sub>-30 sowie SMK-22.0-LiBH<sub>4</sub>-80 kann jeweils noch ein endothermes Ereignis mit  $T_{\text{onset}} = 44$  °C, welchem direkt ein exothermes Ereignis folgt, beobachtet werden. Dieses kann wahrscheinlich auf die Reaktion von LiBH<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>O zurückgeführt werden, bei der LiOH unter Freisetzung von H<sub>2</sub> entsteht. Diese Annahme wird unter anderem durch die sehr geringe Intensität des Schmelz- und des Zersetzungssignals in der DSC-Kurve der Probe SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-30 gestützt, die auf einen geringen LiBH<sub>4</sub>-Gehalt schließen lässt. Außerdem zeigen die H<sub>2</sub>-Signale der zuvor genannten Proben Peaks ab einer Temperatur von 45 °C, die in den H<sub>2</sub>-Signalen der übrigen Proben nicht auftreten. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Schmelze sowie der Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> stimmen gut mit den  $T_{\text{onset}}$ -Werten der beiden Zersetzungsschritte in den TG-Kurven überein. Die DSC-Kurven der gemahlenden Proben zeigen unabhängig vom volumetrischen Beladungsgrad dieselben Verläufe. Nach der Schmelzimpregnierung ist dies jedoch nicht mehr der Fall. Für die LiBH<sub>4</sub>-30-I-Proben werden größtenteils nur noch zwei endotherme Ereignisse für die Phasenumwandlung und Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> beobachtet, die allerdings eine wesentlich geringere Intensität aufweisen und zu tieferen Temperaturen verschoben sind. Für die Schmelze von LiBH<sub>4</sub> können nur in den DSC-Kurven der Proben GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-30-I und SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-I Signale beobachtet werden. Diese besitzen ebenfalls deutlich geringere Intensitäten als diejenigen in den DSC-Kurven der gemahlenden Proben und sind zu tieferen Temperaturen verschoben. Die Verschiebung der Signale und somit der Phasenumwandlungen (fest → fest, fest → flüssig) zu geringeren Temperaturen muss auf die Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub> zurückzuführen sein. Solche Verschiebungen zu tieferen Temperaturen sind z.B. für den Phasenübergang von VO<sub>2</sub><sup>[188]</sup> und das Schmelzen von Indium<sup>[189]</sup> bekannt und werden auf die Zunahme von strukturellen Defekten, die als Nukleationskeime dienen sowie auf die Verringerung der Helmholtz-Energie in Nanopartikeln zurückgeführt. Die DSC-Kurven der LiBH<sub>4</sub>-80-I-Proben stützen die Annahme, dass die beobachteten Ergebnisse aus der Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub> resultieren. In diesen Kurven werden neben den zu tieferen Temperaturen verschobenen Peaks, teilweise noch Peaks gefunden, deren  $T_{\text{onset}}$ -Werte im Bereich von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial liegen (besser sichtbar in Abbildung 240 im Anhang). Um das Auftreten dieser DSC-Peaks erklären zu können, muss LiBH<sub>4</sub> in diesen Proben in zwei verschiedenen Formen vorliegen. Weil die P-XRDs dieser Proben scharfe Reflexe von LiBH<sub>4</sub> zeigten (siehe Abbildung 105 rechts), ist die wahrscheinlichste Erklärung, dass die temperaturverschobenen Peaks auf nanostrukturiertes LiBH<sub>4</sub> zurückgeführt werden können und die übrigen Peaks aus größeren Kristalliten von

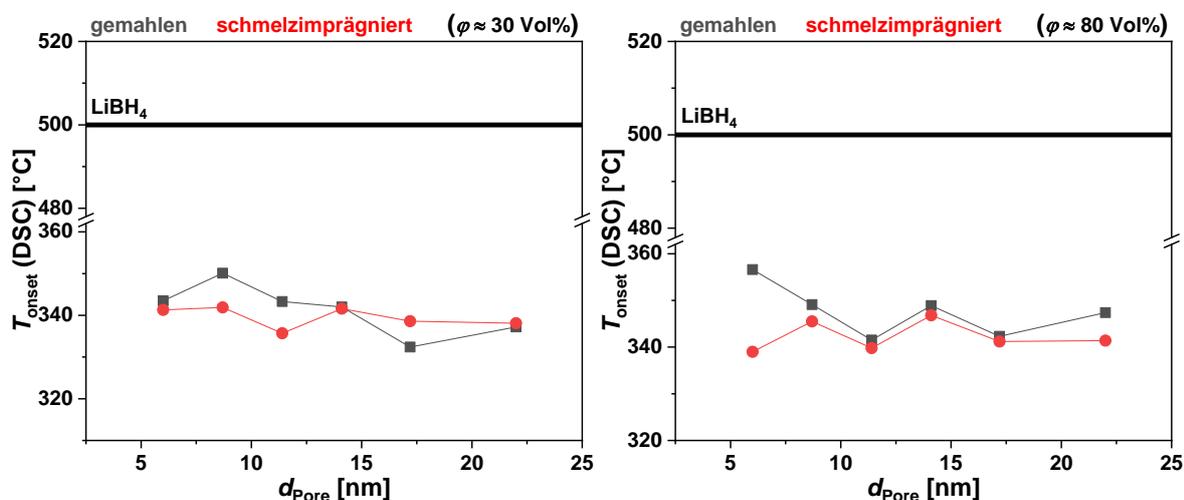
LiBH<sub>4</sub> auf der äußeren Oberfläche resultieren. Die anhand der DSC-Kurven der mit LiBH<sub>4</sub> gemahlten und schmelzimprägnierten Komposite bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte des Phasenübergangs sowie der Schmelze von LiBH<sub>4</sub> sind in Abbildung 112 dargestellt.



**Abbildung 112:** Anhand der DSC-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte des Phasenübergangs und der Schmelze von LiBH<sub>4</sub> in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers in den gemahlten und schmelzimprägnierten LiBH<sub>4</sub>-Kompositen ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ Vol\%}$  : links,  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80 \text{ Vol\%}$  : rechts). Die schwarzen Geraden parallel zur Abzisse markieren die jeweiligen Temperaturen für den Phasenübergang und die Schmelze von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial.

Es zeigt sich, dass sowohl die Verschiebung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte des Phasenübergangs als auch der Schmelze zu tieferen Temperaturen in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Kohlenstoffmatrix steht. Je schmaler die Poren, desto stärker begrenzen die Porenwände das Kristallitwachstum und desto größer ist  $\Delta T_{\text{onset}}$ . Die Verschiebung zu tieferen Temperaturen ist für beide Probengruppen ungefähr gleich und für die Schmelze größer ( $\Delta T_{\text{onset}}$  ca. 16-90 °C) als für den Phasenübergang ( $\Delta T_{\text{onset}}$  ca. 7-36 °C). Für die Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> wird in den DSC-Kurven der LiBH<sub>4</sub>-30-I-Proben lediglich ein Peak beobachtet, deren  $T_{\text{onset}}$ -Werte in etwa denen der gemahlten Proben entsprechen (siehe auch Abbildung 113). Dies zeigt, dass die Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub>, die während der STA der gemahlten Proben stattfindet, bereits ausreicht, um die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Zersetzung zu deutlich tieferen Temperaturen zu verschieben. Dasselbe gilt ebenso für die Proben mit höherem volumetrischen Beladungsgrad, deren  $T_{\text{onset}}$ -Werte sowohl für die gemahlten als auch die schmelzimprägnierten Proben in etwa gleich sind. Weil die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der LiBH<sub>4</sub>-Zersetzung für alle Proben vergleichbar sind, kann sicher angenommen werden, dass der volumetrische Beladungsgrad sowie der mittlere Porendurchmesser diesbezüglich keinen Einfluss haben. Anhand der Zersetzungssignale in den DSC-Kurven der schmelzimprägnierten Proben wird zudem deutlich, dass die deutlich geringeren  $T_{\text{onset}}$ -Werte, die in den TG-Kurven der Proben

SMK-11.4-LiBH<sub>4</sub>-30-I sowie SMK-17.2-LiBH<sub>4</sub>-30-I bestimmt wurden, nicht auf die Zersetzungsreaktion von LiBH<sub>4</sub>, sondern auf Nebenreaktionen zurückgeführt werden müssen.

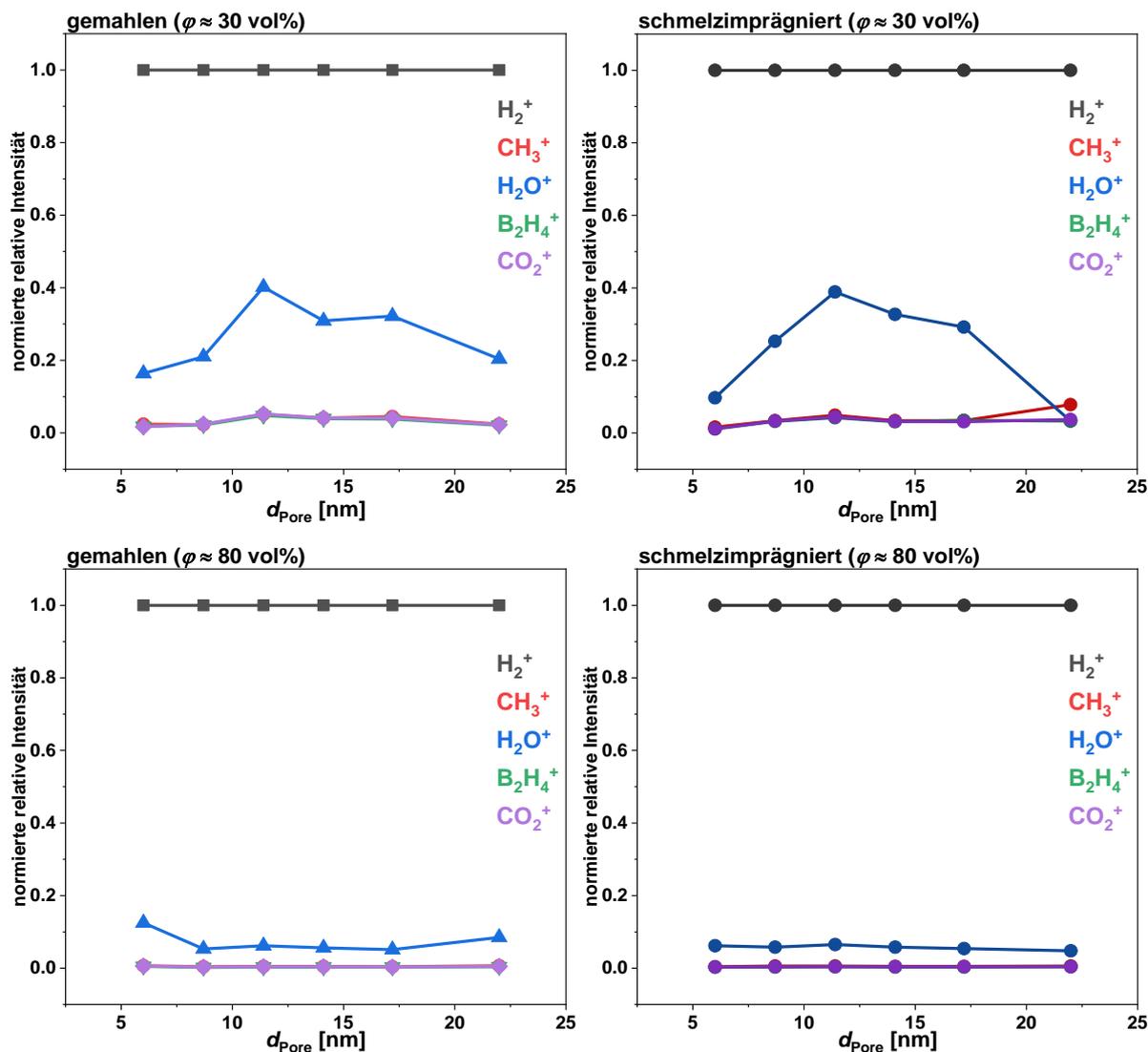


**Abbildung 113:** Anhand der DSC-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers in den gemahlene und schmelzprägnierten LiBH<sub>4</sub>-Kompositen ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ Vol\%}$  : links,  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80 \text{ Vol\%}$  : rechts). Die schwarzen Geraden parallel zur Abzisse markieren die Zersetzungstemperatur von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial.

Neben dem eigentlichen Zersetzungspeak kann in den DSC-Kurven der Proben GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-80-I, SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-80-I und SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-80-I ein zweiter Zersetzungspeak bzw. eine Schulter des Peaks beobachtet werden. Weil deren  $T_{\text{onset}}$ -Werte jedoch zu gering für die Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial sind, entstehen diese endothermen Ereignisse möglicherweise durch Zersetzung von nanostrukturiertem LiH.

Neben der Verringerung der Zersetzungstemperatur von LiBH<sub>4</sub>, soll die Nanostrukturierung zudem die Freisetzung von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> während der H<sub>2</sub>-Freisetzung unterdrücken, da diese die rehydrierbare Menge an LiBH<sub>4</sub> reduzieren würde. Um dies zu beurteilen, werden die Ionenströme des Fragmentes mit  $m/z = 26$  (B<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>) betrachtet (siehe Abbildung 236 bis Abbildung 239 im Anhang). Eigentlich ist das Fragment mit  $m/z = 27$  (B<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>) das intensivste bei der Fragmentierung von Diboran und würde sich daher besser eignen, um die Freisetzung von Diboran während der Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> zu untersuchen.<sup>[190]</sup> Weil aber eines der intensivsten MgBu<sub>2</sub>-Fragmente ebenfalls dieses Masse-zu-Ladung-Verhältnis aufweist, wurde das zweitintensivste B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Fragment (also B<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>) für die Untersuchung der RHC-Komposite zur einheitlichen Analyse ausgewählt. Die Ionenströme der LiBH<sub>4</sub>-30-Proben zeigen sowohl vor als auch nach der Schmelzprägnierung grundsätzlich dieselben Verläufe. Neben der Freisetzung von H<sub>2</sub> wird lediglich das Entstehen von H<sub>2</sub>O ab ca. 280 °C beobachtet, das vermutlich aus der Zersetzung von LiOH, welches als Verunreinigung in den Proben vorliegt,

hervorgeht. Die  $B_2H_4^+$ -Ionenströme sind sehr verrauscht und zeigen keinerlei Peaks, weswegen sicher angenommen werden kann, dass in diesen Proben kein Diboran freigesetzt wird. In den  $LiBH_4$ -80-Proben wird ebenfalls die Freisetzung von  $H_2O$  ab  $280\text{ °C}$  beobachtet. Die Probe SMK-22.0- $LiBH_4$ -80-I zeigt zudem einen zusätzlichen Peak im  $H_2O$ -Signal mit  $T_{\text{onset}} = 144\text{ °C}$ , der auf die Zersetzung weiterer unerwünschter Nebenprodukte hindeutet. Die  $B_2H_4^+$ -Ionenströme zeigen Peaks mit geringer Intensität im Temperaturbereich der  $LiBH_4$ -Zersetzung ( $300\text{-}450\text{ °C}$ ). Aufgrund der sehr verrauschten Kurven ist davon auszugehen, dass es sich nur um minimale Mengen an Diboran handelt, die in diesen Proben bei der Zersetzung von  $LiBH_4$  freigesetzt werden. Dies zeigt auch die Abbildung 114, in der die normierten, relativen Intensitäten der Ionenströme dargestellt sind. Die Intensitäten der Ionenströme wurden anhand des jeweiligen Maximums bestimmt.

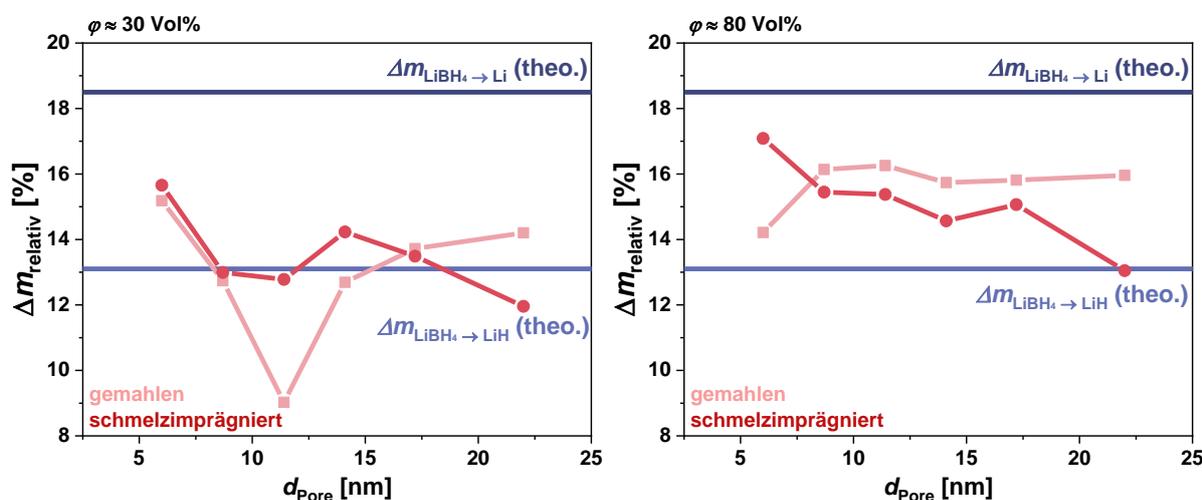


**Abbildung 114:** Mittels STA bestimmte, normierte relative Intensitäten der Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der Zersetzung der gemahlene (links) und der schmelzimpregnierten (rechts)  $\text{LiBH}_4$ -Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ vol\%}$  : oben,  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80 \text{ vol\%}$  : unten).

Anhand dieser wird ersichtlich, dass das intensivste Fragment in allen Proben  $\text{H}_2$  ist. Das zweitintensivste Fragment ist dann jeweils das  $\text{H}_2\text{O}$ -Fragment, dessen relative Intensität in den Proben mit niedrigerem Beladungsgrad höher ist als in denjenigen mit größerem Beladungsgrad. Dieser Unterschied resultiert aber vermutlich nicht aus der vermehrten Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  in den  $\text{LiBH}_4$ -30-Proben, sondern vielmehr dadurch, dass in den  $\text{LiBH}_4$ -80-Proben aufgrund des höheren  $\text{LiBH}_4$ -Anteils eine größere Menge  $\text{H}_2$  freigesetzt wird. Daher ist die Intensität des  $\text{H}_2$ -Fragments in diesen Proben deutlich höher, wodurch die Intensität der übrigen Fragmente relativ zum  $\text{H}_2$ -Fragment geringer wird, selbst wenn die absolute Menge an  $\text{H}_2\text{O}$ , die freigesetzt wird, in allen Proben identisch wäre. Somit ist die unterschiedliche relative Intensität des  $\text{H}_2\text{O}$ -Fragments bei verschiedenen Beladungsgraden vielmehr ein Indiz dafür, dass es sich nur um geringe Mengen handelt. Dies gilt ebenso für die übrigen Fragmente ( $\text{CH}_3^+$ ,

$B_2H_4^+$  und  $CO_2^+$ ), deren Intensität so gering ist, dass deren Freisetzung nur in Spuren erfolgt. Die Analyse der Ionenströme zeigt, dass der Großteil des Massenverlustes auf die Freisetzung von  $H_2$  zurückgeführt werden kann. Zudem gibt es keine Hinweise darauf, dass größere Mengen Diboran freiwerden, die den rehydrierbaren  $LiBH_4$ -Anteil reduzieren würden.

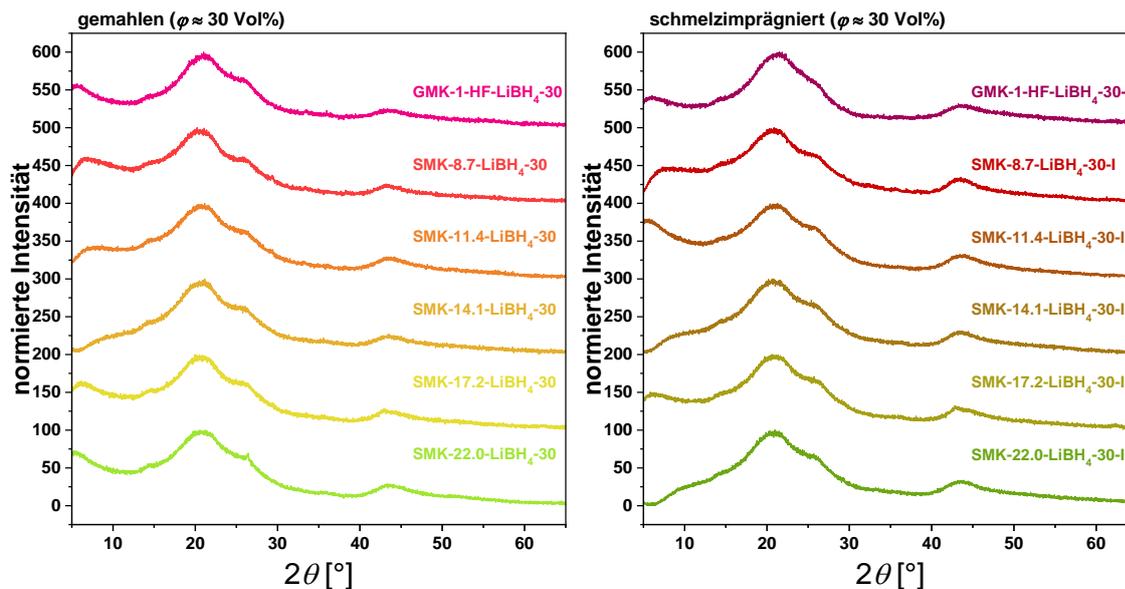
Abschließend sollen die Massenverluste der gemahlene und schmelzimprägnierten  $LiBH_4$ -Kohlenstoff-Komposite betrachtet werden. Hierbei werden nur die Massenverluste berücksichtigt, die auf die Zersetzung von  $LiBH_4$  und  $LiH$  zurückzuführen sind. Die, auf den jeweiligen Beladungsgrad bezogenen, relativen Massenverluste der Zersetzung der  $LiBH_4$ -Komposite sind in Abbildung 115 dargestellt.



**Abbildung 115:** Mittels STA bestimmte, zum gravimetrischen Beladungsgrad relative, Massenverluste der Zersetzung der  $LiBH_4$ -Komposite (links:  $\varphi_{LiBH_4} \approx 30$  Vol%, rechts:  $\varphi_{LiBH_4} \approx 80$  Vol%) im Vergleich. Die Geraden parallel zur Ordinate markieren die Massenverluste der Zersetzung von  $LiBH_4$  zu  $LiH$  sowie der vollständigen Zersetzung zu  $Li$  der Volumenmaterialien.

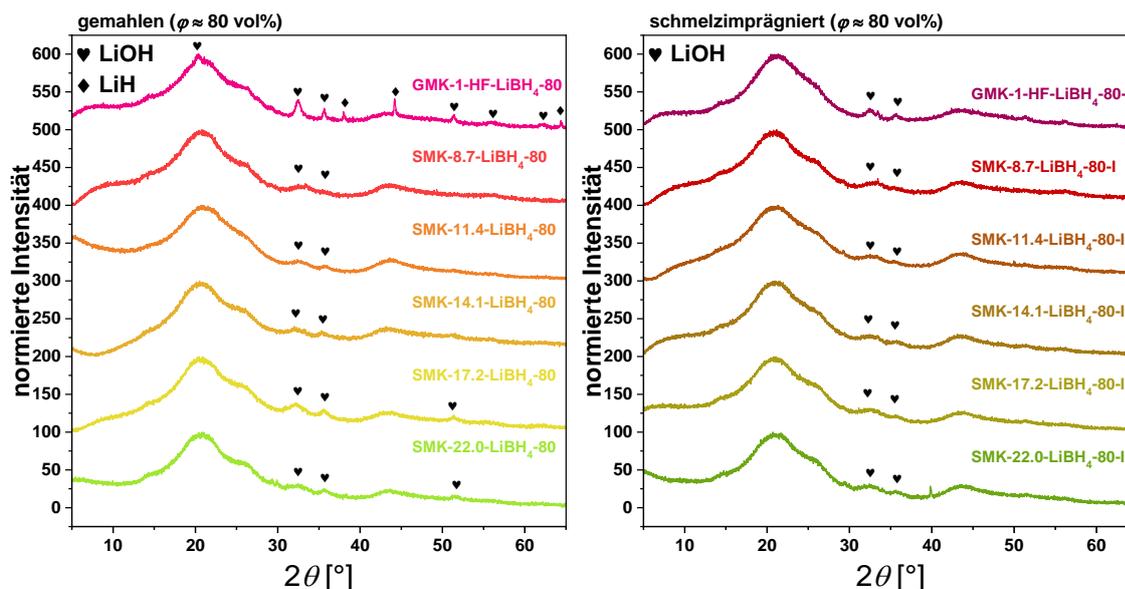
Sowohl die gemahlene als auch die schmelzimprägnierten  $LiBH_4$ -30-Proben weisen Massenverluste auf, die in etwa dem zu erwartenden Massenverlust bei vollständiger Zersetzung von  $LiBH_4$  zu  $LiH$  entspricht. Die Massenverluste in den GMK-1-HF- $LiBH_4$ -Proben liegen mit 15,2 % und 15,7 % höher, als bei der Zersetzung von  $LiBH_4$  zu  $LiH$  zu erwarten wäre. Dies lässt vermuten, dass in diesen Proben ebenfalls ein großer Anteil an  $LiH$  zersetzt wurde. Der deutliche Unterschied zwischen den Massenverlusten der Probe SMK-11.4- $LiBH_4$ -30 lässt sich durch die zuvor bereits erwähnte Reaktion von  $LiBH_4$  mit  $H_2O$  während der STA der gemahlene Probe erklären, wodurch der  $LiBH_4$ -Anteil sinkt, der bei höheren Temperaturen zersetzt werden kann. Die Massenverluste der SMK-22.0- $LiBH_4$ -30-Proben entsprechen ebenfalls nicht den Erwartungen, dass die Massenverluste der schmelzimprägnierten Probe entweder denen der gemahlene Probe entsprechen oder aber

darüber liegen. Dies lässt sich möglicherweise anhand des  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionenstroms erklären. Dieser zeigt für die imprägnierte Probe im Gegensatz zu der Gemahlene keinerlei Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$ . Es wäre möglich, dass die Prozesse die zu dieser Freisetzung führen in der imprägnierten Probe aus unerklärlichen Gründen bereits abgelaufen sind und daher der Anteil an Aktivmaterial durch die Reaktion mit entstandenem  $\text{H}_2\text{O}$  verringert wurde. Die Massenverluste der  $\text{LiBH}_4$ -80-Proben liegen (mit Ausnahme von SMK-22.0- $\text{LiBH}_4$ -80-I) sowohl für die gemahlene als auch die schmelzimprägnierten Proben über der  $\text{LiBH}_4$ -LiH-Geraden, was bedeutet, dass in all diesen Proben während der STA LiH zersetzt wurde. Überraschenderweise ist GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -80-I die einzige schmelzimprägnierte Probe, dessen Massenverlust über dem der gemahlene Probe liegt, obwohl infolge der Nanostrukturierung eine Verschiebung des  $T_{\text{onset}}$ -Wertes der LiH-Zersetzung und somit höhere Massenverluste zu erwarten wären. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre in Nebenreaktionen von  $\text{LiBH}_4$  während der Schmelzimprägnierung zu finden. Durch einen geringeren  $\text{LiBH}_4$ -Anteil wäre zum einen der gravimetrische  $\text{LiBH}_4$ -Beladungsgrad und zum anderen der Massenverlust während der Zersetzung geringer. Die größte Abweichung vom Massenverlust der gemahlene Probe zeigt die Probe SMK-22.0- $\text{LiBH}_4$ -80-I. In dieser wurden während der Schmelzimprägnierung vermutlich größere Mengen unbekannter Nebenprodukte gebildet, die in der STA dieser Probe vor  $\text{LiBH}_4$  zersetzt werden und  $\text{H}_2\text{O}$  freisetzen (siehe  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal dieser Probe in Abbildung 239 im Anhang). Weil die relativen Massenverluste geringer als der maximale Massenverlust von  $\text{LiBH}_4$  (18.5 Gew%) sind, müsste nach der STA noch LiH in den Proben vorliegen. Daher wurden die STA-Rückstände mittels P-XRD untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 116 und Abbildung 117 dargestellt.



**Abbildung 116:** Normierte P-XRDs der gemahlenen (links) und schmelzprägnierten (rechts) LiBH<sub>4</sub>-Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ Vol\%}$ ). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Sowohl die P-XRDs der gemahlenen als auch die der schmelzprägnierten LiBH<sub>4</sub>-30-Proben zeigen neben den breiten Reflexen der Schutzfolie und den graphitischen Reflexen der Kohlenstoffmatrix keinerlei Reflexe (Ausnahme hiervon ist das P-XRD von SMK-22.0-LiBH<sub>4</sub>-30, welches einen scharfen graphitischen Reflex bei  $2\theta = 26^\circ$  zeigt. Dieser entstammt vermutlich einer Verunreinigung der Probe mit Graphit), weswegen keine Aussage über die Art der Zerfallsprodukte getroffen werden kann und was auf die Nanostrukturierung der Zerfallsprodukte innerhalb der Poren der Kohlenstoffmatrices hinweist.



**Abbildung 117:** Normierte P-XRDs der gemahlene (links) und schmelzimprägnierten (rechts) LiBH<sub>4</sub>-Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80$  vol%). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die Diffraktogramme der LiBH<sub>4</sub>-80-Proben dagegen zeigen Reflexe von LiOH und im Falle der Probe GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-80 zusätzlich noch von LiH. Das Vorhandensein von LiOH ist überraschend, da dieses unter Bildung von Li<sub>2</sub>O während der STA zersetzt worden sein sollte. Möglicherweise wurde LiOH nach Abschluss der STA durch die Reaktion von H<sub>2</sub>O mit zuvor entstandenem, hochreaktivem Li gebildet. Die sehr geringe Intensität und Breite der Reflexe lässt außerdem auf geringe Mengen sehr kleiner Partikel schließen. Das Diffraktogramm von GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-80 ist das Einzige, in dem die Reflexe von LiOH und LiH etwas schärfer sind. Möglicherweise fand in dieser Probe aufgrund der sehr schmalen Poren und schlechteren Zugänglichkeit für das geschmolzene LiBH<sub>4</sub>, die Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> während der STA vermehrt auf der äußeren Oberfläche statt, wodurch die Bildung größerer Partikel von LiH und LiOH möglich war. In der schmelzimprägnierten Probe GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-80-I werden nur schwache und sehr breite LiOH-Reflexe beobachtet. Während der Schmelzimprägnierung fand vermutlich eine homogenere Verteilung von LiBH<sub>4</sub> innerhalb des Porensystems statt, als es während der STA der gemahlene Probe möglich war. Bei der Zersetzung der schmelzimprägnierten Probe entstehen somit nanostrukturierte Zerfallsprodukte.

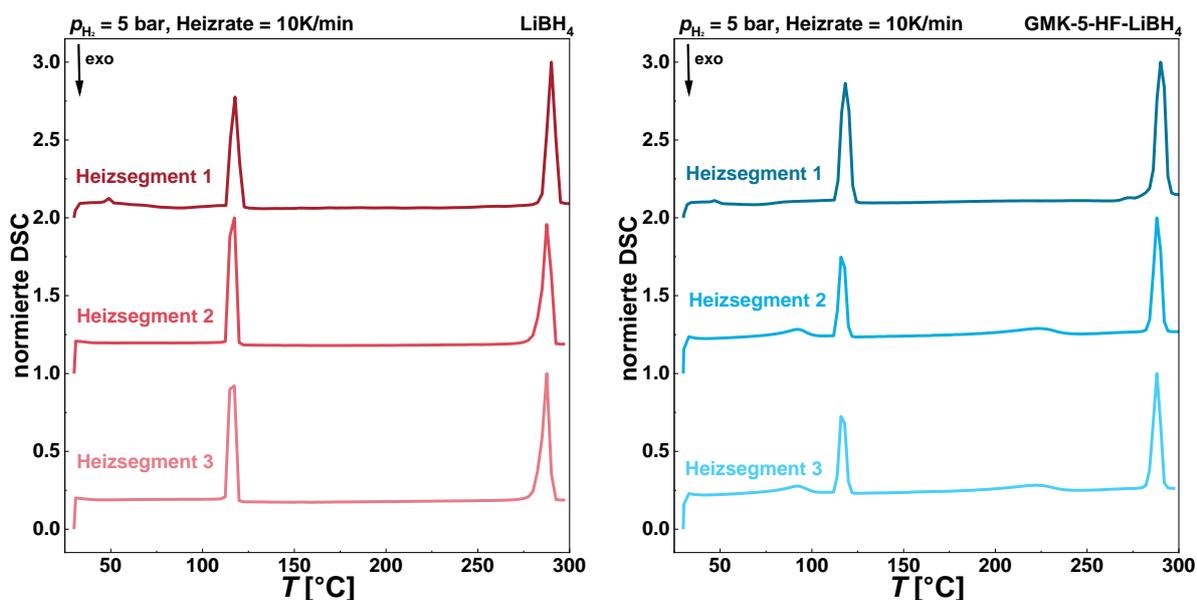
Abschließend kann dieser Abschnitt wie folgt zusammengefasst werden: Die Ergebnisse der schmelzimprägnierten LiBH<sub>4</sub>-Komposite zeigen, dass sich LiBH<sub>4</sub> bei den gewählten Bedingungen effektiv in das Porensystem der porösen Kohlenstoffe einbringen ließ. Durch die Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub> konnte der  $T_{\text{onset}}$ -Wert der LiBH<sub>4</sub>-Zersetzung im Vergleich zum Volumenmaterial um ca. 140 °C verringert werden und die Freisetzung von Diboran effektiv

unterdrückt werden. Die Verringerung der Zersetzungstemperatur war für alle Proben in etwa gleich, weswegen angenommen werden kann, dass der mittlere Porendurchmesser keinen Einfluss auf den  $T_{\text{onset}}$ -Wert der Zersetzung hat. Neben der Verschiebung der Zersetzungstemperatur zu tieferen Temperaturen wurde zudem die Verschiebung der Phasenumwandlung ( $o\text{-LiBH}_4 \rightarrow h\text{-LiBH}_4$ ) und die der Schmelze zu geringeren Temperaturen beobachtet. Diese Verschiebungen scheinen, anders als die Zersetzung, in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers zu stehen und daher soll dieses Phänomen im Folgenden genauer untersucht werden.

### **6.6.2 Einfluss des mittleren Porendurchmessers der porösen Kohlenstoffmatrix auf das Phasenverhalten von $\text{LiBH}_4$**

Um die Ursache für die in Abhängigkeit zum mittleren Porendurchmesser stehende Temperaturverschiebung der Phasenumwandlung und der Schmelze von  $\text{LiBH}_4$  zu finden, soll zunächst einmal rekapituliert werden, wie die Nanostrukturierung die Eigenschaften des Aktivmaterials beeinflusst. Wie bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben, werden bei der Nanostrukturierung kinetische Barrieren bestimmter Prozesse, z.B. bei der Zersetzung oder Bildung eines Metallhydrids, reduziert. Die Verringerung thermodynamischer Barrieren findet allerdings erst bei extrem kleinen Partikelgrößen statt, weswegen durch die Nanostrukturierung keine Veränderung von z.B. der Reaktionsenthalpie zu erwarten ist. Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Ergebnisse der Zersetzung von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  (Reduktion von  $T_{\text{onset}}$  (Zersetzung) um ca. 140 °C) zeigen daher, dass die Reduktion der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser und somit der  $\text{LiBH}_4$ -Partikelgröße in diesen Proben sehr ähnlich sein muss. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Phasenumwandlung und der Schmelze zeigen dagegen eine deutliche Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser, weswegen für diese Vorgänge jeweils eine Veränderung der Enthalpie vermutet wurde. Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie von Metallhydriden kann mittels eines Van't-Hoff-Plots erfolgen (siehe Kapitel 3.2). Diese Methodik basiert jedoch auf der Abhängigkeit des Gleichgewichts der Zersetzung eines Metallhydrides von der Temperatur bei konstantem  $\text{H}_2$ -Druck, die für die Phasenumwandlung und Schmelze von  $\text{LiBH}_4$  jedoch nicht gilt. Somit musste die Bestimmung der Umwandlungsenthalpien auf andere Art erfolgen. Hierzu wurden ausgewählte gemahlene  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite mittels HP-DSC untersucht. Dadurch war es zunächst möglich, das Phasenverhalten der Proben über mehrere Heiz-/Kühl-Zyklen unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre zu untersuchen. Durch die Kalibrierung der DSC entspricht die Fläche  $A$  eines DSC-Peaks der realen Enthalpie des Übergangs und dadurch lassen sich die Umwandlungsenthalpien der

Phasenumwandlung  $\Delta H_P$  und der Schmelze  $\Delta H_S$  bestimmen. Die genauere Methodik zur Bestimmung der Umwandlungsenthalpien soll im Folgenden am Beispiel von  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial und eines  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Kompositen (GMK-5-HF gemörsert mit  $\text{LiBH}_4$ ,  $w_{\text{LiBH}_4} = 61.6 \text{ Gew}\%$ ,  $\phi_{\text{LiBH}_4} = 150 \text{ Vol}\%$ ) dargestellt werden. Die zuvor genannten Proben wurden jeweils über drei Heiz-/Kühlzyklen in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre im Temperaturbereich zwischen  $30\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Die normierten DSC-Kurven der Heizsegmente der HP-DSC-Messungen sind in Abbildung 118 und die ermittelten Peakflächen in Tabelle 28 dargestellt.



**Abbildung 118:** Normierte DSC-Kurven der Heizsegmente der HP-DSC-Analyse von  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial (links) und  $\text{GMK-5-HF-LiBH}_4$  ( $\phi_{\text{LiBH}_4} \approx 150 \text{ Vol}\%$ , rechts) im Temperaturbereich zwischen  $30\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

In den DSC-Kurven von  $\text{LiBH}_4$  sind jeweils zwei endotherme Ereignisse mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten von  $113 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $284 \text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten, die der Phasenumwandlung und der Schmelze zugeordnet werden können. Nach Abschluss eines Heizsegments verringert sich jeweils die Peakfläche des Phasenumwandlungs- und des Schmelzsignals. Da die Messung in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre ( $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$ ) durchgeführt wurde, kann die Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  ausgeschlossen werden. Allerdings wurde nach beendeter Messung festgestellt, dass sich  $\text{LiBH}_4$  am Tiegelrand und am Deckel angesammelt hat, was auf das Verflüchtigen und Rekondensieren von  $\text{LiBH}_4$  zurückgeführt werden kann. Material, welches sich nicht mehr in Kontakt mit dem Boden des Tiegels befindet, wird bei der Messung nicht mehr detektiert und somit sinken die Peakflächen nach jedem Schmelzvorgang von  $\text{LiBH}_4$ . Diese Annahme wird unter anderem durch die HP-DSC einer Graphit- $\text{LiBH}_4$ -Probe (siehe Abbildung 241 im Anhang), die unter denselben Bedingungen untersucht wurde, bestätigt. Graphit wurde für diese Untersuchung gewählt, da

es über keine nennenswerte Porosität verfügt. Somit findet während der Messung keine Nanostrukturierung von  $\text{LiBH}_4$  statt, wodurch die Phasenumwandlung und Schmelze als Volumenmaterial stattfinden. Der Kontakt zu Graphit verhinderte zudem die Ansammlung von geschmolzenem  $\text{LiBH}_4$  an der Tiegelwand und dem Deckel, wodurch die Peakflächen sowohl für die Phasenumwandlung als auch für die Schmelze in allen Heizsegmenten in etwa gleich sind. Die ermittelten Peakflächen  $A_P$  und  $A_S$  im ersten Heizsegment der Volumenprobe entsprechen der Umwandlung von 100 Gew%  $\text{LiBH}_4$  und können genutzt werden, um den exakten  $\text{LiBH}_4$ -Anteil in  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Kompositen zu bestimmen. Die DSC-Kurve des ersten Heizsegmentes der Messung von GMK-5-HF- $\text{LiBH}_4$  zeigt analog zur Messung des Volumenmaterials nur zwei endotherme Ereignisse mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten von 114 °C und 286 °C. Zusätzlich wird ein wenig intensives Ereignis mit  $T_{\text{Onset}} = 45$  °C beobachtet, welches der Desorption adsorbierter Gase zugeordnet wird. Im zweiten und dritten Heizsegment werden zwei zusätzliche endotherme Ereignisse mit  $T_{\text{onset}}$ -Werten von 79 °C und 194 °C beobachtet, die der Phasenumwandlung und Schmelze von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  zuzuordnen sind (siehe Abbildung 242 im Anhang für eine detailliertere Darstellung der DSC-Kurve des zweiten Heizsegmentes). Aufgrund des volumetrischen Beladungsgrad von 150 Vol% kann in dieser Probe nicht die komplette Menge an  $\text{LiBH}_4$  in das Porensystem eingebracht werden, weswegen Signale für  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial beobachtet werden. Die Peakflächen der Volumenmaterialübergänge werden im Folgenden mit dem Zusatz (Vol.) und die der Nanopartikelübergänge mit (Nano.) markiert.

**Tabelle 28:** Mittels HP-DSC bestimmte Peakflächen der Phasenumwandlung ( $A_P$  (Vol.) und  $A_P$  (Nano.)) und der Schmelze ( $A_S$  (Vol.) und  $A_S$  (Nano.)) von  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial und GMK-5-HF- $\text{LiBH}_4$  ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 150 \text{ Vol}\%$ ).

Probe	$A_{P_{\text{Vol.}}} [\text{J/g}]$	$A_{P_{\text{Nano}}} [\text{J/g}]$	$A_{S_{\text{Vol.}}} [\text{J/g}]$	$A_{S_{\text{Nano}}} [\text{J/g}]$
<b><math>\text{LiBH}_4</math> (Heizsegment 1)</b>	218.6	-	289.2	-
<b><math>\text{LiBH}_4</math> (Heizsegment 2)</b>	206.9	-	269.3	-
<b><math>\text{LiBH}_4</math> (Heizsegment 3)</b>	196.8	-	251.6	-
<b>GMK-5-HF-<math>\text{LiBH}_4</math> (Heizsegment 1)</b>	126.7	-	153.5	-
<b>GMK-5-HF-<math>\text{LiBH}_4</math> (Heizsegment 2)</b>	64.77	18.72	100.4	29.41
<b>GMK-5-HF-<math>\text{LiBH}_4</math> (Heizsegment 3)</b>	63.56	18.59	102.0	27.26

Anhand der Peakfläche der Peaks des nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  lassen sich nun neue Umwandlungsenthalpien für den Phasenübergang und für die Schmelze berechnen. Weil sich in der GMK-5-HF- $\text{LiBH}_4$ -Probe jedoch auch nicht-nanostrukturiertes  $\text{LiBH}_4$  befindet, muss zunächst dessen Anteil bestimmt werden. Dieser kann unter Zuhilfenahme der Peakfläche des Phasenübergangssignals des Volumenmaterials mittels der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$w_{\text{LiBH}_4\text{Vol}} = \frac{A_{P/S_{\text{Vol}}}(\text{Volumenmaterial})}{A_{P/S_{\text{Vol}}}(\text{GMK-5-HF-LiBH}_4)} \quad (6.6)$$

Durch Einsetzen der jeweiligen Peakflächen in Gleichung 4.5 lässt sich der Anteil an nicht-nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  in der Probe GMK-5-HF- $\text{LiBH}_4$  in jedem Heizsegment berechnen, wobei der Anteil im ersten Heizsegment dem Gesamtmassenanteil  $w_{\text{LiBH}_4}$  von  $\text{LiBH}_4$  in dieser Probe entspricht. Mittels Gleichung 6.7 kann im Anschluss der gravimetrische Anteil von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  berechnet werden.

$$w_{\text{LiBH}_4\text{Nano}} = w_{\text{LiBH}_4} - w_{\text{LiBH}_4\text{Vol}} \quad (6.7)$$

Die mittels Gleichung 6.6 und 6.7 berechneten  $\text{LiBH}_4$ -Anteile sind in Tabelle 29 dargestellt.

**Tabelle 29:** Anhand der Peakfläche des Phasenübergangspeaks berechnete Massenanteile von nicht-nanostrukturiertem und nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> während der HP-DSC-Analyse der Probe GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>.

Heizsegment	$w_{\text{LiBH}_4\text{Vol}}$ [Gew%]	$w_{\text{LiBH}_4\text{nano}}$ [Gew%]
1	58.0	-
2	29.6	28.4
3	29.1	28.9

Im ersten Heizsegment lässt sich auf Basis von  $A_{\text{PVol}}$  ein gravimetrischer LiBH<sub>4</sub>-Anteil von 58.0 % berechnen, der relativ gut mit dem auf Basis der Einwaage bestimmten Wert übereinstimmt. Nach dem ersten Heizsegment, also nach der ersten Schmelze von LiBH<sub>4</sub> und daraus resultierender Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub>, sinkt der Anteil von nicht-nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> auf 29.6 Gew% und verringert sich nach dem zweiten Heizsegment nur geringfügig auf 29.1 Gew%. Der Anteil von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> beträgt während des zweiten Heizsegmentes 28.4 Gew% und steigt nur geringfügig auf 28.9 Gew% im Zuge des dritten Heizsegmentes. Es konnte somit in etwa die Hälfte des LiBH<sub>4</sub> nanostrukturiert werden, was einem volumetrischen Beladungsgrad von ca. 73 % entspricht. Dieser Anteil ließ sich durch weiteres Schmelzen nicht mehr nennenswert steigern. Dies lässt darauf schließen, dass während der Schmelzimpregnierung ungefüllte Poren blockiert werden und ein Füllgrad von 100 % trotz des deutlich höher gewählten, volumetrischen LiBH<sub>4</sub>-Beladungsgrades nicht erreicht werden konnte. Ist der Anteil an nanostrukturiertem oder nicht-nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> bekannt, lässt sich nun die Enthalpie des jeweiligen Übergangs mittels der folgenden Gleichungen 6.8 und 6.9 berechnen.

$$\frac{A_{\text{PVol}}}{1 - \left( \frac{w_{\text{Kohlenstoff}} + w_{\text{LiBH}_4\text{Nano}}}{100} \right)} \cdot \frac{M_{\text{LiBH}_4}}{1000} = \Delta H_{\text{PVol}} \quad (6.8)$$

$M_{\text{LiBH}_4}$  = molare Masse von LiBH<sub>4</sub> [21.78 g/mol]

$\Delta H_{\text{PVol}}$  = Übergangsenthalpie von nicht-nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> [kJ/mol]

$$\frac{A_{\text{PNano}}}{1 - \left( \frac{w_{\text{Kohlenstoff}} + w_{\text{LiBH}_4\text{Vol}}}{100} \right)} \cdot \frac{M_{\text{LiBH}_4}}{1000} = \Delta H_{\text{PNano}} \quad (6.9)$$

$\Delta H_{\text{PNano}}$  = Übergangsenthalpie von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> [kJ/mol]

Durch Weglassen des Terms  $[1 - \frac{w_{\text{Kohlenstoff}} + w_{\text{LiBH}_4\text{Nano}}}{100}]$  in Gleichung 6.8 lässt sich zudem die Übergangsenthalpie von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial bestimmen und mit Literaturangaben vergleichen. Der zuvor genannte Term entfällt bei dieser Rechnung, da er den Massenanteil eines porösen Kohlenstoffes sowie nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> enthält, welche jedoch bei der Untersuchung von reinem LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial keine Rolle spielen. Die Übergangsenthalpien  $\Delta H_P$  wurden anhand der im dritten Heizsegment bestimmten Peakflächen berechnet und sind in Tabelle 30 angegeben (der Wert für LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial wurde anhand des Peaks im ersten Heizsegment bestimmt).

**Tabelle 30:** Mittels Peakflächen berechnete Übergangsenthalpien  $\Delta H_P$  von nicht-nanostrukturiertem und nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> in der Probe GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub> sowie von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial.

Probe	$\Delta H_{P_{\text{Vol}}} [\text{kJ/mol}]$	$\Delta H_{P_{\text{Nano}}} [\text{kJ/mol}]$
<b>LiBH<sub>4</sub></b> <b>(Literatur)<sup>[191]</sup></b>	4.18	-
<b>LiBH<sub>4</sub></b>	4.76	-
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub></b>	4.76	1.40

Die berechnete  $\Delta H_{P_{\text{Vol}}}$  beträgt sowohl für LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial als auch für die GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>-Probe 4.76 kJ/mol und liegt damit etwas über der Literaturangabe. Für die Übergangsenthalpie  $\Delta H_{P_{\text{Nano}}}$  des nanostrukturierten LiBH<sub>4</sub> wird dagegen mit 1.40 kJ/mol ein deutlich reduzierter Wert erhalten (29 % von  $\Delta H_{P_{\text{Vol}}}$ ), weswegen nahe liegt, dass die Verringerung der Phasenübergangstemperatur auf die Reduzierung dieser Enthalpie zurückzuführen ist. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass es möglich wäre, dass das nanostrukturierte LiBH<sub>4</sub> nicht vollständig kristallin vorliegt und somit ein Anteil keine Phasenumwandlung durchläuft. In einer Studie von BLANCHARD *et al.* zur Li<sup>+</sup>-Ionenleitfähigkeit von LiBH<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Kompositen wurden Übergangsenthalpien gefunden, die fünfmal geringer als die von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial waren. Anhand von NMR-Messungen fanden die Autoren jedoch zwei Phasen von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> mit unterschiedlicher Li<sup>+</sup>-Ionenmobilität und schlussfolgerten anhand der Ergebnisse, dass ca. 30 % des nanostrukturierten LiBH<sub>4</sub> eine höhere Li<sup>+</sup>-Ionenmobilität besaß und daher in einer anderen Form vorliegt, die möglicherweise keine Phasenumwandlung durchläuft. Allerdings konnten die Autoren nicht ausschließen, dass die unterschiedliche Li<sup>+</sup>-Ionenmobilität nicht nur auf Grenzflächeninteraktionen zwischen LiBH<sub>4</sub> und der SiO<sub>2</sub>-Matrix zurückzuführen ist.<sup>[192]</sup>

Ob ein Teil des nanostrukturierten LiBH<sub>4</sub> in amorpher Form vorliegt, kann mit keiner in dieser Arbeit verwendeten Methode bestimmt werden. Dies bedeutet sowohl für die in der Literatur angegebenen, reduzierten Übergangsenthalpien als auch für die in dieser Arbeit bestimmten Werte, dass diese als Näherung und nicht als exakte Werte gewertet werden können. Auch wenn die Reduzierung der Übergangsenthalpie nicht exakt quantifiziert werden kann, so machen die Ergebnisse dennoch deutlich, dass sich die Übergangsenthalpie durch die Nanostrukturierung verringern lässt.

Dieselben Berechnungen lassen sich ebenfalls für die Schmelze von LiBH<sub>4</sub> durchführen. Hierzu wurden die Gleichungen 6.10 und 6.11 verwendet.

$$\frac{A_{S_{Vol}}}{1 - \frac{w_{Kohlenstoff} + w_{LiBH_4 Nano}}{100}} \cdot \frac{M_{LiBH_4}}{1000} = \Delta H_{S_{Vol}} \quad (6.10)$$

$\Delta H_{S_{Vol}}$  = Schmelzenthalpie von nicht-nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> [kJ/mol]

$$\frac{A_{S_{Nano}}}{1 - \frac{w_{Kohlenstoff} + w_{LiBH_4 Vol}}{100}} \cdot \frac{M_{LiBH_4}}{1000} = \Delta H_{S_{Nano}} \quad (6.11)$$

Die jeweiligen gravimetrischen LiBH<sub>4</sub>-Anteile wurden Tabelle 29 entnommen. Für die Berechnung der Schmelzenthalpie von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial wurde die Gleichung 6.10 unter Weglassen des Terms  $[1 - \frac{w_{Kohlenstoff} + w_{LiBH_4 Nano}}{100}]$  verwendet. Die berechneten Schmelzenthalpien sind in der folgenden Tabelle angegeben.

**Tabelle 31:** Mittels Peakflächen berechnete Schmelzenthalpien  $\Delta H_S$  von nicht-nanostrukturiertem und nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> in der Probe GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub> sowie von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial.

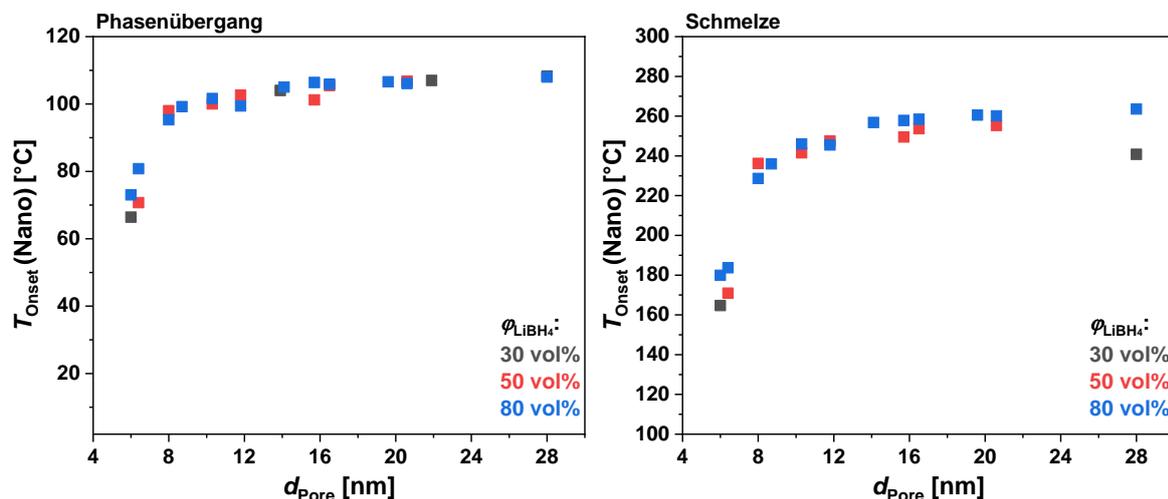
Probe	$\Delta H_{S_{Vol}}$ [kJ/mol]	$\Delta H_{S_{Nano}}$ [kJ/mol]
<b>LiBH<sub>4</sub></b> <b>(Literatur)<sup>[191]</sup></b>	7.60	-
<b>LiBH<sub>4</sub></b>	6.30	-
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub></b>	7.63	2.05

Für LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial wird mit 6.30 kJ/mol ein deutlich geringerer Wert, als in der Literatur angegeben ist, gefunden. Dies ist möglicherweise auf den sich während der Schmelze verringern den Kontakt von LiBH<sub>4</sub> zum Tiegelboden zurückzuführen, wodurch die tatsächliche Peakfläche geringer ausfällt, als bei vollständigem Kontakt. Die Schmelzenthalpie des nicht-

nanostrukturierten  $\text{LiBH}_4$  in der Probe GMK-5-HF- $\text{LiBH}_4$  entspricht dagegen, anders als die Übergangsenthalpie von  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial, dem Literaturwert. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die poröse Matrix in der  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Probe die Rekondensation von  $\text{LiBH}_4$  an Tiegelwand und -deckel verhindert. Die Schmelzenthalpie von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  ist mit  $2.05 \text{ kJ/mol}$  (27 % von  $\Delta H_{\text{Svol}}$ ) wesentlich geringer, wobei sich die Verringerung innerhalb desselben Bereichs wie die Verringerung der Übergangsenthalpie bewegt. Jedoch muss auch für die Schmelze angenommen werden, dass nicht der gesamte Anteil des nanostrukturierten  $\text{LiBH}_4$  schmilzt (sondern teilweise in Form nicht schmelzbarer Schichten an der Porenwand vorliegt; siehe auch die Ausführung hierzu in Kapitel 6.5) und die berechnete Schmelzenthalpie nur näherungsweise korrekt ist. Allerdings wird deutlich, dass die Nanostrukturierung von  $\text{LiBH}_4$  die Schmelzenthalpie ebenfalls verringern kann, so dass die Schmelze zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

Um den Einfluss des mittleren Porendurchmessers sowie des volumetrischen Beladungsgrades auf die Phasenumwandlung und die Schmelze zu untersuchen, wurden nun physikalische Mischungen von porösen Kohlenstoffen mit mittleren Porendurchmessern zwischen  $6.0 \text{ nm}$  und  $28.0 \text{ nm}$  mit  $\text{LiBH}_4$  hergestellt (volumetrische Beladungsgrade zwischen 20-88 Vol%, siehe Tabelle 45; die Zahl am Ende der Probenkürzel entspricht dem anhand der Probeneinwaage bestimmten volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteil). Diese wurden anschließend auf die zuvor dargestellte Weise mittels HP-DSC vermessen und die Ergebnisse analysiert. Jeweils die ersten und letzten gemessenen Heizsegmente der HP-DSC-Analyse der  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite sind in Abbildung 243 bis Abbildung 245 im Anhang dargestellt. Die anhand dieser Messkurven bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Peakflächen der Phasenumwandlung von nicht-nanostrukturiertem und nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  sind in Tabelle 72 im Anhang und die  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Peakflächen der Schmelze von nicht-nanostrukturiertem und nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  sind in Tabelle 73 im Anhang dargestellt. Die HP-DSC-Kurven im ersten Heizsegment zeigen für alle Proben jeweils einen Peak für den Phasenübergang von *o*- $\text{LiBH}_4$  zu *h*- $\text{LiBH}_4$  sowie einen Peak für die Schmelze von  $\text{LiBH}_4$ . Bei einigen Proben kann zudem ab ca.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ein schwaches endothermes Ereignis, dem ein exothermes Ereignis folgt, beobachtet werden. Dieses kann wahrscheinlich auf die Reaktion von  $\text{LiBH}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zurückgeführt werden, bei der geringe Mengen  $\text{LiOH}$  unter Freisetzung von  $\text{H}_2$  gebildet werden. Weil diese Nebenreaktion vor der Phasenumwandlung und der Schmelze stattfindet, werden die Bestimmungen der Peakflächen und die nachfolgenden Berechnungen der  $\text{LiBH}_4$ -Anteile nicht verfälscht. Die Messkurven der letzten Heizsegmente zeigen zwischen keinem und vier endothermen

Ereignissen, welche dem Phasenübergang und der Schmelze von nicht-nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  und nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  zugeordnet werden können. Die  $T_{\text{onset}}$ -Werte der DSC-Signale des Phasenübergangs und der Schmelze von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  sind in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der jeweiligen Kohlenstoffmatrix zu tieferen Temperaturen verschoben (siehe Abbildung 119).

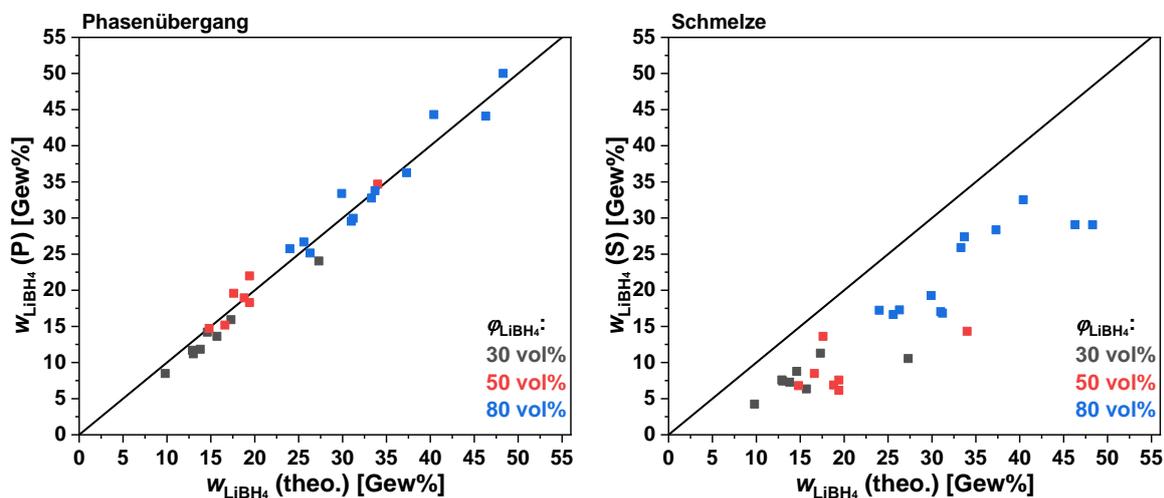


**Abbildung 119:** Mittels HP-DSC bestimmte  $T_{\text{onset}}$  (Nano)-Werte des Phasenübergangs und der Schmelze von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der untersuchten  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite. Die farbliche Einteilung der Datenpunkte dient der ungefähren Einteilung der Proben in Gruppen mit ähnlichem volumetrischen Beladungsgrad.

Die Verschiebung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte des Phasenübergangs und der Schmelze folgt in etwa demselben Trend: Bis zu einem mittleren Porendurchmesser von ca.  $d_{\text{Pore}} = 8.0$  nm ist die Verschiebung relativ gering (7-17 °C (6-15 %) bei der Phasenumwandlung, 20-50 °C (7-18 %) bei der Schmelze), wobei die Verschiebung für die Schmelze in absoluten Zahlen größer ist als für die Phasenumwandlung. Prozentual betrachtet werden jedoch beide Übergänge in etwa gleich zu tieferen Temperaturen verschoben. Bei mittleren Porendurchmessern  $d_{\text{Pore}} < 8.0$  nm nimmt die Verschiebung der  $T_{\text{onset}}$ -Werte zu tieferen Temperaturen deutlich zu und beträgt für die Kompositmaterialien mit den schmalsten Poren ca. 50 °C (44 %) bzw. 120 °C (43 %). Es scheint als würde die Höhe der Verschiebung in den Proben mit schmalen Poren (< 8.0 nm) zu einem gewissen Maße vom volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteil abhängig sein. In diesen wird für die jeweilige Probe mit höherem volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteil ein etwas höherer  $T_{\text{onset}}$ -Wert sowohl für den Phasenübergang als auch die Schmelze gefunden. Zurückzuführen lässt sich dies möglicherweise auf eine zunehmende Partikelgröße bei höherem Beladungsgrad.

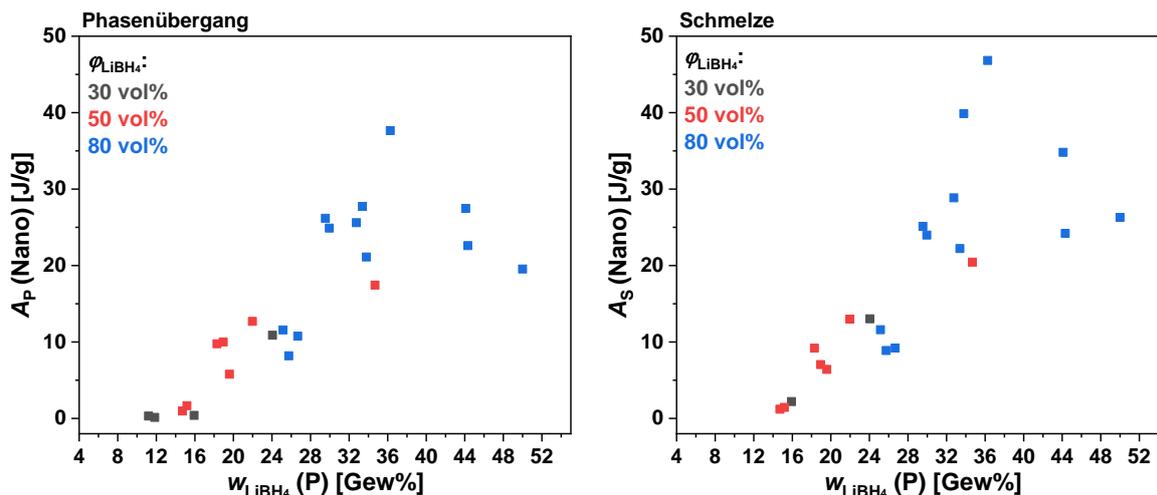
Anhand der Peakflächen der Signale für den Phasenübergang und das Schmelzen sowie der Gleichung 4.5 konnten nun die gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteile und aus diesen die

volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteile berechnet werden. Diese sind in Tabelle 74 im Anhang dargestellt. Abbildung 120 zeigt die anhand der Peakflächen berechneten gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteile in Abhängigkeit des aus der Probeneinwaage bestimmten, gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteils.



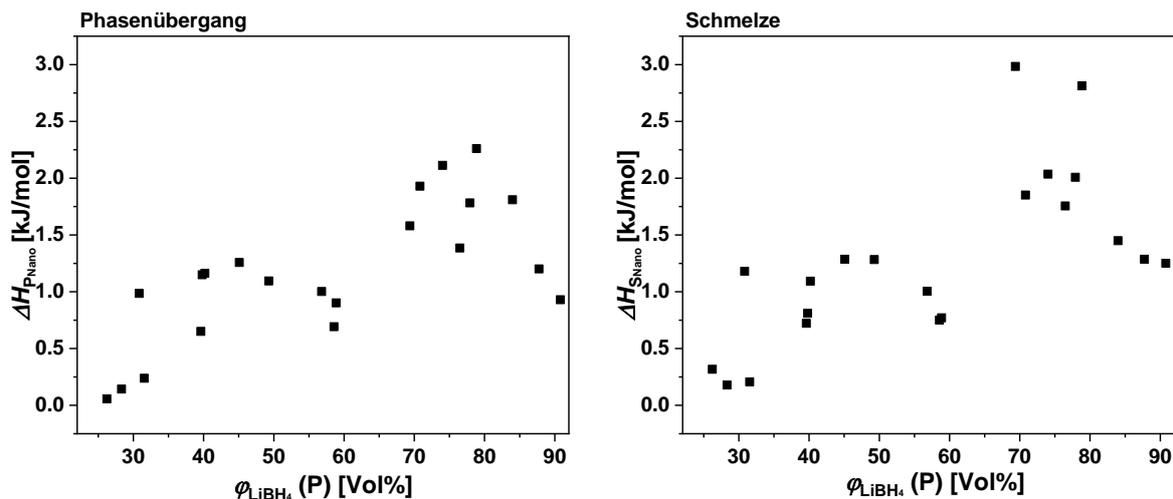
**Abbildung 120:** Berechnete gravimetrische  $\text{LiBH}_4$ -Beladungsgrade in Abhängigkeit des theoretischen gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteils der untersuchten  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite. Die Berechnung erfolgte anhand der Peakflächen  $A_{P_{\text{Vol.}}}$  und  $A_{S_{\text{Vol.}}}$ . Die farbliche Einteilung der Datenpunkte dient der ungefähren Einteilung der Proben in Gruppen mit ähnlichem volumetrischen Beladungsgrad. Die Gerade teilt die Graphen gleichmäßig und stellt den idealen berechneten  $\text{LiBH}_4$ -Anteil in Abhängigkeit des theoretischen Beladungsgrades dar.

Mit steigendem theoretischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteil nimmt die Peakfläche unter den Signalen des Phasenübergangs und der Schmelze und somit auch die der jeweils berechneten  $\text{LiBH}_4$ -Anteile zu. Es ist ersichtlich, dass die berechneten  $w_{\text{LiBH}_4}(\text{P})$ -Werte sehr genau den theoretischen gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteilen entsprechen. Die  $w_{\text{LiBH}_4}(\text{S})$ -Werte weichen dagegen in allen Proben deutlich von der idealen Geraden ab. Dies ist, wie im zuvor bereits diskutierten Beispiel, auf die ungenau zu bestimmende Peakfläche des Schmelzsignals von  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial zurückzuführen. Daher wird für alle weiteren Berechnungen, die die Schmelze von  $\text{LiBH}_4$  betreffen, der jeweilige  $w_{\text{LiBH}_4}(\text{P})$ -Wert als gravimetrischer  $\text{LiBH}_4$ -Anteil verwendet. Die folgende Abbildung 121 zeigt nun die Peakflächen  $A_P$  (Nano) sowie  $A_S$  (Nano) des Phasenübergangs und der Schmelze von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  in Abhängigkeit des berechneten gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteils.



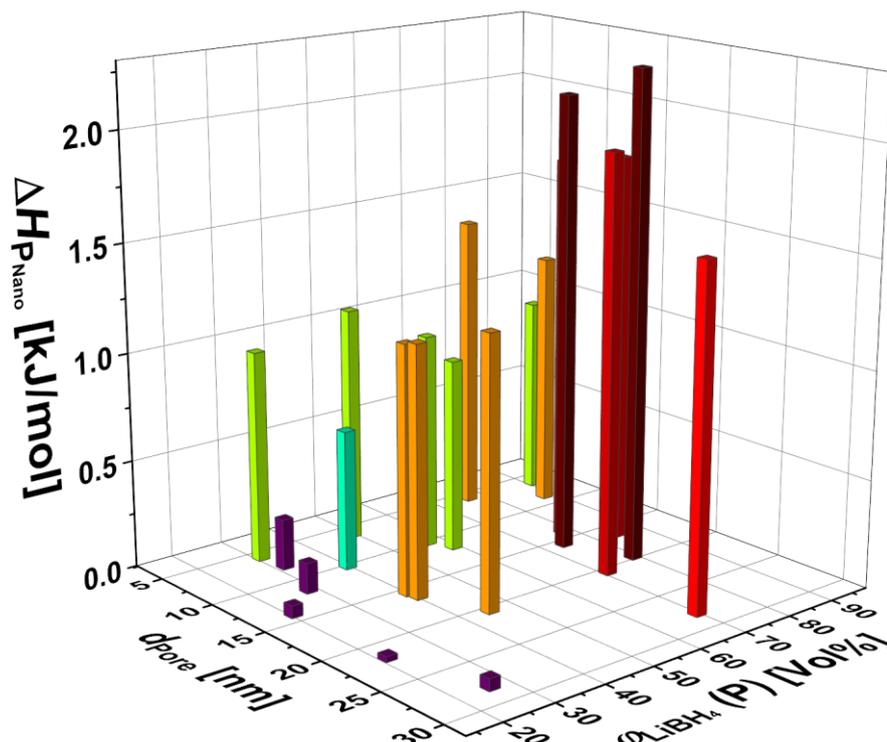
**Abbildung 121:** Mittels HP-DSC bestimmte Peakflächen  $A_{P_{\text{Nano}}}$  und  $A_{S_{\text{Nano}}}$  des Phasenübergangs und der Schmelze von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  in Abhängigkeit des gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteils der untersuchten  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite. Die farbliche Einteilung der Datenpunkte dient der ungefähren Einteilung der Proben in Gruppen mit ähnlichem volumetrischen Beladungsgrad.

Sowohl für den Phasenübergang als auch für die Schmelze wird ein Trend zu höheren Peakflächen mit steigendem gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteil gefunden. Anhand der Peakflächen  $A_P$  (Nano) sowie  $A_S$  (Nano) wurden nun mithilfe der Gleichungen 4.8 und 5.0 die neuen Übergangs- und Schmelzenthalpien  $\Delta H_{P_{\text{Nano}}}$  bzw.  $\Delta H_{S_{\text{Nano}}}$  berechnet. Diese sind in Abhängigkeit des volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteils in Abbildung 122 dargestellt. Der volumetrische  $\text{LiBH}_4$ -Anteil wurde anstatt des gravimetrischen für die Darstellung gewählt, weil dieser eine genauere Vorstellung vom Füllgrad des Porensystems und dementsprechend auch über die zu erwartende  $\text{LiBH}_4$ -Partikelgröße innerhalb des Porensystems ermöglicht. Falls in den Messungen Signale von nicht-nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  gefunden werden konnten (siehe Tabelle 75 im Anhang), wurde dessen Massenanteil bei der Berechnung der Enthalpien berücksichtigt.

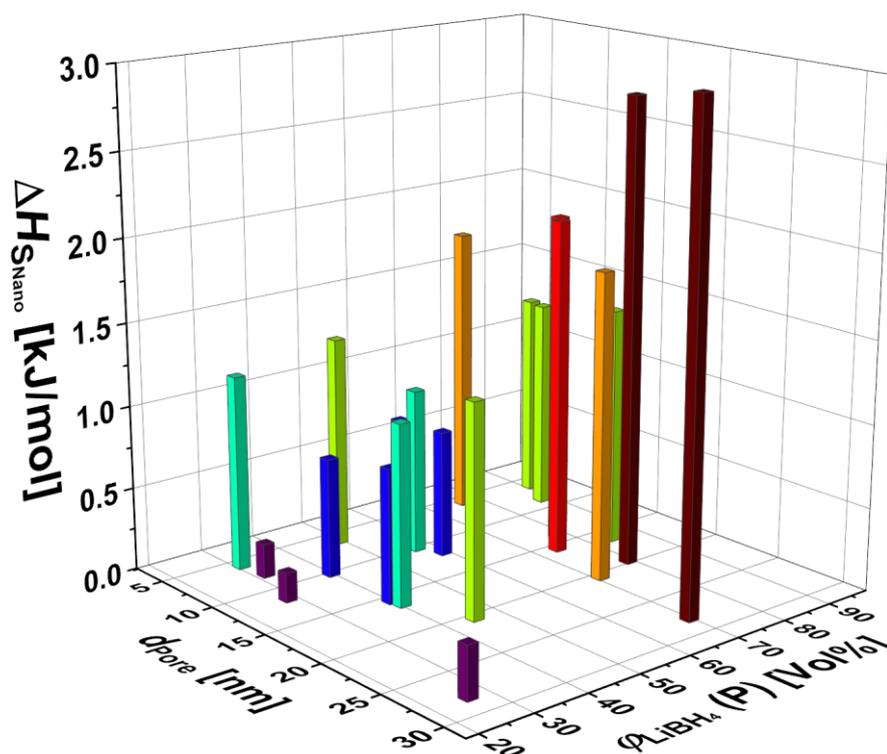


**Abbildung 122:** Anhand der Peakflächen  $A_{P_{\text{Nano}}}$  und  $A_{S_{\text{Nano}}}$  berechnete Übergangs- und Schmelzenthalpien  $\Delta H_{P_{\text{Nano}}}$  und  $\Delta H_{S_{\text{Nano}}}$  von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  in Abhängigkeit des volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteils der untersuchten  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite.

Sowohl  $\Delta H_{P_{\text{Nano}}}$  bzw.  $\Delta H_{S_{\text{Nano}}}$  sind für alle Proben verglichen mit dem Volumenmaterial deutlich verringert und scheinen zudem in Abhängigkeit des volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteils zu stehen. Die Enthalpien bewegen sich größtenteils in Bereichen zwischen 0,5-2,25 kJ/mol (Phasenübergang) und 0,7-3,0 kJ/mol (Schmelze). Zudem ergeben sich für wenige Proben mit  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30$  Vol% extrem niedrige Enthalpien von 0,05-0,2 kJ/mol (Phasenübergang) und 0,3-0,8 kJ/mol (Schmelze), die deutlich von den Enthalpien der anderen Proben abweichen. Die Höhe der Enthalpien müsste eigentlich von der Partikelgröße abhängen. Ein steigender volumetrischer  $\text{LiBH}_4$ -Anteil ist gleichbedeutend mit einem höheren Füllgrad des Porensystems, wodurch zunehmend größere Partikel innerhalb des Porensystems vorliegen müssten, deren Größe schließlich durch den Durchmesser der Poren begrenzt werden. Ob der Porendurchmesser neben dem volumetrischen Beladungsgrad einen Einfluss auf  $\Delta H_{P_{\text{Nano}}}$  bzw.  $\Delta H_{S_{\text{Nano}}}$  hat, soll anhand von Abbildung 123 und Abbildung 124 beurteilt werden. In diesen ist zusätzlich zu den berechneten Enthalpien und dem volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteil noch der mittlere Porendurchmesser angegeben. Für beide Übergänge lassen sich in etwa folgende Trends beobachten: Die Steigerung des volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteils bei gleichbleibender Porengröße bewirkt eine Steigerung der jeweiligen Übergangsenthalpie und die Steigerung des Porendurchmessers bei gleichbleibendem volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteil bewirkt eine Steigerung der jeweiligen Übergangsenthalpie.



**Abbildung 123:** Berechnete Übergangsenthalpie  $\Delta H_{P_{\text{Nano}}}$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers  $d_{\text{pore}}$  sowie des volumetrischen Beladungsgrades  $\phi_{\text{LiBH}_4}$ . Die farbliche Einteilung der Säulen dient der besseren optischen Unterscheidung und gruppiert Proben mit ähnlicher Übergangsenthalpie.



**Abbildung 124:** Berechnete Schmelzenthalpie  $\Delta H_{S_{\text{Nano}}}$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers  $d_{\text{pore}}$  sowie des volumetrischen Beladungsgrades  $\phi_{\text{LiBH}_4}$ . Die farbliche Einteilung der Säulen dient der besseren optischen Unterscheidung und gruppiert Proben mit ähnlicher Übergangsenthalpie.

Das Herausfallen einiger Proben ( $d_{\text{Pore}} \geq 8.0 \text{ nm}$ ,  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \leq 30 \text{ Vol\%}$ ) aus diesem Trend ließe sich möglicherweise durch das Vorhandensein von Grenzschichten von  $\text{LiBH}_4$  erklären. Dieses liegt amorph vor und kann deswegen keine Phasenumwandlung durchlaufen. Durch attraktive Wechselwirkungen zwischen  $\text{LiBH}_4$  und der Porenwand könnte zudem die Schmelze verhindert werden. Diese Grenzschicht liegt zwischen der Porenwand und dem  $\text{LiBH}_4$ , welches einen Phasenübergang oder Schmelze durchläuft. Bei sehr geringen volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteilen und sehr weiten Poren könnte der Anteil von  $\text{LiBH}_4$  in der Grenzschicht sehr hoch sein, wodurch nur ein geringer  $\text{LiBH}_4$ -Anteil den Phasenübergang bzw. die Schmelze durchläuft. Somit wäre der bei der Berechnung der Enthalpien berücksichtigte gravimetrische  $\text{LiBH}_4$ -Anteil zu hoch, wodurch die berechneten Enthalpien sehr gering würden. Die Unterscheidung von  $\text{LiBH}_4$  in einer Grenzschicht in Kontakt mit der Porenwand und im Inneren der Poren würde der Betrachtung von  $\text{LiBH}_4$  in einem Kern-Schale-Modell, wie es von VERDAL *et al.* vorgeschlagen wurde, entsprechen. Die Autoren bestimmten mittels quasielastischer Neutronenstreuung die Dicke einer solchen Grenzschicht von  $\text{LiBH}_4$  in nanoporösen Kohlenstoffen mit Poren verschiedenen Durchmessers. In Abhängigkeit des Porendurchmessers und der Temperatur fanden sie dabei Grenzschichtdicken zwischen 0.15 nm und 1.9 nm.<sup>[194]</sup> Unter der Annahme solch eines Kern-Schale-Modells und einer zylindrischen Porengeometrie ließe sich die Abhängigkeit der relativen Enthalpie vom Porenradius durch folgende Gleichung ausdrücken:<sup>[195]</sup>

$$\frac{\Delta H_{\text{Nano}}}{\Delta H_{\text{Vol}}} = \left(1 - \frac{t}{r}\right)^2 \quad (6.12)$$

$\Delta H_{\text{Nano}}$  = Übergangsenthalpie des Nanomaterials [kJ/mol]

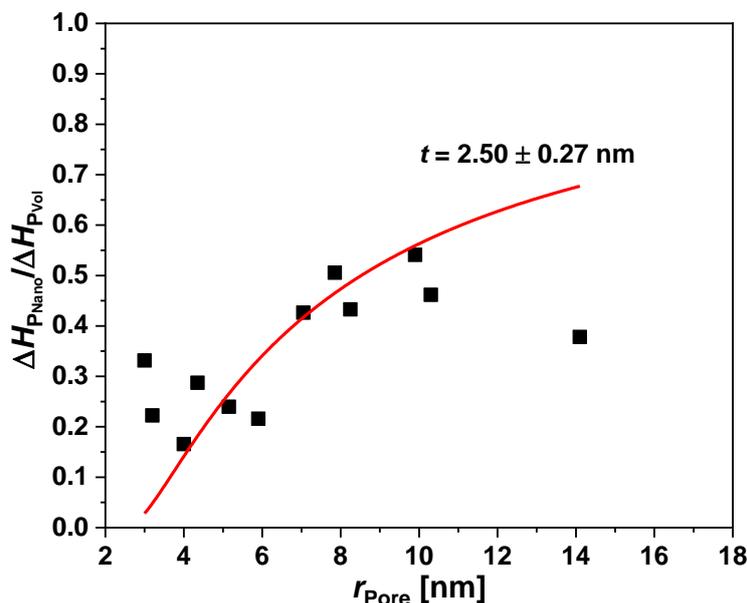
$\Delta H_{\text{Vol}}$  = Übergangsenthalpie des Volumenmaterials [kJ/mol]

$t$  = Dicke der Grenzschicht [nm]

$r$  = Radius der Poren [nm]

Werden die relativen Übergangsenthalpien gegen den Porenradius aufgetragen und die Datenpunkte mittels Gleichung 6.12 angepasst, so lässt sich die Dicke der Grenzschicht berechnen. SUWARNO *et al.* bestimmten die Dicke der Grenzschicht von  $\text{LiBH}_4$  in nanoporösen Kohlenstoffen mit Porendurchmessern zwischen 6.2-40 nm mit  $t = 1.9 \pm 1.3 \text{ nm}$ . Abbildung 125 zeigt die in dieser Arbeit bestimmten relativen Enthalpien des Phasenübergangs in Abhängigkeit der Porenradien sowie die Anpassung dieser Werte mittels Gleichung 6.3. Für

die Berechnung wurden nur solche Proben berücksichtigt, die einen volumetrischen LiBH<sub>4</sub>-Anteil von mindestens 50 Vol% aufwiesen.



**Abbildung 125:** Relative Übergangsenthalpie von LiBH<sub>4</sub> in Abhängigkeit des Porenradius der porösen Kohlenstoffe. Die rote Kurve entspricht der Anpassung der Datenpunkte mittels der Gleichung 5.2.

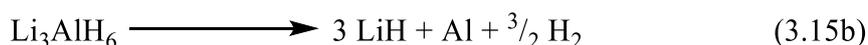
Die Anpassung der Datenpunkte ergibt eine Grenzschichtdicke  $t = 2.50 \pm 0.27$  nm und liegt damit über dem von SUWARNO für ein ähnliches System bestimmten Wert. Möglicherweise ist dies auf die teilweise sehr breiten Porengrößenverteilungen der SMK-Materialien zurückzuführen, die die Zuordnung der Datenpunkte zu einem bestimmten Porenradius verfälschen, wodurch die Anpassung der Datenpunkte ungenauer wird. Werden bei der Anpassung dagegen nur die Kompositmaterialien mit vergleichsweise schmalen Porengrößenverteilungen (Porendurchmessern bis ca. 10 nm) berücksichtigt (siehe Abbildung 246 im Anhang), so wird eine Grenzschichtdicke  $t = 1.95 \pm 0.26$  nm erhalten, die dem Literaturwert sehr nahe kommt. Somit kann näherungsweise angenommen werden, dass sich die Grenzschichtdicke wahrscheinlich zwischen diesen beiden Werten befindet. Die Ergebnisse von VERDAL *et al.* zeigen zudem eine gewisse Abhängigkeit der Grenzschichtdicke von der Porengröße, mit Tendenz zu dickeren Grenzschichten mit steigendem Porendurchmesser. Dies würde bedeuten, dass im Fall von gleichbleibendem Beladungsgrad und zunehmendem Porendurchmesser der Anteil von LiBH<sub>4</sub> in der Grenzschicht zunimmt und sich somit der Anteil von LiBH<sub>4</sub>, welches den Phasenübergang oder die Schmelze durchläuft, verringert. Dies könnte das zuvor erwähnte Herausfallen einiger Proben ( $d_{\text{Pore}} \geq 8.0$  nm,  $\varphi_{\text{LiBH}_4} \leq 30$  Vol%) aus dem Trend bezüglich der Enthalpien erklären. Ist der volumetrische LiBH<sub>4</sub>-Anteil hoch genug, so ist die Verringerung des LiBH<sub>4</sub>-Anteils, der sich nicht innerhalb der Grenzschicht befindet, eher

zu vernachlässigen, wodurch sich eine geringere Verfälschung der berechneten Enthalpien ergibt.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass durch die Untersuchung der LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite mittels HP-DSC die Abhängigkeit der  $T_{\text{onset}}$ -Werte sowie der Enthalpien des Phasenübergangs und der Schmelze von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> nachgewiesen werden konnte. Durch die Nanostrukturierung lassen sich sowohl die  $T_{\text{onset}}$ -Werte als auch die Enthalpien der beiden Phasenübergänge reduzieren, wobei deutliche Änderungen der  $T_{\text{onset}}$ -Werte erst in Poren mit  $d_{\text{Pore}} < 8.0$  nm beobachtet werden. Die Änderung der Enthalpien scheint sowohl von der Porengröße als auch vom volumetrischen LiBH<sub>4</sub>-Anteil, der in die Poren eingebracht wird, abzuhängen. Zweiteres ist vermutlich auf die Bildung einer LiBH<sub>4</sub>-Grenzschicht an der Porenoberfläche zurückzuführen, die weder einen Phasenübergang noch eine Schmelze durchläuft. Je höher der volumetrische LiBH<sub>4</sub>-Anteil ist, desto geringer ist der unbestimmbare LiBH<sub>4</sub>-Anteil in der Grenzschicht und desto geringer der Fehler bei der Berechnung der Enthalpie von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub>.

## 6.7 Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub> und LiAlH<sub>4</sub> durch Zwei-Schritt-Schmelzimprägnierung

Das erste RHC, welches untersucht wurde, ist das LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Komposit ( $n_{\text{LiBH}_4} : n_{\text{LiAlH}_4} = 2:1$ ). Zur Wiederholung, welche Reaktionen zwischen den beiden Metallhydriden stattfinden, folgen die Gleichungen 3.15a-3.15c:

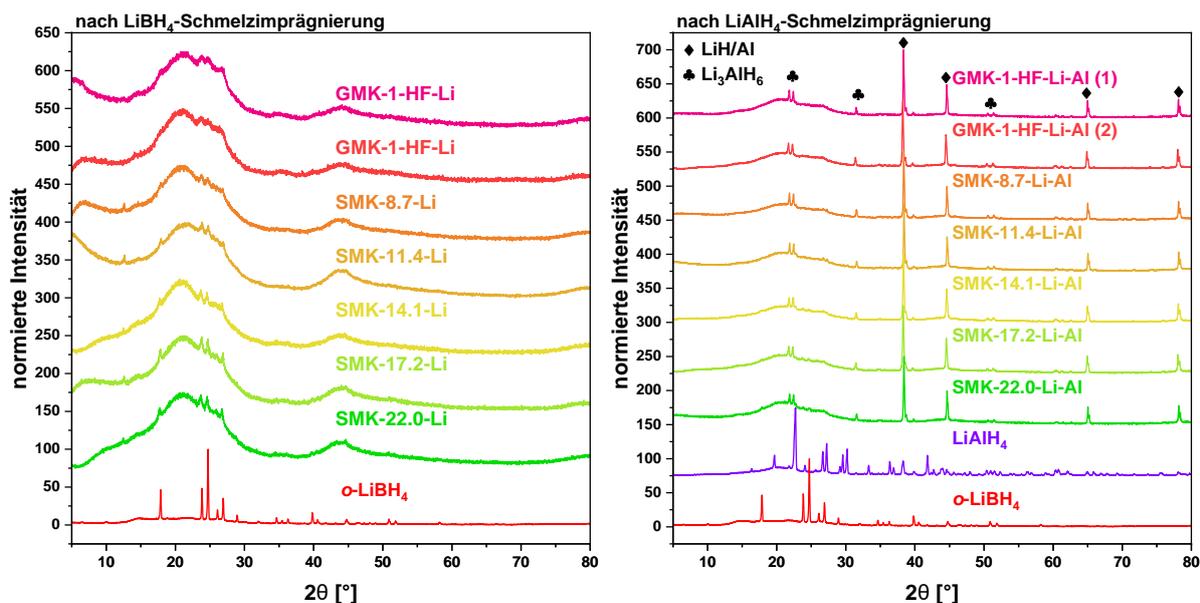


Weil die beiden Leichtmetallhydride unterschiedliche Schmelzpunkte besitzen (LiBH<sub>4</sub> ≈ 290 °C, LiAlH<sub>4</sub> ≈ 130-160 °C), wurden die RHC-Kohlenstoff-Komposite mittels einer Zwei-Schritt-Schmelzimprägnierung hergestellt und anschließend charakterisiert. Hierbei wurde zunächst die Schmelzimprägnierung von LiBH<sub>4</sub> ( $T \approx 300$  °C) und im Anschluss eine zweite Schmelzimprägnierung mit LiAlH<sub>4</sub> ( $T \approx 125$  °C) durchgeführt. Da die Imprägnierung von porösen Kohlenstoffen mit LiBH<sub>4</sub> bereits untersucht und diskutiert wurde, wurden nur die vollständig mit LiBH<sub>4</sub> und LiAlH<sub>4</sub> imprägnierten RHC-Komposite genauer analysiert. Die Ausnahme hiervon bildet die Analyse mittels P-XRD sowie die Probe GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> (1), die sowohl nach der Imprägnierung mit LiBH<sub>4</sub> und dem Mahlen mit LiAlH<sub>4</sub> als auch nach der Schmelzimprägnierung mit LiAlH<sub>4</sub> untersucht wurde. Die porösen Kohlenstoffe wurden so imprägniert, das am Ende 60-80 Vol% des freien Porenvolumens mit dem Gemische 2 LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> belegt waren (die Benennung der Proben erfolgt analog zu den vorangegangenen Kapiteln, für die mit dem RHC 2 LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> imprägnierten Proben wird das Kürzel Li-Al angehängen, das 2 LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-RHC wird der Einfachheit halber im Folgenden stets als LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> geschrieben); die aus der Einwaage bestimmten gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade sind in Tabelle 32 angegeben.

**Tabelle 32:** Theoretische gravimetrische und volumetrische Beladungsgrade der mit LiBH<sub>4</sub> und LiAlH<sub>4</sub> imprägnierten LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>- Kohlenstoff-Komposite.

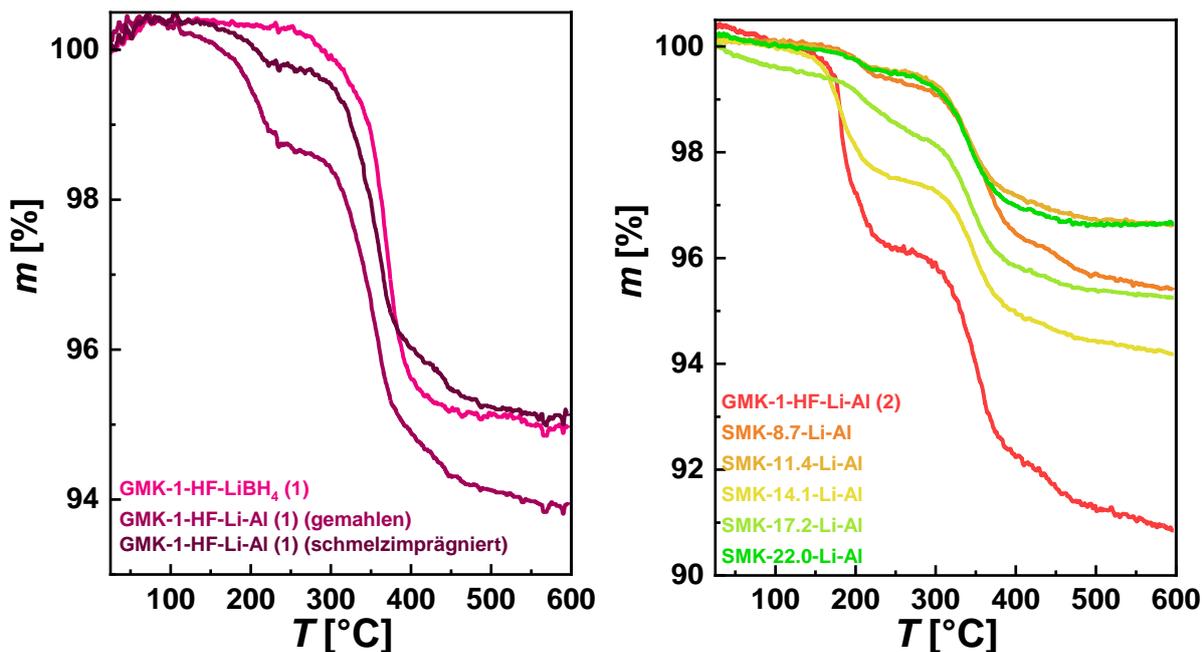
Probe	$w_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4}$ [Gew%]	$\phi_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4}$ [Vol%]
GMK-1-HF-Li-Al (1)	49.9	81.7
GMK-1-HF- Li-Al (2)	45.4	69.5
SMK-8.7- Li-Al	43.4	78.9
SMK-11.4- Li-Al	32.9	81.0
SMK-14.1- Li-Al	36.4	79.1
SMK-17.2- Li-Al	33.8	78.4
SMK-22.0- Li-Al	32.1	63.7

Die Berechnung der theoretischen Beladungsgrade wurde nicht anhand der Probenmassen nach der Imprägnierung berechnet, weil unklar ist, ob der Massenverlust ausschließlich durch die Zersetzung von Aktivmaterial oder aber auch durch die Entfernung von adsorbierten Gasen und H<sub>2</sub>O zustande kommt. Die tatsächlichen Beladungsgrade sollen daher im Verlauf dieses Kapitels anhand der STA-Ergebnisse genauer bestimmt werden, weil diese ein genaueres Bild vom Massenverlust zeichnen. Abbildung 126 zeigt die P-XRDs der Kompositmaterialien nach der Imprägnierung mit LiBH<sub>4</sub> und LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>.



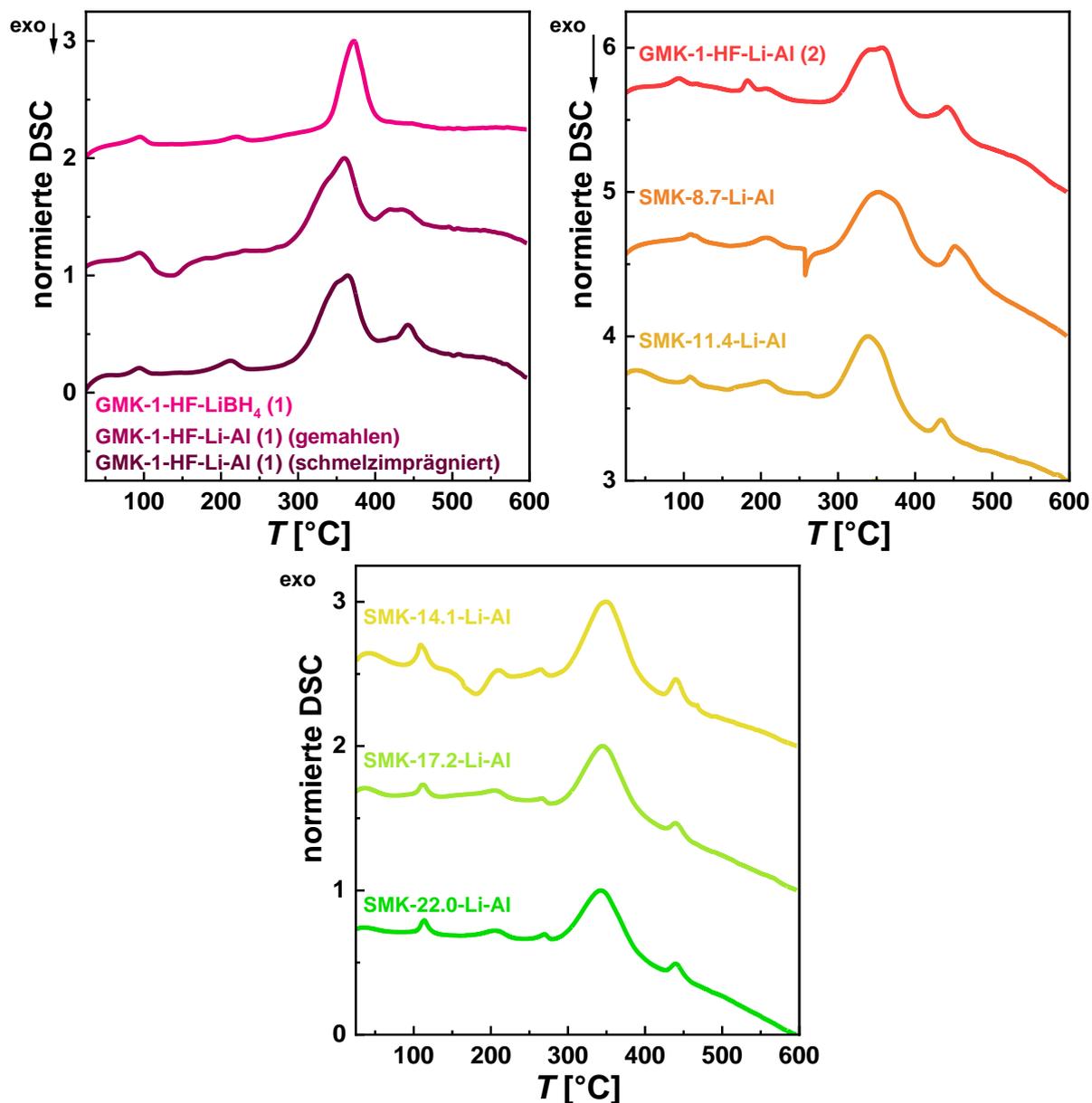
**Abbildung 126:** Normierte P-XRDs der mit  $\text{LiBH}_4$  (links) und  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  (rechts) schmelzinfiltierten Komposite sowie von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  als Volumenmaterial. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die P-XRDs der mit  $\text{LiBH}_4$  imprägnierten Proben zeigen neben den breiten Reflexen der Schutzfolie sowie denen, welche durch graphitische Bereiche in den porösen Kohlenstoffen entstehen, schwache und sehr breite Reflexe von  $\text{LiBH}_4$ , deren Intensität mit steigendem Porendurchmesser etwas zunimmt. Die Abnahme der Reflexintensität und die Verbreiterung lassen auf die erfolgreiche Nanostrukturierung von  $\text{LiBH}_4$  schließen und die in Abhängigkeit des Porendurchmessers steigende Intensität ist wahrscheinlich auf die Zunahme der Partikelgröße und die damit verbundene Zunahme kristalliner Bereiche zurückzuführen. Nach der Imprägnierung mit  $\text{LiAlH}_4$  werden in den P-XRDs der Kompositmaterialien keine Reflexe von  $\text{LiAlH}_4$  beobachtet. Stattdessen weisen die P-XRDs scharfe Reflexe von Al und schwache Reflexe von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  auf. Beides sind Produkte der Zerfallsreaktion von  $\text{LiAlH}_4$  und weil die Untersuchung der  $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite bereits die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  während der Imprägnierung bei  $130\text{ °C}$  ergab, kann auch für diese Komposite die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  während der Imprägnierung erwartet werden. Ob in diesen Proben noch  $\text{LiAlH}_4$  vorhanden ist und ob dieses nanostrukturiert vorliegt kann anhand der P-XRDs aufgrund fehlender Reflexe von  $\text{LiAlH}_4$  nicht beurteilt werden. Im Anschluss wurden die  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ -Komposite mittels STA (TG/DSC/MS) untersucht. Die dabei erhaltenen TG-Kurven sind in Abbildung 127 dargestellt. Die aus den TG-Kurven bestimmten  $T_{\text{onset}}$ -Werte sowie die Massenverluste sind in Tabelle 77 im Anhang zu finden.



**Abbildung 127:** Mittels STA bestimmte TG-Kurven der einzelnen Imprägnierungsschritte der Probe GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> (links) sowie der übrigen, vollständig schmelzimpregnierten LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Komposite (rechts), Atmosphäre: Argon, Heizrate: 10 K/Min.

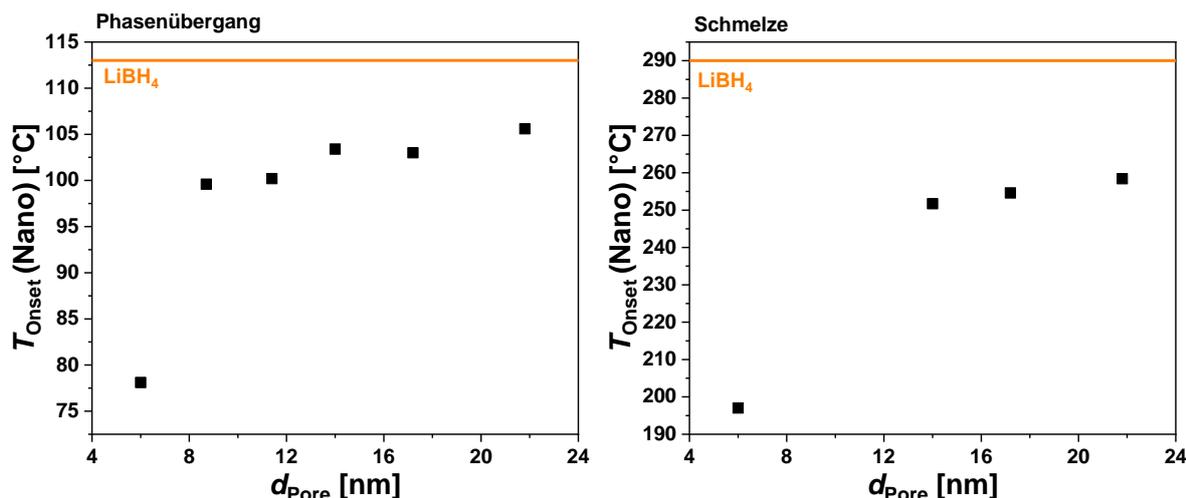
Mit Ausnahme der Probe GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub> (1) weisen die TG-Kurven der Kompositmaterialien mindestens zwei Zerfallsschritte mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten zwischen 160-185 °C und 308-327 °C auf. In den TG-Kurven der schmelzimpregnierten Proben GMK-1-HF-Li-Al (1), GMK-1-HF-Li-Al (2) und SMK-8.7-Li-Al ist zudem jeweils noch ein dritter Zersetzungsschritt zu beobachten, dessen  $T_{\text{Onset}}$ -Werte jedoch aufgrund der geringen Massendifferenz während dieses Schrittes nicht genau bestimmbar sind. Um die Zersetzungsschritte den möglichen Zersetzungsreaktionen des 2 LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Gemisches zuordnen zu können, werden die mittels STA bestimmten DSC-Kurven und Ionenströme betrachtet, die in Abbildung 128 bzw. in Abbildung 247 und Abbildung 248 im Anhang dargestellt sind. Die anhand der DSC-Kurven und Ionenströme bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte sind zudem in Tabelle 78 im Anhang zu finden.



**Abbildung 128:** Mittels STA bestimmte DSC-Kurven der einzelnen Imprägnierstufen der Probe GMK-1-HF-Li-Al (1) (links oben) sowie der übrigen vollständig schmelzimpregnierten LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Komposite (rechts oben, unten Mitte), Atmosphäre: Argon, Heizrate: 10 K/Min.

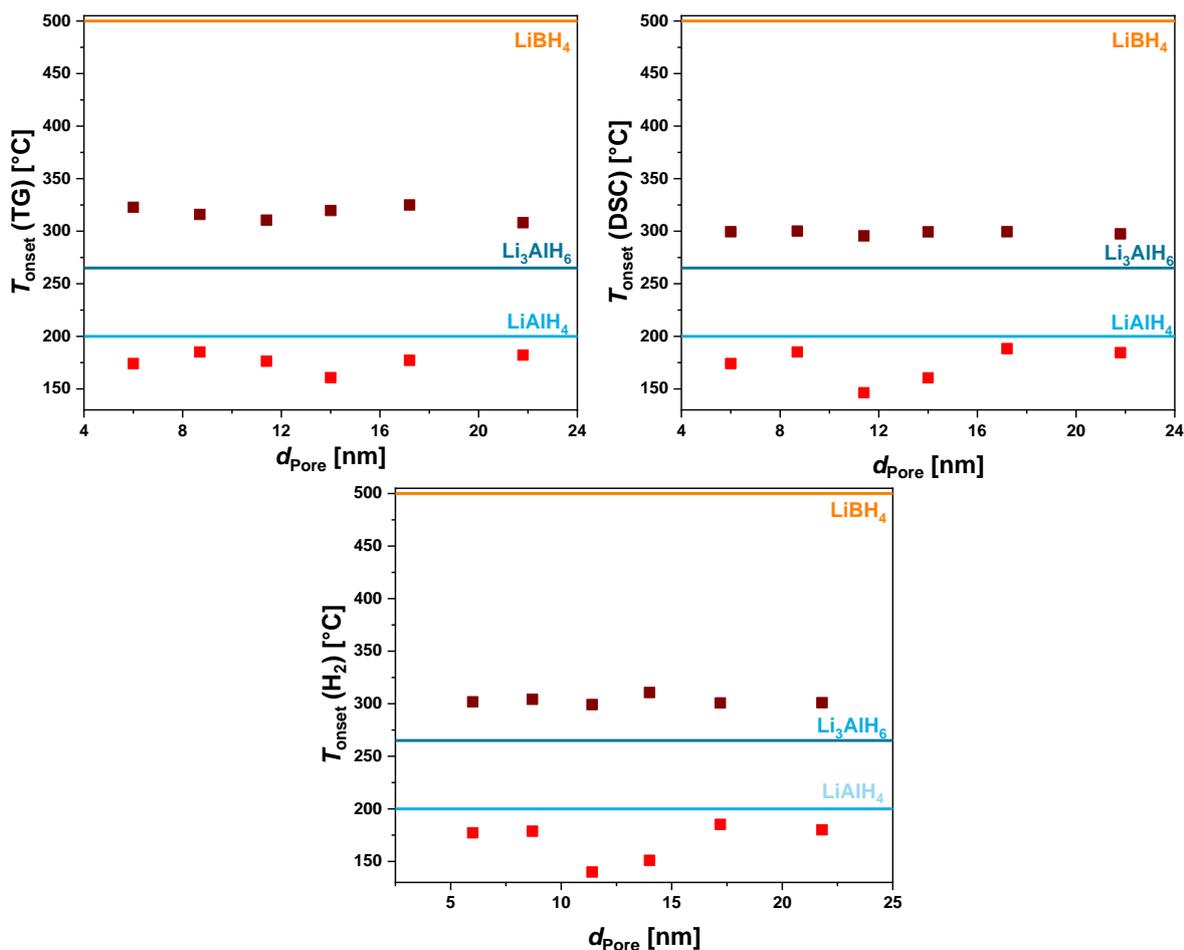
Für die Probe GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub> werden drei endotherme Ereignisse beobachtet ( $T_{\text{Onset}}$ -Werte: 77.4 °C, 198.1 °C und 341.5 °C), die der Phasenumwandlung, der Schmelze und der Zersetzung von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> zugeordnet werden können. In der DSC-Kurve der mit LiBH<sub>4</sub> imprägnierten und im Anschluss mit LiAlH<sub>4</sub> gemahlten Probe können vier thermische Ereignisse beobachtet werden, von denen drei endo- und eines exotherm sind ( $T_{\text{Onset}}$ -Werte: 77.6 °C, 109.0 °C, 301.2 °C und 402.6 °C). Das erste endotherme Ereignis kann auch hier der Phasenumwandlung von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> zugeordnet werden; für die Schmelze wird in dieser Probe jedoch kein Signal beobachtet. Das exotherme Ereignis kann der exothermen Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> ( $3 \text{ LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6 + 2 \text{ Al} + 3 \text{ H}_2$ ) zugeordnet werden. Allerdings zeigt die H<sub>2</sub>-Kurve erst ab 169 °C die Freisetzung von H<sub>2</sub>, was darauf hinweist, dass

während dieses exothermen Ereignisses neben der zuvor genannten Zersetzung möglicherweise noch andere, unbekannte Prozesse stattfinden. Die beiden folgenden endothermen Ereignisse sind der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiH}$  zuzuordnen, weil im jeweiligen Temperaturbereich die freisetzung von  $\text{H}_2$  beobachtet werden kann. Beide Reaktionen sind, verglichen mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiH}$  als Volumenmaterial, deutlich zu geringeren  $T_{\text{Onset}}$ -Werten verschoben. Verglichen mit dem  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposit ist die Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  im einmal-imprägnierten  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Komposit zu noch tieferen Temperaturen verschoben (ca.  $40\text{ }^\circ\text{C}$  tiefer). In der DSC-Kurve der zweifach schmelzimprägnierten Probe werden vier endotherme Ereignisse beobachtet ( $T_{\text{Onset}}$ -Werte:  $75.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $177.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $303.3\text{ }^\circ\text{C}$  und  $430.8\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ein exothermes Ereignis tritt in dieser Probe nicht auf, was darauf schließen lässt, dass die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  während der Schmelzimprägnierung stattgefunden haben muss und in der zweifach imprägnierten Probe neben  $\text{LiBH}_4$  ausschließlich  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  vorliegen muss. Somit ist das zweite endotherme Ereignis ( $T_{\text{Onset}} = 177.6\text{ }^\circ\text{C}$ ) auf die Zersetzung von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  zurückzuführen. Die drei übrigen endothermen Ereignisse entsprechen der Phasenumwandlung ( $T_{\text{Onset}} = 75.1\text{ }^\circ\text{C}$ ) von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  sowie den Zersetzungsreaktionen von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  ( $T_{\text{Onset}} = 303.3\text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $\text{LiH}$  ( $T_{\text{Onset}} = 430.8\text{ }^\circ\text{C}$ ). Die DSC-Kurven der übrigen  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Komposite zeigen 4-5 endotherme Ereignisse, die anhand ihrer  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Phasenumwandlung und der Schmelze von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  und den Zersetzungsreaktionen von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ ,  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiH}$  zugeordnet werden können. Die Ausnahme hiervon bilden zum einen die Proben SMK-11.4-Li-Al und SMK-14.1-Li-Al, die jeweils ein exothermes Ereignis mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten von  $146.3\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $160.5\text{ }^\circ\text{C}$  aufweisen, was auf die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  hinweist. Die Probe SMK-8.7-Li-Al zeigt zum anderen noch ein zusätzliches exothermes Signal bei  $257\text{ }^\circ\text{C}$ , auf das im Späteren noch eingegangen werden soll. Die ermittelten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte des Phasenübergangs und der Schmelze von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  in den  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kompositen sind in Abbildung 129 dargestellt und zeigen dieselbe Abhängigkeit der  $T_{\text{Onset}}$ -Werte des jeweiligen Prozesses vom mittleren Porendurchmesser der Kohlenstoffmatrix, wie sie zuvor in den  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Kompositen gefunden wurde. Das Vorhandensein von  $\text{LiAlH}_4$  scheint also keinen Einfluss auf den Phasenübergang und die Schmelze von  $\text{LiBH}_4$  zu haben.



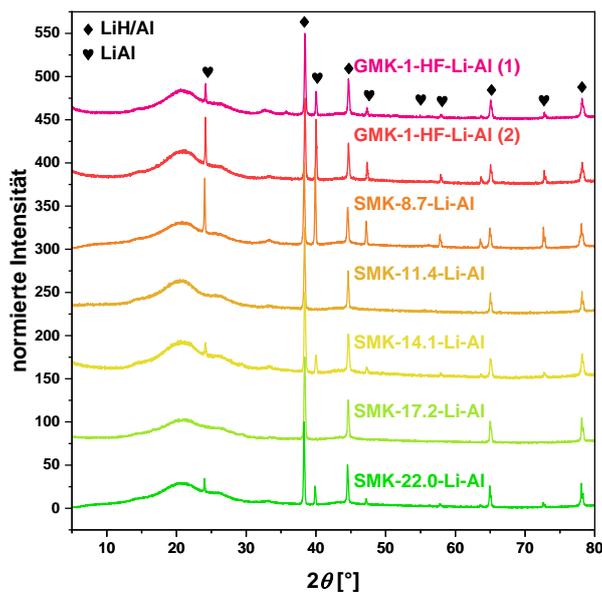
**Abbildung 129:** Mittels STA bestimmte  $T_{\text{Onset}}$ -Werte des Phasenübergangs und der Schmelze von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  in den  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Kompositen. Die Geraden parallel zur Abszisse markieren den jeweiligen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert für  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial.

Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Zersetzungsreaktionen (bestimmt anhand der TG-, DSC- und  $\text{H}_2$ -Kurven) sind in Abbildung 130 dargestellt.



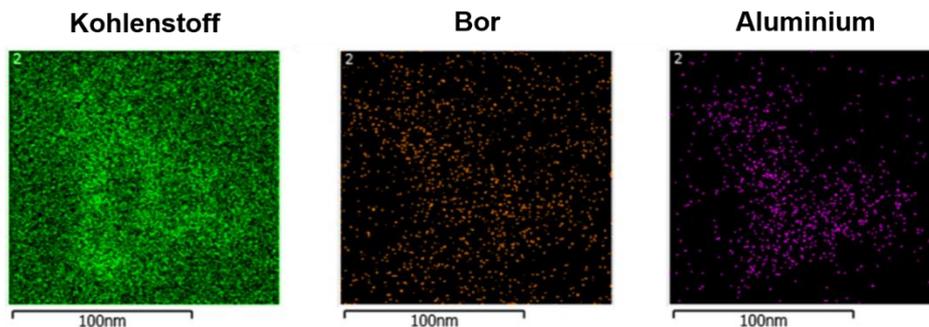
**Abbildung 130:** Anhand der TG- (oben links), DSC- (oben rechts) und  $\text{H}_2$ -Kurven (unten Mitte) bestimmte  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der ersten ( $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow 3 \text{LiH} + \text{Al} + 1.5 \text{H}_2$ ) und zweiten ( $2 \text{LiBH}_4 + \text{Al} \rightarrow 2 \text{LiH} + \text{AlB}_2 + 3 \text{H}_2$ ) Zersetzungsreaktionen der Zersetzung der mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  imprägnierten  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite. Die Geraden parallel zur Abszisse markieren den jeweiligen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert für  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  sowie  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial.

Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte zeigen (unabhängig davon, anhand welcher Kurve sie bestimmt wurden) eine deutliche Verschiebung der Zersetzungsreaktionen zu tieferen Temperaturen. Die  $T_{\text{Onset}}$  (TG)-Werte der ersten Zersetzungsreaktion befinden sich zwischen 161 °C und 185 °C und entsprechen bei den meisten Proben der Zersetzung von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ , die verglichen mit  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  als Volumenmaterial um ca. 80-100 °C zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Die  $T_{\text{Onset}}$  (DSC/ $\text{H}_2$ )-Werte liegen für die meisten Proben innerhalb desselben Temperaturbereichs wie die aus der TG bestimmten Werte; die Proben SMK-11.4-Li-Al und SMK-14.1-Li-Al weisen dagegen geringere  $T_{\text{Onset}}$  (DSC/ $\text{H}_2$ )-Werte (< 160 °C) auf, die zusammen mit den exothermen Ereignissen bei diesen Temperaturen auf die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  schließen lassen, welches in diesen Proben nicht vollständig während der Schmelzimpregnierung zersetzt wurde. Die Zersetzung von nanostrukturiertem  $\text{LiAlH}_4$  wäre somit um ca. 40-50 °C zu geringeren Temperaturen verschoben. Die Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  findet in allen Proben bei ca. 300 °C statt und ist somit verglichen mit  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial um fast 200 °C zu geringeren Temperaturen verschoben. Die Temperaturdifferenz ist in etwa vergleichbar mit den Beobachtungen, die ZHOU *et al.* bei der Untersuchung eines  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Kompositen machten.<sup>[135]</sup> Beim Vergleich zwischen den  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kompositen und der Probe GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$  (1) ergibt sich ein  $\Delta T_{\text{Onset}}$  (DSC) von ungefähr 40 °C. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass die Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  in den  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kompositen gemäß eines kooperativen Mechanismus abläuft ( $2 \text{LiBH}_4 + \text{Al} \rightarrow 2 \text{LiH} + \text{AlB}_2 + 3 \text{H}_2$ ), wodurch die Reaktionsenthalpie der Reaktion und somit auch die Zersetzungstemperatur gesenkt würde. Sollte die zuvor genannte Reaktion ablaufen und dabei kristallines  $\text{AlB}_2$  entstehen, so müssten in den P-XRDs der STA-Rückstände Reflexe von  $\text{AlB}_2$  zu finden sein. Diese P-XRDs sind in Abbildung 131 dargestellt.



**Abbildung 131:** Normierte P-XRDs der STA-Rückstände der  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Komposite. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Für alle Proben können scharfe Reflexe beobachtet werden, die auf das Vorhandensein von kristallinem LiH oder Al zurückzuführen sind. Reflexe von  $\text{AlB}_2$  können nicht beobachtet werden, was jedoch nicht bedeutet, dass keines gebildet wurde; möglicherweise liegt dieses nur in amorpher Form vor. Für einige Proben können jedoch zusätzliche Reflexe bei  $2\theta = 24^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $58^\circ$  und  $73^\circ$  beobachtet werden, die einer LiAl-Legierung zugeordnet werden können. Diese kann nur gebildet werden, wenn das bei der Zersetzung von LiH entstehende Li sowie Al nicht örtlich separiert in der Probe vorliegen. Die Bildung dieser Legierung ist somit ein Indiz für die kooperative Reaktion zwischen  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$ . Ob neben dieser Legierung allerdings auch  $\text{AlB}_2$  gebildet wurde, kann anhand dieser Ergebnisse nicht beurteilt werden. Eine Möglichkeit, um die Verteilung von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  innerhalb des Kompositen zu untersuchen, stellt die Untersuchung mittels EDX-Kartierung im TEM dar, wobei die Verteilung von Bor und Aluminium der Verteilung der beiden Metallhydride entspricht. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 132 gezeigt.

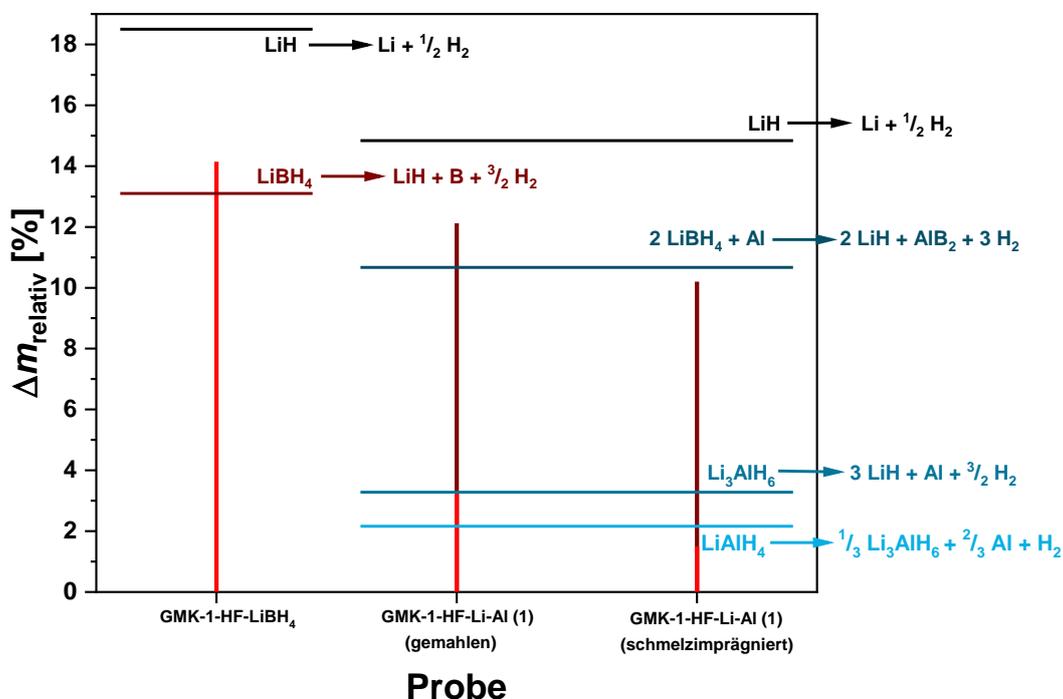


**Abbildung 132:** TEM-Aufnahmen mit überlagerter EDX-Kartierung (grün: C, orange: B, violett: Al) der Probe GMK-1-HF-Li-Al (1).

Die EDX-Kartierung zeigt eine nicht ganz gleichmäßige Verteilung von B und Al im Material. Die etwas ungleichmäßigere Verteilung von Al im Material resultiert wahrscheinlich aus der Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  während der Schmelzimprägnierung. Dennoch zeigen diese Ergebnisse, dass die beiden Hydride in einigen Bereichen innerhalb der porösen Kohlenstoffmatrix homogen verteilt vorliegen und somit eine kooperative Reaktion zwischen diesen möglich sein sollte.

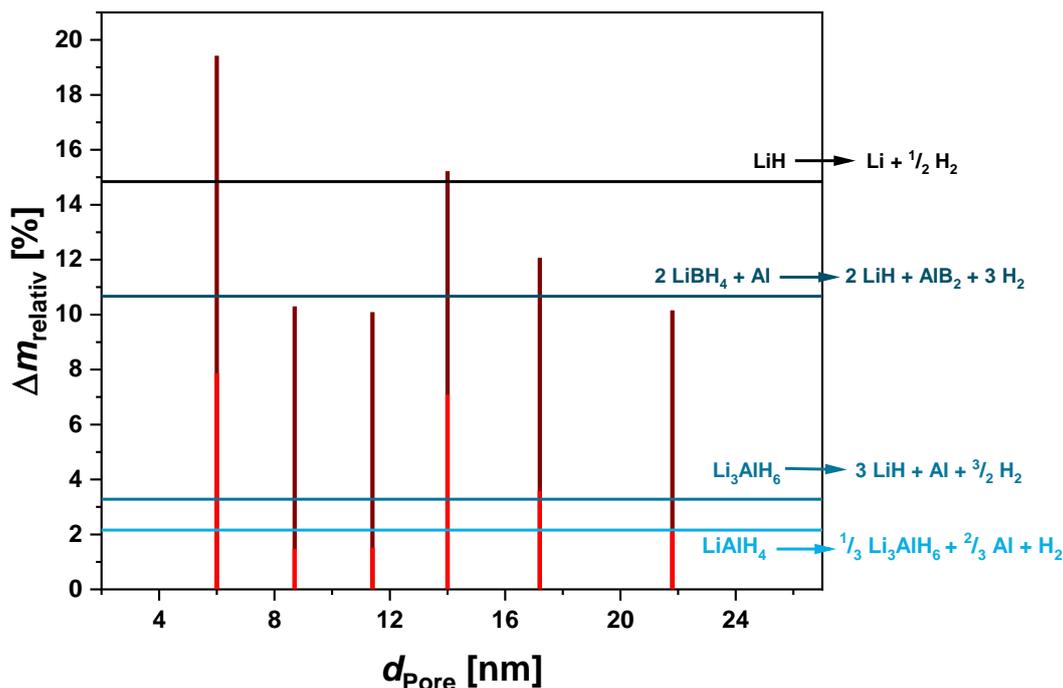
Im Folgenden werden die, zum gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Anteil relativen Massenverluste der Zersetzung der  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Komposite betrachtet. Diese sind in Tabelle 79 im Anhang sowie in Abbildung 133 und Abbildung 134 dargestellt. Zunächst sollen die Massenverluste der Zersetzungen der Proben GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$  (1) und GMK-1-HF-Li-Al (1) betrachtet werden (siehe Abbildung 133). Der relative Massenverlust während der Zersetzung von GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$  (1) liegt mit 14.15 % etwas über dem theoretisch zu erwartenden Wert. Dies deutet auf die partielle Zersetzung von LiH nach der vollständigen Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  hin. Das Fehlen eines eindeutigen endothermen Ereignisses, welches der Zersetzung von LiH zuzuordnen wäre, deutet darauf hin, dass diese Zersetzung im geringeren Maße als im  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Komposit ablaufen muss. In der gemahlene Probe GMK-1-HF-Li-Al (1) entspricht der relative Massenverlust des ersten Zersetzungsschrittes fast exakt dem theoretischen Massenverlust bei vollständiger Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  zu LiH, Al und  $\text{H}_2$ , woraus sich schließen lässt, dass während des Mahlprozesses kein  $\text{LiAlH}_4$  zersetzt wurde. Im zweiten Zersetzungsschritt, also während der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$ , wird ein Massenverlust beobachtet, der über dem theoretisch zu erwartenden Wert liegt. Wie zuvor bereits erwähnt, wird in der DSC-Kurve dieser Probe allerdings ein endothermes Ereignis beobachtet, welches der Zersetzung von LiH zugeordnet werden kann und welches direkt im Anschluss an die  $\text{LiBH}_4$ -Zersetzung stattfindet, wodurch der Massenverlust im zweiten Zersetzungsschritt steigt. In der schmelzimprägnierten Probe GMK-1-HF-Li-Al (1) liegt der relative Massenverlust

während des ersten Zersetzungsschrittes erwartungsgemäß unter dem theoretischen Wert. Dies ist, wie zuvor erwähnt, auf die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  während der Schmelzimprägnierung zurückzuführen. Jedoch liegt der Massenverlust mit einem Wert von 1.50 % etwas über dem Wert, der für die alleinige Zersetzung von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  (1.12 %) zu erwarten wäre, was ein Hinweis darauf ist, dass  $\text{LiAlH}_4$  während der Schmelzimprägnierung nicht vollständig zersetzt wurde. Der Massenverlust während des zweiten Zersetzungsschrittes entspricht in etwa dem Massenverlust, der während des zweiten Zersetzungsschrittes in der gemahlene Probe gefunden wurde. Es kann also angenommen werden, dass  $\text{LiBH}_4$  in dieser Probe vollständig zersetzt und anschließend  $\text{LiH}$  im gleichen Maße zersetzt wurde und der geringere Gesamtmassenverlust ausschließlich auf den geringeren  $\text{LiAlH}_4$ -Anteil zurückzuführen ist.



**Abbildung 133:** Mittels STA bestimmte, zum gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Beladungsgrad relative Massenverluste der Zersetzung der Probe GMK-1-HF-Li-Al (1) nach der Imprägnierung mit  $\text{LiBH}_4$ , nach dem Mahlen des  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposits mit  $\text{LiAlH}_4$  sowie nach der Imprägnierung mit  $\text{LiAlH}_4$ . Die Geraden parallel zur Abszisse zeigen die theoretischen Massenverluste der jeweils angegebenen Zersetzungsreaktion.

Die übrigen  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Komposite (siehe Abbildung 134) lassen sich anhand der relativen Massenverluste des ersten Zersetzungsschrittes in zwei Gruppen einteilen: Die erste Gruppe, welche die Proben GMK-1-HF-Li-Al (2), SMK-14.1-Li-Al und SMK-17.2-Li-Al umfasst, weisen einen ungewöhnlich hohen relativen Massenverlust während dieses Zersetzungsschrittes auf.



**Abbildung 134:** Mittels STA bestimmte, zum gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Beladungsgrad relative Massenverluste der Zersetzung der  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite nach der Imprägnierung mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$ . Die Geraden parallel zur Abszisse zeigen die theoretischen Massenverlust der jeweils angegebenen Zersetzungsreaktion.

Dieser beträgt im Fall der zwei zuerst genannten Proben, trotz des durch die Zersetzung während der Imprägnierung bedingten, geringeren  $\text{LiAlH}_4$ -Anteils mehr als das Doppelte des theoretischen Wertes. Der Grund für diese Beobachtung ist in den  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionenströmen der jeweiligen Proben zu finden. Diese weisen im Temperaturbereich des ersten Zersetzungsschrittes ein sehr breites Signal auf, das vermutlich auf die Freisetzung von Kristallwasser aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zurückzuführen ist. Ob die Bildung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  durch die Reaktion von  $\text{LiAlH}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  bereits während der Herstellung der Proben oder bei der Präparation für die STA erfolgte, kann anhand der zuvor diskutierten Ergebnisse nicht nachvollzogen werden. Das Fehlen von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Reflexen in den P-XRDs der vollständig imprägnierten Proben deutet jedoch eher auf eine nachträgliche Kontamination hin. Der Massenverlust während des ersten Zersetzungsschrittes in der Probe SMK-17.2-Li-Al liegt nur etwas über dem theoretischen Massenverlust, der für die vollständige Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  zu  $\text{LiH}$ ,  $\text{Al}$  und  $\text{H}_2$  zu erwarten wäre. Aufgrund der Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  während der Schmelzprägnierung dieser Probe und des  $\text{H}_2\text{O}$ -Signals im Temperaturbereich der ersten Zersetzung kann allerdings auch hier die Freisetzung von Kristallwasser aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  angenommen werden. Die übrigen  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Komposite weisen im ersten Zersetzungsschritt einen geringeren Massenverlust im Vergleich zum theoretischen Massenverlust auf, was durch die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  zu  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  begründet ist. Der

Massenverlust während des zweiten Zersetzungsschrittes ist für alle Proben höher als der theoretisch zu erwartende Wert (7.39 %), was auch in diesen Proben auf die Zersetzung von LiH zurückzuführen ist. Zudem kann beobachtet werden, dass der Massenverlust mit sinkendem mittleren Pordendurchmesser etwas zunimmt, was als Indiz für die vermehrte Zersetzung von LiH gewertet werden kann. Die Probe GMK-1-HF-Li-Al (2) würde allerdings deutlich aus diesem Muster herausfallen, da in dieser ein bedeutend höherer Massenverlust als in der Probe GMK-1-HF-Li-Al (1) beobachtet wird, obwohl beide Proben dieselbe Kohlenstoffmatrix und somit dieselbe Porengröße aufweisen. Somit könnte dieser vermeintliche Trend auch auf zusätzliche, unbekannte Zersetzungsprozesse zurückzuführen sein. Aufgrund der Zersetzung von Verunreinigungen und der vermehrten Freisetzung von H<sub>2</sub>O in einigen Proben, ist es problematisch über deren Massenverluste korrigierte Beladungsgrade zu berechnen. Weil die relativen Massenverluste während des ersten Zersetzungsschrittes jedoch für alle Proben ca. 1.5 % (Ausnahme hiervon ist die Probe SMK-22.0-Li-Al mit  $\Delta m_{\text{relativ}} = 2.09\%$ ) betragen, kann unter der Annahme, dass die Kontamination der H<sub>2</sub>O-freisetzenden Proben erst bei der Vorbereitung der Proben für die STA stattfand, für alle Proben eine ähnliche Reduktion des gravimetrischen LiAlH<sub>4</sub>-Anteils nach der Schmelzimprägnierung angenommen werden. Dadurch lassen sich die reellen gravimetrischen LiAlH<sub>4</sub>-, Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>- und Al-Anteile in den schmelzimprägnierten Kompositen mittels der folgenden Gleichungen berechnen:

$$m_{\text{LiAlH}_4}(\text{korr}) = m_{\text{LiAlH}_4} \cdot \frac{\Delta m_{\text{relativ}}(\text{Zersetzung 1}) - \Delta m_{\text{relativ theo}}(\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{LiH})}{\Delta m_{\text{relativ theo}}(\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6)} \quad (6.13)$$

$$m_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}(\text{korr}) = m_{\text{LiAlH}_4} \cdot \frac{\Delta m_{\text{theo}}(\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6)}{100} \quad (6.14)$$

$$m_{\text{Al}}(\text{korr}) = m_{\text{LiAlH}_4} \cdot \frac{\Delta m_{\text{theo}}(\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Al})}{100} \quad (6.15)$$

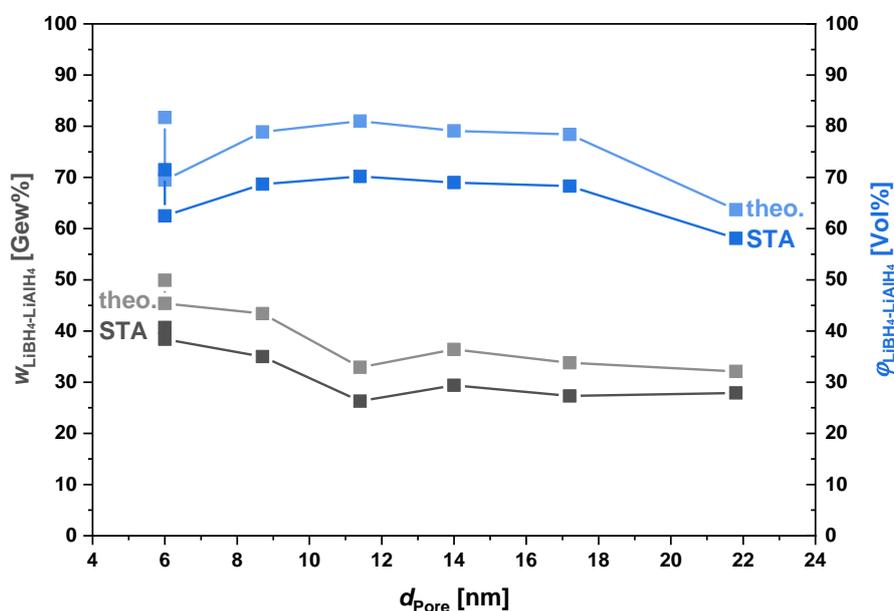
$\Delta m_{\text{relativ theo}}(\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{LiH})$  = theoretischer, relativer Massenverlust des Aktivmaterials bei der Zersetzung von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> zu LiH im LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Komposit (1.12 %)

$\Delta m_{\text{relativ theo}}(\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6)$  = theoretischer, relativer Massenverlust des Aktivmaterials bei der Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> zu Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> im LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Komposit (2.16 %)

$\Delta m_{\text{theo}}(\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6)$  = theoretischer Massenunterschied zwischen eingesetztem LiAlH<sub>4</sub> und dem bei der Zersetzung entstehenden Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (47.3 %)

$\Delta m_{\text{theo}}(\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Al})$  = theoretischer Massenunterschied zwischen eingesetztem LiAlH<sub>4</sub> und dem bei der Zersetzung entstehenden Al (47.4 %)

Anhand der Gleichungen 6.13, 6.14 und 6.15 wurden die Massen von  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  und  $\text{Al}$ , die nach der Schmelzimpregnierung in den  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kompositen vorliegen, berechnet. Für die Proben GMK-1-HF-Li-Al (2), SMK-14.1-Li-Al und SMK-17.2-Li-Al, in denen der genaue Massenverlust der ersten Zersetzung nicht bestimmt werden konnte, wurde bei der Berechnung  $\Delta m_{\text{relativ}}$  (Zersetzung 1) = 1.5 % angenommen. Mittels der berechneten Massen von  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  und  $\text{Al}$  wurden im Anschluss die korrigierten gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade berechnet. Alle berechneten Werte sind in Tabelle 80 im Anhang angegeben und die korrigierten Beladungsgrade sind zudem in Abbildung 135 graphisch dargestellt.

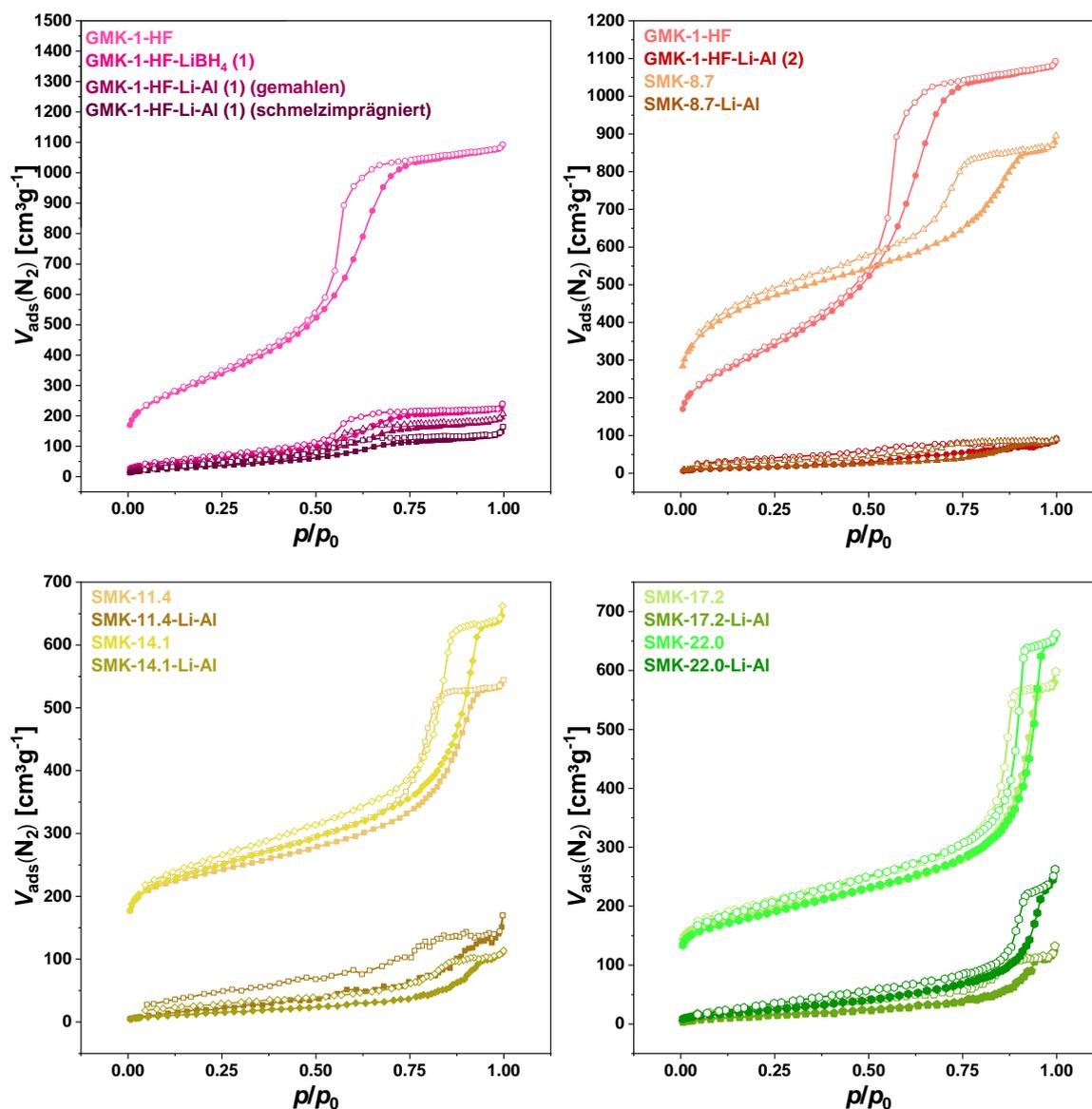


**Abbildung 135:** Mittels der neu berechneten Massen von  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  und  $\text{Al}$  bestimmte, korrigierte, gravimetrische (grau) und volumetrische (blau) Beladungsgrade der mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  imprägnierten  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Komposite im Vergleich mit den theoretischen Beladungsgraden.

Abbildung 135 zeigt, dass sowohl die gravimetrischen als auch die volumetrischen Beladungsgrade für alle Proben in etwa im gleichen Maße abnehmen. Daher kann ausgeschlossen werden, dass die Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  während der Schmelzimpregnierung in Abhängigkeit der Porengröße vermehrt oder vermindert stattfindet. Die korrigierten Beladungsgrade werden im Folgenden bei der Diskussion der Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption verwendet.

Die mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption bestimmten  $\text{N}_2$ -Isothermen der  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite sind zusammen mit denen der unbeladenen porösen Kohlenstoffe in Abbildung 136 dargestellt. Für die Probe GMK-1-HF-Li-Al (1) sind zudem die Isothermen der ausschließlich mit  $\text{LiBH}_4$  imprägnierten sowie der mit  $\text{LiAlH}_4$  gemahlten Analoga dargestellt. Nach der Imprägnierung wird eine deutliche Verringerung des adsorbierten  $\text{N}_2$ -Volumens

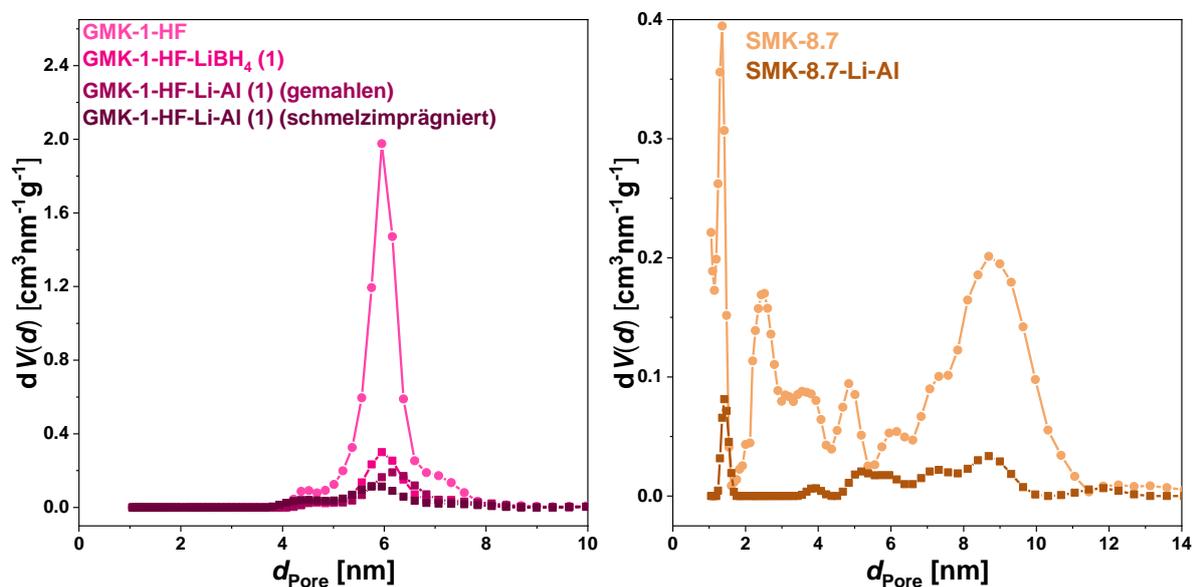
festgestellt, die nach dem Mahlen mit  $\text{LiAlH}_4$  und der anschließenden Schmelzimpregnierung noch weiter zunimmt. Dies lässt darauf schließen, dass das freie Porenvolumen trotz der partiellen Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  während der Schmelzimpregnierung weiter verringert wird. Für die übrigen Kompositproben wird nach der vollständigen Imprägnierung mit den Leichtmetallhydriden ebenfalls eine deutliche Reduktion des adsorbierten  $\text{N}_2$ -Volumens festgestellt, sodass angenommen werden kann, dass die Poren aller Proben erfolgreich mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  gefüllt werden konnten.



**Abbildung 136:**  $\text{N}_2$ -Physorptionsisothermen (77 K) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Komposite nach der vollständigen Schmelzimpregnierung.

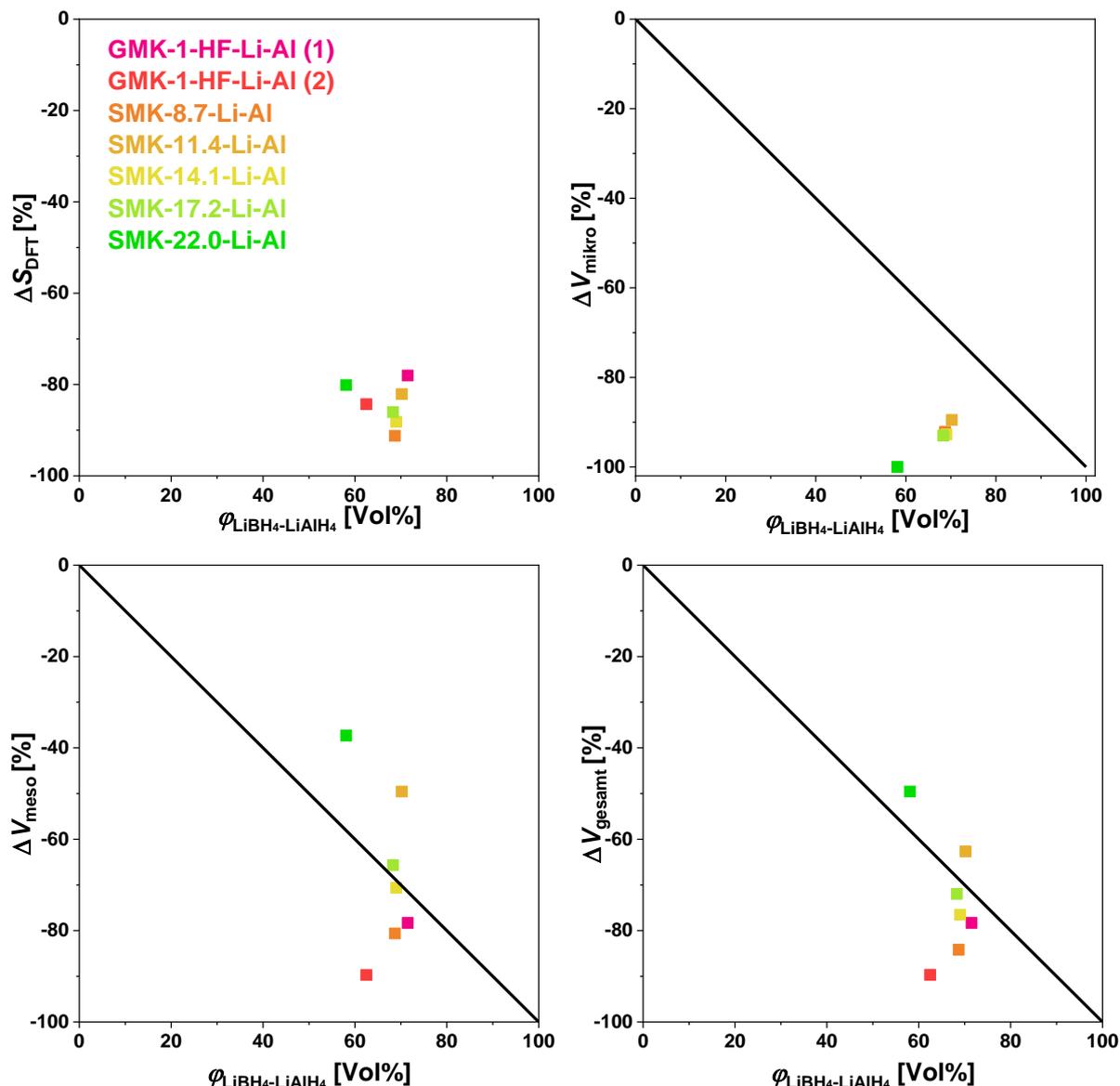
Die mittels DFT berechneten Porengrößenverteilungen ausgewählter Proben sind in Abbildung 137 dargestellt. Die Porengrößenverteilungen der übrigen Proben sowie die aus den Porengrößenverteilungen bestimmten spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und mittleren

Porendurchmesser der Kompositmaterialien sind in Abbildung 249 und in Tabelle 81 im Anhang zu finden.



**Abbildung 137:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe GMK-1-HF und SMK-8.7 sowie deren jeweilige  $LiBH_4$ - $LiAlH_4$ -Komposite nach der vollständigen Schmelzprägnierung.

Die Porengrößenverteilungen zeigen ebenfalls eine deutliche Abnahme des Porenvolumens im Zuge der Imprägnierung mit  $LiBH_4$  und  $LiAlH_4$  und lassen zudem eine tendenzielle Verschiebung des mittleren Porendurchmessers zu schmalere Durchmessern erkennen. Um den Porenfüllgrad besser bewerten zu können, wurden nun anhand von Gleichung 4.1 die prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche und der Porenvolumina berechnet. Die berechneten Werte sind in Tabelle 82 angegeben und in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades in Abbildung 138 dargestellt. Die Reduktion der spezifischen Oberfläche liegt für alle Proben zwischen 78-91 %. In den SMK-Kompositen kann zudem eine tendenzielle Abhängigkeit zwischen der Abnahme des Mikroporenvolumens und dem steigenden  $V_{\text{mikro}}/V_{\text{meso}}$ -Verhältnisses beobachtet werden (siehe Abbildung 250 im Anhang). Die Reduktion des Mikroporenvolumens beträgt für fast alle SMK-Materialien ca. 90 %, lediglich die Probe SMK-22.0-Li-Al, welche die Probe mit dem geringsten  $V_{\text{mikro}}/V_{\text{meso}}$ -Verhältnis ist, besitzt kein freies Mikroporenvolumen mehr. Die Abnahme der Mikroporenvolumina liegt deutlich über der idealen Gerade. Dies wurde ebenso für die Kompositmaterialien in den vorangegangenen Kapiteln beobachtet. Aufgrund des geringen Durchmessers wirken in diesen Poren stärkere Kapillarkräfte, weswegen diese Poren bevorzugt von den geschmolzenen Leichtmetallhydriden befüllt oder blockiert werden.



**Abbildung 138:** Auftragung der prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades  $\phi_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4}$  der mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  imprägnierten Komposite. Die Gerade stellt die ideale Befüllung des Porenvolumens in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades dar.

Die Abnahme der Mesoporenvolumina folgt keinem klar erkennbaren Trend. Die Proben mit den schmalsten Poren ( $d_{\text{Pore}} < 11.4 \text{ nm}$ ) zeigen eine höhere Reduktion als es aufgrund des Beladungsgrades zu erwarten wäre. Dies ist vermutlich auf die partielle Blockierung von Mesoporen zurückzuführen, wodurch das für die  $\text{N}_2$ -Physisorption zugängliche Porenvolumen stärker als erwartet abnimmt. Die Werte der Proben SMK-14.1-Li-Al und SMK-17.2-Li-Al liegen in etwa auf der idealen Gerade, wohingegen die Proben SMK-11.4-Li-Al und SMK-22.0-Li-Al deutlich über der Geraden liegen. Weil die zuletzt genannten Proben beim Blick auf  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  allerdings in der Nähe der idealen Geraden liegen, lässt sich Folgendes schlussfolgern: Alle Proben, die mit  $\Delta V_{\text{meso}}$  unter der idealen Geraden liegen, müssen blockierte

Poren besitzen, weil die Änderung des Mesoporenvolumens bei vollständiger Füllung der Mikroporen nicht dem volumetrischen Beladungsgrad entsprechen kann. Dies wird dadurch untermauert, dass diese Proben mit  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  ebenfalls unter der idealen Gerade liegen und die Porenvolumina über den eigentlichen volumetrischen Beladungsgrad hinaus verringert werden. In den Proben SMK-11.4-Li-Al und SMK-22.0-Li-Al scheinen weniger Poren blockiert worden zu sein, weswegen die Abnahme von  $V_{\text{gesamt}}$  in etwa dem volumetrischen Beladungsgrad entspricht. Worauf dieser Unterschied in der Befüllung zurückzuführen ist, kann anhand dieser Ergebnisse nicht beantwortet werden. Jedoch konnte gezeigt werden, dass die beiden Hydride mittels der genutzten Imprägnierungsmethode erfolgreich in die Poren eingelagert werden konnten und dass die Reduktion der freien Porenvolumina in den meisten Proben in etwa dem volumetrischen Beladungsgrad entspricht, was ein Hinweis auf eine vollständige Imprägnierung ist.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass das Gemisch  $2 \text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  erfolgreich in poröse Kohlenstoffe mit unterschiedlichen Porengrößen eingebracht werden konnte. Obwohl  $\text{LiAlH}_4$  bei der Imprägnierung zu großen Teilen bereits zu  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  zersetzt wurde, zeigten die Ergebnisse der STA eine Reduktion der Zersetzungstemperatur um ca.  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  verglichen mit  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial bzw. ca.  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  verglichen mit nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  (siehe Kapitel 6.6.1). Diese Ergebnisse sowie die Beobachtungen, die anhand der TEM-EDX-Aufnahmen gemacht wurden, deuten auf eine gleichmäßige Verteilung der beiden Metallhydride innerhalb der porösen Kohlenstoffmatrices hin. Die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption ergaben eine Reduktion der Gesamtporenvolumina, die in etwa dem volumetrischen Beladungsgrad entspricht, was auf eine vollständige Nanostrukturierung der Hydride hindeutet. Ob die hergestellten Komposite reversibel de-/rehydriert werden können und wie hoch die reversible  $\text{H}_2$ -Speicherkapazität ist, wird in Kapitel 6.10.2 behandelt.

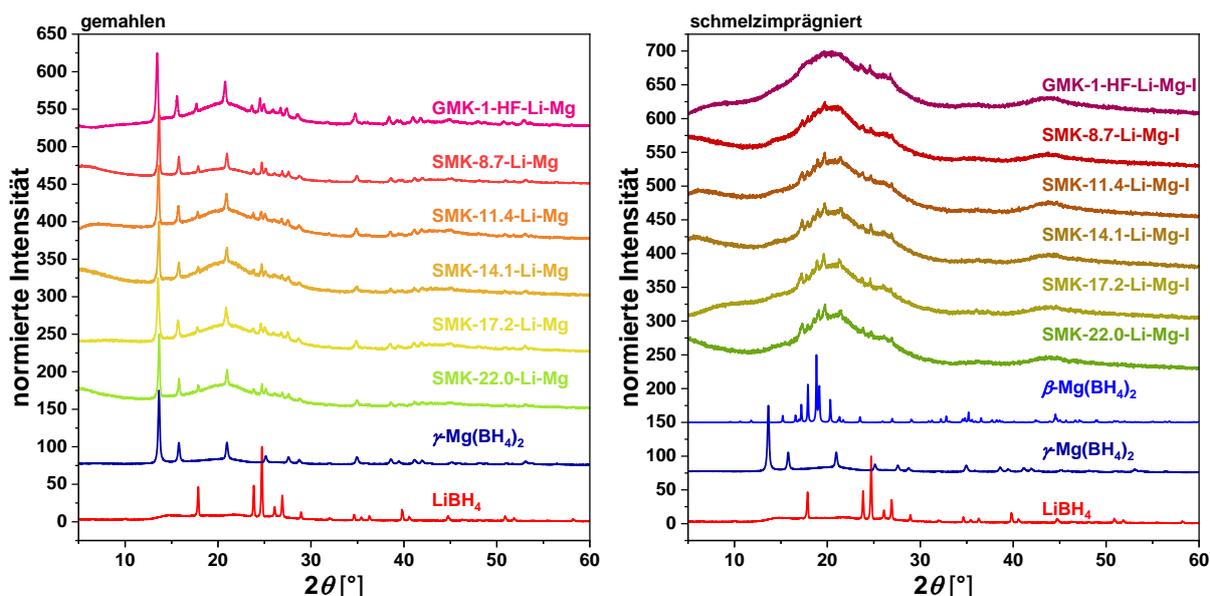
## 6.8 Vergleich von gemahlene und schmelzimprägnierten LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Kompositen

Das zweite RHC, welches untersucht wurde, ist das LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komposit ( $n_{\text{LiBH}_4} : n_{\text{Mg(BH}_4)_2} = 1:1$ ). Die beiden Leichtmetallhydride bilden bei gleichem Stoffmengenverhältnis ein eutektisches Gemisch mit einem Schmelzpunkt von ca. 180 °C, wodurch die RHC-Kohlenstoff-Komposite mittels einer einzelnen Schmelzimprägnierung hergestellt werden konnten. Im Folgenden werden die gemahlene RHC-Kohlenstoff-Komposite mit den Schmelzimprägnierten verglichen (die Probenamen der schmelzimprägnierten Komposite werden mit dem Kürzel „-I“ markiert). Der volumetrische Beladungsgrad wurde so gewählt, dass ca. 80 Vol% des Mesoporenvolumens der porösen Kohlenstoffe gefüllt sind. Die gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade der gemahlene Proben wurden anhand der Einwaage der Kohlenstoffe und Leichtmetallhydride berechnet. Die gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade der imprägnierten Proben wurden anhand der Beladungsgrade der gemahlene Proben sowie des während der Schmelzimprägnierung auftretenden Massenverlustes, der ausschließlich auf die Zersetzung der Metallhydride zurückgeführt wird, berechnet. Weil nicht sicher bestimmt werden kann, ob die Massenverluste während der Imprägnierung ausschließlich auf die Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> und Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zurückzuführen sind, muss der neu berechnete gravimetrische Beladungsgrad der imprägnierten Proben als Näherung an den realen Wert betrachtet werden. Dasselbe gilt für die neu berechneten volumetrischen Beladungsgrade, da das genaue Verhältnis zwischen Hydridgemisch und Zersetzungsprodukten nach der Imprägnierung unbekannt ist. Die gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade der LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben (die hier angegebenen volumetrischen Beladungsgrade sind jeweils auf das Gesamtporenvolumen bezogen).

**Tabelle 33:** Gravimetrische und volumetrische Beladungsgrade der mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  gemahlene und schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$w_{\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2}$ [Gew%]	$\varphi_{\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2}$ [Vol%]
GMK-1-HF-Li-Mg	43.3	81.0
GMK-1-HF-Li-Mg-I	38.6	72.2
SMK-8.7- Li-Mg	33.5	67.5
SMK-8.7- Li-Mg-I	29.6	59.7
SMK-11.4- Li-Mg	20.1	54.8
SMK-11.4-Li-Mg-I	14.9	40.6
SMK-14.1-Li-Mg	24.5	58.6
SMK-14.1-Li-Mg-I	19.1	45.8
SMK-17.2-Li-Mg	23.4	61.6
SMK-17.2-Li-Mg-I	19.5	51.2
SMK-22.0-Li-Mg	26.9	65.0
SMK-22.0-Li-Mg-I	23.2	56.2

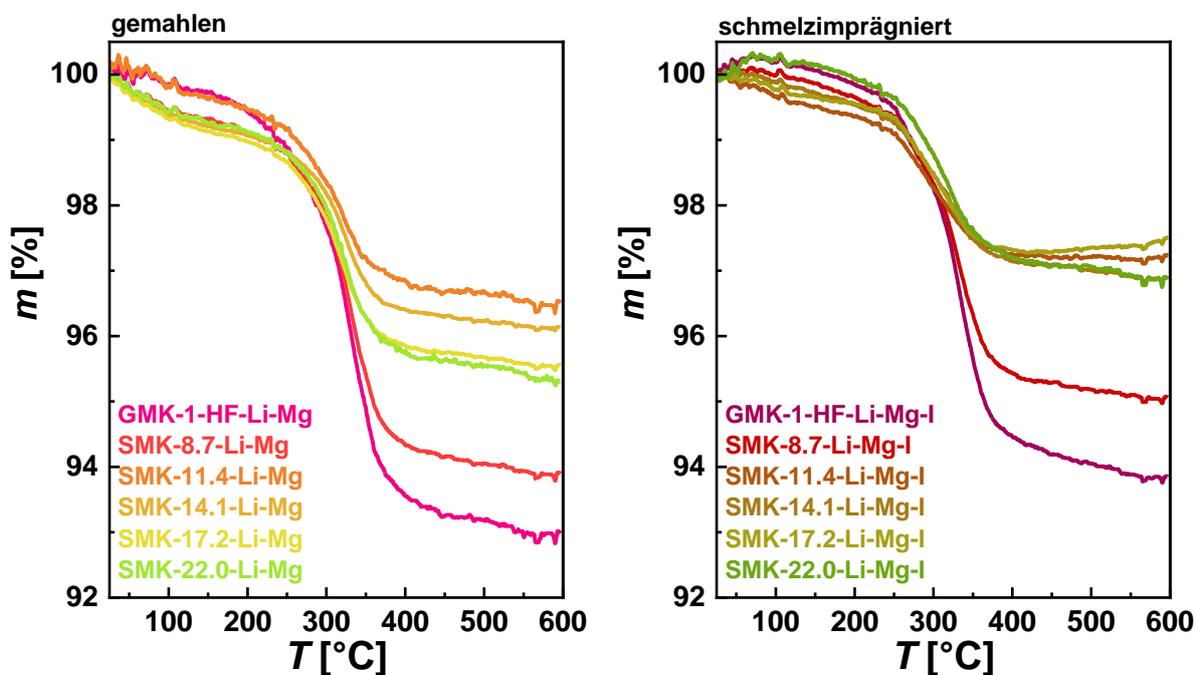
Zunächst wurden sowohl die gemahlene als auch die schmelzimpregnierten Komposite mittels P-XRD untersucht; die erhaltenen P-XRDs sind in Abbildung 139 dargestellt.



**Abbildung 139:** Normierte P-XRDs der mit LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gemahlener (links) und schmelzimpregnierten (rechts) Komposite sowie von LiBH<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und  $\beta$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als Volumenmaterial. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

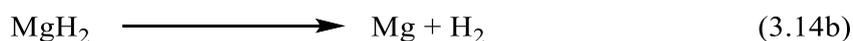
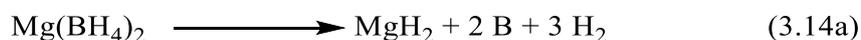
Die P-XRDs der gemahlener Proben zeigen scharfe Reflexe von  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und *o*-LiBH<sub>4</sub>, was darauf hindeutet, dass die beiden Metallhydride während des Mahlvorgangs weder zersetzt wurden noch die Partikelgröße erheblich verringert wurde. Nach der Schmelzimpregnierung enthalten die P-XRDs der RHC-Kohlenstoff-Komposite nur noch schwache, breite Reflexe von LiBH<sub>4</sub>, was auf die erfolgreiche Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub> schließen lässt. Weil  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> während der Schmelzimpregnierung eine Phasenumwandlung zu  $\beta^{\prime}$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> durchläuft, welche im Gegensatz zur Phasenumwandlung von LiBH<sub>4</sub> nicht reversibel ist, weisen die P-XRDs der schmelzimpregnierten Komposite keine Reflexe von  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mehr auf. Allerdings passen die breiten, wenig intensive Reflexe in den P-XRDs der impregnierten Proben auch nicht zu den Reflexen von  $\beta$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (die Kristallstruktur von  $\beta^{\prime}$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> entspricht der einer verzerrten  $\beta$ -Phase). Allerdings stimmt die Anzahl und die Lage der Reflexe gut mit der von FANG *et al.* postulierten Doppelkationenphase (Li<sub>1-x</sub>Mg<sub>1-y</sub>(BH<sub>4</sub>)<sub>3-x-2y</sub>) überein.<sup>[126]</sup> Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Nanostrukturierung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ebenfalls erfolgreich war. Die Intensität der Reflexe nimmt mit steigender Porengröße der porösen Kohlenstoffe etwas zu, was auf größere Partikel zurückgeführt werden kann. Die Ergebnisse der P-XRDs können als deutliches Indiz dafür gewertet werden, dass die simultane Schmelzimpregnierung erfolgreich war und das Fehlen von Fremdreflexen deutet darauf hin, dass während des Mahlens und der Schmelzimpregnierung keine kristallinen Zersetzungsprodukte entstanden sind.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der STA der gemahlene und schmelzimpregnierten Proben diskutiert. Die erhaltenen TG-Kurven sind in Abbildung 140 dargestellt und die aus den TG-Kurven bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte sowie Massenverluste sind in Tabelle 83 im Anhang zu finden.



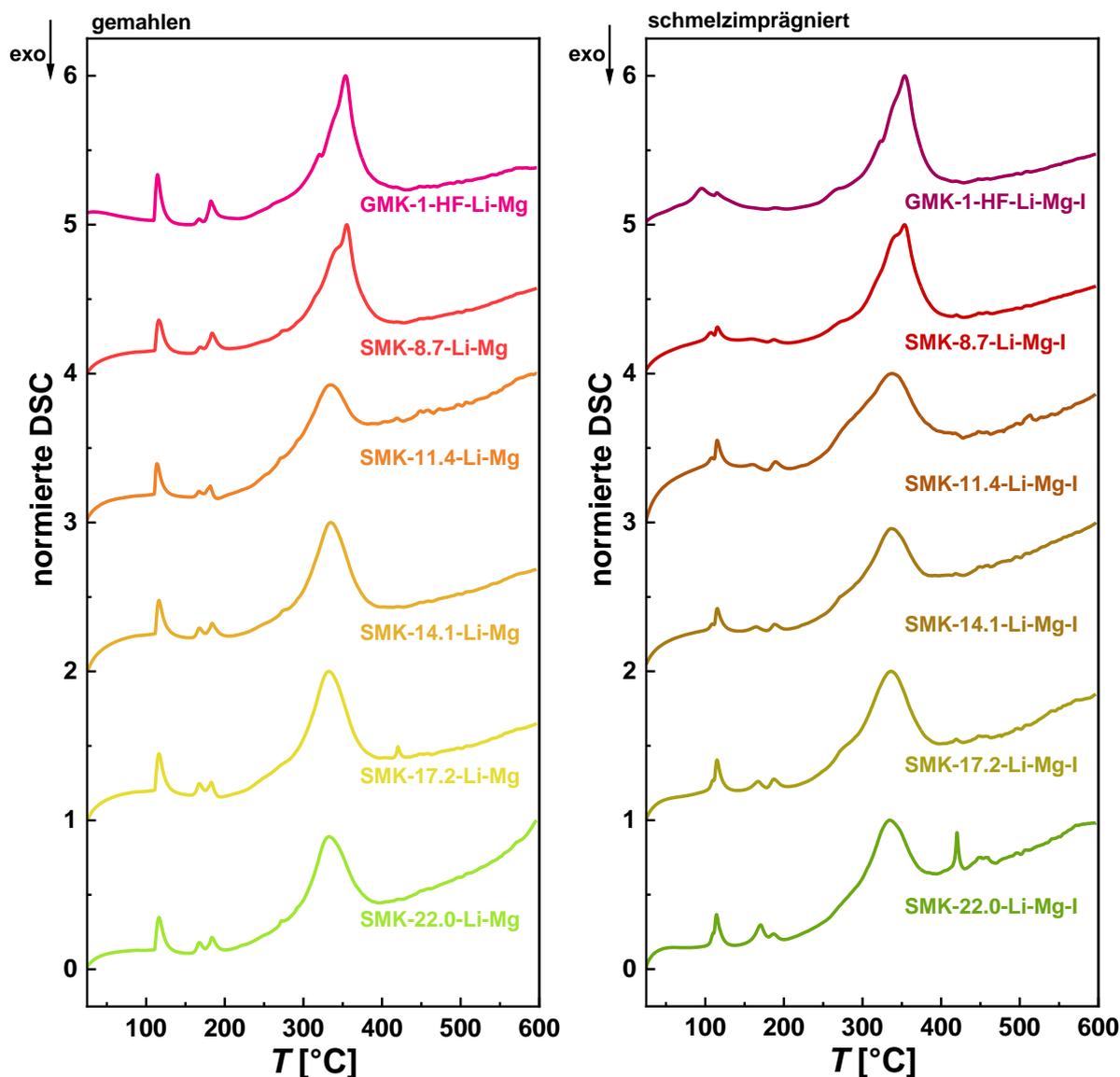
**Abbildung 140:** Mittels STA bestimmte TG-Kurven der gemahlene (links) und schmelzimpregnierte (rechts)  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite, Atmosphäre: Argon, Heizrate: 10 K/Min.

Sowohl die TG-Kurven der gemahlene als auch der schmelzimpregnierte Komposite zeigen einen einzelnen Zersetzungsschritt, was zeigt, dass beide Metallhydride innerhalb eines einzelnen Zersetzungsschrittes zersetzt werden. Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte liegen für die gemahlene Proben zwischen 279-293 °C und für die schmelzimpregnierte Komposite zwischen 251-291 °C. Zur Erinnerung werden im Folgenden die zu erwartende Reaktionen dargestellt:



Die Zersetzung findet somit in allen Proben im Temperaturbereich der ersten Zersetzungreaktion von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  statt und liegt damit deutlich unter den Zersetzungstemperaturen der zweiten Zerfallsreaktion von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  und der Zersetzungreaktion von  $\text{LiBH}_4$ . Für die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte scheint es keinen Trend in Abhängigkeit der Porengröße der porösen Kohlenstoffmatrix zu geben und auch für die Verringerung der

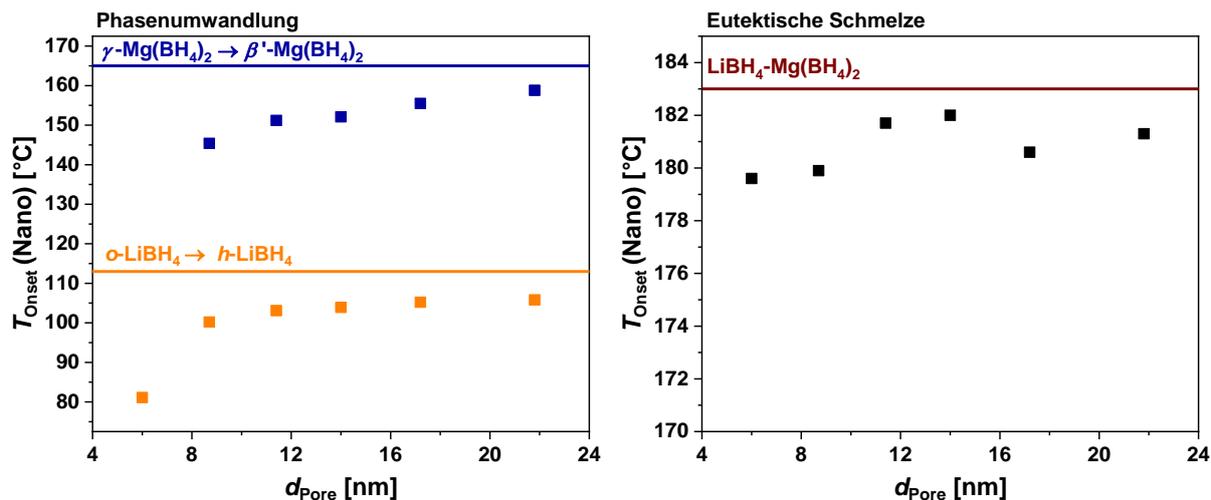
Zersetzungstemperatur nach der Schmelzimprägnierung zeigt sich kein eindeutiger Trend in diesem Zusammenhang. Das thermische Verhalten der Kompositproben soll anhand der dargestellten DSC-Kurven unter Zuhilfenahme der Ionenströme genauer untersucht werden. Die DSC-Kurven sind in Abbildung 141 dargestellt. Die Ionenströme sowie die anhand der DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte sind in Abbildung 251, Abbildung 252 und in Tabelle 84 im Anhang dargestellt.



**Abbildung 141:** Mittels STA bestimmte, normierte DSC-Kurven der gemahlene (links) und schmelzimprägnierte (rechts) LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite, Atmosphäre: Argon, Heizrate: 10 K/Min. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

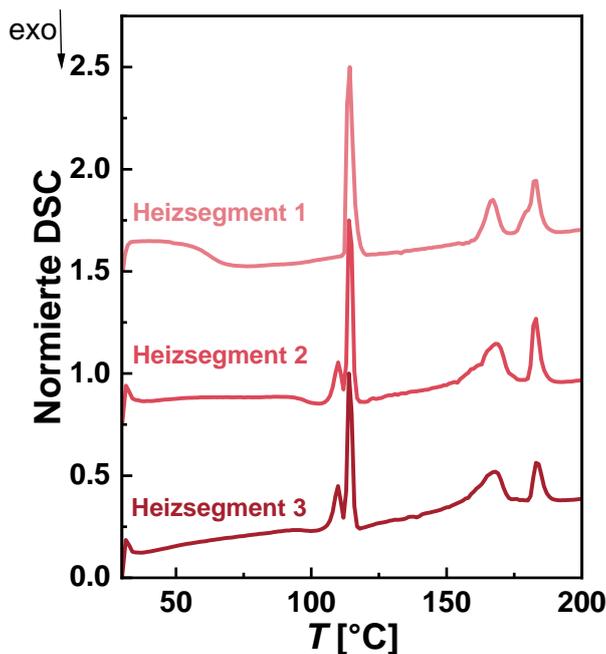
Die DSC-Kurven der gemahlenden Proben zeigen jeweils 4-5 endotherme Ereignisse. Das erste endotherme Ereignis findet in allen Proben zwischen 110-112 °C statt und entspricht der reversiblen Phasenumwandlung von *o*-LiBH<sub>4</sub> zu *h*-LiBH<sub>4</sub>. Das zweite endotherme Ereignis mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten zwischen 161-163 °C kann der nicht-reversiblen Phasenumwandlung von  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu  $\beta'$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zugeordnet werden. Das endotherme Ereignis im Anschluss mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten zwischen 175-178 °C resultiert aus der eutektischen Schmelze des LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Gemisches. Weil für keine Probe ein endothermes Ereignis bei Temperaturen um 280 °C beobachtet werden kann (bei dieser Temperatur schmelzen LiBH<sub>4</sub> und Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, sofern sie separat vorliegen), kann davon ausgegangen werden, dass LiBH<sub>4</sub> und Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> homogen verteilt in den Kompositmaterialien vorliegen. Mit Ausnahme der Proben GMK-1-HF-Li-Mg und SMK-8.7-Li-Mg wird für die Zersetzung von LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in den Kompositmaterialien ein einzelnes, breites endothermes Signal mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten zwischen 282-307 °C beobachtet. Aufgrund des einzelnen Signals ist keine genauere Zuordnung von  $T_{\text{Onset}}$ -Werten zu den unterschiedlichen Zerfallsreaktionen von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und LiBH<sub>4</sub> anhand der DSC-Signale möglich. Die H<sub>2</sub>-Signale, die ebenfalls nur einen einzigen Peak aufweisen, zeigen, dass die Freisetzung von H<sub>2</sub> langsam ab Temperaturen von 200 °C beginnt. Es ist daher anzunehmen, dass die Zersetzung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> im Zuge der Schmelze beginnt oder aber aufgrund der während der Schmelze erfolgten Nanostrukturierung bei reduzierter Temperatur stattfindet (im Volumenmaterial beginnt die Zersetzung bei ca. 250 °C). Der schwache Anstieg der Signale bis zum jeweiligen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert lässt darauf schließen, dass die nachfolgenden Zerfallsreaktionen von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit geringer Geschwindigkeit über einen breiten Temperaturbereich stattfinden. Im Anschluss beginnt die Zersetzung von MgH<sub>2</sub> und parallel dazu die Zersetzung von LiBH<sub>4</sub>, wodurch ein deutlicher Anstieg sowohl in den DSC- als auch in den H<sub>2</sub>-Signalen beobachtet werden kann. Die Zersetzungssignale der Proben GMK-1-HF-Li-Mg und SMK-8.7-Li-Mg gehen zudem in ein zweites endothermes Ereignis mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten von 331 °C und 349 °C über. Außerdem zeigen die H<sub>2</sub>-Signale dieser beiden Proben (siehe Abbildung 253 im Anhang) einen Verlauf über vier Stufen mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten von 183/188 °C, 247/250 °C, 308 °C und 350/351 °C, wodurch sich ein genaueres Bild über die Zersetzungsprozesse erschließen lässt. Die H<sub>2</sub>-Signale dieser beiden Proben zeigen zunächst deutlich, dass mit Beginn der Schmelze erste Zersetzungsprozesse einsetzen. Bei ca. 250 °C beginnt anschließend die erste Zersetzungsreaktion von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> → polyboranhaltige Spezies → MgH<sub>2</sub>), bei der MgH<sub>2</sub> gebildet wird, dessen Zersetzung bei 308 °C beginnt. Der Übergang in den DSC-Peaks bei 331 °C bzw. 349 °C resultiert wahrscheinlich aus der beginnenden Reaktion zwischen LiBH<sub>4</sub> und dem aus der

Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  gebildeten Mg. Am Maximum der  $\text{H}_2$ -Peaks ist zudem jeweils noch ein schwacher Übergang zu einem zweiten Peak mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten von  $350\text{ }^\circ\text{C}$  und  $351\text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten. Diese  $T_{\text{Onset}}$ -Werte passen gut zu denen, die bereits für die Zersetzung von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  gefunden wurden (siehe Kapitel 6.6.1) und deuten darauf hin, dass ein Teil des  $\text{LiBH}_4$  später zersetzt wird, da die Verteilung von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  in der porösen Matrix möglicherweise nicht homogen genug ist. Die DSC-Kurve der Probe SMK-17.2-Li-Mg weist als einzige ein endothermes Signal mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $418\text{ }^\circ\text{C}$  auf, welches allerdings auf keinen bekannten Prozess zurückgeführt werden kann. Die Zersetzung von LiH oder Hydroxiden kann hier ausgeschlossen werden, da hierbei ein deutlicher Peak im  $\text{H}_2$ - oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal zu erwarten wäre (siehe Abbildung 251 im Anhang). In den DSC-Kurven der schmelzimpregnierten Komposite können jeweils 5-7 endotherme Ereignisse beobachtet werden. Die ersten beiden Signale entsprechen dem Phasenübergang von  $\text{LiBH}_4$  in nanostrukturierter Form und als Volumenmaterial. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil des  $\text{LiBH}_4$  nach der Schmelzimpregnierung noch außerhalb der Poren vorliegt. Die Ausnahme hiervon bildet die Probe SMK-22.0-Li-Mg-I, die nur ein endothermes Ereignis für den Phasenübergang von  $\text{LiBH}_4$  zeigt, dessen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert mit  $110\text{ }^\circ\text{C}$  etwas unter dem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert der übrigen Volumenmaterial-Signale liegt, weswegen die beiden Signale in der DSC-Kurve dieser Probe wahrscheinlich überlappen. Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte des Phasenübergangs von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  sind in Abhängigkeit des Porendurchmessers der porösen Matrix zu tieferen Temperaturen verschoben (siehe auch Abbildung 142 links). Dieser Trend entspricht denjenigen, die zuvor bereits für die  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff- und  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite gefunden wurden. Im Temperaturbereich von  $140$ - $200\text{ }^\circ\text{C}$  können für fast alle Proben zwei endotherme Ereignisse beobachtet werden (die einzige Ausnahme hiervon bildet die Probe GMK-1-HF-Li-Mg). Jeweils eines der Ereignisse besitzt einen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von ca.  $180\text{ }^\circ\text{C}$  und kann dem eutektischen Schmelzen von nicht nanostrukturiertem RHC zugeordnet werden (siehe auch Abbildung 142 rechts). Die Intensität dieser Signale ist, verglichen mit denen der gemahlten Proben, deutlich geringer, weswegen angenommen werden kann, dass das RHC während der Schmelzimpregnierung größtenteils erfolgreich nanostrukturiert werden konnte.



**Abbildung 142:** Mittels STA bestimmte  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Phasenumwandlungen von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Mg(BH}_4)_2$  in den  $\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Kompositen. Die Geraden parallel zur Abszisse markieren den jeweiligen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert für  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{Mg(BH}_4)_2$  sowie für das  $\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2$ -Gemisch als Volumenmaterial.

Für das andere endotherme Ereignis im zuvor genannten Temperaturbereich werden  $T_{\text{Onset}}$ -Werte zwischen 151-158 °C gefunden, die zudem von der Porengröße der porösen Kohlenstoffmatrix abzuhängen scheinen. Ebenfalls scheint ein Zusammenhang zwischen der Intensität des Signals und der Porengröße zu bestehen, denn die Intensität nimmt mit steigender Porengröße der Matrix zu. In diesem Temperaturbereich findet abgesehen von der Phasenumwandlung von  $\text{Mg(BH}_4)_2$  keine andere Umwandlung statt. Diese ist jedoch normalerweise irreversibel, hat in den schmelzimpregnierten Proben bereits vor der Schmelzimpregnierung stattgefunden und auch in der Literatur lässt sich kein Beispiel für eine reversible Phasenumwandlung von  $\beta'\text{-Mg(BH}_4)_2$  finden. Um herauszufinden, ob dieses endotherme Signal auch nach mehreren Schmelzvorgängen weiterhin beobachtet werden kann, wurde die Probe SMK-22.0-Li-Mg mittels HP-DSC in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre untersucht. Diese Probe wurde ausgewählt, da die Intensität des Signals in dieser am größten war. Die über drei Messzyklen erhaltenen DSC-Kurven dieser Messung sind in Abbildung 143 dargestellt (jeweils nur die Heizsegmente).

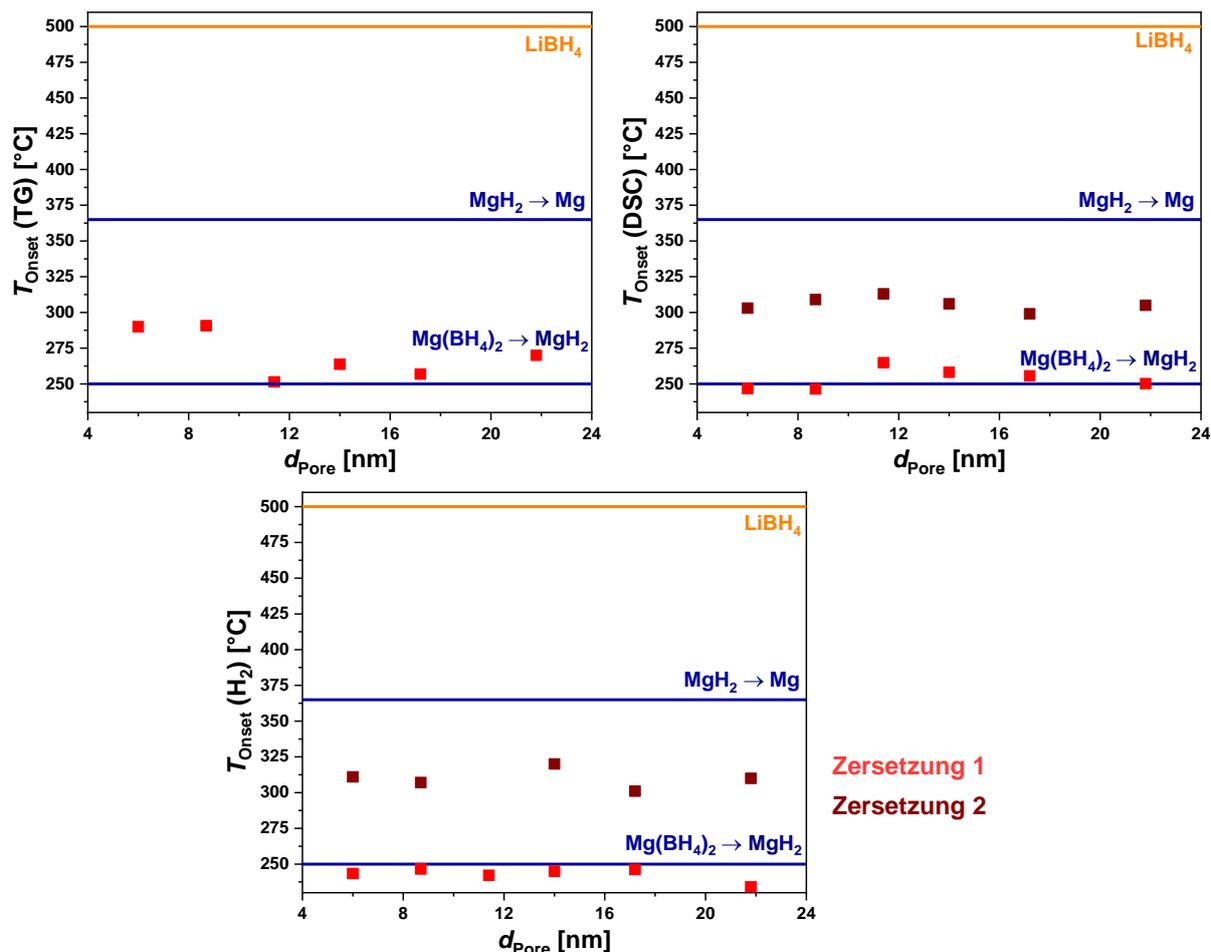


**Abbildung 143:** Normierte DSC-Kurven der HP-DSC der Probe SMK-22.0-Li-Mg unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre ( $p_{\text{H}_2} = 5$  bar). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Im ersten Heizsegment werden drei endotherme Signale beobachtet ( $T_{\text{Onset}} = 112$  °C, 162 °C, 180 °C), die den Phasenumwandlungen von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  sowie dem eutektischen Schmelzen des  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -RHC zugeordnet werden können. Nach dem Abkühlen der Probe werden im zweiten und im dritten Heizsegment vier endotherme Ereignisse beobachtet ( $T_{\text{Onset}} = 107$  °C, 113 °C, 162/158 °C, 181 °C). Das zusätzliche Signal bei einer Temperatur von 107 °C resultiert aus dem Phasenübergang von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$ . Die Signale der Phasenumwandlung von  $\text{LiBH}_4$  als Volumenmaterial sowie dem eutektischen Schmelzen werden weiterhin beobachtet, allerdings nimmt deren Intensität über die Heizsegmente hin ab, weil jedes Mal etwas von dem geschmolzenen RHC in die Poren gelangt. Die Imprägnierung der porösen Matrix mit dem RHC wurde während der Messung nicht vollständig abgeschlossen, da die Quellzeit während der HP-DSC-Messung pro Heizsegment nur etwa 4 min statt 60 min betrug. Sowohl im zweiten als auch im dritten Heizsegment wird das endotherme Signal mit  $T_{\text{Onset}} \approx 160$  °C beobachtet, was bedeutet, dass die beobachtete Phasenumwandlung reversibel sein muss. Möglicherweise handelt es sich hierbei um die Phasenumwandlung einer neu entstandenen Doppelkationenphase ( $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{1-y}(\text{BH}_4)_{3-x-2y}$ ). Eine solch reversible Phasenumwandlung wurde z.B. für das Doppelkation  $\text{LiCa}(\text{BH}_4)_3$  beobachtet.<sup>[196]</sup> Liegen die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte des Phasenübergangs von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  in den gemahlten Proben noch alle bei 162 °C, so zeigt sich für die Doppelkationen-Signale in den imprägnierten Proben ein ähnlicher Trend wie er für den Phasenübergang von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  zu beobachten ist. Daher

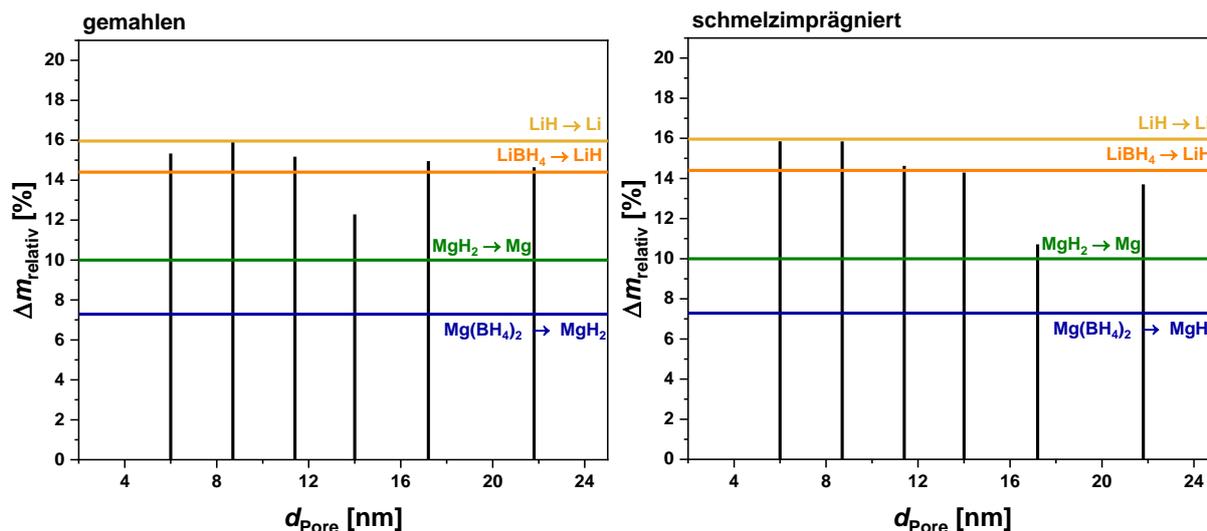
kann davon ausgegangen werden, dass dieser Phasenübergang ebenfalls durch die Nanostrukturierung beeinflusst wird (siehe auch Abbildung 142 links).

Die Zersetzung der Hydride wird in den DSC-Kurven der imprägnierten Komposite ab einer Temperatur von ca. 250 °C beobachtet und findet über 2-3 Stufen statt. Der erste Zersetzungsschritt, dessen DSC-Signal in den gemahlene Proben eher schwach ausgeprägt war, ist in allen imprägnierten Proben deutlicher ausgeprägt und entspricht wahrscheinlich der Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zu  $\text{MgH}_2$ . Der zweite Zersetzungsprozess beginnt für alle Proben zwischen 299-313 °C, im Zuge dessen  $\text{MgH}_2$  und  $\text{LiBH}_4$  zersetzt werden. Mit Ausnahme der Probe SMK-8.7-Li-Mg-I finden diese Zersetzungsprozesse innerhalb eines DSC-Signals statt, weswegen eine genauere Differenzierung der  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Reaktionen nicht möglich ist. Am wahrscheinlichsten ist, dass zu Beginn  $\text{MgH}_2$  zersetzt wird und das dabei entstehende Mg die Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  einleitet. In der Probe SMK-8.7-Li-Mg-I wird am Maximum des DSC-Signals ein Übergang zu einem weiteren endothermen Ereignis mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von 347 °C beobachtet. Dieses kann der Zersetzung von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  zugeordnet werden, welches in dieser Probe separiert von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  vorliegt und daher nicht mit Mg bei verringerter Temperatur reagieren kann. In der DSC-Kurve der Probe SMK-22.0-Li-Mg-I folgt auf die Zersetzung noch ein endothermes Ereignis mit  $T_{\text{Onset}} = 417$  °C, welches aber ebenso wenig wie das zuvor bereits erwähnte Signal in der DSC-Kurve der Probe SMK-17.2-Li-Mg einem konkreten Prozess zugeordnet werden kann. Die mittels der TG-, DSC- und  $\text{H}_2$ -Kurven bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Zersetzungsreaktionen von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  sind im Vergleich zu den  $T_{\text{Onset}}$ -Werten der Metallhydride als Volumenmaterial in Abbildung 144 zusammengefasst.



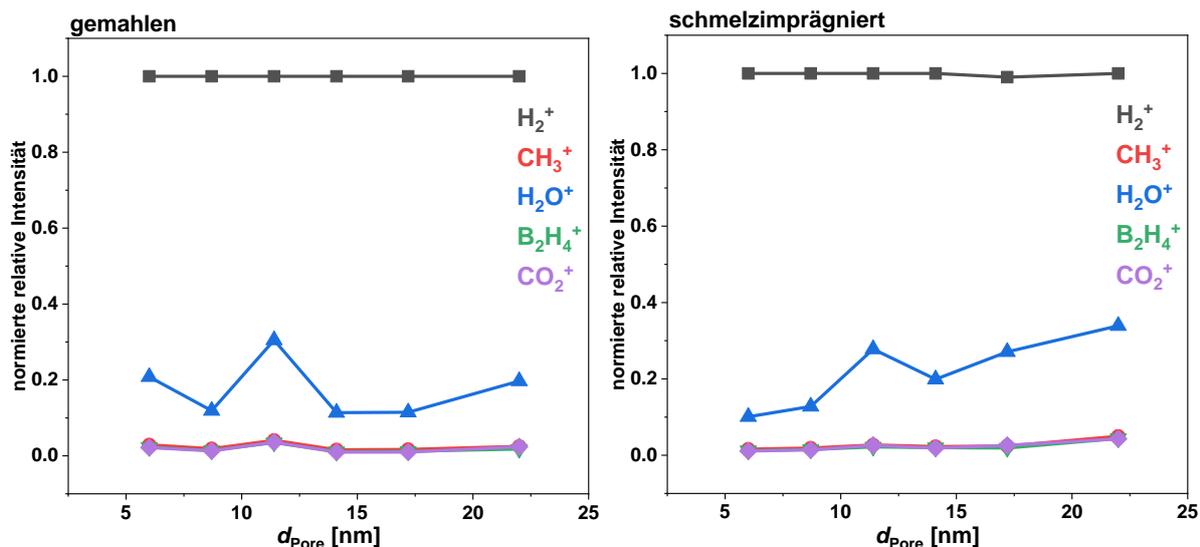
**Abbildung 144:** Anhand der TG- (oben links), DSC- (oben rechts) und H<sub>2</sub>-Kurven (unten Mitte) bestimmte  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Zerfallsreaktionen der imprägnierten LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite. Die Geraden parallel zur Abszisse markieren den jeweiligen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert für die Zersetzungsreaktionen von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sowie für LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial.

Die mittels DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven ermittelten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte zeigen, dass die Zersetzung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bei ca. 250 °C beginnt und diese Zersetzungsreaktion somit nicht durch die Nanostrukturierung beeinflusst wird. Diese Ergebnisse decken sich mit denen, die für die Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komposite gefunden wurden (siehe Kapitel 6.4), weswegen angenommen werden kann, dass sich durch Verwendung des RHC keine Synergieeffekte hinsichtlich der Zersetzung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ergeben. Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der zweiten Zersetzungsreaktion liegen bei ca. 300 °C und somit deutlich unter der Temperatur, die für die weitere Zersetzung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial nötig sind. Die in dieser Arbeit bestimmten Zersetzungstemperaturen dieser Kompositproben liegen damit in etwa in dem Bereich, der für vergleichbare RHC-Kohlenstoff-Komposite in der Literatur zu finden ist (siehe Kapitel 3.3.2). Im Folgenden werden nun die während der STA beobachteten Massenverluste der gemahlene und schmelzimpregnierten RHC-Komposite relativ zum theoretischen, gravimetrischen Beladungsgrad betrachtet (siehe Abbildung 145 sowie Tabelle 85 im Anhang).



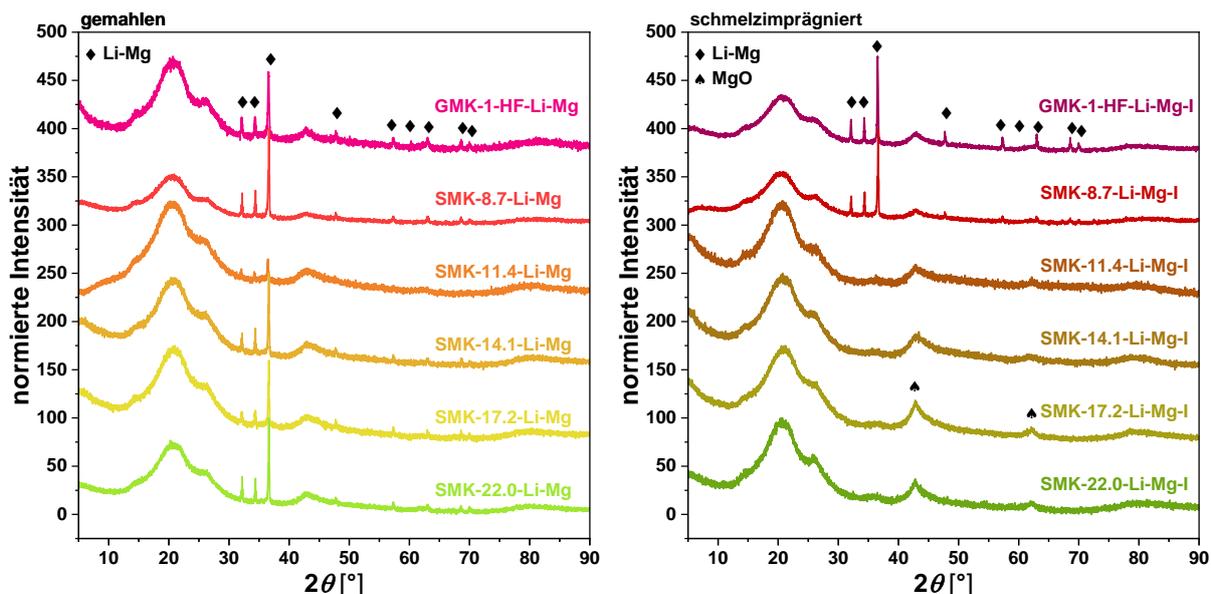
**Abbildung 145:** Mittels STA bestimmte, zum gravimetrischen  $\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2$ -Beladungsgrad relative Massenverluste der Zersetzung der gemahlene (links) und schmelzpräparierte (rechts)  $\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite. Die Geraden parallel zur Abszisse zeigen die theoretischen Massenverlust der jeweils angegebenen Zersetzungsreaktion.

Die theoretische  $\text{H}_2$ -Kapazität des  $\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2$ -Gemisches liegt bei vollständiger  $\text{H}_2$ -Abgabe bei 16.0 Gew%. Wird die Zersetzung von  $\text{LiH}$  aufgrund mangelnder Reversibilität nicht berücksichtigt, so können aus dem Gemisch 14.4 Gew%  $\text{H}_2$  freigesetzt werden. Die Massenverluste fast aller gemahlene Kompositproben liegen zwischen diesen beiden Werten, weswegen angenommen werden kann, dass  $\text{LiH}$  ebenfalls partiell zersetzt wird. Die Ausnahme hiervon bildet die Probe SMK-14.1-Li-Mg, die mit einem relativen Massenverlust von 12.3 % deutlich unter den anderen Proben liegt. Weil weder die DSC-Kurve noch die Ionenströme dieser Probe einen Hinweis auf Verunreinigungen oder Nebenreaktionen geben, ist der Grund für diese Abweichung unbekannt. Nach der Schmelzpräparierung liegen die relativen Massenverluste der Zersetzung für die meisten Proben ebenfalls im Bereich zwischen 14.4-16.0 % und sprechen zum einen dafür, dass in diesen Proben ebenfalls die vollständige Zersetzung der Metallhydride stattfindet und zum anderen dafür, dass die Berechnung der gravimetrischen Beladungsgrade dieser Proben anhand der Massenverluste während der Schmelzpräparierung recht genaue Ergebnisse lieferte. Warum die Probe SMK-17.2-Li-Mg so deutlich von den anderen Proben abweicht, kann anhand der mittels STA ermittelten Kurven nicht festgestellt werden. Um abschätzen zu können, ob die Massenverluste während der Zersetzung in den RHC-Kompositen ausschließlich auf die Freisetzung von  $\text{H}_2$  zurückzuführen sind, wurden die normierten, relativen Intensitäten der Ionenströme verglichen (siehe Abbildung 146).



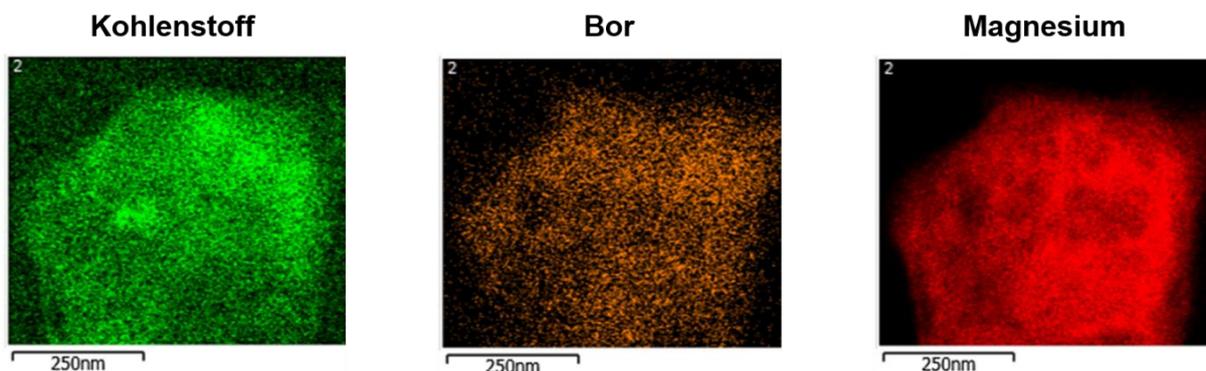
**Abbildung 146:** Mittels STA bestimmte, normierte relative Intensitäten der Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der Zersetzung der gemahlene (links) und der schmelzpräparierten (rechts)  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite.

Sowohl für die gemahlene als auch die schmelzpräparierten Proben ist die relative Intensität des  $\text{H}_2^+$ -Fragments am höchsten. Die relativen Intensitäten der  $\text{CH}_3^+$ -,  $\text{B}_2\text{H}_4^+$ - und  $\text{CO}_2^+$ -Fragmente sind in beiden Probenreihen verschwindend gering. Daraus kann geschlossen werden, dass deren Freisetzung keine Rolle für den Massenverlust während der Zersetzungsprozesse spielt. Die sehr geringe Intensität und auch der Kurvenverlauf des  $\text{B}_2\text{H}_4^+$ -Fragments zeigen, dass die Freisetzung von Diboran während der Zersetzung der Hydride effektiv durch die Nanostrukturierung unterdrückt werden kann. Die relative Intensität des  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Fragments dagegen liegt höher als die der vorher genannten Fragmente und die Kurvenverläufe der Ionenströme weisen auf die Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  ab Temperaturen von ca.  $320\text{ }^\circ\text{C}$  hin, wie sie bereits in den in vorangegangenen Kapiteln diskutierten Metallhydrid-Kompositen beobachtet wurde. Im Vergleich liegt die Intensität des  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Fragments zwar deutlich unter der des  $\text{H}_2^+$ -Fragments, allerdings muss ein gewisser Anteil des während der Zersetzung der Proben entstehenden Massenverlustes auf die Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  zurückgeführt werden. Anschließend wurden die Rückstände der Proben nach der STA mittels P-XRD untersucht. Die erhaltenen P-XRDs sind in Abbildung 147 dargestellt.

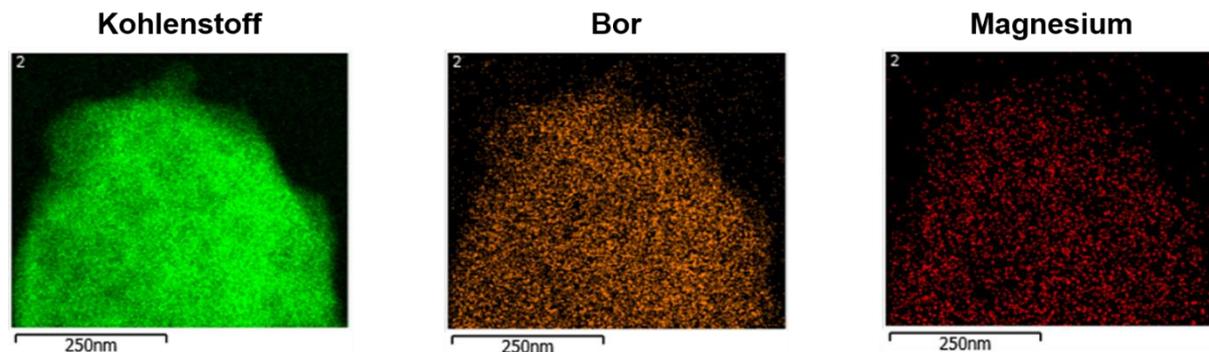


**Abbildung 147:** Normierte P-XRDs der STA-Rückstände der mit  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  gemahlene (links) und schmelzinfiltierte (rechts) Composite. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

In den P-XRDs der Rückstände der gemahlene Proben sind neben dem breiten Reflex der Schutzfolie ( $2\theta = 20\text{-}28^\circ$ ) und den aus graphitischen Bereichen im Kohlenstoff entstehenden breiten Reflexen ( $2\theta = 22^\circ$ ,  $2\theta = 44^\circ$  und  $2\theta = 80^\circ$ ) in allen Proben scharfe Reflexe einer Li-Mg-Legierung zu finden, obwohl bei der Reaktion von  $\text{LiBH}_4$  mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  eigentlich die Bildung von  $\text{MgB}_2$  erwartet wird. Die Bildung von Li-Mg bei der Zersetzung der Proben ist zunächst ein Indiz dafür, dass die beiden Metallhydride homogen verteilt vorliegen und vollständig zersetzt wurden. Die erste Annahme wird unter anderem durch TEM-Aufnahmen mit überlagerter EDX-Kartierung der Proben GMK-1-HF-Li-Mg und GMK-1-HF-Li-Mg-I bestätigt, die eine gleichmäßige Verteilung von Bor und Magnesium innerhalb des Materials zeigen (siehe Abbildung 148 und Abbildung 149).



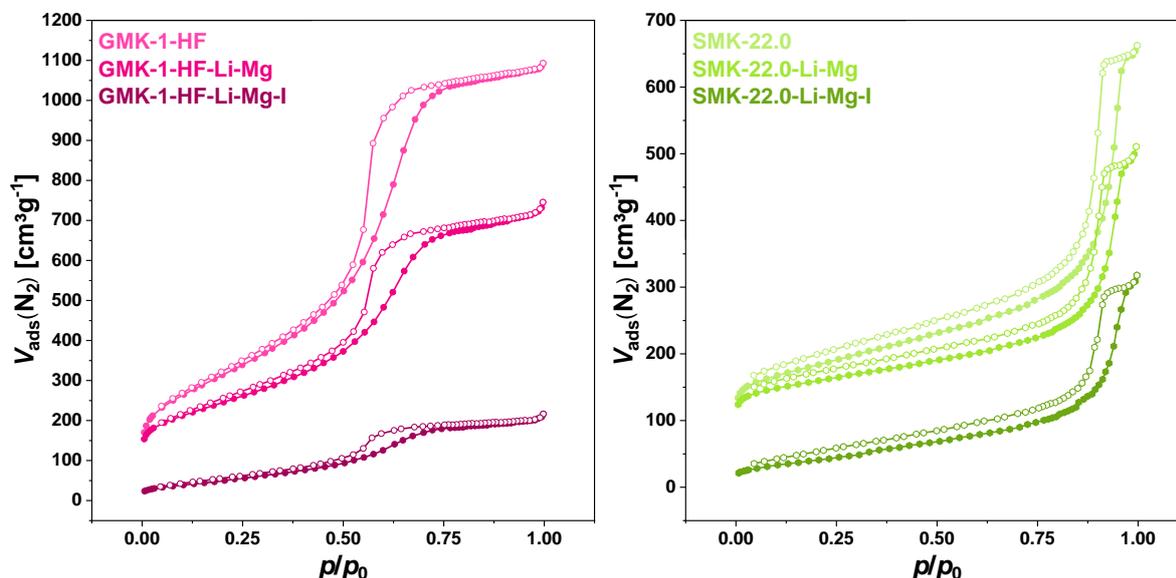
**Abbildung 148:** TEM-Aufnahmen mit überlagerter EDX-Kartierung (grün: C, orange: B, rot: Mg) der Probe GMK-1-HF-Li-Mg.



**Abbildung 149:** TEM-Aufnahmen mit überlagerter EDX-Kartierung (grün: C, orange: B, rot: Mg) der Probe GMK-1-HF-Li-Mg-I.

Weil in den P-XRDs der STA-Rückstände der gemahlten Proben keine weiteren Reflexe beobachtet werden können, kann keine Aussage über sonstige entstandene Zerfalls- oder Nebenprodukte getroffen werden. Möglicherweise entstandenes  $\text{MgB}_2$  könnte in amorpher Form vorliegen, wie es durch FANG *et al.* postuliert wurde.<sup>[126]</sup> In den Rückständen der imprägnierten Proben werden im Fall von GMK-1-HF-Li-Mg und SMK-8.7-Li-Mg ebenfalls scharfe Reflexe von Li-Mg beobachtet, die in den P-XRDs der übrigen Proben jedoch nicht auftreten. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Imprägnierung in diesen Proben unvollständiger als in den übrigen Proben abgelaufen ist und auf der äußeren Oberfläche größere Partikel von Li-Mg gebildet werden. Das Fehlen scharfer Li-Mg-Reflexe in den übrigen Proben sowie die höhere Intensität des breiten Reflexes bei  $2\theta = 43^\circ$  könnten ein Hinweis darauf sein, dass in diesen Proben  $\text{MgB}_2$  gebildet wurde (der Reflex bei  $2\theta = 43^\circ$  ist der intensivste Reflex von  $\text{MgB}_2$ , siehe auch Abbildung 254 im Anhang). Allerdings können der zuvor erwähnte Reflex sowie der schwache Reflex bei  $2\theta = 62^\circ$   $\text{MgO}$  zugeordnet werden und weil die Intensität der beiden Reflexe zu korrelieren scheint, sind diese vermutlich eher auf das Vorhandensein von  $\text{MgO}$  als auf das von  $\text{MgB}_2$  zurückzuführen. Dies bedeutet jedoch nicht, dass kein  $\text{MgB}_2$  entstanden ist, sondern lediglich, dass dieses vermutlich einen amorphen Charakter besitzt. Das Vorhandensein von  $\text{MgO}$  in den Rückständen der imprägnierten Proben ist wahrscheinlich auf die geringere Partikelgröße der in den Poren entstehenden Magnesiumpartikel und der damit verbundenen höheren Reaktivität gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen. Aufgrund dessen, dass die porösen Kohlenstoffe noch einen Restanteil Sauerstoff enthalten, entstehen während der Zersetzung durch die Reaktion des entstehenden  $\text{H}_2$  mit den Sauerstoffatomen der Kohlenstoffmatrices möglicherweise geringe Mengen  $\text{H}_2\text{O}$ , welche mit Mg zu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  reagiert, welches dann im weiteren Verlauf der STA zu  $\text{MgO}$  zersetzt wird.

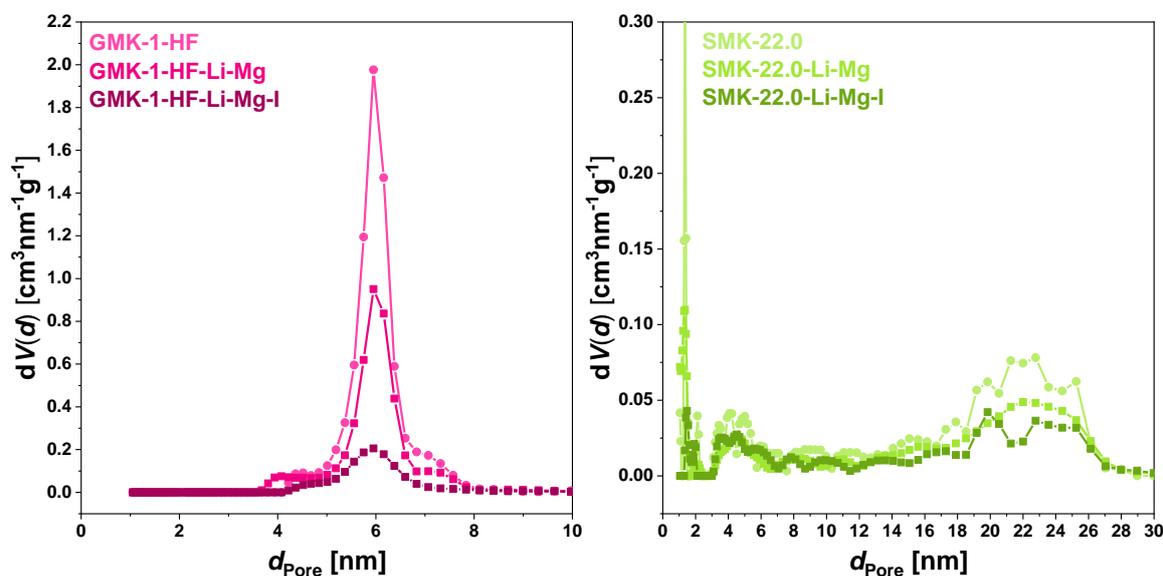
Abschließend wurden die gemahlene und schmelzimprägnierten  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption untersucht. Die erhaltenen  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen zweier ausgewählter Probenreihen sind in Abbildung 150 dargestellt; die übrigen Isothermen sind in Abbildung 255 im Anhang zu finden.



**Abbildung 150:**  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen (77 K) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe GMK-1-HF und SMK-22.0 sowie deren jeweilige gemahlene und schmelzimprägnierte  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite.

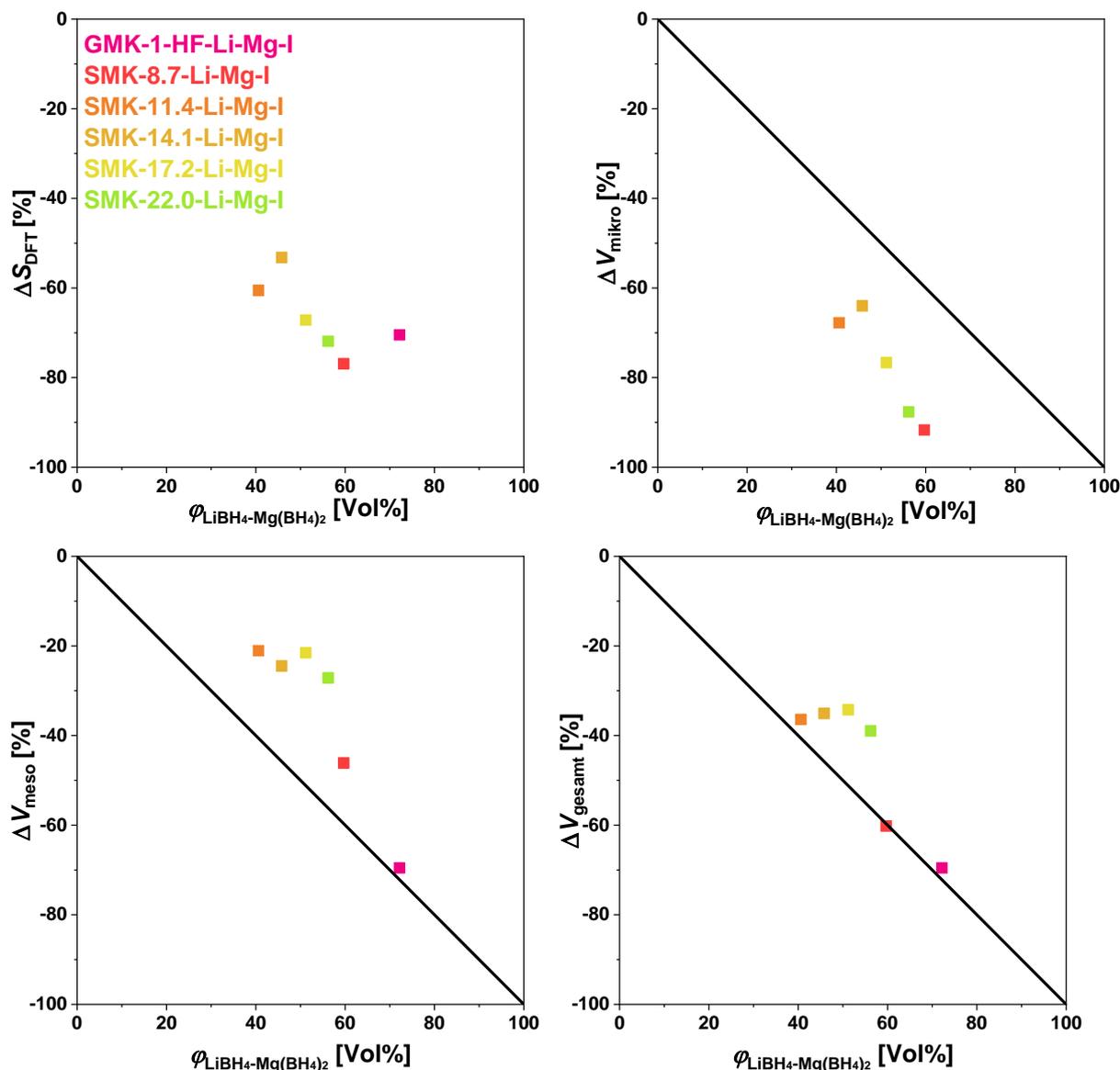
Die  $\text{N}_2$ -Isothermen der gemahlene und schmelzimprägnierten Komposite zeigen die zu erwartenden Verläufe und Trends: Nach dem Mahlen der Kohlenstoffe mit dem  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Gemisch sinkt das adsorbierte  $\text{N}_2$ -Volumen in allen Proben aufgrund der Verringerung des gravimetrischen Anteils des jeweiligen porösen Kohlenstoffes. Obwohl die die Verschiebung der Isothermen zu geringeren adsorbierten  $\text{N}_2$ -Volumina bei Verringerung des gravimetrischen Kohlenstoffanteil gleichmäßig sein sollte, ist diese Verschiebung bei Relativdrücken  $p/p_0 > 0.125$  größer als im Bereich darunter. Dies ist auf die Porosität des eingebrachten  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zurückzuführen, wodurch das massenbezogene Mikroporenvolumen in den gemahlene Proben deutlich weniger abnimmt, als das Mesoporenvolumen. Nach der Schmelzimprägnierung sinkt das adsorbierte  $\text{N}_2$ -Volumen dann weiter, weil das freie Porenvolumen durch die Metallhydride besetzt wird und die Porosität von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  durch die während der Imprägnierung stattfindende Phasenumwandlung verschwindet. Weil der volumetrische Beladungsgrad so gewählt wurde, dass eine Überladung der porösen Matrix verhindert wird, verbleibt in den schmelzimprägnierten Proben ein Rest freies Porenvolumen und es kann noch  $\text{N}_2$  adsorbiert werden. Die mittels DFT berechneten Porengrößenverteilungen der zuvor ausgewählten Proben sind in Abbildung 151 dargestellt. Die Porengrößenverteilungen der übrigen Proben sowie die aus den Porengrößenverteilungen

bestimmten spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und mittleren Porendurchmesser der Kompositmaterialien sind in Abbildung 256 und in Tabelle 86 im Anhang zu finden.



**Abbildung 151:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDFT$  Equilibrium)) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe GMK-1-HF und SMK-22.0 sowie deren jeweilige gemahlene und schmelzimprägnierte  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite.

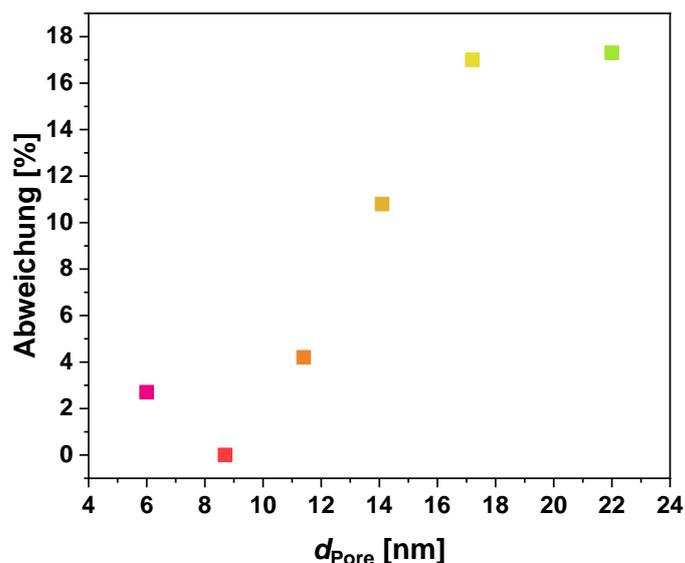
Die Porengrößenverteilungen spiegeln die zuvor anhand der Isothermen gemachten Aussagen wider. Die gemahlene Proben besitzen ein verringertes Porenvolumen, wobei die Größe der Poren nahezu unverändert bleibt. Nach der Schmelzimprägnierung zeigt sich eine Tendenz zu verringerten mittleren Porendurchmessern und das Porenvolumen nimmt in allen Proben weiter ab. Um die Füllung der Poren besser bewerten zu können, wurden anhand von Gleichung 4.1 die prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche und der Porenvolumina berechnet; die berechneten Werte sind in Tabelle 87 im Anhang zu finden. Bei Betrachtung der berechneten Werte der gemahlene Proben fällt zunächst auf, dass der Großteil der Proben positive Änderungen der spezifischen Oberfläche und des Mikro- bzw. Mesoporenvolumens aufweisen. Dies ist auf die Porosität von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zurückzuführen, da bei der Berechnung der Änderungen nur die Porosität der Matrix berücksichtigt wird. Bei genauer Kenntnis der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Porosität könnte diese bei der Berechnung der Änderungen berücksichtigt werden, allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchungen hierzu durchgeführt. Daher werden im Folgenden nur die prozentualen Änderungen der schmelzimprägnierten Proben betrachtet. Diese sind in Abbildung 152 in Abhängigkeit des jeweiligen volumetrischen RHC-Anteils dargestellt.



**Abbildung 152:** Auftragung der prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades  $\phi_{\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2}$  der mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Mg(BH}_4)_2$  imprägnierten Komposite. Die Gerade stellt die ideale Befüllung des Porenvolumens in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades dar.

Die Abnahme der spezifischen Oberfläche beträgt für die imprägnierten Proben zwischen 53-77 %. Die Höhe der Abnahme hängt in den SMK-Kompositen vom volumetrischen Beladungsgrad ab. Die einzige Probe, die aus diesem Muster herausfällt, ist die Probe SMK-11.4-Li-Mg-I. In dieser wurden möglicherweise ungefüllte Poren blockiert, wodurch die mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption messbare, spezifische Oberfläche stärker als erwartet abnimmt. Verglichen mit den SMK-Kompositen weist das GMK-Komposit trotz des deutlich höheren volumetrischen Beladungsgrades eine vergleichbare Reduktion der spezifischen Oberfläche auf. Dies ist auf die Mikroporen und deren höheren Einfluss auf die spezifische Oberfläche in den SMK-Materialien zurückzuführen, wodurch die Änderung der spezifischen Oberfläche

auch bei geringeren volumetrischen Beladungsgraden höher ausfällt. Für die Verringerung des Mikroporenvolumens kann derselbe Trend wie für die Änderung der spezifischen Oberfläche beobachtet werden: Je höher der volumetrische RHC-Anteil ist, desto höher fällt die Reduktion des Mikroporenvolumens aus. Die Reduktion liegt für alle Proben über der Geraden, die die gleichmäßige Befüllung des Porensystems in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades darstellt. Dies bedeutet entweder eine bevorzugte Füllung der Mikroporen oder aber eine Blockierung eines größeren Anteils freier Mikroporen. Weil die Änderung des Mesoporenvolumens für alle SMK-Komposite über der idealen Geraden liegt, scheint eher die bevorzugte Befüllung der Mikroporen stattzufinden, die auf die stärker vorherrschenden Kapillarkräfte zurückzuführen ist. Die Änderung des Gesamtporenvolumens zeigt, dass die Proben GMK-1-HF-Li-Mg-I, SMK-8.7-Li-Mg-I und SMK-11.4-Li-Mg-I nah bzw. auf der idealen Geraden liegen, wobei die übrigen Proben 10-18 % darüberliegen. Die in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Ergebnisse aus der  $N_2$ -Physisorption zeigten eher eine Änderung des Gesamtporenvolumens unter der idealen Geraden, die aus blockierten Poren resultiert (die einzige Ausnahme hiervon bilden die  $LiAlH_4$ -Komposite, in denen die Imprägnierung allerdings weniger erfolgreich war). Eine zu geringe Änderung des Gesamtporenvolumens müsste auf eine unvollständige Imprägnierung zurückgeführt werden. Unter dieser Annahme kann ein ungefährender Trend in Abhängigkeit der Porengröße der porösen Matrix beobachtet werden, denn die Abweichung von der idealen Gerade nimmt mit steigenden Porengröße zu (siehe Abbildung 153).



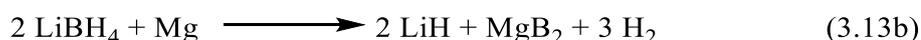
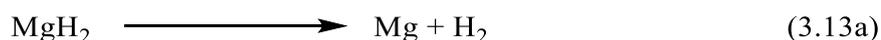
**Abbildung 153:** Prozentuale Abweichung der Änderung des Gesamtporenvolumens von der idealen Geraden in den schmelzimpregnierten  $LiBH_4$ - $Mg(BH_4)_2$ -Kohlenstoff-Kompositen in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix.

Weil so ein Trend für die übrigen Kompositmaterialien nicht gefunden wurde, kann über die Ursache nur gemutmaßt werden. Zum einen könnte das geschmolzene Eutektikum eine höhere Viskosität aufweisen, weswegen die in größeren Poren zunehmend schwächer wirkenden Kapillarkräfte teilweise nicht mehr ausreichen, das eutektische Gemisch während des Imprägniervorgangs vollständig in das Porensystem aufzunehmen. Andererseits wäre es auch möglich, dass der volumetrische Beladungsgrad der schmelzimprägnierten Proben zu hoch berechnet wurde, weil die genaue Zusammensetzung des Aktivmaterials nach der Imprägnierung unbekannt ist. Bei der Berechnung des volumetrischen Beladungsgrades wurden lediglich die Dichten von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  berücksichtigt. Entstehen während der Schmelzimprägnierung jedoch Zerfallsprodukte mit höherer Dichte (z.B.  $\text{MgH}_2$  oder  $\text{Mg}$ ), so wird der volumetrische Beladungsgrad bei der Berechnung überschätzt und die Änderung des Gesamtporenvolumens fällt in einigen Proben scheinbar zu gering aus. Eine nähere Bestimmung der Ursache für die zuvor erläuterte Beobachtung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht getätigt werden.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass das eutektische Gemisch  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  erfolgreich in die porösen Kohlenstoffe eingebracht werden konnte. Trotz der partiellen Zersetzung des Aktivmaterials während der Imprägnierung konnten Komposite erhalten werden, die zwischen 74-89 % des ursprünglichen gravimetrischen  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Anteils enthielten. Die Ergebnisse der STA zeigten eine deutliche Verschiebung der  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Zersetzungsreaktion von  $\text{LiBH}_4$  und dem bei der Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  entstehenden  $\text{MgH}_2$ . Diese Tatsache zusammen mit den Beobachtungen, die anhand von P-XRDs der STA-Rückstände und TEM-EDX-Aufnahmen gemacht wurden, lassen auf eine gleichmäßige Verteilung der beiden Metallhydride innerhalb der porösen Kohlenstoffmatrices schließen. Allerdings konnten in den Probenrückständen nach der STA keine Hinweise auf das Vorhandensein von  $\text{MgB}_2$  mittels P-XRD gefunden werden, weswegen unklar ist, ob die  $\text{H}_2$ -Abgabe/-Aufnahme in den Kompositproben reversibel ist. Die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption zeigen ebenfalls die erfolgreiche Imprägnierung der Poren mit  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ , geben jedoch auch Hinweise darauf, dass die Imprägnierung mit steigendem Porendurchmesser zunehmend unvollständiger abläuft. Ob die hergestellten Komposite reversibel de-/rehydriert werden können und wie hoch die reversible  $\text{H}_2$ -Speicherkapazität ist, wird in Kapitel 6.10.2 behandelt.

## 6.9 Nanostrukturierung von $\text{LiBH}_4$ und $\text{MgH}_2$ durch Schmelzimprägnierung der $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite mit $\text{LiBH}_4$

Das dritte RHC, welches untersucht wurde, ist das  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Komposit ( $n_{\text{LiBH}_4} : n_{\text{MgH}_2} = 2:1$ ). Zur Wiederholung, welche Reaktionen zwischen den beiden Metallhydriden stattfinden, folgen die Gleichungen 3.13a-3.14c:



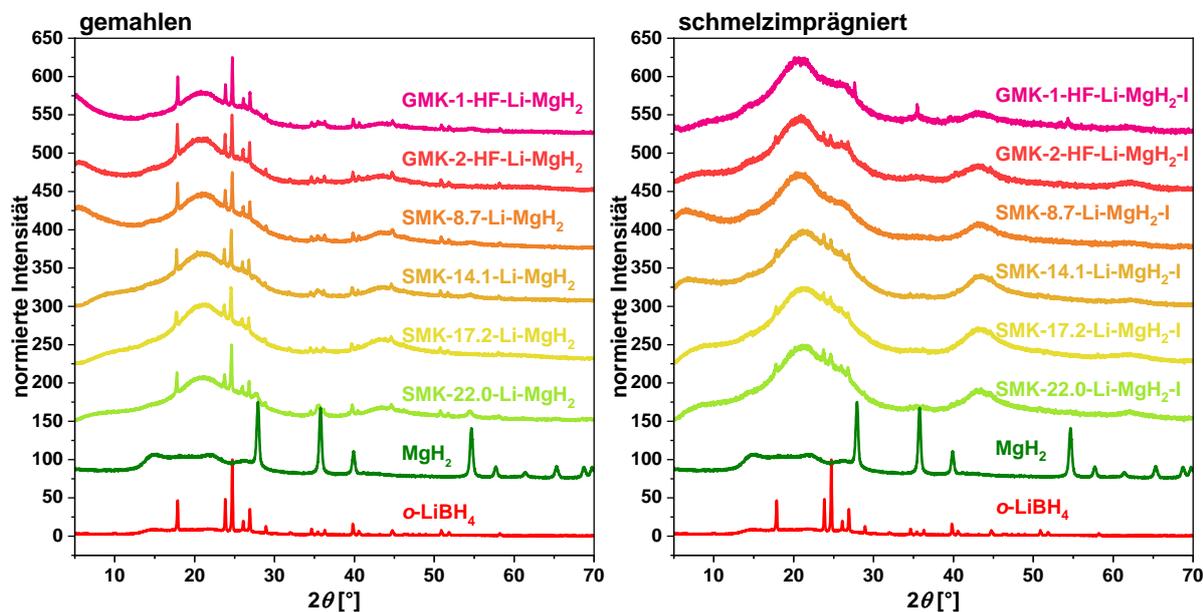
Weil  $\text{MgH}_2$  nicht direkt mittels Lösungsmittel- und Schmelzimprägnierung in die porösen Kohlenstoffe eingebracht werden kann, mussten zunächst über Umwege  $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite hergestellt werden. Hierzu wurden die porösen Kohlenstoffe zunächst mit  $\text{MgBu}_2$  imprägniert (siehe Kapitel 6.2) und die erhaltenen  $\text{MgBu}_2$ -Kohlenstoff-Komposite im Anschluss zu  $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Kompositen (siehe Kapitel 6.3) umgewandelt. Abschließend wurde  $\text{LiBH}_4$  mittels Schmelzimprägnierung in die  $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite eingelagert, wodurch letztendlich  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite erhalten wurden. Im Folgenden werden die gemahlene RHC-Kohlenstoff-Komposite (also die mit  $\text{LiBH}_4$  gemahlene  $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite) mit den Schmelzimprägnierten verglichen (die Probenamen der schmelzimprägnierten Komposite werden mit dem Kürzel „-I“ markiert). Die gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade der gemahlene Proben wurden anhand der theoretischen  $\text{MgH}_2$ -Anteile sowie der Einwaage an  $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposit und  $\text{LiBH}_4$  berechnet. Weil die  $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite jedoch unbekannte Massenanteile an Kohlenstoffverunreinigungen enthalten (siehe Kapitel 6.3), müssen die berechneten Hydridanteile als Näherungen betrachtet werden. Für die schmelzimprägnierten Proben wurden keine gravimetrischen und volumetrischen Hydridanteile berechnet, da nicht zugeordnet werden kann, ob die Massenverluste während der Schmelzimprägnierung auf die Zersetzung der Kohlenstoffverunreinigungen oder auf die der Metallhydride zurückzuführen sind. Die gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade der  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

**Tabelle 34:** Berechnete gravimetrische Beladungsgrade der mit LiBH<sub>4</sub> und MgH<sub>2</sub> gemahlene LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$w_{\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2}$ [Gew%]	$\varphi_{\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2}$ [Vol%]
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	28.7	30.4
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	28.3	26.4
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub>	18.7	21.5
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub>	15.6	23.9
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub>	14.1	22.9
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub>	20.0	31.5

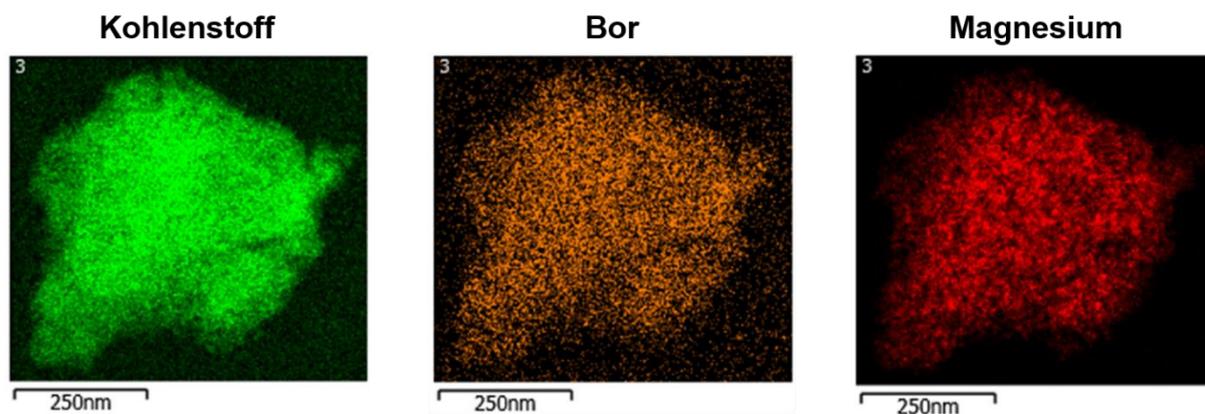
Die P-XRDs der gemahlene Proben (Abbildung 154) zeigen scharfe Reflexe von LiBH<sub>4</sub> und vereinzelt schwache, breite Reflexe von MgH<sub>2</sub> (P-XRD der Probe SMK-22.0-MgH<sub>2</sub>). Das Fehlen bzw. die Verbreiterung der MgH<sub>2</sub>-Reflexe ist darauf zurückzuführen, dass sich dieses bereits in nanostrukturierter Form in den Poren befindet. Weil die Größe der LiBH<sub>4</sub>-Partikel durch das Mahlen nicht wesentlich verringert wird, werden weiterhin scharfe LiBH<sub>4</sub>-Reflexe beobachtet. Nach der Schmelzimprägnierung werden aufgrund der Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub> im Fall der Proben GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub> und SMK-8.7-Li-MgH<sub>2</sub> keine und für die übrigen Proben nur noch sehr schwache und verbreiterte LiBH<sub>4</sub>-Reflexe beobachtet. Im P-XRD von GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub> werden nach der Schmelzimprägnierung zudem Reflexe von MgH<sub>2</sub> beobachtet, die zuvor nicht beobachtet wurden und möglicherweise auf eine weitere MgH<sub>2</sub>-Bildung, während der Schmelzimprägnierung hinweist. Die Schärfe der Reflexe lässt auf größere kristalline Partikel schließen. In keinem P-XRD können Reflexe für kristalline

Zerfalls- oder Nebenprodukte gefunden werden, weswegen die Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  während der Imprägnierung vermutlich ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 154:** Normierte P-XRDs der gemahlenden (links) und schmelzinfiltierten (rechts)  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

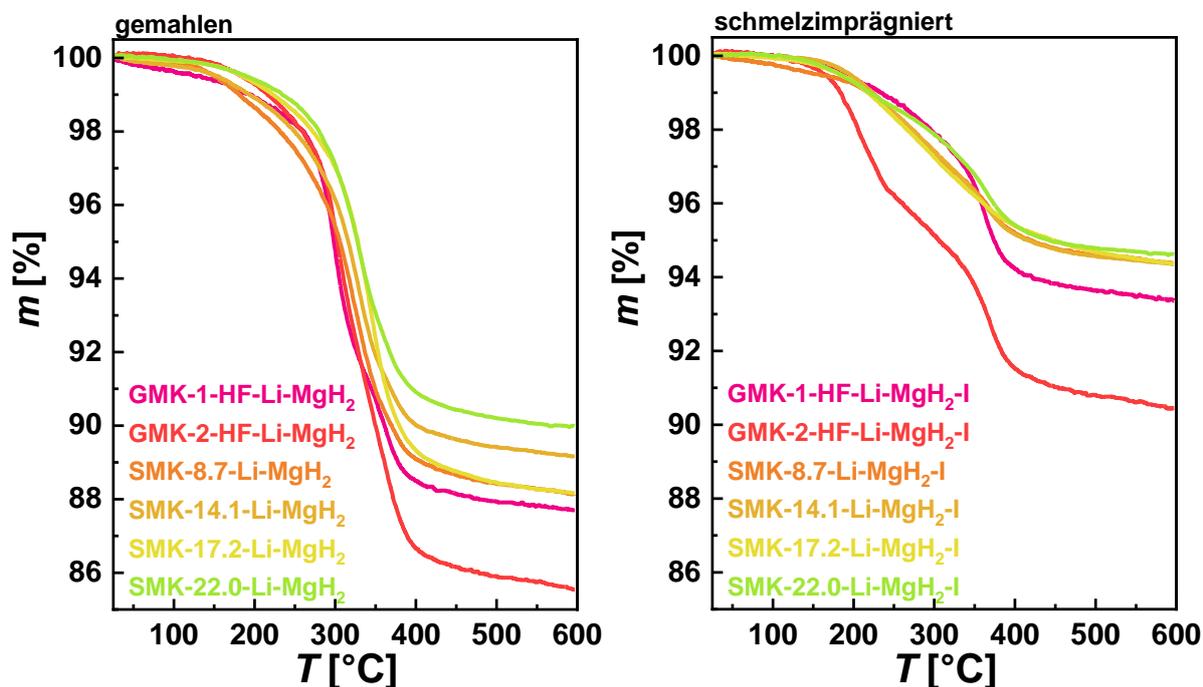
Eine TEM-Aufnahme mit überlagerter EDX-Kartierung der Probe  $\text{GMK-1-HF-Li-MgH}_2\text{-I}$  lässt zudem darauf schließen, dass die Verteilung von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$  innerhalb der Matrix gleichmäßig ist und somit durch die verwendete Imprägniermethode alle Proben gleichmäßig mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$  befüllt werden konnten.



**Abbildung 155:** TEM-Aufnahmen mit überlagerter EDX-Kartierung (grün: C, orange: B, rot: Mg) der Probe  $\text{GMK-1-HF-Li-MgH}_2\text{-I}$ .

Im Folgenden sind die Ergebnisse der STA der gemahlenden und schmelzinfiltierten  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite dargestellt. Abbildung 156 zeigt die TG-Kurven; die aus

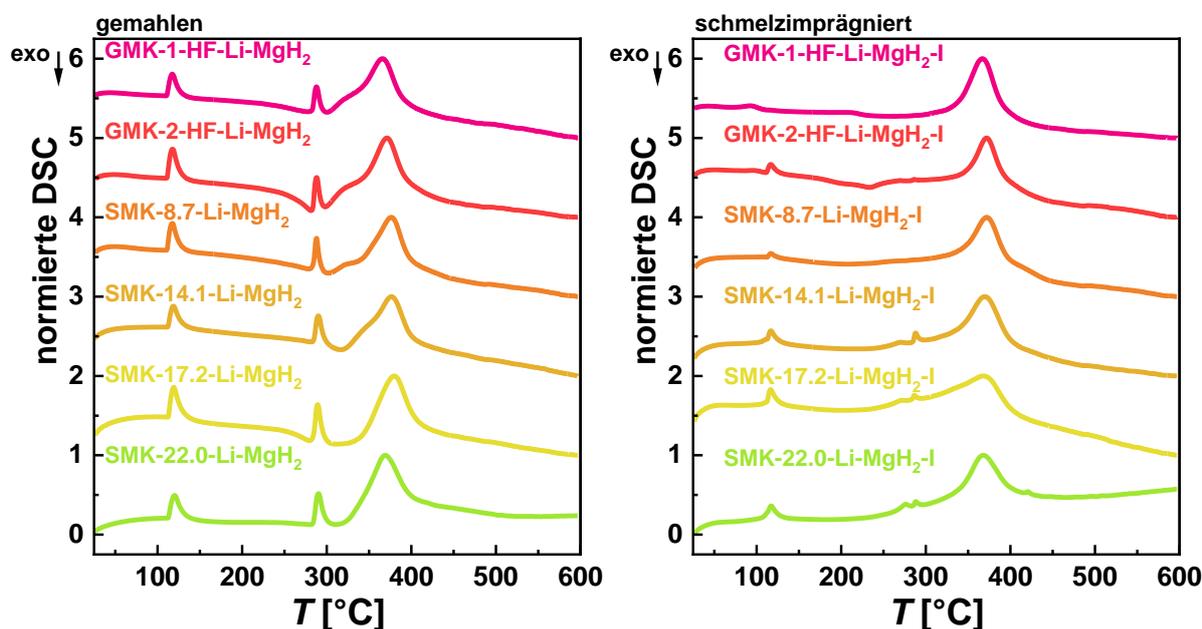
diesen bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte sowie die Massenverluste sind in Tabelle 88 im Anhang angegeben.



**Abbildung 156:** Mittels STA bestimmte TG-Kurven der gemahlene (links) und der schmelzpräparierte (rechts)  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-Kohlenstoff-Komposite}$ .

Die TG-Kurven der gemahlene Komposite zeigen einen einzelnen Zersetzungsschritt mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten zwischen 262-291 °C und Massenverluste zwischen 7.71-11.5 %. Vor Beginn der Schmelze von  $\text{LiBH}_4$  (bestimmt mittels DSC) betragen die Massenverluste zwischen 2.12-3.71 %. Diese sind verglichen mit den Massenverlusten in den schmelzpräparierten Proben recht hoch, sodass angenommen werden muss, dass diese nicht ausschließlich durch die Freisetzung adsorbierter Gase bedingt sind. Die TG-Kurven der schmelzpräparierten Proben zeigen unterschiedliche Verläufe. Die Kurven der Proben  $\text{GMK-1-HF-Li-MgH}_2\text{-I}$  und  $\text{SMK-17.2-Li-MgH}_2\text{-I}$  weisen ebenso wie die gemahlene Komposite nur einen einzelnen Zersetzungsschritt mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten von 304 °C bzw. 181 °C auf. Die übrigen imprägnierten Proben zeigen eine Zersetzung über zwei Schritte, wobei die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte des ersten Schrittes zwischen 143-206 °C und die des zweiten Schrittes zwischen 322-351 °C liegen. Die Massenverluste liegen für die meisten imprägnierten Proben sowohl vor der Schmelze von  $\text{LiBH}_4$  (0.49-1.6 %) als auch nach den Zersetzungsprozessen (5.37-9.54 %) deutlich unter denen der jeweiligen gemahlene Proben. Um die Prozesse, die während der STA in den Proben stattfinden, besser nachvollziehen zu können, werden die DSC-Kurven (Abbildung 157) und die Ionenströme (siehe Abbildung 257 und Abbildung 258 im Anhang) der gemahlene und

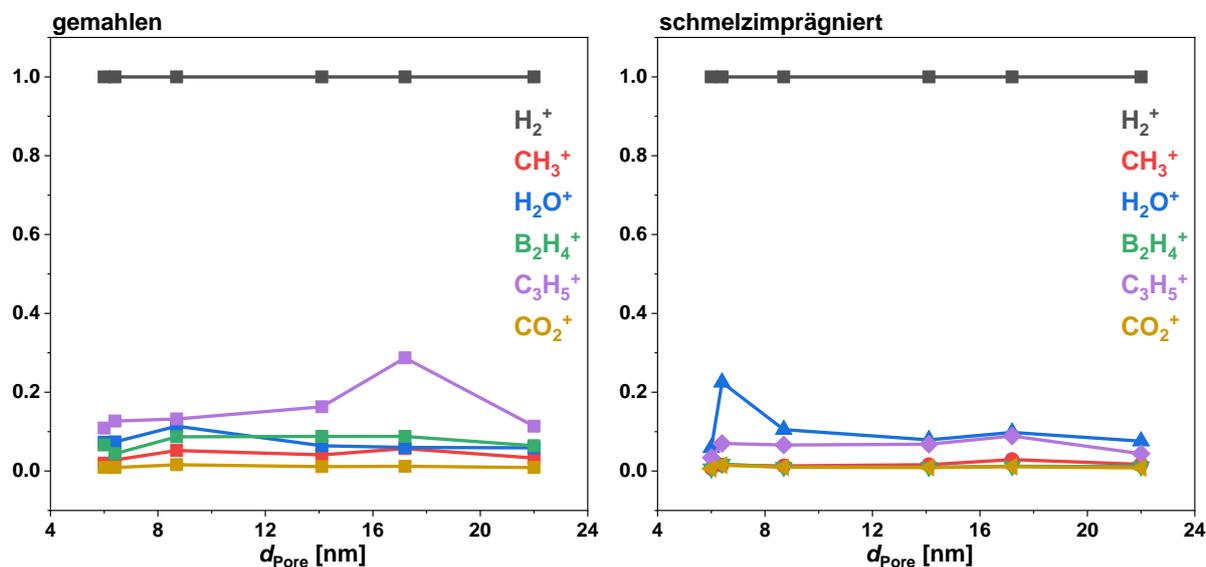
der schmelzprägnierten Komposite betrachtet. Die anhand dieser Kurven bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte sind in Tabelle 89 im Anhang angegeben.



**Abbildung 157:** Mittels STA bestimmte DSC-Kurven der gemahlene (links) und schmelzprägnierten (rechts)  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-Kohlenstoff}$ -Komposite. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

In allen DSC-Kurven der gemahlene Proben sind drei intensive endotherme Ereignisse zu beobachten, die der Phasenumwandlung von  $o\text{-LiBH}_4$  zu  $h\text{-LiBH}_4$ , dem Schmelzen von  $\text{LiBH}_4$  sowie dessen Zersetzung zuzuordnen sind. Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte für die Phasenumwandlung und für das Schmelzen sind in allen Proben sehr ähnlich und liegen zwischen 111-113 °C bzw. 283-284 °C. Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  weichen voneinander ab und liegen zwischen 332-350 °C. Den geringsten  $T_{\text{Onset}}$ -Wert weist die Probe SMK-22.0-Li-MgH<sub>2</sub> auf, was allerdings nicht auf eine Verschiebung der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  zu tieferen Temperaturen zurückgeführt werden kann. Die Ursache hierfür liegt vielmehr in der Zersetzung des bereits nanostrukturierten  $\text{MgH}_2$ . Dessen Zersetzung findet bei einer tieferen Temperatur als die von  $\text{LiBH}_4$  statt und ist in den Proben GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>, GMK-2-HF-Li-MgH<sub>2</sub>, SMK-8.7-Li-MgH<sub>2</sub> und SMK-14.1-Li-MgH<sub>2</sub> als Schulter neben dem  $\text{LiBH}_4$ -Zersetzungspeak zu erkennen (siehe Abbildung 259 im Anhang). Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte dieser Zersetzung liegen zwischen 303-322 °C und sind mit zunehmendem Porendurchmesser der Kohlenstoffmatrix zu höheren Temperaturen verschoben. In den DSC-Kurven der Proben SMK-17.2-Li-MgH<sub>2</sub> und SMK-22.0-Li-MgH<sub>2</sub> ist eine solche Schulter nicht mehr zu erkennen, weil der Peak der Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  in den der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  übergeht und dessen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert scheinbar zu tieferen Temperaturen verschoben ist, obwohl in diesen Proben noch keine

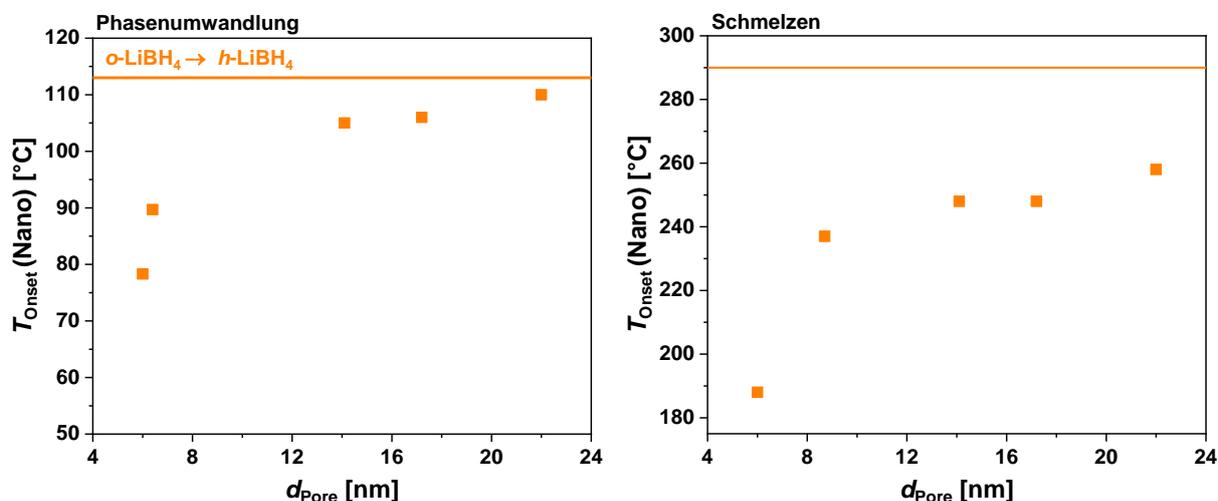
vollständige Nanostrukturierung von  $\text{LiBH}_4$  stattgefunden hat. Die Ionenströme der gemahlene Proben zeigen neben der Freisetzung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  noch das Entstehen von Kohlenwasserstofffragmenten, die der Zersetzung der Kohlenstoffverunreinigungen, die bei der Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$  zu  $\text{MgH}_2$  entstanden sind, zuzuordnen sind. Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte dieser Kurven betragen zwischen 265-316 °C und stimmen mit den zuvor bestimmten Werten der  $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite überein (siehe Kapitel 6.3). Verglichen mit den  $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Kompositen ist die relative Intensität des  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ -Fragmentes im Vergleich zu der Intensität des  $\text{H}_2^+$ -Fragmentes deutlich geringer (siehe Abbildung 158), was jedoch auf die Zunahme der  $\text{H}_2$ -Freisetzung im Zuge der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  zurückgeführt werden muss. Nach der Schmelzimpregnierung nimmt sowohl die relative Intensität des  $\text{CH}_3^+$ - und des  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ -Fragmentes als auch die des  $\text{B}_2\text{H}_4^+$ -Fragmentes deutlich ab. Dies zeigt, dass sich die Kohlenstoffverunreinigungen während der Schmelzimpregnierung entfernen lassen und, dass die Nanostrukturierung von  $\text{LiBH}_4$  die Freisetzung von Diboran unterdrückt. Die exothermen Ereignisse mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten von 252 °C und 248 °C in den Proben GMK-2-HF-Li-MgH<sub>2</sub> und SMK-17.2-Li-MgH<sub>2</sub> sind wahrscheinlich auf die Reaktion des schmelzenden  $\text{LiBH}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen.



**Abbildung 158:** Mittels STA bestimmte, normierte relative Intensitäten der Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 41, 44$ ) der Zersetzung der gemahlene (links) und der schmelzimpregnierte (rechts)  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Komposite.

Die DSC-Kurven der schmelzimpregnierte Proben weisen zwischen 3-6 Ereignisse auf. Mit Ausnahme der Proben GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>, SMK-8.7-Li-MgH<sub>2</sub> und SMK-22.0-Li-MgH<sub>2</sub> können jeweils zwei endotherme Ereignisse für die Phasenumwandlung von  $\text{LiBH}_4$  in nanostrukturierter Form und als Volumenmaterial beobachtet werden (für einen genaueren

Ausschnitt des Temperaturbereichs siehe Abbildung 260 links im Anhang). Die Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub> zeigt nur ein endothermes Ereignis der Phasenumwandlung bei deutlich verringerter Temperatur und die Probe SMK-22.0-Li-MgH<sub>2</sub> eines, dessen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert nur geringfügig zu tieferer Temperatur verschoben ist und vermutlich in das Signal des Volumenmaterial-Übergangs übergeht. Für die Probe SMK-8.7-Li-MgH<sub>2</sub> wird ein Ereignis für den Phasenübergang des Volumenmaterials sowie ein extrem schwaches Signal bei tieferer Temperatur beobachtet, dessen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert allerdings nicht zu bestimmen ist. Die Verschiebung der Phasenumwandlung zu tieferen Temperaturen hängt vom mittleren Porendurchmesser der porösen Matrix ab und folgt demselben Trend, der zuvor bereits in den schmelzimprägnierten, LiBH<sub>4</sub>-enthaltenden Kompositen beobachtet wurde (siehe Abbildung 159).

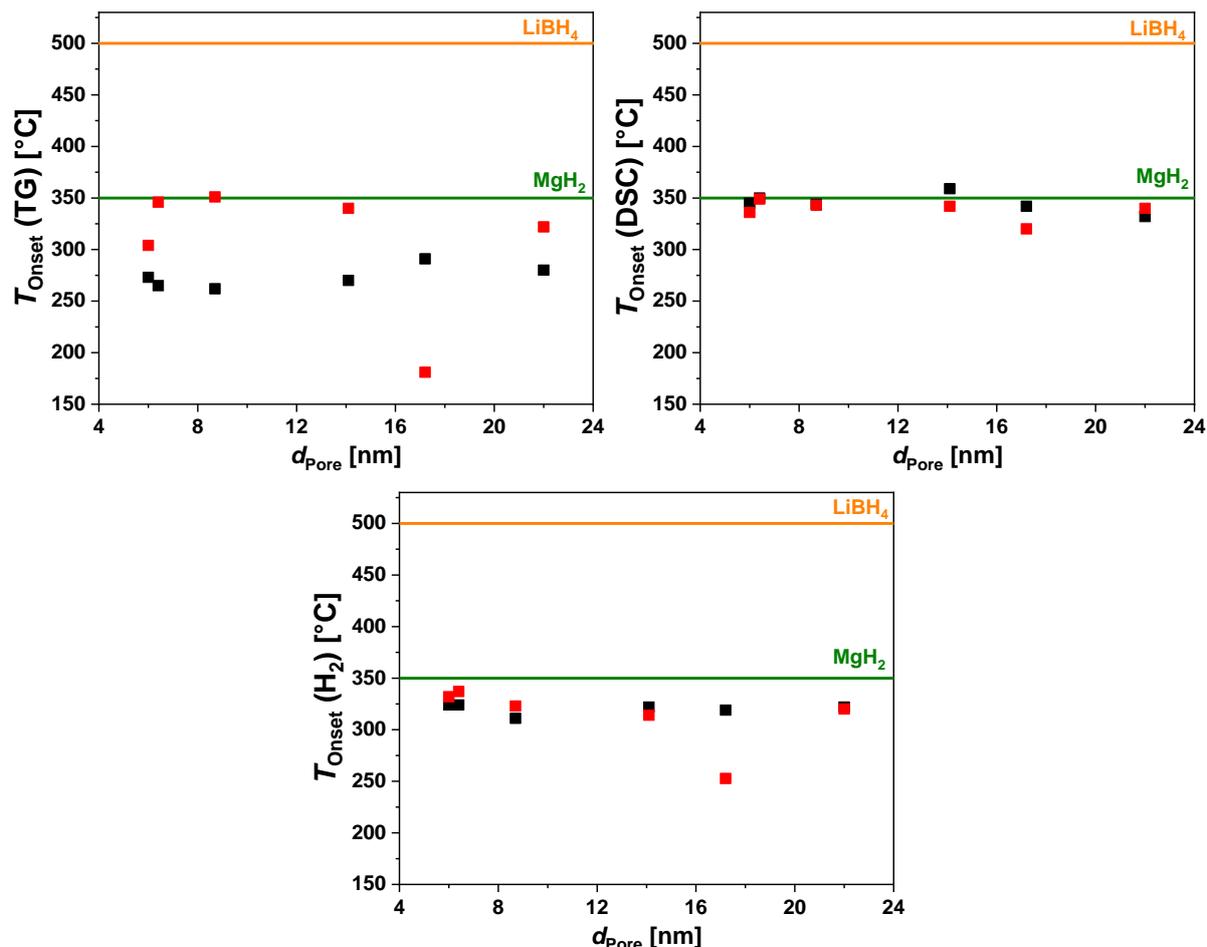


**Abbildung 159:** Anhand der DSC-Kurven ermittelte  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Phasenumwandlung und das Schmelzen von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> in den schmelzimprägnierten LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Kompositen. Die orangenen Geraden parallel zur Abszisse geben den  $T_{\text{Onset}}$ -Wert des jeweiligen Übergangs für LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial an.

Für das Schmelzen von LiBH<sub>4</sub> werden in den schmelzimprägnierten Proben unterschiedliche viele Signale beobachtet. Während die DSC-Kurve der Proben GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I und SMK-8.7-Li-MgH<sub>2</sub>-I jeweils ein endothermes Ereignis für das Schmelzen von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> ( $T_{\text{Onset}} = 188$  °C und 237 °C) aufweisen, zeigt die DSC-Kurve der Probe GMK-2-HF-Li-MgH<sub>2</sub> nur ein Ereignis für LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial. Diesem gehen ein oder zwei exotherme Ereignisse voraus, die wahrscheinlich auf die Bildung von Hydroxiden unter Freisetzung von H<sub>2</sub> sowie der Freisetzung von H<sub>2</sub>O in Form von Kristallwasser aus Hydroxiden zurückzuführen sind. Ein Indiz hierfür sind Signale in den Kurven der H<sub>2</sub><sup>+</sup>- und der H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>-Fragmente ( $T_{\text{Onset}} = 171$  °C und 185 °C). Diese Nebenreaktionen sind zudem mit einem deutlichen Massenverlust verbunden und somit die Ursache für den ersten Zerfallsschritt in der TG-Kurve dieser Probe. Die übrigen Proben zeigen jeweils ein endothermes Ereignis für

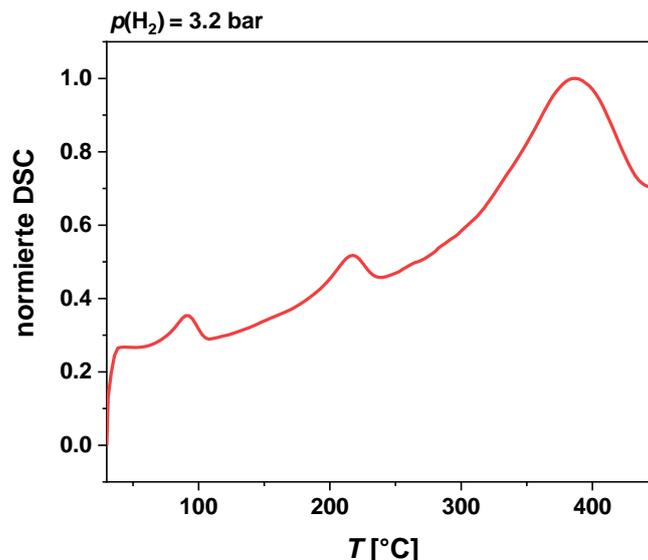
das Schmelzen von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  und die des Volumenmaterials. Obwohl die Intensität der Signale des Volumenmaterials im Vergleich zu den gemahlten Proben deutlich verringert ist, bedeutet deren Vorhandensein, dass  $\text{LiBH}_4$  in diesen Proben nicht vollständig nanostrukturiert werden konnte. Dies könnte auf blockierte Poren, die während der Imprägnierung mit  $\text{MgBu}_2$  und der nachfolgenden Umwandlung zu  $\text{MgH}_2$  entstanden, zurückzuführen sein. Blockierte Poren könnten dazu führen, dass das geschmolzene  $\text{LiBH}_4$  nicht vollständig in die Poren gelangen konnte. Die Verschiebung der  $T_{\text{Onset}}$ -Werte des Schmelzens von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  zu tieferen Temperaturen hängt ebenfalls vom mittleren Porendurchmesser der porösen Kohlenstoffmatrix ab. Zwar kann die Verschiebung aufgrund fehlender Signale in den DSC-Kurven nicht für alle  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite bestimmt werden, allerdings stimmen die bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte in etwa mit denen überein, die für andere  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite gefunden wurden (siehe Kapitel 6.6.2). Daher kann angenommen werden, dass für die  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite derselbe Trend in Bezug auf die Reduktion der  $T_{\text{Onset}}$ -Temperaturen des Schmelzens gilt und das Vorhandensein von  $\text{MgH}_2$  keinen Einfluss auf die Phasenumwandlung und das Schmelzen von  $\text{LiBH}_4$  hat. Die DSC-Kurven der schmelzimprägnierten Proben zeigen jeweils ein einzelnes breites, endothermes Ereignis für die Zersetzung des Hydridgemisches, dessen  $T_{\text{Onset}}$ -Werte zwischen 320-349 °C liegen. Anhand des  $\text{H}_2$ -Signals wird jedoch deutlich, dass die Freisetzung von  $\text{H}_2$  in allen Proben bereits bei Temperaturen um 320 °C beginnt. Bei dieser Temperatur beginnt vermutlich die Zersetzung von  $\text{MgH}_2$ , bei der jedoch nur ein geringer Anteil (verglichen mit dem Gesamtgehalt)  $\text{H}_2$  freisetzt wird. Im Anschluss darauf beginnt die Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  und die Freisetzung von erheblichen Mengen an  $\text{H}_2$ . Der Vergleich der  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der gemahlten und der schmelzimprägnierten Proben zeigt ein gemischtes Bild (siehe Abbildung 160). Während die aus den TG-Kurven bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der gemahlten Proben (mit Ausnahme von SMK-17.2-Li- $\text{MgH}_2$ ) stets bei tieferen Temperaturen liegen, sind die aus den DSC- und den  $\text{H}_2$ -Kurven bestimmten Werte für beide Probenreihen in etwa gleich. Der Grund für die erste Beobachtung liegt höchstwahrscheinlich in der Zersetzung der Kohlenstoffverunreinigungen, bei der gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen entstehen und die ab 265 °C stattfindet. Diese Zersetzung geht mit einem erheblichen Massenverlust einher, wodurch der  $T_{\text{Onset}}$ -Wert zu geringeren Temperaturen verschoben wird. Die mittels DSC- und  $\text{H}_2$ -Kurven bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte geben dagegen ausschließlich den Beginn der Zersetzung der Hydride wieder. Weil das bereits nanostrukturierte  $\text{MgH}_2$  im Vergleich zum  $\text{LiBH}_4$  bei tieferen Temperaturen zersetzt wird, sind die anhand der  $\text{H}_2$ -Kurven bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte für beide Probengruppen ungefähr gleich und unterhalb der  $T_{\text{Onset}}$ -Werte, die

mittels DSC-Kurven bestimmt wurden. Die einzige Ausnahme hiervon bildet die Probe SMK-17.2-Li-MgH<sub>2</sub>-I, bei der bereits während des Schmelzens von LiBH<sub>4</sub> eine große Menge an H<sub>2</sub> frei wird. Auch die mittels DSC bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte liegen für beide Probenreihen in etwa im gleichen Temperaturbereich. Dies liegt daran, dass die Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub> auch in den gemahlten Proben während der STA stattfindet, wodurch sich die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Zersetzung in diesen Proben ebenfalls zu tieferen Temperaturen verschieben. Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der LiBH<sub>4</sub>-Zersetzung der schmelzimpregnierten Proben entspricht denen, die für die LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite gefunden wurden (siehe Kapitel 6.6.1), obwohl durch die Kombination von MgH<sub>2</sub> und LiBH<sub>4</sub> eine weitere Reduktion der Zersetzungstemperatur erwartet wird. Allerdings zeigten Untersuchungen durch PINKERTON *et al.*, dass die kooperative Reaktion von LiBH<sub>4</sub> mit MgH<sub>2</sub> nur dann stattfindet, wenn die Zersetzung bei 3 bar H<sub>2</sub>-Druck erfolgt, weil andernfalls die separate Zersetzung der Metallhydride kinetisch begünstigt ist.<sup>[120]</sup> Weil die STA-Messungen im Argonstrom durchgeführt wurden, wird in diesen die separate Zersetzung von MgH<sub>2</sub> und LiBH<sub>4</sub> und keine weitere Verringerung der Zersetzungstemperatur aufgrund von Synergieeffekten beobachtet.



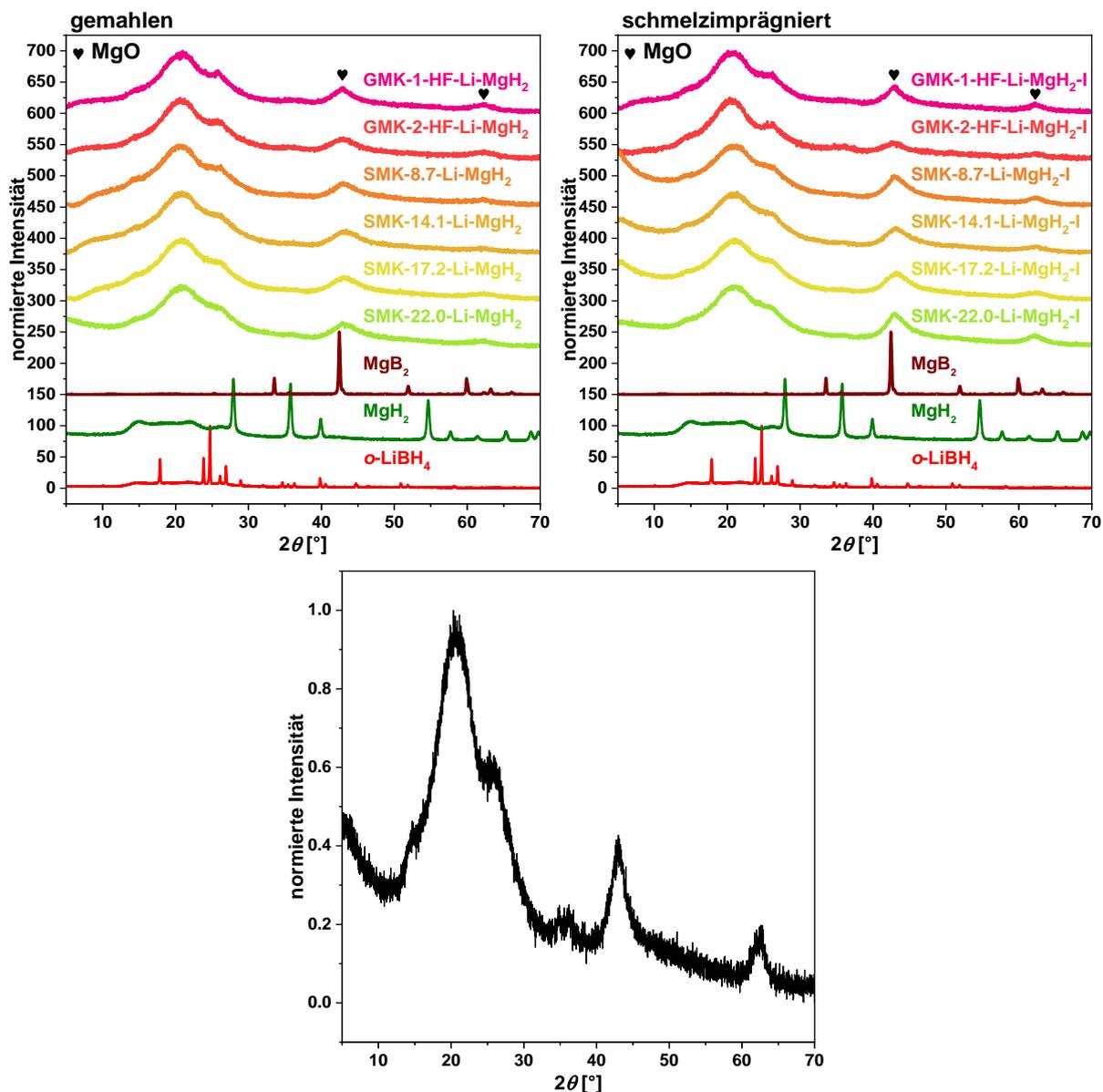
**Abbildung 160:** Anhand der TG-, DSC- und  $\text{H}_2$ -Kurven bestimmte  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Zersetzung der gemahlenen (schwarz) und der schmelzimprägnierten (rot)  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite. Die Geraden parallel zur Abszisse zeigen die jeweilige Zersetzungstemperatur für  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$  als Volumenmaterial.

Um zu überprüfen, ob die Zersetzung unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre zur kooperativen Reaktion von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$  unter weiterer Reduktion der Zersetzungstemperatur führt, wurde die Probe GMK-1-HF-Li-Mg $\text{H}_2$ -I mittels HP-DSC bei einem  $\text{H}_2$ -Druck von ca. 3 bar gemessen (Abbildung 161).



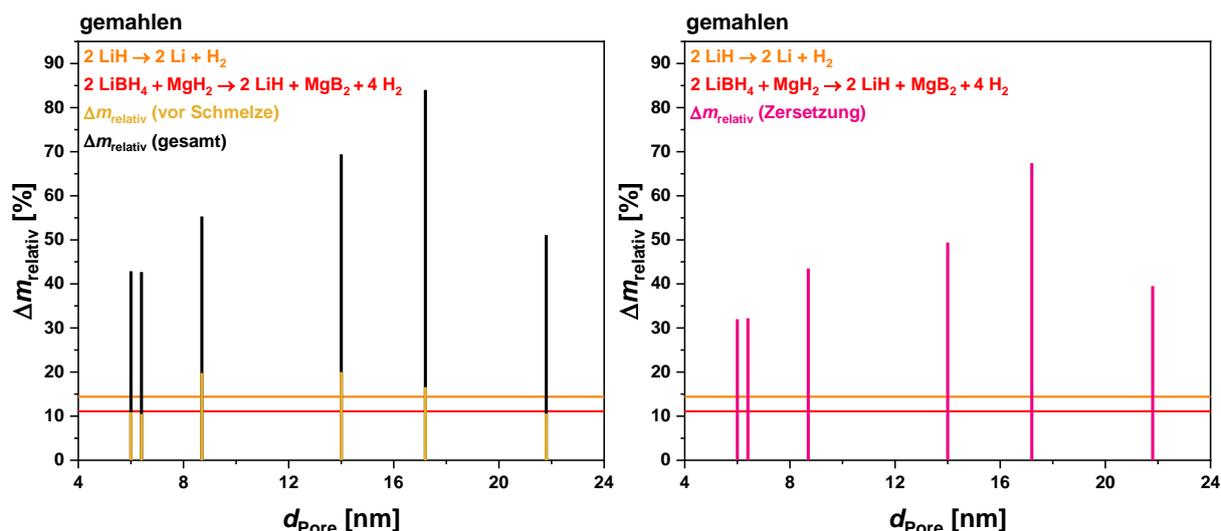
**Abbildung 161:** Mittels HP-DSC bestimmte DSC-Kurve der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I im Temperaturbereich zwischen 30-450 °C. Die Messung wurde bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 3 bar durchgeführt. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt.

Die unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre ermittelte DSC-Kurve zeigt drei endotherme Ereignisse mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten von 71.3 °C, 192.4 °C und 316 °C, die der Phasenumwandlung und dem Schmelzen von LiBH<sub>4</sub> sowie der Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> und MgH<sub>2</sub> zugeordnet werden können. Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der beiden Umwandlungs-Signale stimmen sehr gut mit den mittels STA bestimmten Werten überein, da diese Übergänge druckunabhängig sind. Der mittels HP-DSC bestimmte  $T_{\text{Onset}}$ -Wert der Zersetzung liegt trotz des höheren H<sub>2</sub>-Drucks, der bei der separaten Zersetzung der Metallhydride eine Verschiebung des  $T_{\text{Onset}}$ -Wertes zu höheren Temperaturen zur Folge hätte, ca. 16 °C tiefer liegt als der STA-Wert. Dies ist ein eindeutiges Indiz für die kooperative Reaktion von LiBH<sub>4</sub> und MgH<sub>2</sub> unter Bildung von MgB<sub>2</sub>, zu einer Verringerung der Zersetzungstemperatur führt. Die Verringerung der Zersetzungstemperatur resultiert aus dem exothermen Charakter der MgB<sub>2</sub>-Bildung und der damit verbundenen Reduktion der Reaktionsenthalpie. Die P-XRDs der STA-Rückstände beider Probengruppen (Abbildung 162) zeigen neben dem breiten Reflex der Schutzfolie im Bereich um  $2\theta = 20^\circ$  lediglich zwei breite Reflexe von MgO bei  $2\theta = 42^\circ$  und  $62^\circ$ . Auch ein P-XRD des HP-DSC-Rückstandes der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub> zeigt lediglich die zuvor genannten Reflexe. Die extrem schwachen Reflexe um  $2\theta = 35^\circ$  sind möglicherweise auf LiOH zurückzuführen. Der Rückstand der HP-DSC-Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub> ist der einzige, für den das Vorhandensein von MgB<sub>2</sub> angenommen werden kann. Die Abwesenheit von MgB<sub>2</sub>-Reflexen kann dahingegen bedeuten, dass das entstandene MgB<sub>2</sub> vermutlich amorph ist. Abgesehen von der Bildung von MgO, welche auf die Nebenreaktion von MgH<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O hinweist, kann keinerlei Aussage zu potentiell entstandenen Reaktionsprodukten getroffen werden.



**Abbildung 162:** Normierte P-XRDs der STA-Rückstände der gemahlten (oben links) und der schmelzinfiltierten (oben rechts)  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-Kohlenstoff-Komposite}$  sowie des HP-DSC-Rückstandes der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I (unten Mitte). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven der oberen Abbildungen sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

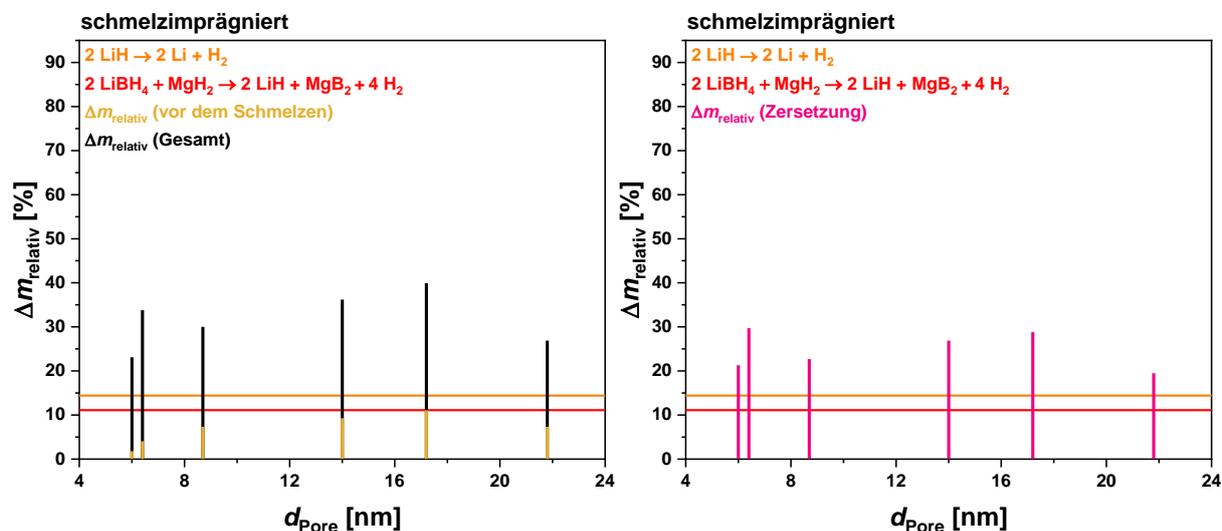
Um die STA-Analyse abzuschließen, wurden die mittels TG bestimmten Massenverluste in Relation zum gravimetrischen Beladungsgrad berechnet (siehe Tabelle 90 im Anhang) und mit den theoretisch zu erwartenden Massenverlusten der Zersetzungsreaktionen des RHCs  $2 \text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  verglichen (Abbildung 163 und Abbildung 164).



**Abbildung 163:** Mittels STA bestimmte, zum jeweiligen Beladungsgrad relative Massenverluste vor der Schmelze von  $\text{LiBH}_4$  sowie der Gesamtmassenverlust (links) und die der Metallhydridzersetzung (rechts) der gemahlene  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite. Die rote und orangene Gerade parallel zur Abszisse geben jeweils den theoretischen Massenverlust der angegebenen Zersetzungsreaktion wieder.

Es wird sofort ersichtlich, dass der Gesamtmassenverlust in beiden Probenreihen deutlich höher ausfällt, als es durch die Zersetzung des RHCs der Fall sein sollte. Für die gemahlene Proben liegt der relative Massenverlust aller Proben bereits vor dem Schmelzen von  $\text{LiBH}_4$  über dem theoretisch zu erwartenden Massenverlust. Vor dem Schmelzen finden keinerlei Zersetzungsreaktionen der Hydride statt, allerdings beginnt die Zersetzung der Kohlenstoffverunreinigungen bei ca. 265 °C. Diese Zersetzungsprozesse finden zudem parallel zur Zersetzung der Metallhydride statt, sodass sowohl der relative Massenverlust vor dem Schmelzen von  $\text{LiBH}_4$  als auch der während der Zersetzung der Hydride ermittelte Massenverlust deutlich zu hoch liegt. Zwar finden laut der Ionenströme auch die Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  statt, allerdings sind die relativen Intensitäten dieser Ionenströme extrem gering, sodass deren Anteil am Massenverlust als sehr gering einzuschätzen ist. Die einzige Ausnahme hiervon bildet die Probe GMK-2-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I, die eine vermehrte Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  aufweist (diese resultiert wahrscheinlich aus der Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , welches als Verunreinigung in den Poren vorliegt), sodass der daraus resultierende Massenverlust einen höheren Beitrag zum Gesamtmassenverlust leistet. Unter der Annahme, dass die theoretischen gravimetrischen Beladungsgrade den realen Beladungsgraden entsprechen, lägen die relativen Gesamtmassenverluste der gemahlene Proben zwischen 31.6-72.9 % (ohne die Zersetzung von entstandenem  $\text{LiH}$  zu berücksichtigen) bzw. 28.3-69.6 % (unter Berücksichtigung der Zersetzung von entstandenem  $\text{LiH}$ ) über den theoretischen Massenverlusten. Daraus lässt sich ableiten, dass die gemahlene Proben extrem große Mengen

an diesen Kohlenstoffverunreinigungen enthalten. Werden nur die relativen Massenverluste ab der Zersetzung der Metallhydride betrachtet, so liegen diese zwischen 20.9-56.3 bzw. 17.6-53.0 % über den theoretisch zu erwartenden Werten.



**Abbildung 164:** Mittels STA bestimmte, zum jeweiligen Beladungsgrad relative Massenverluste vor dem Schmelzen von  $\text{LiBH}_4$  sowie der Gesamtmassenverlust (links) und die der Metallhydridzersetzung (rechts) der schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite. Die rote und orangene Gerade parallel zur Abszisse geben jeweils den theoretischen Massenverlust der angegebenen Zersetzungsreaktion wieder.

In den schmelzimpregnierten Proben liegen die relativen Massenverluste zwar immer noch über den theoretisch zu erwartenden Werten, allerdings liegen die Gesamtmassenverluste mit 9.1-28.8 % bzw. 5.8-25.5 % deutlich weniger über den theoretischen Massenverlusten im Vergleich zu den gemahlten Proben. Werden nur die relativen Massenverluste ab der Zersetzung der Metallhydride betrachtet, so liegen diese zwischen 4.4-17.7 bzw. 1.1-14.4 % über den theoretisch zu erwartenden Massenverlusten, was zeigt, dass während der Schmelzimpregnierung große Mengen der Kohlenstoffverunreinigungen entfernt werden konnten. Dennoch verbleibt nach der Schmelzimpregnierung ein nicht zu vernachlässigender Restanteil, der es unmöglich macht, aus den Massenverlusten auf den genauen Massenverlust durch Zersetzung der Metallhydride sowie auf den realen gravimetrischen Beladungsgrad zu schließen. Jedoch lassen sich unter der Annahme, dass der reale gravimetrische Hydridanteil dem Theoretischen entspricht und die Kohlenstoffverunreinigungen rückstandslos zersetzt werden, näherungsweise gravimetrische Anteile der Kohlenstoffverunreinigungen berechnen, wodurch die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Physisorption genauer evaluiert werden können. Hierzu wird zunächst angenommen, dass die beobachteten Gesamtmassenverluste der gemahlten und der schmelzimpregnierten Proben ausschließlich auf die Zersetzung der Hydride und der Kohlenstoffverunreinigungen zurückzuführen sind und dass die relative Masse der

freigesetzten H<sub>2</sub>-Menge 11.1 % betrug (LiH also nicht zersetzt wurde). Somit lässt sich aus den theoretischen gravimetrischen Beladungsgraden und der folgenden Gleichung näherungsweise der gravimetrische Anteil der Kohlenstoffverunreinigungen berechnen:

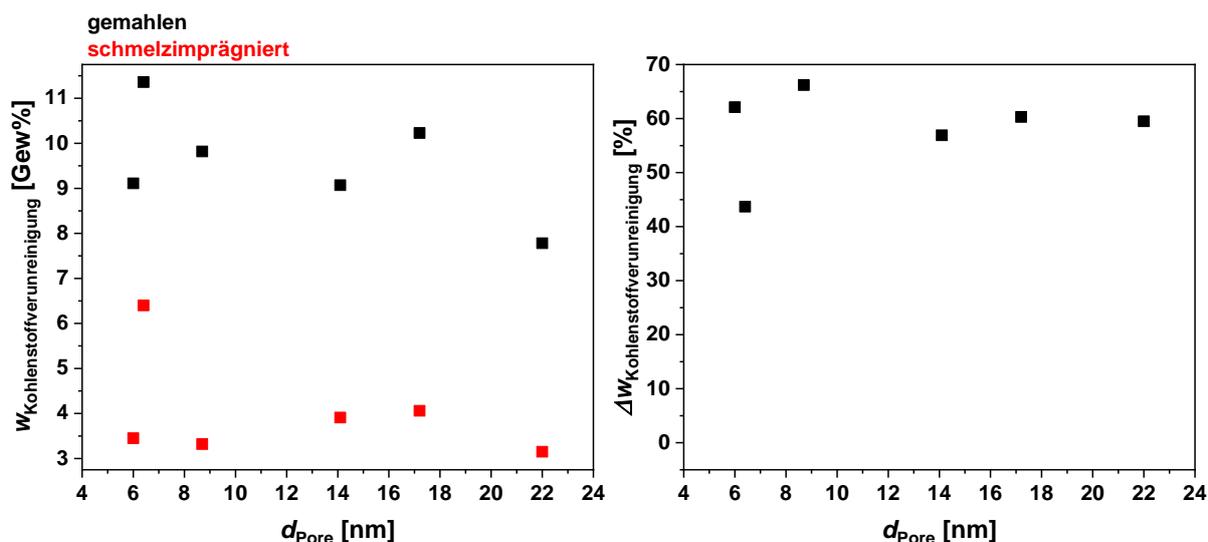
$$w_{\text{Kohlenstoffverunreinigung}} = \Delta m_{\text{gesamt}} - (w_{\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2} \cdot 0.111) \quad (6.16)$$

Die mittels Gleichung 6.16 berechneten gravimetrischen Anteile der Kohlenstoffverunreinigungen sind zusammen mit den jeweiligen LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Anteilen, dem sich daraus ergebenden Gesamtmassenanteil und dem Gesamtvolumenanteil an Nicht-Matrix-Material in Tabelle 40 angegeben. Weil SETJADI *et al.* bei ihrer Untersuchung der Kohlenstoffverunreinigung mittels <sup>13</sup>C-NMR charakteristische Signale von Polybuten fanden,<sup>[59]</sup> wurde dessen Dichte ( $\rho_{\text{Polybuten}} = 0.95 \text{ g/cm}^3$ ) bei der Berechnung des Gesamtvolumenanteils verwendet.

**Tabelle 35:** Berechnete gravimetrische Anteile von LiBH<sub>4</sub> und MgH<sub>2</sub> sowie den Kohlenstoffverunreinigungen in den gemahlene und schmelzimpregnierten LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Kompositen.

Probe	$w_{\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2}$ [Gew%]	$w_{\text{Kohlenstoffverunreinigung}}$ [Gew%]	$w_{\text{Nicht-Matrix}}$ [Gew%] $\varphi_{\text{Nicht-Matrix}}$ [Vol%]
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	28.7	9.11	37.8 / 44.4
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	28.7	3.45	32.2 / 35.3
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	28.3	11.4	39.7 / 43.6
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	28.3	6.40	34.7 / 35.3
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub>	18.7	9.82	28.5 / 35.8
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub> -I	18.7	3.32	22.0 / 25.9
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub>	15.6	9.07	24.7 / 40.1
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub> -I	15.6	3.91	19.5 / 30.5
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub>	14.1	10.2	24.3 / 42.6
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub> -I	14.1	4.06	18.2 / 30.2
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub>	20.0	7.78	27.8 / 46.6
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub> -I	20.0	3.15	23.2 / 37.2

Die berechneten Massenanteile der Kohlenstoffverunreinigungen betragen in den gemahlene Proben zwischen 7.78-11.4 Gew% und in den schmelzimpregnierten Proben zwischen 3.15-6.40 Gew% (siehe auch Abbildung 165). Bezüglich des Massenanteils kann keinerlei Trend in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix gefunden werden. Die Entstehung dieser Verunreinigungen scheint also in allen Proben gleichermaßen und unabhängig von der unterschiedlichen geometrischen Beschränkung durch die Porenwände abzulaufen.

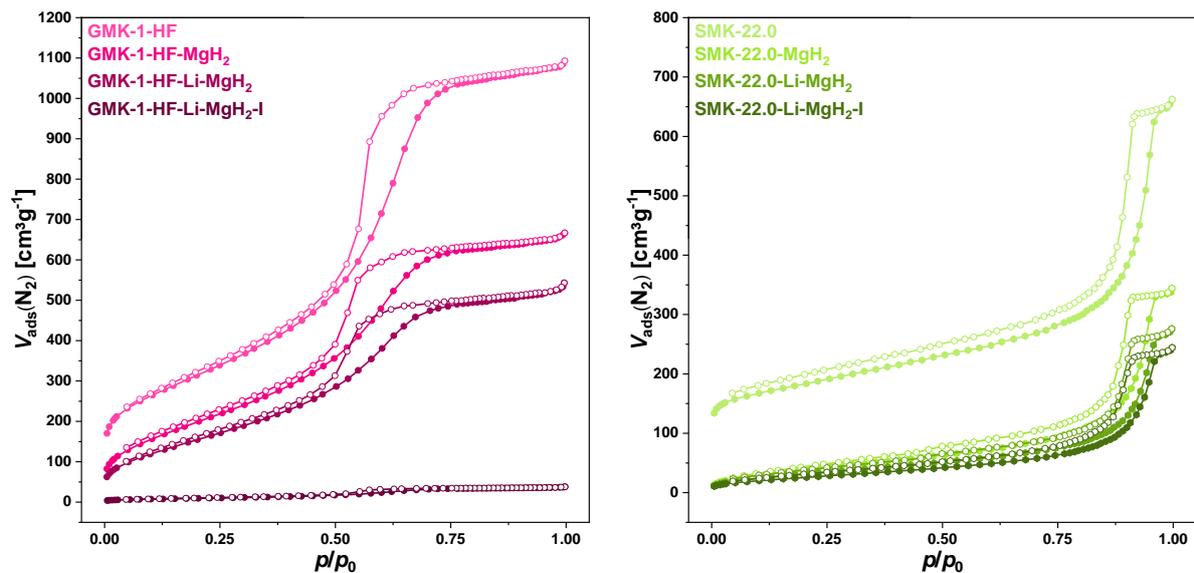


**Abbildung 165:** Gravimetrischer Anteil der Kohlenstoffverunreinigung in den gemahlene und schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-Kohlenstoff-Kompositen}$  (links) sowie die durch die Schmelzimpregnierung erreichte Reduktion dieses Anteils (rechts).

Durch die Schmelzimpregnierung nimmt der Massenanteil der Kohlenstoffverunreinigungen in allen Proben unabhängig vom mittleren Porendurchmesser der Matrix deutlich ab, weil diese während der Schmelzimpregnierung von  $\text{LiBH}_4$  zersetzt werden. Dies entspricht prozentualen Abnahmen des Verunreinigungsanteils zwischen 57-66 %. Die einzige Ausnahme hiervon bildet die Probe  $\text{GMK-2-HF-Li-MgH}_2\text{-I}$ , in der der Anteil nach der Imprägnierung vergleichsweise hoch bleibt und die Reduktion dementsprechend geringer ausfällt. Dies ist auf die zuvor bereits erwähnte Nebenreaktion während der STA zurückzuführen, bei der größere Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$  freigesetzt wurden und die als Ursache dafür angesehen werden kann, dass für diese Probe zwei Zersetzungsschritte in der TG-Kurve zu beobachten waren. Dadurch fällt der Massenverlust während der STA für diese Probe höher aus und die Berechnung des gravimetrischen Kohlenstoffverunreinigungsanteils fällt zu hoch aus. Weil der genaue, durch die  $\text{H}_2\text{O}$ -Freisetzung bedingte Massenverlust jedoch aufgrund der parallel stattfindenden

Zersetzung der Kohlenstoffverunreinigungen nicht bestimmt werden kann, lässt sich diese Berechnung nicht korrigieren.

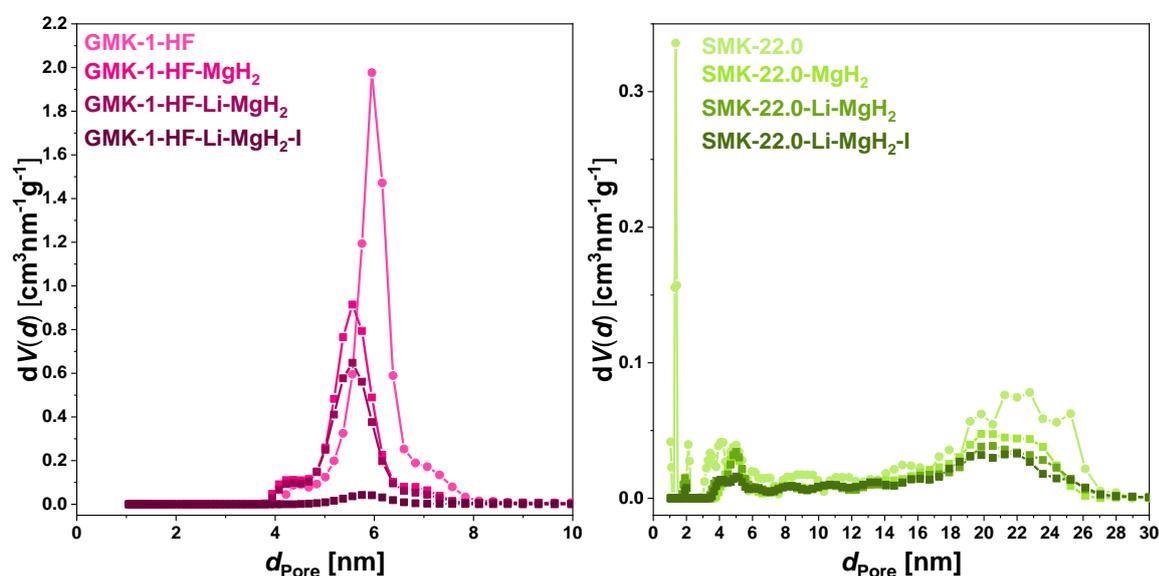
Abschließend wurden die gemahlene und schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-Kohlenstoff-Komposite}$  mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption untersucht. Die erhaltenen  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen zweier ausgewählter Probenreihen sind in Abbildung 166 dargestellt, die übrigen Isothermen sind in Abbildung 261 im Anhang zu finden.



**Abbildung 166:**  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen (77 K) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe GMK-1-HF und SMK-22.0, deren jeweilige  $\text{MgH}_2\text{-Kohlenstoff-Komposite}$  sowie deren gemahlene und schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-Kohlenstoff-Komposite}$ . Der Einsatz zeigt den vergrößerten Ausschnitt der  $\text{N}_2$ -Isotherme der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I

Die Isothermen der gemahlene Proben zeigen alle den zu erwartenden Trend. Durch die Zugabe von  $\text{LiBH}_4$  erhöht sich der Massenanteil an nicht-porösem Material, wodurch das adsorbierte  $\text{N}_2$ -Volumen sinkt. Nach der Schmelzimpregnierung sollte das adsorbierte  $\text{N}_2$ -Volumen weiter sinken, was für die meisten Proben auch beobachtet wird. Jedoch fällt diese weitere Reduktion in den Proben sehr unterschiedlich aus. Obwohl der volumetrische Beladungsgrad in allen schmelzimpregnierten Proben zwischen 30.2-37.2 Vol% liegt, adsorbiert die Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I nur noch ein extrem geringes Volumen an  $\text{N}_2$  (siehe auch Abbildung 262 im Anhang). Dies muss auf den Einschluss freien Porenvolumens durch Blockierung der Poren durch  $\text{LiBH}_4$  zurückgeführt werden. Für die übrigen Proben fällt die weitere Reduktion des adsorbierten  $\text{N}_2$ -Volumens durch Nanostrukturierung von  $\text{LiBH}_4$  unterschiedlich hoch aus, was aber nicht ausschließlich aus den unterschiedlichen gravimetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteilen resultiert, sondern ebenfalls vom verringerten Massenanteil der Kohlenstoffverunreinigung beeinflusst wird. Durch die Reduktion des Massenanteils an

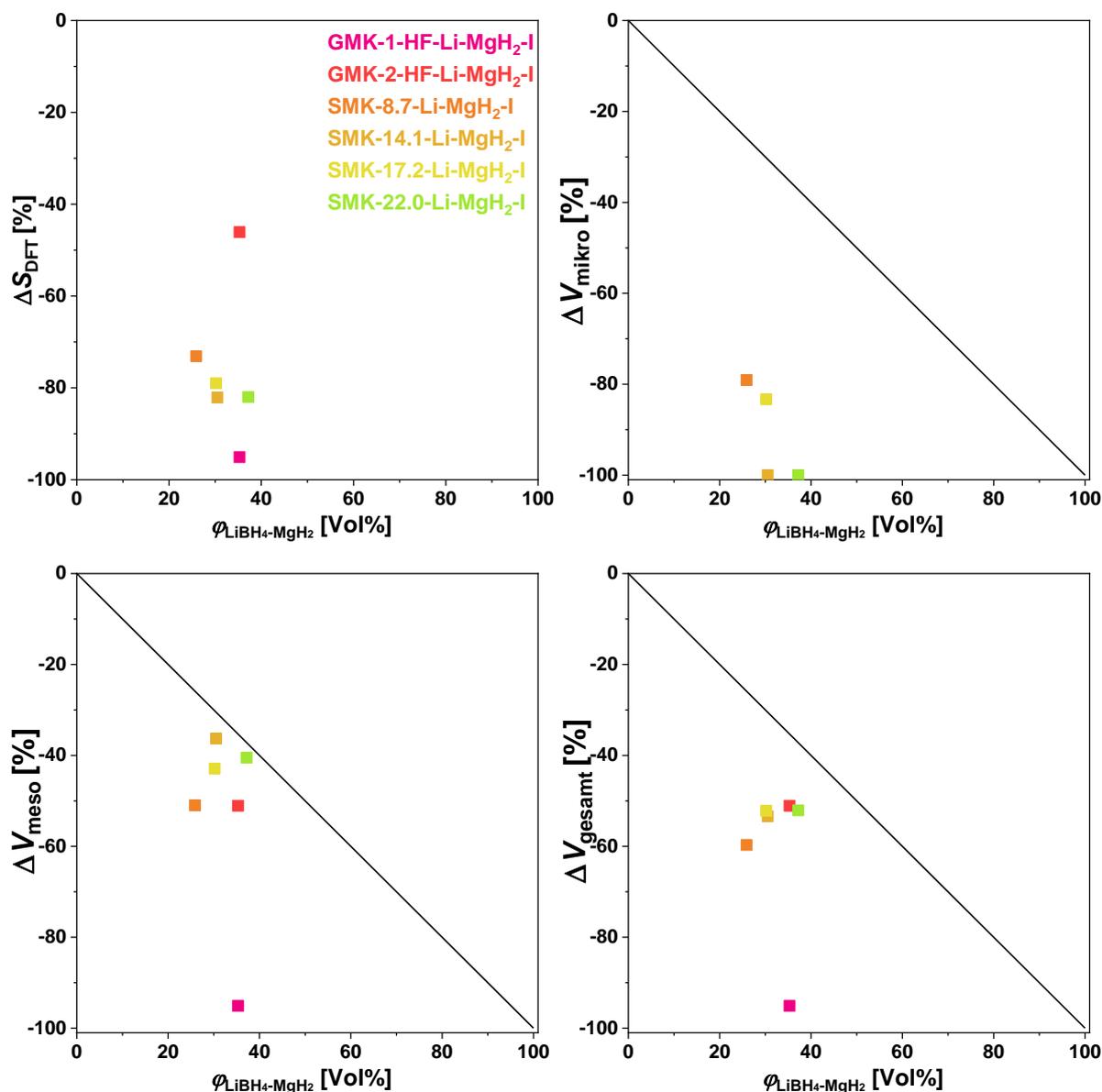
nicht-porösem Material steigt das adsorbierte  $N_2$ -Volumen theoretisch wieder an, weshalb der Unterschied im adsorbierten  $N_2$ -Volumen nach der Schmelzimprägnierung weniger deutlich ausfällt. Dies ist am eindeutigsten an den Isothermen der Probenreihe von SMK-17.2 (siehe hierfür auch Abbildung 263 im Anhang) zu beobachten, in der nach der Schmelzimprägnierung ein größeres  $N_2$ -Volumen als vorher adsorbiert wird. Die mittels DFT berechneten Porengrößenverteilungen der zuvor ausgewählten Proben sind in Abbildung 167 dargestellt. Die Porengrößenverteilungen der übrigen Proben sowie die aus den Porengrößenverteilungen bestimmten spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und mittleren Porendurchmesser der Kompositmaterialien sind in Abbildung 264 und in Tabelle 91 im Anhang zu finden.



**Abbildung 167:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDFT$  Equilibrium)) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe GMK-1-HF und SMK-22.0, deren jeweilige  $MgH_2$ -Kohlenstoff-Komposite sowie deren gemahlene und schmelzimprägnierten  $LiBH_4$ - $MgH_2$ -Kohlenstoff-Komposite.

Die Porengrößenverteilungen geben die anhand der Isothermen getätigten Vermutungen wieder. Nach dem Mahlen mit  $LiBH_4$  verringert sich lediglich das Porenvolumen, aber nicht der Porendurchmesser. Nach der Schmelzimprägnierung nimmt das Porenvolumen in allen Proben vor allem im Bereich der Mikro- und schmalen Mesoporen ab. Weil die volumetrischen Beladungsgrade zwischen 30.2-37.2 vol% liegen, besitzen alle Proben nach der Imprägnierung noch freies Porenvolumen. Die einzige Ausnahme hiervon stellt die Probe GMK-1-HF-Li- $MgH_2$ -I dar, die nahezu kein freies Porenvolumen mehr besitzt, was wie zuvor bereits erwähnt, auf die Blockierung freien Porenvolumens zurückgeführt werden muss. Um die Füllung der Poren in den schmelzimprägnierten Proben besser bewerten zu können, wurden anhand von Gleichung 4.1 die prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche und die

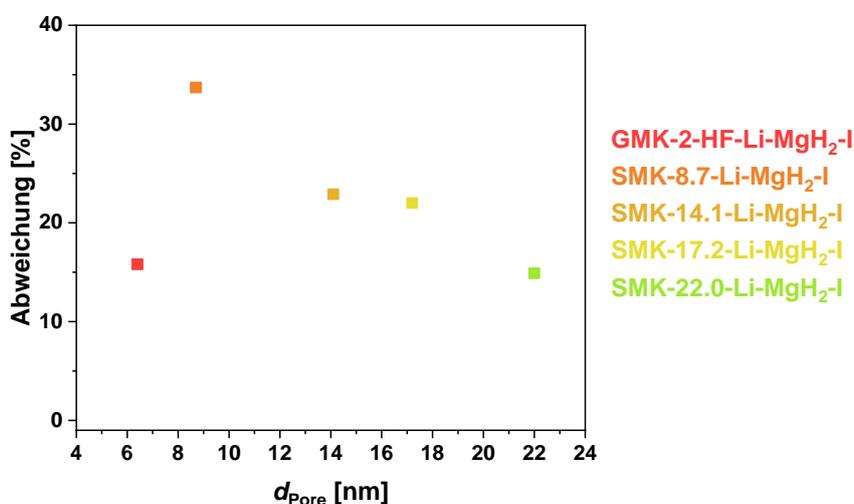
der Porenvolumina berechnet; die berechneten Werte sind in Tabelle 92 im Anhang zu finden und in Abbildung 168 dargestellt.



**Abbildung 168:** Auftragung der prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{DFT}$ , des Mikro- und des Mesoporenvolumens  $\Delta V_{mikro}$  und  $\Delta V_{meso}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{gesamt}$  in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades  $\phi_{LiBH_4-MgH_2}$  der mit LiBH<sub>4</sub> und MgH<sub>2</sub> imprägnierten Komposite. Die Gerade stellt die ideale Befüllung des Porenvolumens in Abhängigkeit des volumetrischen Beladungsgrades dar.

Die prozentualen Abnahmen der spezifischen Oberfläche liegen in allen SMK-Kompositen zwischen 73-82 % und aufgrund ihrer Mikroporen und deren größerem Einfluss auf die spezifische Oberfläche erwartungsgemäß höher als ein vergleichbar beladenes GMK-Material. Die Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I fällt aus diesem Trend heraus, da sie nach der Imprägnierung nahezu kein freies Porenvolumen mehr besitzt und somit auch eine deutlich verringerte

spezifische Oberfläche aufweist. Daher wird diese Probe im Folgenden nicht mehr zusätzlich erwähnt. Neben der hohen Abnahme der spezifischen Oberfläche weisen die SMK-Komposite ebenfalls deutliche Abnahmen des Mikroporenvolumens auf, die zwischen 79-100 % liegen. Im Fall des Mesoporenvolumens liegen die Proben teilweise deutlich unter der idealen Geraden, was auf die Blockierung freien Porenvolumens hindeuten könnte. Für die SMK-Komposite ist die Abnahme des Mesoporenvolumens umso geringer, je größer die Abnahme des Mikroporenvolumens ist. Dies lässt darauf schließen, dass die Mikroporen tatsächlich mit  $\text{LiBH}_4$  befüllt und nicht nur unbefüllt von diesem blockiert werden. Die prozentuale Abnahme des Gesamtporenvolumens ist für alle Proben recht ähnlich und liegt zwischen 51-59 %. Die Abweichungen von der idealen Geraden liegen damit zwischen 15-38 % (siehe auch Abbildung 169) und lassen keinen Trend in Abhängigkeit der Porengröße erkennen. Die Abweichungen könnten zum einen auf die Blockierung freien Porenvolumens zurückgeführt werden; allerdings besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass die näherungsweise berechneten volumetrischen Beladungsgrade nicht den realen Beladungsgraden entsprechen. Dies erschwert eine zuverlässige Bewertung des realen Füllgrades der hier diskutierten  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite.



**Abbildung 169:** Prozentuale Abweichung der Veränderung des Gesamtporenvolumens von der idealen Geraden in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix der schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite. Weil die Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I nach der Imprägnierung nahezu kein freies Porenvolumen mehr aufwies, wurde diese in der Abbildung nicht berücksichtigt.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass das RHC 2  $\text{LiBH}_4$ - $\text{MgH}_2$  erfolgreich mittels eines mehrstufigen Imprägnierungsprozesses in die porösen Kohlenstoffe eingebracht werden konnte. Die Analyse mittels P-XRD und TEM-EDX deutet darauf hin, dass  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$  in nanostrukturierter Form und gleichmäßig über das Matrixmaterial verteilt vorliegen. Die Ergebnisse der STA haben zum einen gezeigt, dass die bei der Umwandlung von  $\text{MgBu}_2$

entstandenen Kohlenstoffverunreinigungen größtenteils während der Schmelzimprägnierung entfernt werden konnten und zum anderen, dass die Nanostrukturierung der Metallhydride eine deutliche Verringerung der Zersetzungstemperatur bewirkt. HP-DSC-Experimente gaben außerdem deutliche Hinweise darauf, dass die Hydride unter  $H_2$ -Atmosphäre gemäß dem zu erwartenden, kooperativen Mechanismus miteinander reagieren und somit die Zersetzungstemperatur weiter herabgesetzt werden konnte. Allerdings konnten in den Probenrückständen nach der STA mittels P-XRD keine Hinweise auf das Vorhandensein von  $MgB_2$  gefunden werden, weswegen unklar ist, ob die  $H_2$ -Abgabe/-Aufnahme in den Kompositproben vollständig reversibel ist. Die Ergebnisse der  $N_2$ -Physisorption zeigen die Abnahme des freien Porenvolumens nach der Imprägnierung mit  $LiBH_4$ , allerdings sind genauere Interpretationen des Füllgrades der Poren schwierig, da der volumetrische Beladungsgrad durch die Reste der Kohlenstoffverunreinigungen nur annäherungsweise berechnet werden konnte. Möglicherweise könnte dieser Restanteil durch erneutes Erhitzen der Proben auf  $300\text{ °C}$  unter  $H_2$ -Atmosphäre entfernt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre auch die Kohlenstoffverunreinigungen durch thermische Behandlung der  $MgH_2$ -Kohlenstoff-Komposite zu entfernen, bevor die Schmelzimprägnierung mit  $LiBH_4$  durchgeführt wird. In beiden Fällen würde dies jedoch zusätzliche Syntheseschritte und einen höheren Aufwand für die Herstellung der RHC-Kohlenstoff-Komposite bedeuten. Ob die hergestellten Komposite reversibel de-/rehydriert werden können und wie hoch die reversible  $H_2$ -Speicherkapazität ist, wird in Kapitel 6.10.2 behandelt.

## 6.10 Untersuchungen zur Reaktionskinetik und H<sub>2</sub>-Speicherkapazität der RHC-Kohlenstoff-Komposite

Nach der Analyse der grundlegenden Eigenschaften und der Beschaffenheit der unterschiedlichen RHC-Komposite mittels P-XRD, N<sub>2</sub>-Physisorption, STA und TEM, wurden ausgewählte LiBH<sub>4</sub>- sowie RHC-Kohlenstoff-Komposite hinsichtlich von Verbesserungen der Kinetik untersucht. Zudem wurden die RHC-Kohlenstoff-Komposite mittels HP-DSC und eines Sievert-Apparates hinsichtlich der Reversibilität der H<sub>2</sub>-Aufnahme bzw. -Abgabe sowie der gravimetrischen H<sub>2</sub>-Kapazität analysiert.

### 6.10.1 Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der RHC-Kohlenstoff-Komposite

Die Nanostrukturierung der Metallhydride innerhalb der porösen Kohlenstoffe hatte hauptsächlich die Verbesserung der Kinetik der Zersetzungsreaktionen zum Ziel. Durch die Verringerung der Partikelgröße sollten Diffusionswege verkürzt und kinetische Barrieren reduziert werden. Daher wurden Untersuchungen hinsichtlich der Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktionen von LiBH<sub>4</sub>, 2 LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und 2 LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> durchgeführt. Die Methode, die hierbei angewandt wurde, basiert auf der Kissinger-Akahira-Sunose-Näherung, die es ermöglicht, die Aktivierungsenergien von Festphasenprozessen zu bestimmen, deren Umsetzungsrate von der Temperatur abhängt. Diese Temperaturabhängigkeit resultiert in einer von der Heizrate  $\beta$  abhängigen Verschiebung des Maximums  $T_M$  eines DSC-Signals, welches bei gutem Kontakt der Probe mit dem Sensor z.B. der maximalen Reaktionsrate einer Zersetzungsreaktion entspricht. Durch Bestimmen der Signalmaxima in Abhängigkeit der Heizrate sowie der folgenden Gleichung lässt sich somit die Aktivierungsenergie des Zersetzungsprozesses näherungsweise berechnen.

$$\frac{d \ln\left(\frac{\beta}{T_M^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_M}\right)} = -\frac{E_A}{R} \quad (6.17)$$

$\beta$  = Heizrate [K min<sup>-1</sup>]

$T_M$  = Peakmaximum [K]

$E_A$  = Aktivierungsenergie [J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>]

R = ideale Gaskonstante [8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>]

Wird  $\ln\left(\frac{\beta}{T_M}\right)$  in Abhängigkeit von  $\frac{1}{T_M}$  aufgetragen in Form eines sogenannten Kissinger-Plots aufgetragen und die Datenpunkte mittels linearer Regression angepasst, so lässt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden die Aktivierungsenergie bestimmen.<sup>[197]</sup>

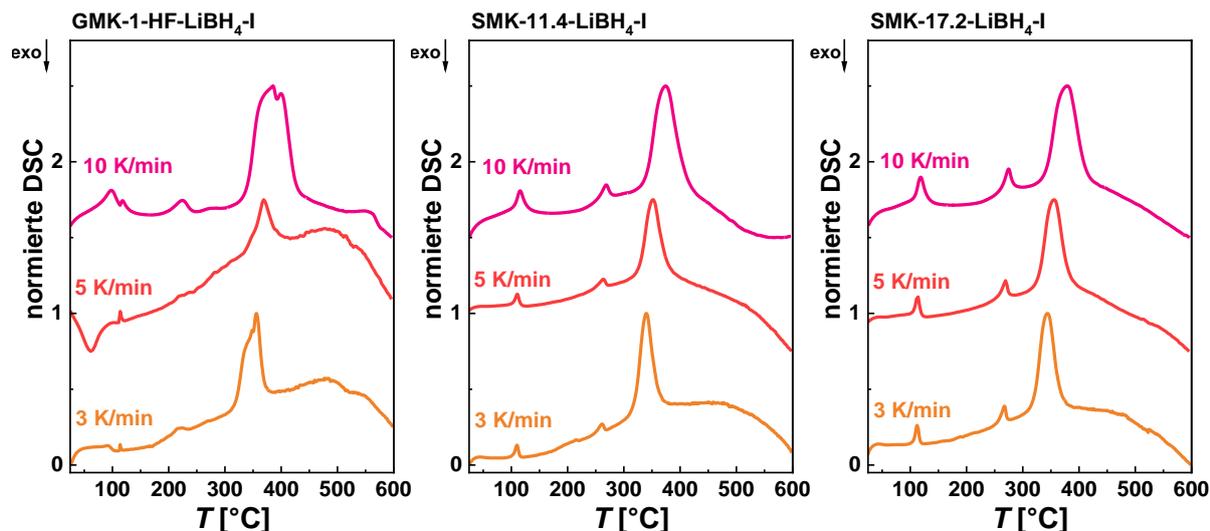
Um die Aktivierungsenergien der Zersetzungsreaktionen in den Metallhydrid-Kohlenstoff-Kompositen zu bestimmen, wurden jeweils drei Komposite mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern (6.0 nm, 11.4 nm und 17.2 nm) mittels STA bei jeweils drei verschiedenen Heizraten (3 K, 5 K, 10 K) vermessen. Die Heizraten wurden in Anlehnung an die Ergebnisse der Bestimmung der Aktivierungsenergie der Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> durch ANDREASEN gewählt.<sup>[199]</sup> Die MgBu<sub>2</sub>- und MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite wurden nicht untersucht, weil in diesen durch die parallele Zersetzung von MgBu<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub> und Kohlenstoffverunreinigungen keine klare Zuordnung von thermischen Ereignissen möglich wäre. Die ermittelten DSC-Kurven der verschiedenen Metallhydrid-Kohlenstoff-Komposite sind im jeweiligen Unterkapitel der Analyse der verschiedenen Kompositmaterialien dargestellt. Die H<sub>2</sub>-Kurven sind der Übersicht halber in Abbildung 265 bis Abbildung 270 im Anhang zu finden. Die aus den DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven bestimmten Peakmaxima der Zersetzungsereignisse sind in Tabelle 93 bis Tabelle 98 im Anhang angegeben und wurden, wie zuvor beschrieben, in Form eines Kissinger-Plots aufgetragen. Weil die Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergien auf der Annahme basiert, dass das jeweilige Peakmaximum der maximalen Reaktionsrate einer bestimmten Zersetzungsreaktion entspricht, sollte die Aktivierungsenergie ebenfalls über die Peakmaxima der mittels MS bestimmten H<sub>2</sub>-Kurven bestimmbar sein, da diese Maxima der maximalen Freisetzungsrates von H<sub>2</sub> und somit der maximalen Reaktionsrate der Zersetzungsreaktionen der Metallhydride entspricht. Jedoch muss hierbei berücksichtigt werden, dass dies nur für solche Zersetzungsreaktionen zutrifft, die nicht über mehrere, ineinander übergehende Zwischenstufen verlaufen. Daher muss zwischen Aktivierungsenergien einer spezifischen Zersetzungsreaktion und der Aktivierungsenergie des gesamten H<sub>2</sub>-Freisetzungsprozesses unterschieden werden, wobei Letztere mittels der zuvor beschriebenen Methode nicht korrekt bestimmt werden kann. Die anhand der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien und den berechneten Fehlern sind in Tabelle 99 bis Tabelle 104 im Anhang angegeben. Die Fehler wurden anhand der Standardabweichungen der Steigungen der Regressionsgeraden berechnet. Hierbei sei erwähnt, dass diese Fehler keine, auf Fehlerfortpflanzung basierende, statistische Fehler darstellen, sondern sie geben viel mehr den möglichen Wertebereich der Aktivierungsenergien aufgrund

der Ungenauigkeit der linearen Regression wider. Bei der folgenden Diskussion der Ergebnisse wird bezüglich der DSC-Kurven ausschließlich auf die thermischen Ereignisse eingegangen, die den Zersetzungsreaktionen der jeweiligen Metallhydride zuzuordnen sind.

### **6.10.1.1 Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite**

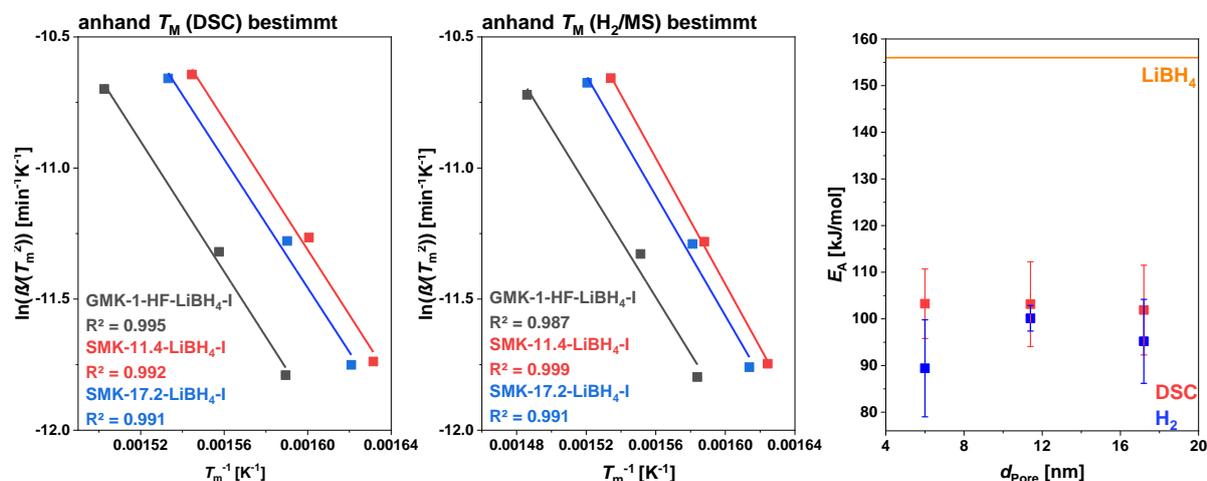
Von den hergestellten LiBH<sub>4</sub>-Proben wurden die Proben GMK-1-LiBH<sub>4</sub>-80-I, SMK-11.4-LiBH<sub>4</sub>-80-I und SMK-17.2-LiBH<sub>4</sub>-80-I untersucht, die im Folgenden als GMK-1-LiBH<sub>4</sub>-I, SMK-11.4-LiBH<sub>4</sub>-I und SMK-17.2-LiBH<sub>4</sub>-I bezeichnet werden.

Die DSC-Kurven der LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite (Abbildung 170) zeigen jeweils ein endothermes Ereignis für die Zersetzung ( $T \approx 320\text{-}340\text{ °C}$ ), welches sich ebenfalls als einzelnes Signal in den H<sub>2</sub>-Kurven (Abbildung 265 im Anhang) wiederfinden lässt. Im Fall der Probe GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-I sind die endothermen Ereignisse etwas asymmetrisch, was möglicherweise auf die zeitlich verzögerte Zersetzung größerer LiBH<sub>4</sub>-Partikel auf der äußeren Oberfläche zurückzuführen ist (dafür spricht zusätzlich, dass das endotherme Ereignis der Zersetzung zwei Maxima besitzt, was vermutlich auf die Zersetzung von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> und LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial zurückzuführen ist). Das Peakmaximum verschiebt sich erwartungsgemäß in allen Proben sowohl in den DSC- als auch in den H<sub>2</sub>-Kurven mit zunehmender Heizrate zu höheren Temperaturen, weswegen ein Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und Heizrate angenommen werden kann und die Auftragung von  $\ln\left(\frac{\beta}{T_M^2}\right)$  in Abhängigkeit von  $\frac{1}{T_M}$  im Kissinger-Plot einen linearen Zusammenhang ergeben sollte.



**Abbildung 170:** Mittels STA bestimmte, normierte DSC-Kurven der schmelzimprägnierten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die mittels der Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS) erstellten Kissinger-Plots der LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite sind in Abbildung 171 zusammen mit den berechneten Aktivierungsenergien dargestellt.



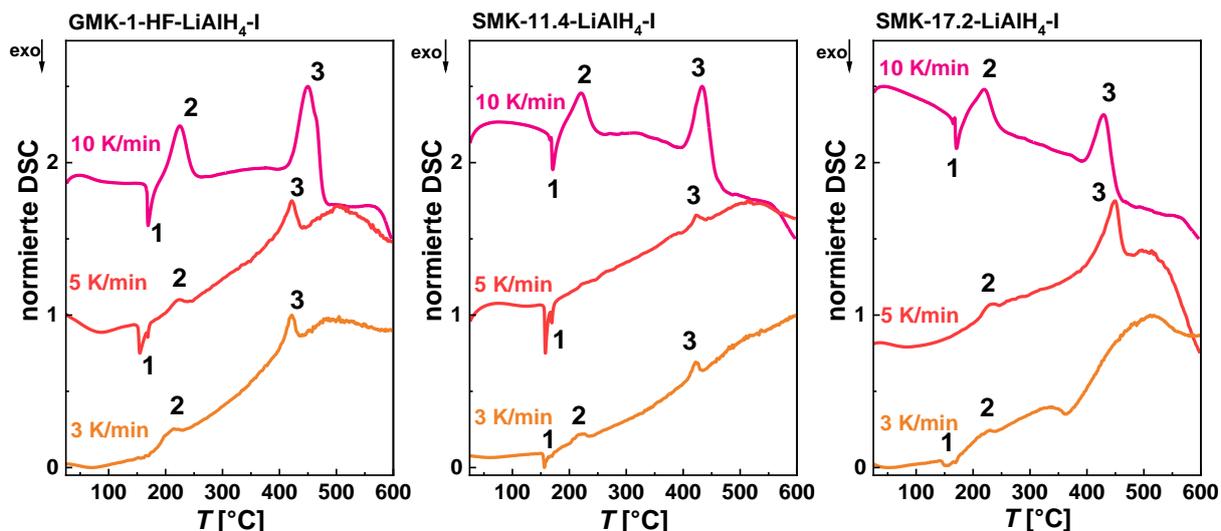
**Abbildung 171:** Kissinger-Plots der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite (links: (bestimmt anhand von  $T_M$  (DSC)), Mitte: bestimmt anhand von  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS)) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Die Gerade parallel zur Abszisse gibt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial an.<sup>[198]</sup>

Unabhängig davon, ob  $T_M$  aus den DSC oder H<sub>2</sub>-Kurven bestimmt wurde, liegen die  $R^2$ -Werte der linearen Regressionen zwischen 0.987 und 0.999 und bestätigen eindeutig einen linearen Zusammenhang. Die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien (siehe Abbildung 171 rechts) liegen zwischen 101.9 kJ/mol und 103.2 kJ/mol (DSC) und 89.4-100.1 kJ/mol (H<sub>2</sub>/MS), womit sie deutlich unter dem Wert von LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial (156 kJ/mol) liegen. Die anhand der Peakmaxima der H<sub>2</sub>-Kurven

und den daraus erstellten Kissinger-Plots bestimmten Aktivierungsenergien liegen für die Proben SMK-11.4-LiBH<sub>4</sub>-I und SMK-17.2-LiBH<sub>4</sub>-I sehr nah bei den mittels DSC-Kurven bestimmten Werten, was zeigt, dass diese ebenfalls eine geeignete Alternative darstellen, um die Aktivierungsenergien für diese Materialien zu bestimmen. Für die Probe GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-I ist der Unterschied zwischen den beiden Aktivierungsenergien etwas höher, was vermutlich auf die asymmetrischen DSC-Peaks zurückzuführen ist, die in einer Verschiebung der Maxima der H<sub>2</sub>-Kurven resultieren. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln mehrfach vermutet, scheint die Verringerung der Aktivierungsenergie unabhängig vom mittleren Porendurchmesser der porösen Matrix zu sein, sodass die Reduzierung der LiBH<sub>4</sub>-Partikelgröße im Bereich um 20 nm bereits ausreicht, um kinetische Barrieren effektiv zu verringern. Die Kissinger-Analyse der LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite zeigt, dass die Aktivierungsenergie der Zersetzung und somit die hohe kinetische Barriere durch Nanostrukturierung von LiBH<sub>4</sub> um ca. 30 % reduziert werden konnte.

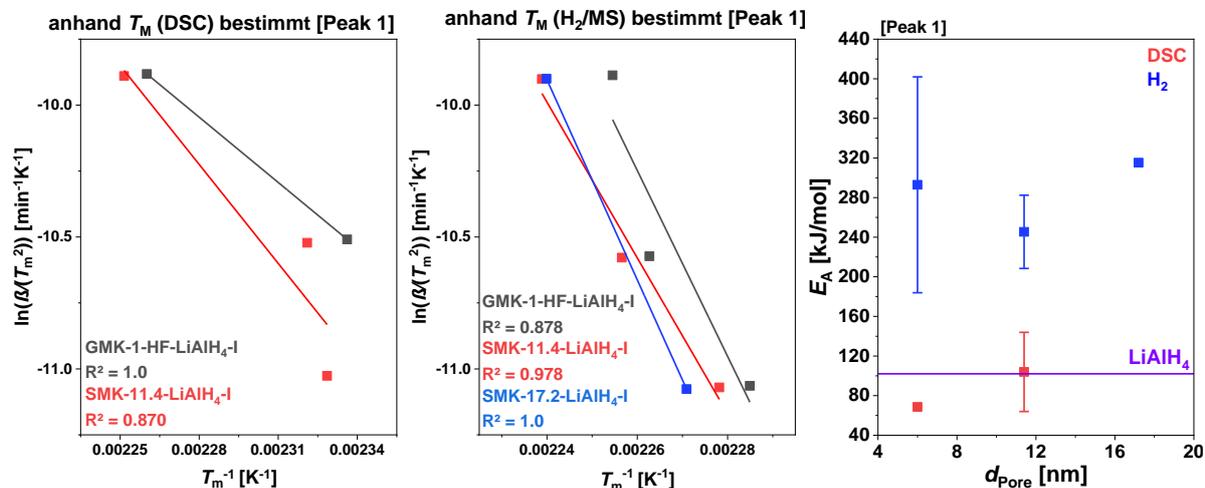
### **6.10.1.2 Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite**

Die DSC-Kurven (Abbildung 172) der LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite weisen zwischen 1 und 3 thermische Ereignissen auf, die den Zersetzungsreaktionen von LiAlH<sub>4</sub> (exotherm), Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (endotherm) und LiH (endotherm) zugeordnet werden können und im Folgenden als Peak 1, Peak 2 und Peak 3 markiert werden (siehe Abbildung 172, links als Beispiel). Die thermischen Ereignisse sind in den DSC-Kurven der STA-Messungen mit Heizraten < 10 K/min nicht besonders ausgeprägt, was die Bestimmung der Maxima erschwert. Mit Ausnahme von SMK-17.2-LiAlH<sub>4</sub>-I (Messung mit  $\beta = 3$  k/min bzw. 5 K/min) zeigen aber alle H<sub>2</sub>-Kurven (siehe Abbildung 266 im Anhang) drei relativ scharfe Signale.



**Abbildung 172:** Mittels STA bestimmte, normierte DSC-Kurven der schmelzimprägnierten LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Zunächst soll die exotherme Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> betrachtet werden. Die mittels der Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS) erstellten Kissinger-Plots der Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> zu Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> in den LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Kompositen sind in Abbildung 173 zusammen mit den berechneten Aktivierungsenergien dargestellt.



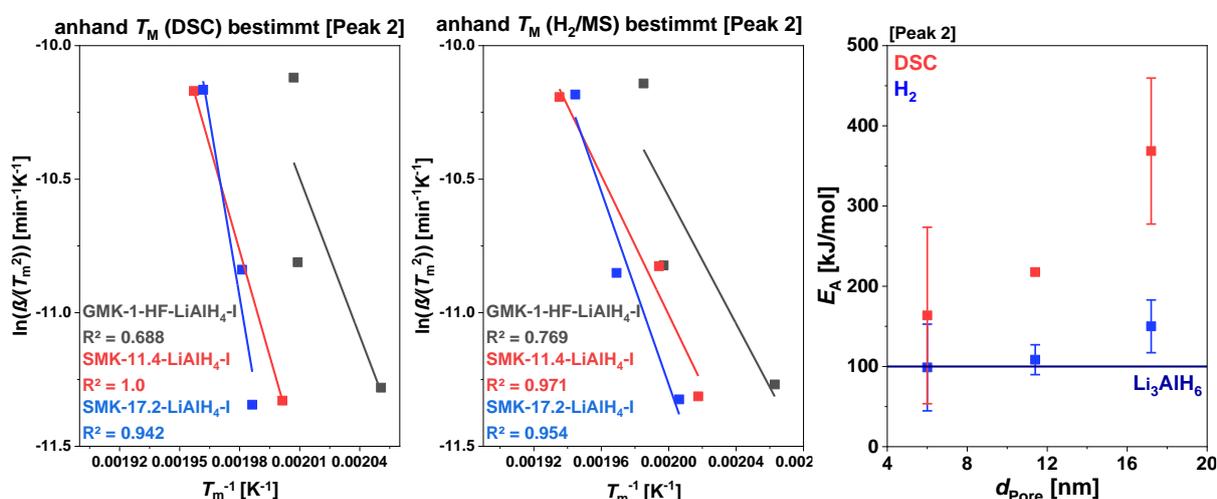
**Abbildung 173:** Kissinger-Plots der Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> in den LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Kompositen (links: (bestimmt anhand von  $T_M$  (DSC), Mitte: bestimmt anhand von  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS)) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Die Gerade parallel zur Abszisse gibt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> als Volumenmaterial an.<sup>[199]</sup>

Für die Probe GMK-1-HF-LiAlH<sub>4</sub>-I können nur in zwei DSC-Kurven (5 K/min und 10 K/min) exotherme Ereignisse beobachtet werden, weswegen die Regressionsgerade einfach nur einer Geraden zwischen den beiden Punkten entspricht, weswegen sich keine Angabe zum Fehler der berechneten Aktivierungsenergie machen lässt. Dadurch ist die Einordnung dieses Wertes problematisch. In den DSC-Kurven der Probe SMK-17.2-LiAlH<sub>4</sub>-I wird das exotherme

Ereignis nur in der 10 K/min-Kurve beobachtet, wodurch diese hinsichtlich ihrer Aktivierungsenergie nur anhand der H<sub>2</sub>-Kurven beurteilt werden kann. Weil jedoch nur die H<sub>2</sub>-Kurven der Messungen mit  $\beta = 3$  K/min und 10 K/min ein zur LiAlH<sub>4</sub>-Zersetzung passendes Signal aufweisen, gilt für die so bestimmte Regressionsgerade und die berechnete Aktivierungsenergie dasselbe, wie zuvor für die Gerade durch die DSC-Datenpunkte der Probe GMK-1-HF-LiAlH<sub>4</sub>-I beschrieben wurde. Für die Probe SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub>-I zeigt der Kissinger-Plot (anhand  $T_M$  (DSC) bestimmt) einen linearen Zusammenhang der jedoch geringer ausgeprägt ist ( $R^2$  der Regressionsgeraden = 0.870), als es in den zuvor diskutierten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Kompositen der Fall war. Die aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnete Aktivierungsenergie beträgt  $103.9 \pm 40$  kJ/mol und liegt damit im Bereich der Aktivierungsenergie der Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> als Volumenmaterials. Aufgrund des relativ hohen Fehlers ist es nicht möglich abzuschätzen, ob eine Verringerung der Aktivierungsenergie aufgrund der Nanostrukturierung stattgefunden hat, obwohl diese laut Ergebnissen von ANDREASEN *et al.* zu erwarten wären.<sup>[99]</sup> Die für die Probe GMK-1-HF-LiAlH<sub>4</sub>-I bestimmte Aktivierungsenergie deutet zumindest etwas darauf hin, allerdings ist die Aussagekraft dieses Wertes aufgrund der fehlenden Fehlerangabe schwierig zu beurteilen. Daher kann keine entgeltige Aussage darüber getroffen werden, ob die Nanostrukturierung die Kinetik der LiAlH<sub>4</sub>-Zersetzung in den untersuchten Kompositen beeinflusst hat. Der anhand der  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS)-Werte erstellte Kissinger-Plot zeigt für alle drei Proben einen linearen Zusammenhang und die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien liegen zwischen 245.4 kJ/mol und 315.2 kJ/mol und damit deutlich über dem Wert für LiAlH<sub>4</sub> als Volumenmaterial. Zudem liegt der  $R^2$ -Wert der linearen Regression der Probe GMK-1-HF-LiAlH<sub>4</sub>-I lediglich bei 0.878 weswegen die Angabe der Aktivierungsenergie dieser Probe mit einem sehr großen Fehler behaftet ist. Für die Aktivierungsenergie der Probe SMK-17.2-LiAlH<sub>4</sub>-I kann hier kein Fehler angegeben werden, da nur zwei Datenpunkte zur Verfügung standen und die Regressionsgerade damit einer Geraden durch die beiden Punkte entspricht. Daher ist lediglich der Wert der Probe SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub>-I genau genug, um Rückschlüsse über die mittels H<sub>2</sub>-Kurven bestimmte Aktivierungsenergie zu liefern. Der deutlich zu hohe Wert verglichen mit dem des Volumenmaterials deutet darauf hin, dass hier nicht ausschließlich die Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub> eine Rolle spielen könnte. Die Freisetzung von H<sub>2</sub> beginnt in LiAlH<sub>4</sub> bereits mit der Schmelze, die ab ca. 125 °C stattfindet. Somit entspricht das Peakmaximum der H<sub>2</sub>-Kurve nicht zwangsläufig der maximalen Reaktionsrate der LiAlH<sub>4</sub>-Zersetzung, sondern der maximalen H<sub>2</sub>-Freisetzungsrates des kombinierten Zersetzungsprozesses. Hier muss also zwischen den mittels

DSC- und H<sub>2</sub>-Peaks bestimmten Aktivierungsenergien unterschieden werden, weshalb die anhand der H<sub>2</sub>-Signale bestimmte Aktivierungsenergie keinerlei Aussagen über den Einfluss der Nanostrukturierung von LiAlH<sub>4</sub> auf die Aktivierungsenergie der Zersetzung desselben erlaubt.

In fast allen DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven kann ein endothermes Ereignis bzw. ein H<sub>2</sub>-Signal beobachtet werden, welches der Zersetzung von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> zugeordnet werden kann (die einzige Ausnahme hiervon stellt die DSC-Kurve der Probe SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub>-I ( $\beta = 5$  K/min) dar). Abbildung 174 zeigt die Kissinger-Plots für die zuvor genannte Zersetzungsreaktion sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien.

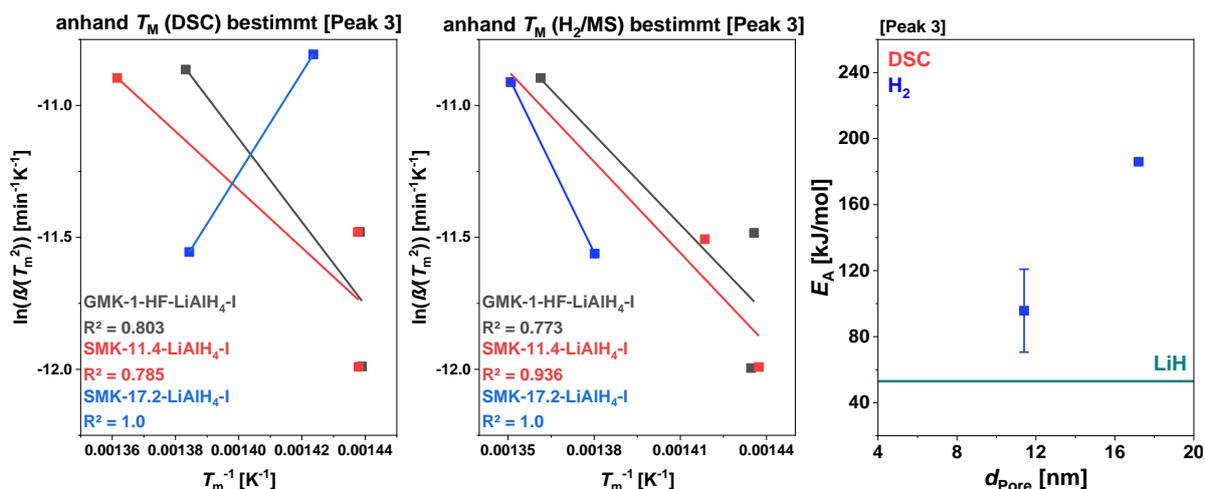


**Abbildung 174:** Kissinger-Plots der Zersetzung von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> in den LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Kompositen (links: (bestimmt anhand von  $T_M$  (DSC)), Mitte: bestimmt anhand von  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS)) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Die Gerade parallel zur Abszisse gibt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> als Volumenmaterial an.<sup>[199]</sup>

Die Regressionsgeraden zeigen für alle Datenpunkte einen linearen Zusammenhang, wobei dieser für die Probe GMK-1-HF-LiAlH<sub>4</sub>-I deutlich geringer als für die anderen beiden ausfällt ( $R^2 = 0.688$  (DSC) und  $0.769$  (H<sub>2</sub>/MS)). Die mittels der DSC-Peakmaxima bestimmten Aktivierungsenergien liegen zwischen 163.6 kJ/mol und 368.6 kJ/mol, sind mit großen Fehlern behaftet (Ausnahme hiervon  $E_A$  (DSC) der Probe SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub>-I, weil nur zwei Datenpunkte zur Verfügung standen) und liegen zudem deutlich über dem Wert für die Zersetzung von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> als Volumenmaterial. Diese hohe Abweichung ist vermutlich auf die teilweise wenig intensiven DSC-Signale zurückzuführen, wodurch die Bestimmung des Peakmaximums ungenau wird. Die anhand der  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS)-Werte bestimmten Aktivierungsenergien liegen dagegen zwischen 98.7 kJ/mol und 150.1 kJ/mol und damit eher im Bereich des Volumenmaterials. Hierbei muss stets berücksichtigt werden, dass es sich bei der verwendeten Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergien nur um eine

Näherungsmethode handelt und daher nur Näherungen der realen Werte erhalten werden. Sowohl für  $E_A$  (DSC) als auch  $E_A$  ( $H_2/MS$ ) zeichnet sich mit schmäler werdenden Poren der Matrix ein gewisser Trend für die Zersetzung von  $Li_3AlH_6$  zu niedrigeren Aktivierungsenergien ab, der jedoch aufgrund der teilweise sehr großen Fehlerbereiche der Aktivierungsenergien nicht eindeutig verifiziert werden kann. Unter der Annahme, dass dieser Trend jedoch tatsächlich gilt, würden die hier bestimmten Aktivierungsenergien den Ergebnissen der Untersuchungen von ANDREASEN *et al.* widersprechen, die schlussfolgerten, dass sich die Kinetik der Zersetzung von  $Li_3AlH_6$  nicht durch Nanostrukturierung verbessern lasse.<sup>[99]</sup>

In fast allen DSC- und  $H_2$ -Kurven kann ein endothermes Ereignis bzw. ein  $H_2$ -Signal beobachtet werden, welches der Zersetzung von LiH zugeordnet werden kann (die einzige Ausnahme hiervon stellt die Probe SMK-17.2-LiAlH<sub>4</sub>-I ( $\beta = 10$  K/min) dar). Abbildung 175 zeigt die Kissinger-Plots für die zuvor genannte Zersetzungsreaktion sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien.

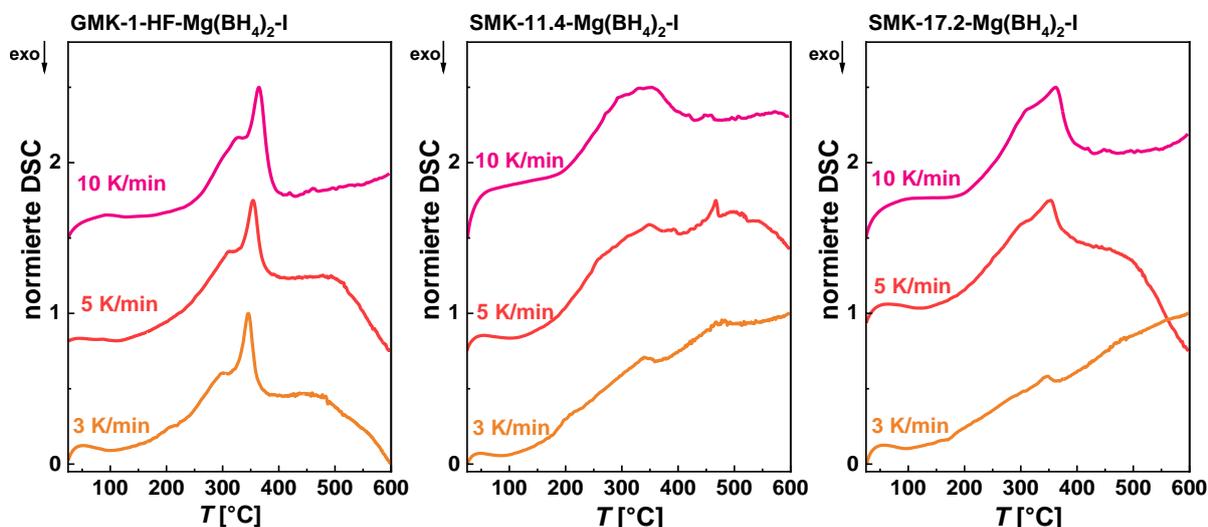


**Abbildung 175:** Kissinger-Plots der Zersetzung von LiH in den LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Kompositen (links: (bestimmt anhand von  $T_M$  (DSC), Mitte: bestimmt anhand von  $T_M$  ( $H_2$ )) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Die Gerade parallel zur Abszisse gibt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von LiH als Volumenmaterial an.<sup>[200]</sup>

Im Kissinger-Plot (anhand  $T_M$  (DSC) bestimmt) fällt zunächst auf, dass die Steigung der Geraden durch die Datenpunkte der Probe SMK-17.2-LiAlH<sub>4</sub>-I eine positive Steigung aufweist, weswegen aus dieser keine sinnvolle Aktivierungsenergie berechnet werden kann (diese hätte ein negatives Vorzeichen). Zudem können die Datenpunkte teilweise nicht sinnvoll mittels linearer Regression angepasst werden, da die DSC- und  $H_2$ -Peakmaxima in den 3 K/min- und 5 K/min-Messungen nahezu gleich sind (GMK-1-HF-LiAlH<sub>4</sub>-I:  $T_M$  (DSC+ $H_2/MS$ ) sowie SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub>-I:  $T_M$  (DSC)). Weil sich durch Ausschluss jeweils eines der Datenpunkte deutlich andere Aktivierungsenergien ergeben, können diese nicht zuverlässig ausgewertet

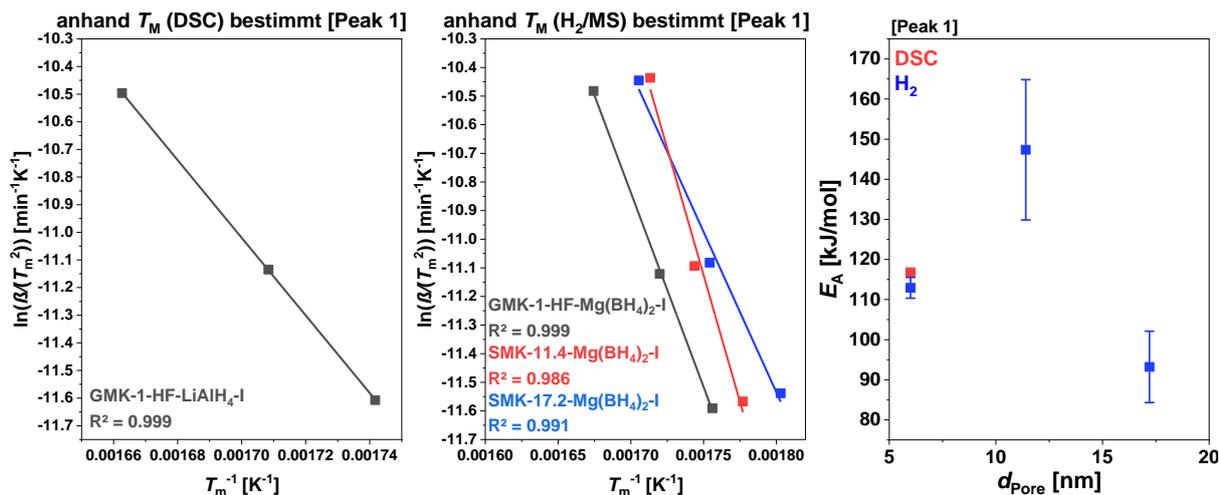
werden. Somit können lediglich die Aktivierungsenergien  $E_A$  ( $H_2/MS$ ) der Proben SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub>-I und SMK-17.2-LiAlH<sub>4</sub>-I berechnet werden, wobei für letztere kein Fehler berechnet werden konnte und diese daher im Folgenden nicht weiter diskutiert werden soll. Die berechnete Aktivierungsenergie  $E_A$  ( $H_2/MS$ ) der Probe SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub>-I beträgt 95.7 kJ/mol und liegt damit fast doppelt so hoch, wie die Aktivierungsenergie der Zersetzung von LiH als Volumenmaterial. Dies sowie die Tatsache, dass der Großteil der Datenpunkte im Kissinger-Plot nicht mittels linearer Regression anpassen werden kann, lässt vermuten, dass die Reaktionsrate der LiH-Zersetzung in den untersuchten Proben möglicherweise nicht nur von der Temperatur bzw. Heizrate abhängt, wodurch sich diese Zersetzung nicht mittels der verwendeten Näherungsmethode untersuchen lässt. Die erhaltene Aktivierungsenergie  $E_A$  ( $H_2/MS$ ) der Probe SMK-11.4-LiAlH<sub>4</sub>-I besäße in diesem Fall keinerlei Aussagekraft. Eine Reduktion der Aktivierungsenergie durch Nanostrukturierung ist somit vermutlich nicht der Grund dafür, dass die Zersetzung von LiH in den LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Kompositen zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Der Vergleich mit der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite untermauert diese Vermutung, weil in diesen keine Zersetzung von LiH beobachtet wird. Dies ist aber ein Indiz dafür, dass bei der Reaktion von LiH mit Al und der daraus resultierenden Bildung von LiAl (siehe Kapitel 6.5) möglicherweise eine Verringerung der Reaktionsenthalpie und somit eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zu tieferen Temperaturen stattfindet. Die Kissinger-Analyse der LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite liefert keine eindeutigen Ergebnisse darauf, dass die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktionen von LiAlH<sub>4</sub> und dessen Zerfallsprodukten durch Nanostrukturierung reduziert werden konnte.

### 6.10.1.3 Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite



**Abbildung 176:** Mittels STA bestimmte, normierte DSC-Kurven der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die DSC-Kurven der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite (Abbildung 176) weisen zwischen 1 und 2 endotherme Ereignisse auf und dasselbe gilt für die Anzahl der Signale in den jeweiligen  $\text{H}_2$ -Kurven (siehe Abbildung 267 im Anhang). Weil die Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zu  $\text{MgH}_2$ , also der erste wesentliche Reaktionsschritt, über mehrere Zwischenprodukte abläuft, muss vor der Interpretation der Ergebnisse angemerkt werden, dass hierbei möglicherweise nicht die Aktivierungsenergien einzelner Zersetzungsreaktionen, sondern die eines Zerfallsprozesses, der aus mehreren parallel ablaufenden Zersetzungsreaktionen besteht, bestimmt werden. Weil die Kissinger-Methode nicht geeignet ist die Aktivierungsenergie eines solchen Mehrstufenprozesses zu bestimmen, müssen die Ergebnisse also mit Vorsicht betrachtet werden. Die DSC-Kurven der Probe GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I sind die Einzigen, die zwei endotherme Peaks zeigen, deren  $T_M$  (DSC)-Werte bestimmt werden können. In den beiden anderen Proben tritt entweder nur ein einzelner, sehr breiter DSC-Peak auf (Probe SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I) oder der erste Peak tritt nur als Schulter des zweiten Peaks ohne bestimmbares Maximum auf (Probe SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I). Ähnliches gilt für die  $\text{H}_2$ -Kurven, wobei in diesen für die Probe Probe SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I das umgekehrte gilt, und zwar, dass nur ein  $T_M$  ( $\text{H}_2/\text{MS}$ )-Wert für den ersten Zersetzungsprozess bestimmt werden kann und der zweite Prozess als Schulter ohne bestimmbares Maximum auftritt. Abbildung 177 zeigt die Kissinger-Plots für die zuvor genannte Zersetzungsreaktion sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien.

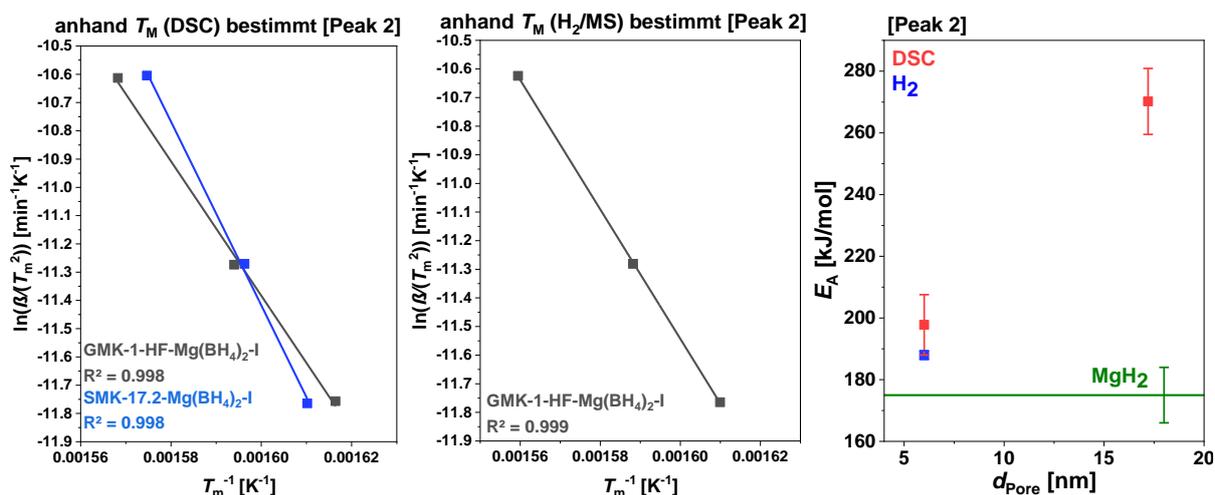


**Abbildung 177:** Kissinger-Plots der ersten Zersetzung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in den Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Kompositen (links: (bestimmt anhand von T<sub>M</sub> (DSC), Mitte: bestimmt anhand von T<sub>M</sub> (H<sub>2</sub>/MS)) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien E<sub>A</sub> in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts).

Sowohl die mittels T<sub>M</sub> (DSC) als auch die mittels T<sub>M</sub> (H<sub>2</sub>/MS) bestimmten Kissinger-Plots zeigen klare lineare Zusammenhänge, die sich in R<sup>2</sup>-Werten von 0.986-0.999 widerspiegeln. Die beiden für die Probe GMK-1-HF-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-I berechneten Aktivierungsenergien E<sub>A</sub> (DSC) und E<sub>A</sub> (H<sub>2</sub>/MS) liegen mit 116.8 ± 0.5 kJ/mol und 112.9 ± 2.6 kJ/mol sehr dicht beieinander. Die für die anderen beiden Proben bestimmten E<sub>A</sub> (H<sub>2</sub>)-Werte liegen mit 147.4 ± 18 kJ/mol (SMK-11.4-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-I) und 93.2 ± 8.9 kJ/mol etwas darüber bzw. darunter. Weil während dieses Zersetzungsschrittes mehrere Zerfallsreaktionen stattfinden, die jedoch nicht differenziert werden können, lassen sich die berechneten Aktivierungsenergien nur schwer mit Literaturangaben vergleichen. Studien von YANG *et al.* legen nahe, dass vor dem zweiten Zersetzungspeak, der am wahrscheinlichsten der Zersetzung von MgH<sub>2</sub> entspricht, bis zu vier Zwischenreaktionen stattfinden, deren Aktivierungsenergien zwischen 43-73 kJ/mol liegen.<sup>[201]</sup> Eine genauere Untersuchung der Zersetzung von Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als Volumenmaterial war, wie in Kapitel 6.4 beschrieben, nicht möglich, weswegen die Aktivierungsenergien der einzelnen Zwischenreaktionen im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden konnten. Die Abweichungen der Aktivierungsenergien der SMK-Komposite von denen des GMK-Kompositen sind wahrscheinlich auf deren breite Porengrößenverteilung zurückzuführen. Dadurch liegt Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> jeweils in vielen unterschiedlichen Partikelgrößen vor, wodurch die einzelnen Zwischenreaktionen nicht klar nacheinander ablaufen, sondern über einen breiten Temperaturbereich parallel stattfinden. Dadurch verschiebt sich der Punkt an dem die maximale Reaktionsrate erreicht ist. Durch die größeren Poren in der Probe SMK-17.2-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-I finden die Reaktionen möglicherweise zunehmend bei höheren Temperaturen statt, wodurch der erste

Peak weniger Zwischenreaktionen entspricht als im anderen GMK-Komposit, was wiederum dazu führt, dass eine geringere Aktivierungsenergie bestimmt wird.

Abbildung 178 zeigt die Kissinger-Plots der zweiten Zersetzungsreaktion (Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  zu  $\text{Mg}$  und  $\text{H}_2$ ) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien.

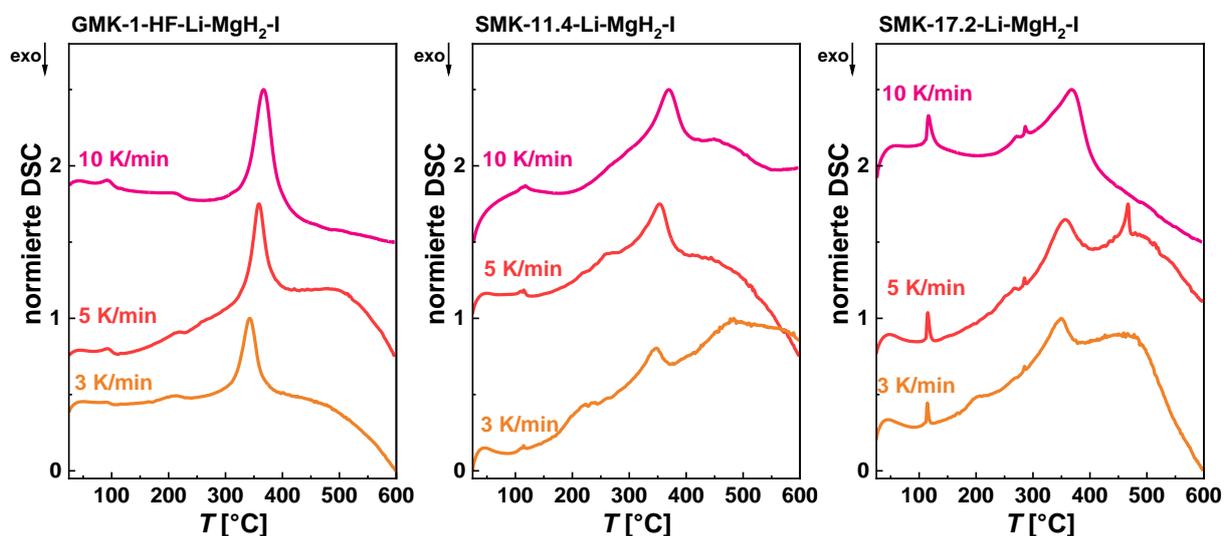


**Abbildung 178:** Kissinger-Plots der zweiten Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  in den  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Kompositen (links: (bestimmt anhand von  $T_M$  (DSC), Mitte: bestimmt anhand von  $T_M$  ( $\text{H}_2/\text{MS}$ )) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Die Gerade parallel zur Abszisse gibt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  als Volumenmaterial sowie den dazu berechneten Fehlerbereich an.<sup>[202]</sup>

Auch für diesen Zerfallsprozess zeigen sowohl die mittels  $T_M$  (DSC) als auch die mittels  $T_M$  ( $\text{H}_2/\text{MS}$ ) bestimmten Kissinger-Plots klare lineare Zusammenhänge ( $R^2$ -Werten von 0.998-0.999) und es ergeben sich Aktivierungsenergien von  $197.8 \pm 9.8$  kJ/mol bzw.  $188.0 \pm 1.4$  kJ/mol (GMK-1-HF-Mg( $\text{BH}_4$ )<sub>2</sub>-I) und  $270.2 \pm 11$  kJ/mol (SMK-17.2-Mg( $\text{BH}_4$ )<sub>2</sub>-I). Die Aktivierungsenergien des GMK-Komposits liegen etwas über der Aktivierungsenergie der Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  als Volumenmaterial. Zudem wird deutlich, dass die Aktivierungsenergie des zweiten Zerfallsprozesses in der Probe SMK-17.2-Mg( $\text{BH}_4$ )<sub>2</sub>-I deutlich höher als in der GMK-Probe liegt. Dies könnte möglicherweise auf die durch größere Partikel bedingte Verschiebung von Zerfallsprozessen zu höheren Temperaturen und somit der Verschiebung der maximalen Zerfallsrate zurückzuführen sein. Letzendlich lässt sich anhand der Ergebnisse der Kissinger-Analyse der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite jedoch keine klare Aussage bezüglich der Verringerung kinetischer Barrieren durch die Nanostrukturierung des Metallhydrids innerhalb der porösen Matrices treffen.

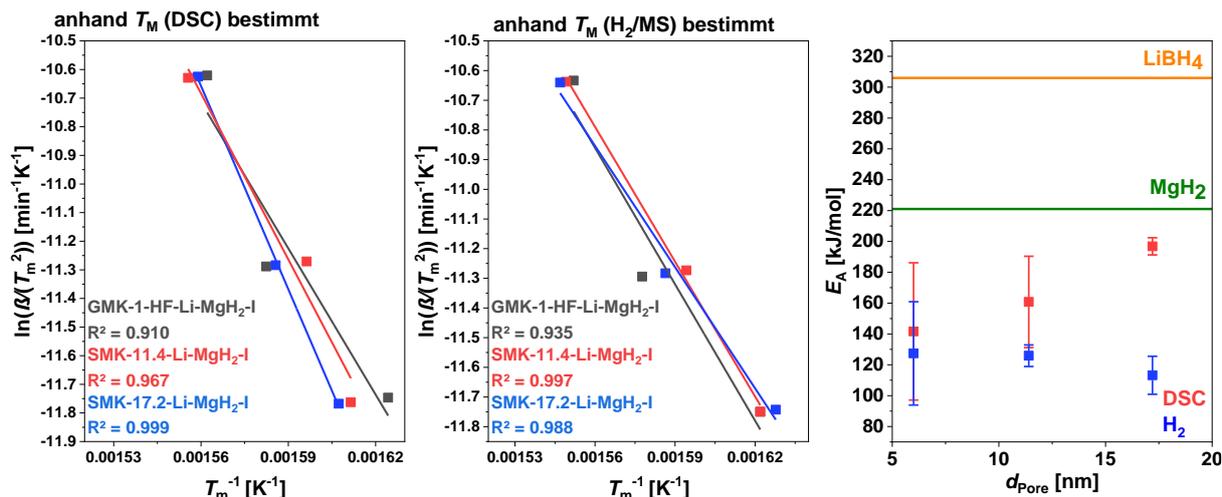
### 6.10.1.4 Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-Kohlenstoff-Komposite}$

Die DSC-Kurven der  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-Kohlenstoff-Komposite}$  (Abbildung 179) weisen ein endothermes Ereigniss auf welches sich ebenfalls als Signal in den jeweiligen  $\text{H}_2$ -Kurven (siehe Abbildung 268 im Anhang) wiederfinden lässt. Die  $\text{H}_2$ -Signale der Proben SMK-11.4-Li-MgH<sub>2</sub>-I und SMK-17.2-Li-MgH<sub>2</sub>-I weisen jeweils noch eine Schulter ohne bestimmbares Maximum bei höheren Temperaturen auf, die möglicherweise auf die Zersetzung von größeren  $\text{LiBH}_4$ - oder LiH-Partikeln zurückzuführen ist. Mit Ausnahme der 5 K/min-Messung der Probe SMK-17.2-Li-MgH<sub>2</sub>-I weist jedoch keine DSC-Kurve ein klares zweites endothermes Signal auf, welches einer weiteren Zersetzung zugeordnet werden könnte.



**Abbildung 179:** Mittels STA bestimmte, normierte DSC-Kurven der schmelzimprägnierten  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_4\text{-Kohlenstoff-Komposite}$  bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die  $T_M$ -Werte sind sowohl in den DSC- als auch in den  $\text{H}_2$ -Kurven mit zunehmender Heizrate zu höheren Temperaturen verschoben. Abbildung 180 zeigt die Kissinger-Plots der Zersetzungsreaktion sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien.

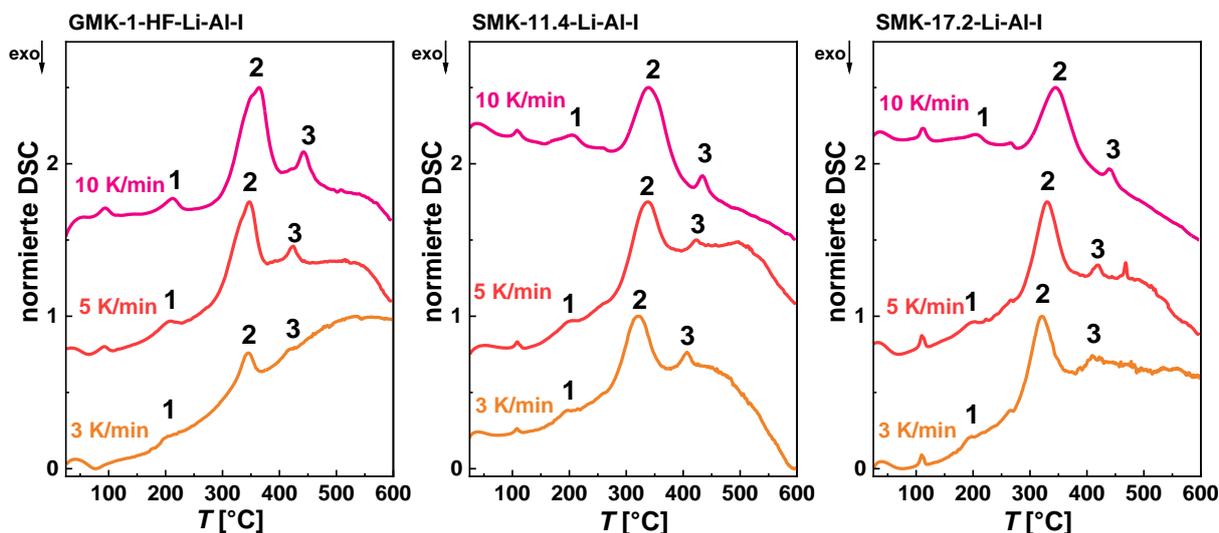


**Abbildung 180:** Kissinger-Plots der Zersetzung von 2 LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> in den LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Kompositen (links: (bestimmt anhand von T<sub>M</sub> (DSC), Mitte: bestimmt anhand von T<sub>M</sub> (H<sub>2</sub>/MS)) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien E<sub>A</sub> in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Die Gerade parallel zur Abszisse gibt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> und MgH<sub>2</sub> im Gemisch als Volumenmaterial an.<sup>[203]</sup>

Die Datenpunkte aller Proben lassen sich gut mittels linearer Regression anpassen (R<sup>2</sup>-Werte zwischen 0.910-0.997) und die Berechnungen anhand der Steigungen der Regressionsgeraden ergeben Aktivierungsenergien von E<sub>A</sub> (DSC) = 141.6-196.8 kJ/mol und E<sub>A</sub> (H<sub>2</sub>/MS) = 113.2-127.4 kJ/mol) die deutlich unter den Werten der Metallhydride als Volumenmaterial liegen. Weil MgH<sub>2</sub> und LiBH<sub>4</sub> ohne H<sub>2</sub>-Atmosphäre nicht kooperativ reagieren, fanden GOSALAWIT-UTKE *et al.* in ihren Untersuchungen zum LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-RHC als Volumenmaterial zwei DSC-Peaks und somit auch zwei Aktivierungsenergien für deren Zersetzungen. Nach Nanostrukturierung des RHCs innerhalb eines porösen Kohlenstoffaerogels (d<sub>Pore</sub> = 31 nm) fanden sie weiterhin zwei DSC-Signale für die separaten Zersetzungen von MgH<sub>2</sub> und LiBH<sub>4</sub>, die jedoch verringerte Aktivierungsenergie von 89 kJ/mol und 279 kJ/mol aufwiesen.<sup>[203]</sup> E<sub>A</sub> (DSC) scheint mit kleiner werdenden Poren geringer zu werden, weswegen eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Zersetzung des LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Gemisches von der Porengröße vermutet werden könnte. Weil zwei der drei berechneten Werte jedoch große Fehlerbereiche aufweisen, ist eine klare Einordnung dieses Trends nicht möglich. Die E<sub>A</sub> (H<sub>2</sub>/MS)-Werte liegen noch deutlicher unter den Werten des Volumenmaterials und sind ein eindeutiges Indiz dafür, dass die Aktivierungsenergie der H<sub>2</sub>-Freisetzung durch Nanostrukturierung des Metallhydridgemisches gesenkt werden kann. Die Aktivierungsenergie der drei Komposite sind jeweils recht ähnlich, weswegen hier keine direkte Abhängigkeit von der Porengröße ersichtlich wird. Der Grund für den recht hohen Unterschied in den mittels DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven bestimmten Aktivierungsenergien lässt sich wie folgt erklären: Das Peakmaximum der DSC-Kurven entspricht der maximalen Reaktionsrate von

LiBH<sub>4</sub>, wohingegen das Maximum der H<sub>2</sub>-Kurven der maximalen Freisetzungsrates von H<sub>2</sub> entspricht, die bei gleichzeitiger Zersetzung von MgH<sub>2</sub> und LiBH<sub>4</sub> erreicht wird. Hier werden somit die Aktivierungsenergien zweier verschiedener Prozesse bestimmt. Die  $E_A$  (DSC)-Werte entsprechen eher der Aktivierungsenergie der Zersetzung von LiBH<sub>4</sub> wohingegen die  $E_A$  (H<sub>2</sub>/MS)-Werte eher der Aktivierungsenergie der H<sub>2</sub>-Freisetzung aus den parallel ablaufenden Zersetzungsreaktionen entspricht. Die Kissinger-Analyse der LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite lässt eindeutig darauf schließen, dass die Aktivierungsenergie der H<sub>2</sub>-Freisetzung durch die Nanostrukturierung verglichen mit dem Volumenmaterial deutlich verringert werden konnte.

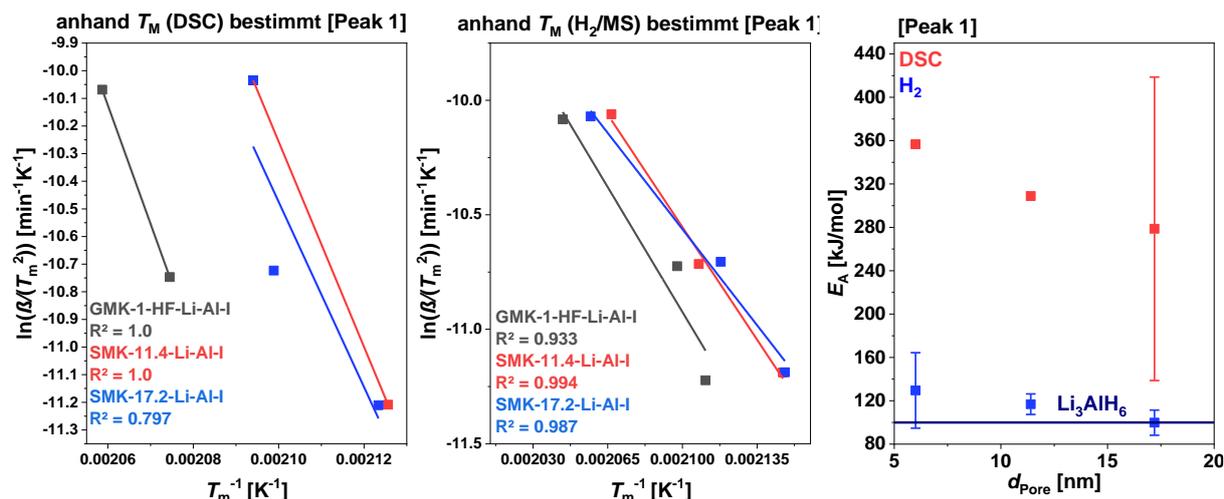
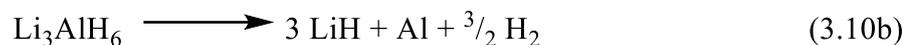
### 6.10.15 Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite



**Abbildung 181:** Mittels STA bestimmte, normierte DSC-Kurven der schmelzimprägnierten LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die DSC-Kurven der LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite (Abbildung 181) zeigen jeweils 2-3 endotherme Ereignisse, die den Zersetzungsreaktionen von Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, LiBH<sub>4</sub> und LiH zugeordnet werden können und im Folgenden als Peak 1-3 markiert werden (siehe Abbildung 181,  $T_M$  (DSC): Peak 1  $\approx$  197-212 °C, Peak 2  $\approx$  320-364 °C, Peak 3  $\approx$  406-442 °C). In fast allen H<sub>2</sub>-Kurven dieser Komposite lassen sich dementsprechend ebenfalls drei Signale finden (siehe Abbildung 269 im Anhang). Die Ausnahme hiervon bildet die H<sub>2</sub>-Kurve der Probe GMK-1-HF-Li-Al-I ( $\beta$  = 3 K/min), die ein zusätzliches Signal mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von 61.8 °C aufweist, welches wahrscheinlich auf die Reaktion der Metallhydride mit H<sub>2</sub>O zurückzuführen ist, wodurch sich auch das exotherme Ereignis mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von

49.9 °C in der DSC-Kurve dieser Messung erklärt. Abbildung 182 zeigt die mittels der Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  ( $H_2/MS$ ) erstellten Kissinger-Plots der Zersetzungsreaktion von  $Li_3AlH_6$  (siehe Gleichung 3.10b) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien.

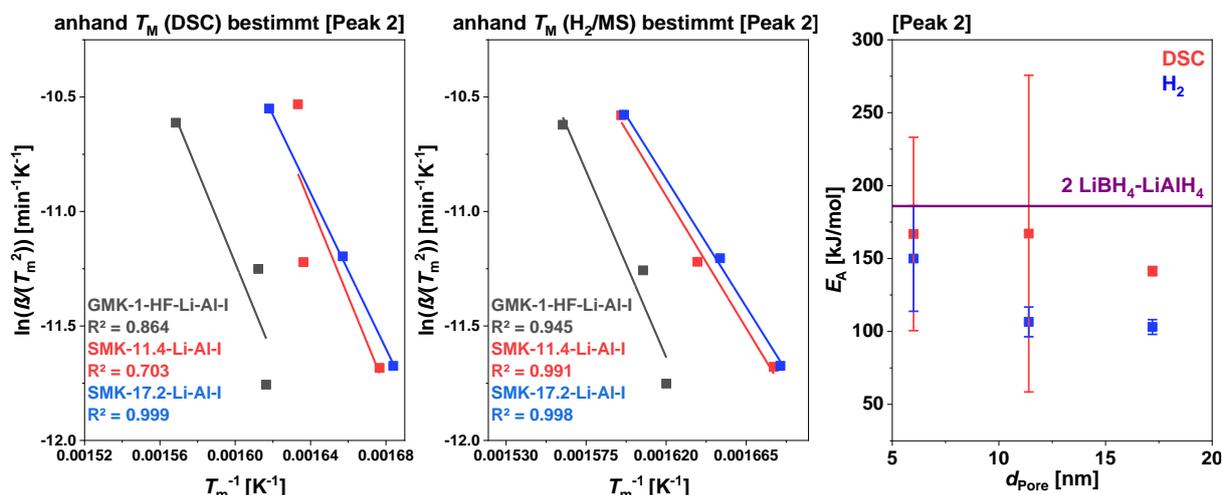


**Abbildung 182:** Kissinger-Plots der ersten Zersetzung der  $LiBH_4$ - $LiAlH_4$ -Kohlenstoff-Komposite (links: (bestimmt anhand von  $T_M$  (DSC), Mitte: bestimmt anhand von  $T_M$  ( $H_2/MS$ )) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Die Gerade parallel zur Abszisse gibt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von  $Li_3AlH_6$  als Volumenmaterial an.<sup>[199]</sup>

Für die Proben GMK-1-HF-Li-Al-I und SMK-11.4-Li-Al-I konnten jeweils nur in zwei von drei DSC-Kurven Peakmaxima bestimmt werden, weil jeweils ein Peak sehr breit und flach verläuft, sodass eine halbwegs zuverlässige Bestimmung des Peakmaximums nicht möglich war. Daher verlaufen die Regressionsgeraden in deren Fall nur durch die zwei Datenpunkte dieser Proben, weswegen die Angabe eines Fehlerbereiches nicht möglich ist. Der  $R^2$ -Wert der Regressionsgeraden durch die Datenpunkte der Probe SMK-11.4-Li-Al-I ist mit 0.797 eher schlecht, was sich in einem gewaltigen Fehler der berechneten Aktivierungsenergie widerspiegelt. Von diesem abgesehen sind die berechneten  $E_A$  (DSC)-Werte mit 278.7-356.7 kJ/mol deutlich höher, als es die Aktivierungsenergie der Zersetzung von  $Li_3AlH_6$  als Volumenmaterial ist. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der sehr ungenauen Bestimmung der Peakmaxima in den DSC-Kurven mit geringeren Heizraten ( $\beta = 5$  K/min, 10 K/min), da selbst kleinste Änderungen der  $T_M$ -Werte zu großen Änderungen in der Steigung der Regressionsgeraden und der daraus berechneten Aktivierungsenergie führen. Die  $H_2$ -Signale der Zersetzung von  $Li_3AlH_6$  sind dagegen deutlich schärfer, wodurch die Bestimmung der Peakmaxima genauer ausfällt. Dies zeigt sich im Kissinger-Plot anhand der  $R^2$ -Werte der

Regressionsgeraden die zwischen 0.933 und 0.994 liegen und die Datenpunkte damit gut anpassen. Die aus den Steigungen dieser Geraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  ( $H_2/MS$ ) liegen zwischen 99.8 kJ/mol und 129.6 kJ/mol und damit im Bereich des Volumenmaterials, was wiederum darauf schließen lässt, dass sich die Kinetik der Zersetzung von  $Li_3AlH_6$  durch die Nanostrukturierung nicht verbessern lässt und die Ergebnisse der Untersuchungen von ANDREASEN *et al.* bestätigt.<sup>[99]</sup>

Die Peakmaxima der Zersetzung von  $LiBH_4$  sind im Gegensatz zu denen der  $Li_3AlH_6$ -Zersetzung in allen DSC-Kurven gut zu bestimmen. Abbildung 183 zeigt die mittels der Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  ( $H_2/MS$ ) erstellten Kissinger-Plots der Zersetzungsreaktion von  $LiBH_4$  in den  $LiBH_4$ - $LiAlH_4$ -Kohlenstoff-Kompositen sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien.

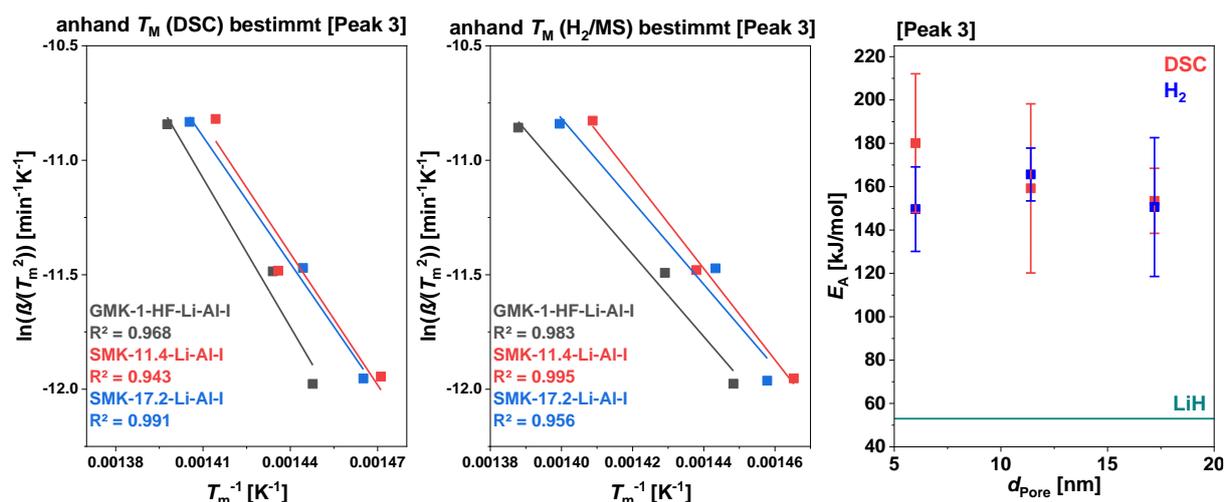


**Abbildung 183:** Kissinger-Plots der zweiten Zersetzung der  $LiBH_4$ - $LiAlH_4$ -Kohlenstoff-Komposite (links: (bestimmt anhand von  $T_M$  (DSC)), Mitte: bestimmt anhand von  $T_M$  ( $H_2/MS$ )) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Die Gerade parallel zur Abszisse gibt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von 2  $LiBH_4$ - $LiAlH_4$  als Volumenmaterial an.<sup>[134]</sup>

Die Regressionsgeraden der durch die mittels DSC bestimmten Datenpunkte der Proben GMK-1-HF-Li-Al-I und SMK-11.4-Li-Al-I besitzen vergleichsweise schlechte  $R^2$ -Werte von 0.864 und 0.703, woraus eine hohe Standardabweichung der Steigungen der Regressionsgeraden resultiert und weswegen die dazugehörigen  $E_A$  (DSC)-Werte hohe Fehler aufweisen. Die linearen Regressionen durch die verbliebenen DSC-Datenpunkte sowie die der  $H_2$ -Datenpunkte weisen hohe  $R^2$ -Werte zwischen 0.945 und 0.999 und geben die linearen Zusammenhänge zwischen den Peakmaxima und der Heizrate dementsprechend gut wieder. Sowohl die berechneten  $E_A$  (DSC)-Werte als auch die  $E_A$  ( $H_2/MS$ )-Werte liegen mit Werten zwischen 141.4 kJ/mol und 166.8 kJ/mol bzw. 103.1 kJ/mol und 150.0 kJ/mol unter dem des Volumenmaterials, weswegen angenommen werden kann, dass die Nanostrukturierung des

LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-RHCs die Verringerung kinetischer Barrieren zur Folge hatte. Zum Wert dieses Volumenmaterials muss zudem angemerkt werden, dass diese aus einer komprimierten Probe bestimmt wurde. Das verdichtete Material besitzt gegenüber einer unkomprimierten Pulverprobe eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit sowie kürzere Diffusionswege, weswegen dessen Aktivierungsenergie wahrscheinlich geringer ausfällt, als es bei einer unkomprimierten Pulverprobe der Fall wäre. Somit ist es möglich, dass der Unterschied zwischen den in dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenergien und dem Volumenmaterial größer ausfällt, als er in Abbildung 183 dargestellt ist. Die beiden  $E_A$  (H<sub>2</sub>/MS)-Werte mit geringen Fehlern lassen darauf schließen, dass die Verringerung der Aktivierungsenergie unabhängig von der Porengröße in diesem Größenbereich ist. Über die Ursache des Unterschieds zwischen den  $E_A$  (DSC)- und  $E_A$  (H<sub>2</sub>/MS)-Werten kann lediglich spekuliert werden. Möglicherweise ist dieser darauf zurückzuführen, dass die DSC-Signale etwas breiter und flacher am Maximum verlaufen, wodurch sich gewisse Ungenauigkeiten bei der Bestimmung dieser ergibt, die in den scharfen H<sub>2</sub>-Signalen nicht auftritt.

Abschließend für die LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite wurde die Kinetik der Zersetzung von LiH zu Li und H<sub>2</sub> untersucht. Abbildung 184 zeigt die mittels der Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS) erstellten Kissinger-Plots der Zersetzungsreaktion von LiBH<sub>4</sub> in den LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Kompositen sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien.



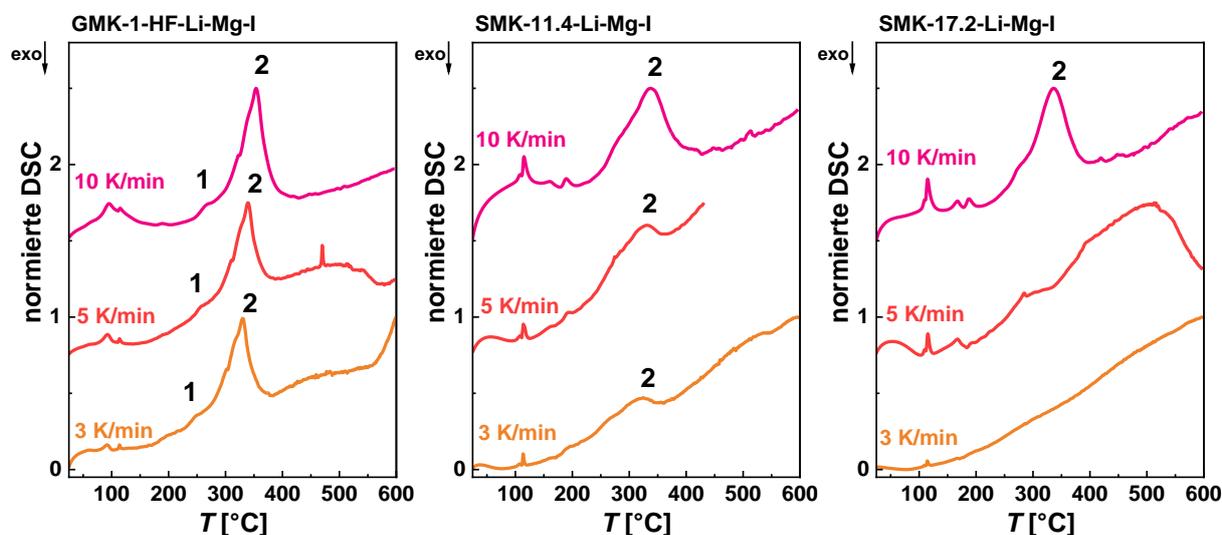
**Abbildung 184:** Kissinger-Plots der zweiten Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite (links: (bestimmt anhand von  $T_M$  (DSC)), Mitte: bestimmt anhand von  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS)) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Die Gerade parallel zur Abszisse gibt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von LiH als Volumenmaterial an.<sup>[200]</sup>

Die Anpassung aller Datenpunkte ergibt Regressionsgerade mit guten  $R^2$ -Werten (0.943-0.991), sodass angenommen werden kann, dass ein linearer Zusammenhang zwischen  $\ln\left(\frac{\beta}{T_M}\right)$  und  $\frac{1}{T_M}$  besteht. Dieser war für die bereits diskutierten  $\text{LiAlH}_4$ -Proben nicht eindeutig gefunden worden, weswegen zuvor angenommen wurde, dass die Kinetik dieser Zersetzungsreaktion möglicherweise nicht mittels der Näherungsmethode untersucht werden kann. Die berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  (DSC) sowie  $E_A$  ( $\text{H}_2/\text{MS}$ ) liegen zwischen 153.5 kJ/mol und 180.1 kJ/mol bzw. 149.6 kJ/mol und 165.6 kJ/mol und damit für alle Proben recht nah beieinander. Verglichen mit der Zersetzung von  $\text{LiH}$  als Volumenmaterial liegen die berechneten Aktivierungsenergien um das Dreifache höher, weswegen die Verringerung der Zersetzungstemperatur wahrscheinlich nicht auf die Verbesserung der Kinetik zurückgeführt werden kann. Während der Zersetzung von  $\text{LiH}$  in den  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Kompositen wird aber vermutlich, ebenso wie in den  $\text{LiAlH}_4$ -Proben,  $\text{LiAl}$  gebildet. Diese Reaktion weist möglicherweise eine verringerte Reaktionsenthalpie verglichen mit der Zersetzung von reinem  $\text{LiH}$  auf, wodurch die Zersetzungstemperatur ebenfalls zu tieferen Temperaturen verschoben würde, selbst wenn die Aktivierungsenergie dieser Reaktion höher als die der  $\text{LiH}$ -Zersetzung ohne Bildung von  $\text{LiAl}$  liegt. Ob eine Verringerung kinetischer Barrieren der  $\text{LiH}$ -Zersetzung in den  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Kompositen stattgefunden hat, kann somit nicht eindeutig abgeschätzt werden. Da jedenfalls keine Abhängigkeit der Aktivierungsenergien von der Porengröße der Kohlenstoffmatrix beobachtet wird, wäre eine solche Verbesserung der Kinetik zumindest in allen Kompositen dieselbe.

### **6.10.1.6 Untersuchungen zu Veränderungen der Reaktionskinetik der $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite**

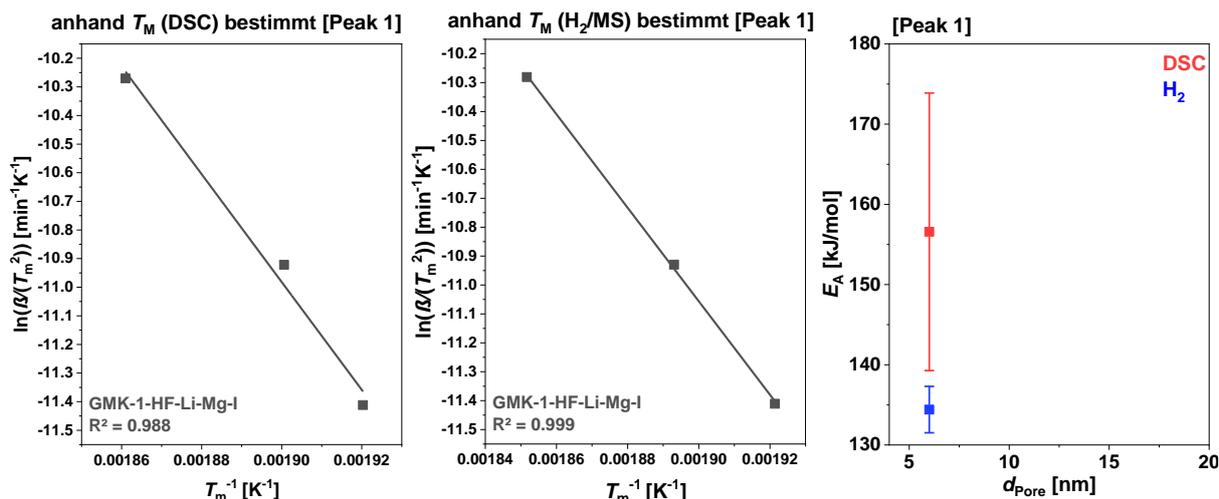
Die DSC-Kurven der  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite (Abbildung 185) weisen zwischen 1 und 2 endothermen Ereignissen auf, die den Zersetzungsreaktionen von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  sowie  $\text{LiBH}_4$  zugeordnet werden können und im Folgenden als Peak 1 und Peak 2 markiert werden (siehe Abbildung 185,  $T_M$  (DSC): Peak 1  $\approx$  247-265 °C, Peak 2  $\approx$  324-354 °C). Die STA der Probe SMK-11.4-Li-Mg-I ( $\beta = 5$  K/min) wurde aufgrund eines Gerätefehlers bei einer Temperatur von ca. 433 °C abgebrochen. Weil keine Probe mehr für eine Wiederholung der Analyse zu Verfügung stand, konnte die Messung nicht erneut durchgeführt werden, weil der relevante Zersetzungsprozess jedoch vollständig abgeschlossen war, wurde beschlossen diese STA trotzdem in die Diskussion der Ergebnisse dieser Probe aufzunehmen. Die  $\text{H}_2$ -Kurven (siehe Abbildung 270 im Anhang) zeigen für alle Proben ein einzelnes intensives Signal und

für die Probe GMK-1-HF-Li-Mg-I jeweils noch eine Schulter, deren Maximum ebenfalls bestimmt werden konnte.



**Abbildung 185:** Mittels STA bestimmte, normierte DSC-Kurven der schmelzpräzipitierten  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Für die Zersetzungsreaktion von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zu  $\text{MgH}_2$ , B und  $\text{H}_2$  (siehe Gleichung 1.14a) werden lediglich in der Probe GMK-1-HF-Li-Mg-I Signale beobachtet, weswegen nur in dieser Peakmaxima und Aktivierungsenergien bestimmt werden konnten. In den übrigen Proben ist der  $T_{\text{Onset}}$ -Wert dieser Zersetzungsreaktion aufgrund der größeren Poren und daraus resultierenden größeren  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Partikelgröße wahrscheinlich zu höheren Temperaturen verschoben, wodurch diese Zersetzung nicht als separates Signal zu unterscheiden, sondern Teil eines breiteren Signals ist. Die anhand der Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  ( $\text{H}_2/\text{MS}$ ) erstellten Kissinger-Plots sowie die aus den Steigungen der Regressionsgeraden bestimmten Aktivierungsenergien der ersten Zersetzungsreaktion der  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Proben sind in Abbildung 186 dargestellt.

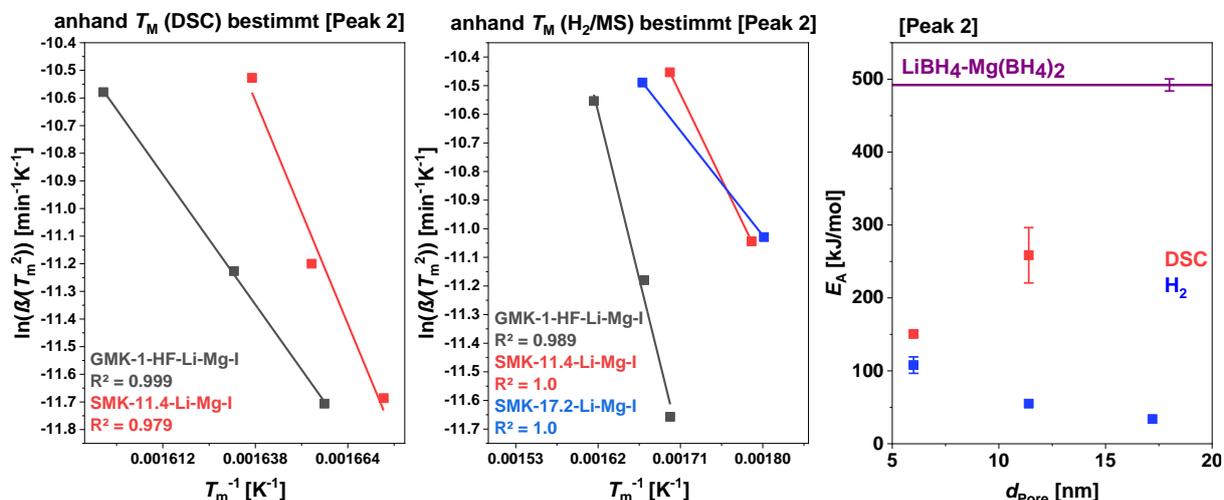


**Abbildung 186:** Kissinger-Plot der ersten Zersetzung der Probe GMK-1-HF-Li-Mg-I (links: (bestimmt anhand von  $T_M$  (DSC)), Mitte: bestimmt anhand von  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS)) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Weil diese Zersetzung wahrscheinlich nicht einer einzelnen Zersetzungsreaktion entspricht, ist kein Vergleichswert des Volumenmaterials angegeben.

Sowohl die Datenpunkte der DSC- als auch der H<sub>2</sub>-Signale lassen sich sehr gut mittels linearer Regression anpassen ( $R^2$ -Werte = 0.988 und 0.999) woraus sich Aktivierungsenergien von  $156.6 \pm 17$  kJ/mol ( $E_A$  (DSC)) und  $134.4 \pm 2.9$  kJ/mol ( $E_A$  (H<sub>2</sub>/MS)) ergeben. Weil diese Zersetzung aber nicht einer einzelnen Zersetzungsreaktion, sondern mehreren, nicht genauer bestimmbareren Zwischenreaktionen entspricht, ist der Vergleich mit Literaturangaben zum Volumenmaterial schwierig. Jedoch kann der Vergleich der Proben untereinander zumindest Aufschlüsse darüber geben, ob die Porengröße der porösen Matrix in diesen Proben einen Einfluss auf die Zersetzungskinetik hat. Allerdings sind die berechneten Aktivierungsenergien der ersten Zersetzungsreaktion des LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposits ähnlich zu denen der Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Proben.

Bei der Bestimmung der  $T_M$ -Werte der zweiten Zersetzungsreaktion von LiBH<sub>4</sub> und MgH<sub>2</sub> zu LiH, MgB<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> (siehe Gleichung 1.14c) gab es einige Einschränkungen. So konnte in den DSC-Kurven der Probe SMK-17.2-Li-Mg-I ( $\beta = 3$  K/min und 5 K/min) kein endothermes Signal beobachtet werden. Die eindeutige Bestimmung des Peakmaximum aus der H<sub>2</sub>-Kurve war für die Probe SMK-11.4-Li-Mg-I ( $\beta = 3$  K/min) nicht möglich, da das Signal zwei dicht beieinanderliegende Maxima aufwies. Diese entsprechen möglicherweise der H<sub>2</sub>-Freisetzung der Zersetzung von MgH<sub>2</sub> und LiBH<sub>4</sub>, sind allerdings nicht mit denen der Messungen mit höherer Heizrate vergleichbar, da diese nur ein einzelnes Signal aufweisen. Ähnliches gilt für die H<sub>2</sub>-Kurve der Probe SMK-17.2-Li-Mg-I ( $\beta = 3$  K/min), in der das Signal ein deutliches Maximum sowie eine Schulter ohne bestimmbares Maximum besitzt, wodurch dieses Signal ebenfalls nicht mit denen der Messungen mit höheren Heizraten vergleichbar ist. Die anhand

der Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS) erstellten Kissinger-Plots sowie die aus den Steigungen der Regressionsgeraden bestimmten Aktivierungsenergien der zweiten Zersetzungsreaktion der LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Proben sind in Abbildung 187 dargestellt



**Abbildung 187:** Kissinger-Plot der zweiten Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite (links: (bestimmt anhand von  $T_M$  (DSC)), Mitte: bestimmt anhand von  $T_M$  (H<sub>2</sub>/MS)) sowie die anhand der Steigungen der Regressionsgeraden berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der porösen Matrix (rechts). Die Gerade parallel zur Abszisse gibt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als Volumenmaterial sowie den berechneten Fehler an. [128]

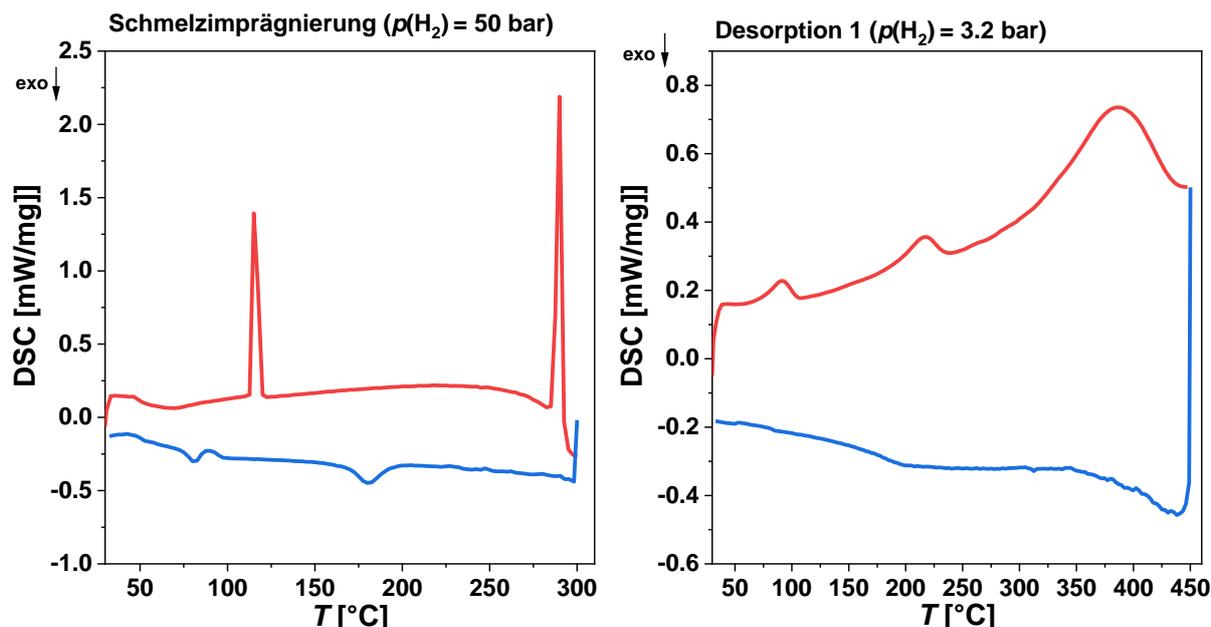
Die mittels DSC-Kurven bestimmten Datenpunkte lassen sich gut mittels linearer Regression anpassen ( $R^2$ -Werte = 0.999 und 0.979), wodurch die berechneten Aktivierungsenergien nur geringe Fehler aufweisen. Die Aktivierungsenergien  $E_A$  (DSC) betragen  $150.6 \pm 2.8$  kJ/mol bzw.  $258.5 \pm 38$  kJ/mol und liegen deutlich unter der Aktivierungsenergie eines LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Gemisches als Volumenmaterial. Die höhere Aktivierungsenergie in der Probe SMK-11.4-Li-Mg-I lässt vermuten, dass die Verbesserung der Kinetik der Zersetzung von der Porengröße der Kohlenstoffmatrix abhängt. ZHENG *et al.* bestimmten die Aktivierungsenergie des LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Gemisches, welches innerhalb der Poren ( $d_{\text{Pore}} \approx 4.0$  nm) von porösen Hohlkugeln nanostrukturiert wurde auf  $165 \pm 2.8$  kJ/mol, was in der Nähe der Aktivierungsenergie  $E_A$  (DSC) der Probe GMK-1-HF-Li-Mg-I liegt, die eine vergleichbare Porengröße aufweist. Die Anpassung der mittels H<sub>2</sub>-Kurven bestimmten Datenpunkte ist im Fall der Probe GMK-1-HF-Li-Mg-I ebenfalls sehr gut ( $R^2$ -Wert = 0.989). Für die beiden übrigen Proben kann aufgrund des Fehlens eines Datenpunktes kein Fehler für die berechneten Aktivierungsenergien angegeben werden, weswegen die Aussagekraft dieser Werte fragwürdig ist.  $E_A$  (H<sub>2</sub>/MS) der Probe GMK-1-HF-Li-Mg-I beträgt  $107.9 \pm 11$  kJ/mol und liegt damit nochmal deutlich unter dem mittels der DSC-Kurven bestimmten Wert. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das Peakmaximum der DSC-Kurven eher der maximalen

Zersetzungsrate von  $\text{LiBH}_4$  entspricht, wohingegen das Maximum in den  $\text{H}_2$ -Kurven der maximalen  $\text{H}_2$ -Freisetzungsrates aus der parallel ablaufenden Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  und  $\text{LiBH}_4$  entspricht.

Abschließend können die Ergebnisse der Kissinger-Analyse der verschiedenen Metallhydrid-Kohlenstoff-Komposite wie folgt zusammengefasst werden: Durch die Nanostrukturierung von  $\text{LiBH}_4$  sowie den Gemischen  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ,  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  und  $\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2$  innerhalb der Poren der porösen Kohlenstoffe konnten effektiv kinetische Barrieren verringert und die Aktivierungsenergien der Hauptzersetzungreaktion (Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$ ) im Vergleich zu den jeweiligen Volumenmaterialien verringert werden. Die Ergebnisse der Kissinger-Analyse der  $\text{LiAlH}_4$ - und  $\text{Mg(BH}_4)_2$ -Proben sind weniger eindeutig und lassen eher darauf schließen, dass die Kinetik der Zersetzungreaktionen der Metallhydride in diesen Proben nicht wesentlich verbessert werden konnte. Dies widerspricht den Ergebnissen der STA dieser Proben, die die Verschiebung der  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Zersetzungen dieser Hydride zu tieferen Temperaturen zeigten, die auf die Verbesserung der Kinetik zurückzuführen sein muss. Allerdings zeigte sich bei der Diskussion der Ergebnisse der Kissinger-Analyse auch, dass in diesen Proben die Bestimmung der Peakmaxima aufgrund von wenig intensiven, sehr breiten oder sogar fehlenden Signalen nur sehr ungenau durchgeführt werden konnte. Eine Möglichkeit die Kinetik der Metallhydrid-Kohlenstoffkomposite noch genauer zu untersuchen, läge darin, die Heizraten der Messungen höher zu wählen (z.B.: 13 und 16 K/min), wodurch die DSC- und  $\text{H}_2$ -Peaks schärfer und die Bestimmung der Peakmaxima genauer werden.

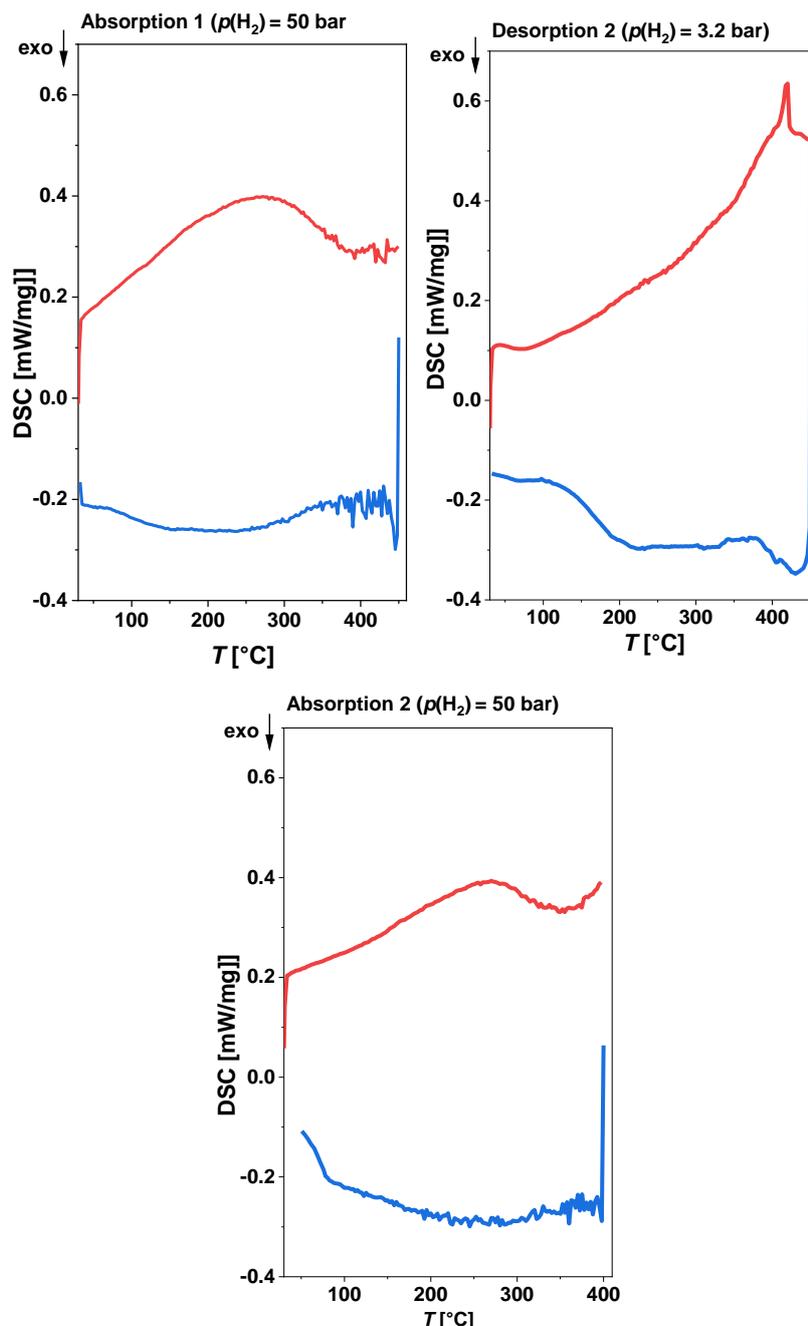
## 6.10.2 Untersuchungen zur H<sub>2</sub>-Kapazität und Reversibilität der RHC-Kohlenstoff-Komposite

Ausgewählte RHC-Kohlenstoff-Komposite sollten hinsichtlich der Reversibilität der H<sub>2</sub>-Abgabe/-Aufnahme sowie des reversibel speicherbaren gravimetrischen H<sub>2</sub>-Anteils untersucht werden. Hierzu wurden die Proben GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>, GMK-1-HF-Li-Mg und GMK-1-HF-Li-Al ausgewählt, da diese jeweils den höchsten gravimetrischen H<sub>2</sub>-Anteil der jeweiligen Probenreihen aufwiesen. Bevor weitergehende Untersuchungen umgesetzt wurden, wurden zunächst erste Vorversuche zur H<sub>2</sub>-Abgabe/-Aufnahme mittels HP-DSC durchgeführt, um zu untersuchen, ob nach der Zersetzung der Proben überhaupt eine Rehydrierung stattfindet. Hierzu wurde zunächst jeweils eine Schmelzimprägnierung ( $p_{\text{H}_2} = 50 \text{ bar}$ ) in der HP-DSC durchgeführt. Durch das Verhältnis der Intensitäten des Schmelz-Signals der Metallhydride als Volumenmaterial während des Heiz- und Kühlsegmentes, lässt sich schließen, ob die Hydride vollständig imprägniert wurden. Eine vollständige Imprägnierung hätte das Verschwinden des Signals des Volumenmaterials zur Folge. Im Anschluss wurden jeweils zwei Desorptions- und Absorptionsmessungen durchgeführt (im Folgenden als Desorption  $\frac{1}{2}$  und Absorption  $\frac{1}{2}$  bezeichnet). Während der Desorptionsmessung wurden die Proben unter geringem H<sub>2</sub>-Druck ( $p_{\text{H}_2} \approx 3.2 \text{ bar}$ ) aufgeheizt, um die Zersetzung der Metallhydride unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre zu untersuchen. Bei den Absorptionsmessungen wurde die Probe unter hohem H<sub>2</sub>-Druck ( $p_{\text{H}_2} \approx 50 \text{ bar}$ ) aufgeheizt, um die Absorption von H<sub>2</sub> in den Kompositmaterialien zu untersuchen. In beiden Messungen wurde jeweils die Kühlkurve nach Erreichen der Maximaltemperatur aufgezeichnet, weil sich aus dieser Rückschlüsse über die Beschaffenheit der Probe nach der jeweiligen Messung ziehen lassen. Die Heiz- und Kühlrate betrug stets 10 K/min, der H<sub>2</sub>-Druck während der Desorptionen betrug 3.2-3.3 bar und während der Absorptionen 50 bar. Zwischen den Heiz- und Kühlsegmenten der Schmelzimprägnierungen sowie der Absorptionen lag jeweils ein isothermes Segment, welches dazu diente den jeweiligen Imprägnier-/Absorptionsprozess abzuschließen. Die aus den jeweiligen DSC-Kurven bestimmten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte sind für alle Proben in Tabelle 105 im Anhang angegeben.



**Abbildung 188:** Mittels HP-DSC bestimmte DSC-Kurven der Heiz- und Kühlsegmente der Schmelzimprägnierung (links) und der ersten Desorption (rechts) der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>. Nicht dargestellt ist ein isothermes Segment ( $T = 300\text{ °C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ) zwischen dem Heiz- und Kühlsegment der Schmelzimprägnierungs-Messung.

Abbildung 188 zeigt die DSC-Kurven der Heiz- und Kühlsegmente der Schmelzimprägnierung sowie der ersten Desorption der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>. Der Einfachheit halber werden die DSC-Kurven der Heizsegmente im Folgenden als Heizkurven und die der Kühlsegmente als Kühlkurven bezeichnet. Die Heizkurve der Schmelzimprägnierung zeigt zwei intensive endotherme Ereignisse ( $T_{\text{Onset}} = 111.2\text{ °C}$  und  $287.0\text{ °C}$ ) die der reversiblen Phasenumwandlung von *o*-LiBH<sub>4</sub> zu *h*-LiBH<sub>4</sub> und der Schmelze desselben zugeordnet werden können. Nach Abschluss der Imprägnierung tauchen in der Kühlkurve zwei breite, exotherme Ereignisse ( $T_{\text{Onset}} = 86.6$  und  $193.9\text{ °C}$ ) auf, die aus der Rekristallisation von nanostrukturiertem, geschmolzenem LiBH<sub>4</sub> sowie der Phasenumwandlung von *h*-LiBH<sub>4</sub> zu *o*-LiBH<sub>4</sub> resultieren. Weil nur zwei Ereignisse in der Kühlkurve beobachtet werden können, deren  $T_{\text{Onset}}$ -Werte im Vergleich zu den Ereignissen in der Heizkurve deutlich zu tieferen Temperaturen verschoben sind, kann davon ausgegangen werden, dass LiBH<sub>4</sub> vollständig nanostrukturiert wurde. Wäre noch LiBH<sub>4</sub> als Volumenmaterial in der Probe vorhanden, so wären drei bis vier endotherme Signale zu beobachten. Die Heizkurve der ersten Desorption zeigt drei endotherme Ereignisse ( $T_{\text{Onset}} = 71.3\text{ °C}$ ,  $192.4\text{ °C}$  und  $316.0\text{ °C}$ ) die der Phasenumwandlung und Schmelze von nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> sowie der Zersetzung des LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-RHC zugeordnet werden können. Die Kühlkurve zeigt keine thermischen Ereignisse, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass die Reaktion zwischen LiBH<sub>4</sub> und MgH<sub>2</sub> bzw. die Freisetzung von H<sub>2</sub> vollständig abgelaufen ist. Die DSC-Kurven der nachvollgenden Absorptionen und Desorptionen sind in Abbildung 189 dargestellt.

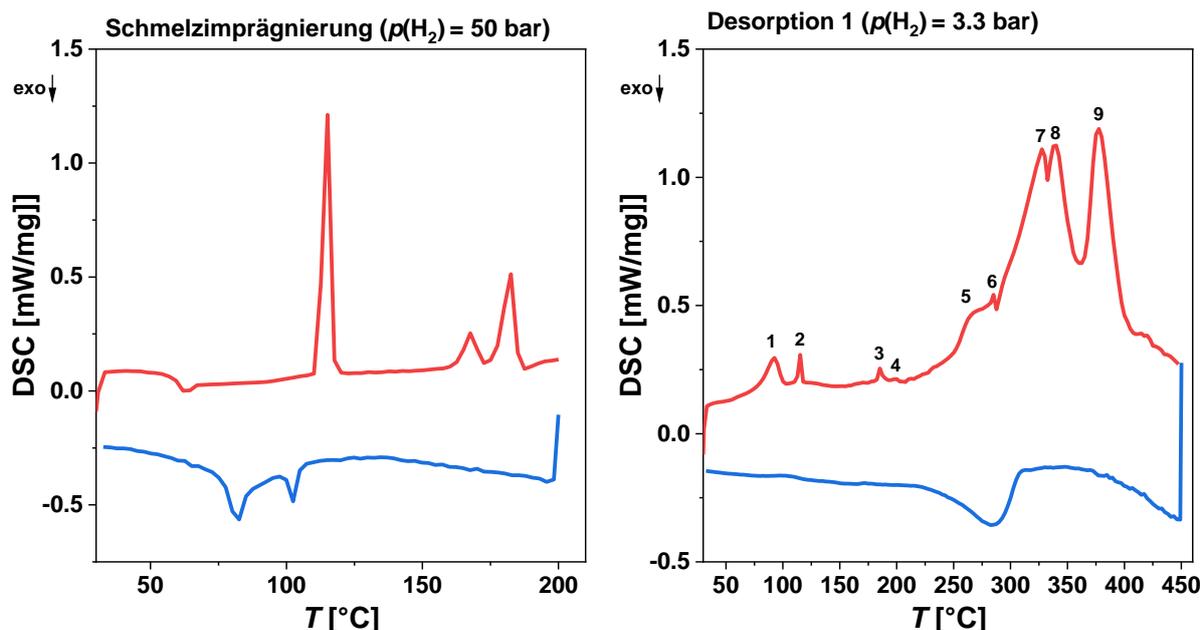


**Abbildung 189:** Mittels HP-DSC bestimmte DSC-Kurven der Heiz- und Kühlsegmente der ersten und zweiten Absorption (links, rechts) und der zweiten Desorption (Mitte) der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>. Nicht dargestellt sind die isothermen Segmente (Absorption 1:  $T = 450\text{ °C}$ ,  $t = 60\text{ min}$ , Absorption 2:  $T = 400\text{ °C}$ ,  $t = 60\text{ min}$ ) zwischen den Heiz- und Kühlsegmenten der Absorptionsmessungen.

Die Heizkurve der ersten Absorption geht bei dem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $306.2\text{ °C}$  in ein exothermes Ereignis über, welches zum Ende der Heizkurve noch nicht beendet ist. Dieser  $T_{\text{Onset}}$ -Wert entspricht in etwa dem, der von JEPSEN *et al.* für die Rehydrierung des LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-RHC bei 50 bar H<sub>2</sub>-Druck gefunden wurde.<sup>[204]</sup> Daher kann dieses exotherme Ereignis der Rehydrierung des RHCs zugeordnet werden, welche zum Ende der Heizkurve noch nicht beendet zu sein scheint. Die Kühlkurve nach Abschluss der Absorption zeigt keinerlei thermische Ereignisse,

was jedoch nur bedeutet, dass die rehydrierten  $\text{LiBH}_4$ -Partikel klein genug sind, um weder Phasenumwandlung noch ein Erstarren zu durchlaufen. Die Heizkurve der zweiten Desorption weist einen nichtlinearen Anstieg ab einer Temperatur von ca.  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , welcher in einem scharfen Signal mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $415.7\text{ }^\circ\text{C}$  endet. Ob während dieser zweiten Desorption wirklich die Zersetzung des RHC über einen solche breiten Temperaturbereich stattfindet, ist allein anhand dieser Kurve schwierig zu beurteilen. Unter der Annahme, dass in diesem Temperaturbereich wirklich die Zersetzung des RHC stattfindet, wäre das Fehlen intensiver Signale ein deutliches Indiz dafür, dass keine vollständige Rehydrierung gelungen ist. Das zu höheren Temperaturen verschobene endotherme Ereignis könnte auf die Zersetzung von agglomerierten  $\text{MgH}_2$ -Partikeln zurückzuführen sein. Die Kühlkurve der zweiten Desorption weist keinerlei thermische Ereignisse auf und gibt keinerlei Aufschluss darüber, was während der zweiten Desorption innerhalb der Probe stattgefunden haben könnte. In der Heizkurve der zweiten Absorption wird ein exothermes Signal mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $283.8\text{ }^\circ\text{C}$  gefunden, welches zum Ende der Heizkurve beinahe abgeschlossen scheint. Dieses Ereignis kann erneut der Rehydrierung zugeordnet werden und die Verschiebung des  $T_{\text{Onset}}$ -Wertes zu tieferen Temperaturen ist möglicherweise auf den Abbau von kinetischen Barrieren während der vorangegangenen Desorptionen zurückzuführen. Hierbei ist vorrangig an die Kohlenstoffverunreinigungen zu denken, die in dieser Probe auch nach der Schmelzimprägnierung noch gefunden wurden (siehe Kapitel 6.9) und die eine Diffusionsbarriere zwischen  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$  bzw. deren Zersetzungsprodukten darstellen. Die geringere Intensität des exothermen Ereignisses lassen außerdem darauf schließen, dass die rehydrierte Menge im Vergleich zur ersten Absorption gesunken ist, was bedeutet, dass während der vorangegangenen Messungen möglicherweise nicht rehydrierbare Nebenprodukte (z.B.  $\text{LiOH/Mg(OH)}_2$  oder  $\text{Li}_2\text{O/MgO}$ ) gebildet wurde. Die Ergebnisse der HP-DSC-Analyse der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub> lassen darauf schließen, dass die Probe zu einem gewissen Maße reversibel  $\text{H}_2$  abgeben und aufnehmen kann. Die relativ schwach ausgeprägten Signale der Rehydrierungen in den Absorptions-Messungen sowie das wenig intensive Signal in der zweiten Desorption deuten jedoch darauf hin, dass die reversible  $\text{H}_2$ -Kapazität eher gering ausfällt.

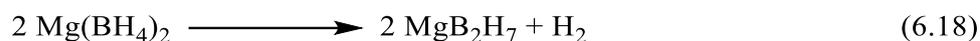
Abbildung 190 zeigt die DSC-Kurven der Heiz- und Kühlsegmente der Schmelzimprägnierung sowie der ersten Desorption der Probe GMK-1-HF-Li-Mg.



**Abbildung 190:** Mittels HP-DSC bestimmte DSC-Kurven der Heiz- und Kühlsegmente der Schmelzimpregnierung (links) und der ersten Desorption (rechts) der Probe GMK-1-HF-Li-Mg. Nicht dargestellt ist ein isothermes Segment ( $T = 200\text{ °C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ) zwischen dem Heiz- und Kühlsegment der Schmelzimpregnierungsmessung.

Die Heizkurve der Schmelzimpregnierung zeigt drei endotherme Ereignisse ( $T_{\text{Onset}} = 112.2\text{ °C}$ ,  $162.7\text{ °C}$  und  $174.2$ ) die der reversiblen Phasenumwandlung von *o*-LiBH<sub>4</sub> zu *h*-LiBH<sub>4</sub>, der irreversiblen Phasenumwandlung von  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu  $\beta'$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und dem eutektischen Schmelzen des LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-RHC zugeordnet werden können. In der Kühlkurve werden im Anschluss nur zwei exotherme Ereignisse ( $T_{\text{Onset}} = 85.6\text{ °C}$  und  $104.2\text{ °C}$ ) beobachtet, die aus der Phasenumwandlung von *h*-LiBH<sub>4</sub> zu *o*-LiBH<sub>4</sub> im nanostrukturierten Zustand sowie als Volumenmaterial resultieren. Dies bedeutet, dass LiBH<sub>4</sub> nicht vollständig nanostrukturiert werden konnte. In der Heizkurve der ersten Desorption der LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Probe können neun endotherme Ereignisse ( $T_{\text{Onset}} = 79.7\text{ °C}$ ,  $112.7\text{ °C}$ ,  $182.5\text{ °C}$ ,  $197.3\text{ °C}$ ,  $251.5\text{ °C}$ ,  $284.9\text{ °C}$ ,  $292.6\text{ °C}$ ,  $332.7\text{ °C}$ ,  $366.6\text{ °C}$ ) beobachtet werden, die der Übersicht halber in Abbildung 190 mit Ziffern von 1-9 am jeweiligen Peakmaximum markiert wurden und in Tabelle 36 am Ende der Diskussion dieser Ergebnisse aufgelistet werden. Dies sind deutlich mehr Ereignisse als sie in der STA dieser Probe gefunden wurden (siehe Kapitel 6.8), was auf die unterschiedlich ausgeprägte Verschiebung der Zersetzungsreaktion aufgrund der H<sub>2</sub>-Atmosphäre zurückzuführen ist. Fanden die Zersetzungsreaktionen während der STA größtenteils parallel statt, so sind diese in der HP-DSC-Analyse deutlicher getrennt. Die Ereignisse 1 und 2 resultieren aus der Phasenumwandlung von LiBH<sub>4</sub> in nanostrukturierter Form und als Volumenmaterial. Aufgrund der deutlich verringerten Intensität des Volumenmaterial-Signals verglichen mit dem Signal während der Schmelzimpregnierung, kann abgeschätzt werden, dass der Anteil nicht-nanostrukturierter LiBH<sub>4</sub> relativ gering ist. Dies spielt insofern eine Rolle, weil

nicht-nanostrukturiertes  $\text{LiBH}_4$  höchstwahrscheinlich keinen Kontakt zu  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  und somit zu dem bei der Zersetzung potentiell entstehenden  $\text{MgB}_2$  hat, welcher aber die Voraussetzung für eine Rehydrierbarkeit des  $\text{LiBH}_4$  unter moderaten Bedingungen ist. Somit muss davon ausgegangen werden, dass nicht-nanostrukturiertes  $\text{LiBH}_4$  nach der ersten Desorption nicht mehr rehydriert werden kann. Das Ereignis 3 entspricht dem eutektischen Schmelzen des RHC. Dessen Intensität ist verglichen mit dem während der Schmelzimprägnierung beobachteten Signal extrem gering, weswegen dies als Indiz für die fast vollständige Nanostrukturierung des als Eutektikum vorliegenden Anteil des RHC gewertet werden kann. Die Intensität des Ereignis 4 ist ebenfalls sehr gering und dieses resultiert aus der Schmelze nanostrukturierten  $\text{LiBH}_4$ . Dass das separate Schmelzen von  $\text{LiBH}_4$  innerhalb der Poren beobachtet wird, bedeutet, dass die beiden Hydride innerhalb der Poren nicht homogen verteilt als eutektisches Gemisch vorliegen. Das Ereignis 5 kann der ersten Zersetzungsreaktion von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  zugeordnet werden. Die Ergebnisse der Studien von YANG *et al.* zum Zersetzungsmechanismus von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  lassen vermuten, dass es sich bei dieser Reaktion um die Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  nach folgender Gleichung handelt:<sup>[201]</sup>

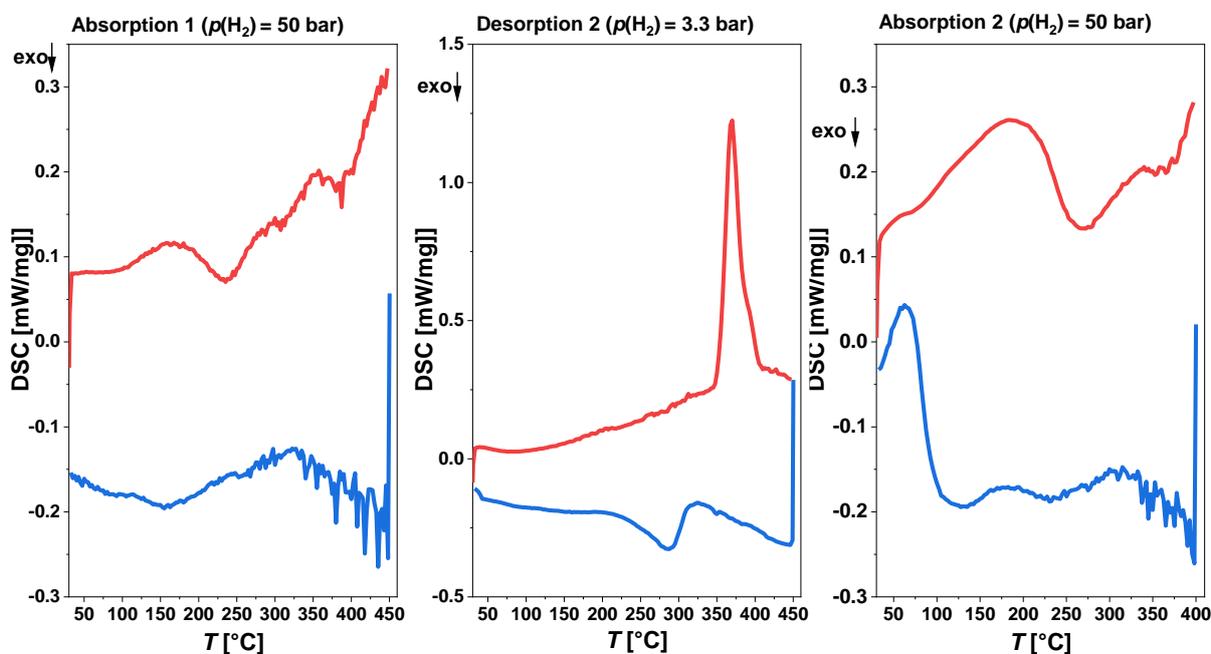


Das endotherme Ereignis 6 entspricht dem Schmelzen von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  als Volumenmaterial und besitzt eine sehr geringe Intensität, so dass dies die Vermutung bestätigt, dass nur geringe Mengen an Metallhydrid nicht während der Schmelzimprägnierung nanostrukturiert werden konnten. Die Ereignisse 7 und 8 sind nach den Ergebnissen von YANG *et al.* höchstwahrscheinlich den beiden Zersetzungsreaktionen von  $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$  und  $\text{MgH}_2$  zuzuordnen:<sup>[201]</sup>



Die exotherme Bildung von  $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$  erfolgt zwischen Ereignis 5 und 7 und wird in der Heizkurve nicht als separates Ereignis beobachtet. Nach Abschluss der Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  erfolgt abschließend die Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$ , welche dem Ereignis 9 entspricht. Die Kühlkurve der ersten Desorption weist ein exothermes Signal mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $306.9 \text{ }^\circ\text{C}$  auf. Nach der Zersetzung des  $\text{LiBH}_4$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -RHC sollten eigentlich nur noch  $\text{LiH}$ ,  $\text{MgB}_2$  und eventuell  $\text{Mg}$  vorliegen, von denen keines einen Phasenübergang im Temperaturbereich um  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  aufweist. Eine Möglichkeit, die in Betracht gezogen werden

kann, ist, dass während des Kühlens der Probe  $\text{MgH}_2$  gebildet wird, sobald die Temperatur tief genug ist, damit das Reaktionsgleichgewicht der Hydrierung auf die Seite von  $\text{MgH}_2$  verschoben wird. Die DSC-Kurven der nachvollgenden Absorptionen und Desorption sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 191:** Mittels HP-DSC bestimmte DSC-Kurven der Heiz- und Kühlsegmente der ersten und zweiten Absorption (links, rechts) und der zweiten Desorption (Mitte) der Probe GMK-1-HF-Li-Mg. Nicht dargestellt sind die isothermen Segmente (Absorption 1:  $T = 450\text{ °C}$ ,  $t = 60\text{ min}$ , Absorption 2:  $T = 400\text{ °C}$ ,  $t = 60\text{ min}$ ) zwischen den Heiz- und Kühlsegmenten der Absorptionsmessungen.

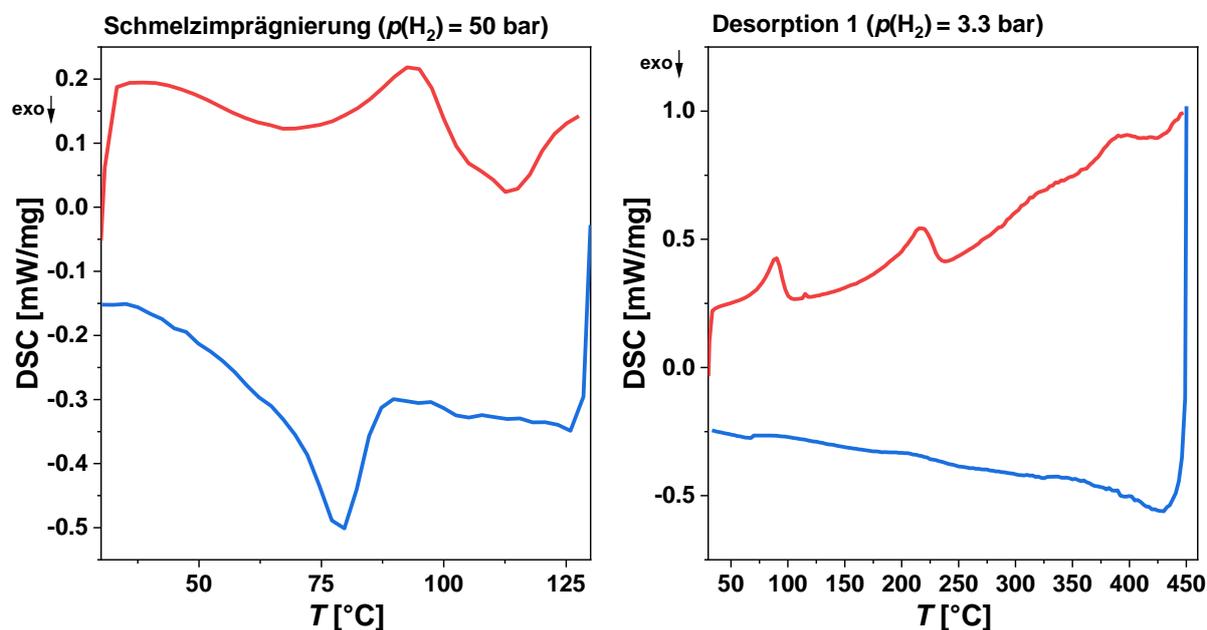
In der Heizkurve der ersten Absorption der Probe GMK-1-HF-Li-Mg können zwei exotherme Ereignisse ( $T_{\text{Onset}} = 189.3\text{ °C}$  und  $367.1\text{ °C}$ ) beobachtet werden, die höchstwahrscheinlich der Rehydrierung von  $\text{MgH}_2$  und  $\text{LiBH}_4$  zugeordnet werden können. Weil die Rehydrierung von  $\text{LiH-MgB}_2$  im selben Schritt stattfinden muss, resultiert das erste exotherme Ereignis wahrscheinlich aus der Hydrierung von  $\text{Mg}$ , welches nach der Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  nicht zu  $\text{MgB}_2$  reagiert ist. Während des zweiten Signals könnte dann die Rehydrierung von  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$  aus  $\text{LiH}$  und  $\text{MgB}_2$  stattfinden. In der Kühlkurve der ersten Absorption wird kein exothermes Ereignis mehr beobachtet, weil jegliches  $\text{Mg}$  zu  $\text{MgH}_2$  umgewandelt wurde. Das Fehlen von Signalen, die der Phasenumwandlung und dem Schmelzen von  $\text{LiBH}_4$  zugeordnet werden könnte, kann entweder als Indiz für das Vorhandensein sehr kleiner  $\text{LiBH}_4$ -Partikel gewertet werden oder aber bedeuten, dass  $\text{LiBH}_4$  überhaupt nicht rehydriert werden konnte. Die Heizkurve der zweiten Desorption weist ein intensives endothermes Ereignis mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $353.1\text{ °C}$  auf. Weil die Zersetzungstemperatur über der Zersetzungstemperatur des  $\text{MgH}_2$  in der ersten Desorption liegt und während der Absorption zwei exotherme

Ereignisse beobachtet wurden, kann angenommen werden, dass während der zweiten Desorption sowohl die Zersetzung von  $\text{MgH}_2$  als auch von  $\text{LiBH}_4$  in einem einzelnen Schritt stattfindet. Die Kühlkurve der zweiten Desorption weist erneut ein exothermes Ereignis mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $311.7\text{ }^\circ\text{C}$  auf, das der Rehydrierung von  $\text{MgH}_2$  aus  $\text{Mg}$  zugeordnet wird. Die Heizkurve der zweiten Absorption weist ebenso wie die der ersten Absorption zwei exotherme Ereignisse auf, deren  $T_{\text{Onset}}$ -Werte bei  $217.1\text{ }^\circ\text{C}$  und  $338.7\text{ }^\circ\text{C}$  liegen, die ebenfalls wieder der Bildung von  $\text{MgH}_2$  aus  $\text{Mg}$  sowie der Rehydrierung von  $\text{LiH-MgB}_2$  zu  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  zugeordnet werden können. Die Verschiebung des  $T_{\text{Onset}}$ -Wertes des ersten Signals zu höheren Temperaturen im Vergleich zur ersten Absorption könnte auf die Agglomeration von  $\text{Mg}$ -Partikel zurückzuführen sein, wodurch die Kinetik der  $\text{H}_2$ -Aufnahme aufgrund eines geringeren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Partikel sowie längerer Diffusionswege verschlechtert würde. Die vermeintliche Verschiebung des  $T_{\text{Onset}}$ -Wertes des zweiten Signals zu tieferen Temperaturen wird auf eine ungenaue Bestimmung der  $T_{\text{Onset}}$ -Werte aufgrund der verauschten DSC-Kurven im betroffenen Temperaturbereich zurückgeführt. Die Kühlkurve der zweiten Absorption zeigt keine klaren thermischen Ereignisse, abgesehen von einem intensiven endothermen Ereignisses mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $94.5\text{ }^\circ\text{C}$ , welches sich allerdings keinem Übergang der Metallhydride oder deren Zersetzungsprodukten zuordnen lässt. Die HP-DSC-Analyse der Probe GMK-1-HF-Li-Mg zeigt deutlich, dass die Probe reversibel  $\text{H}_2$  abgeben und aufnehmen kann. Zudem lassen die Ergebnisse darauf schließen, dass nicht nur  $\text{MgH}_2$ , sondern auch  $\text{LiBH}_4$  rehydriert werden konnte, was auf die Bildung von  $\text{MgB}_2$  zurückgeführt werden kann.

**Tabelle 36:** Mittels HP-DSC während der ersten Desorption der Probe GMK-1-HF-Li-Mg beobachtete thermische Ereignisse sowie die diesen zugeordneten Prozesse.

Ereignis	$T_{\text{Onset}} [^\circ\text{C}]$	Zugeordneter Prozess
1	79.7	Phasenumwandlung des nanostrukturierten $\text{LiBH}_4$
2	112.7	Phasenumwandlung von $\text{LiBH}_4$ als Volumenmaterial
3	182.5	eutektisches Schmelzen des $\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2\text{-RHC}$
4	197.3	Schmelze von nanostrukturiertem $\text{LiBH}_4$
5	251.5	$2 \text{ Mg(BH}_4)_2 \longrightarrow 2 \text{ MgB}_2\text{H}_7 + \text{H}_2$
6	284.9	Schmelzen von $\text{LiBH}_4$ und $\text{Mg(BH}_4)_2$ als Volumenmaterialien
7	292.6	$\text{MgB}_{12}\text{H}_{12} \longrightarrow \text{MgH}_2 + 12 \text{ B} + 5\text{H}_2$
8	332.7	$\text{MgH}_2 \longrightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$
9	366.6	$\text{LiBH}_4 \longrightarrow \text{LiH} + \text{B} + \frac{3}{2} \text{H}_2$

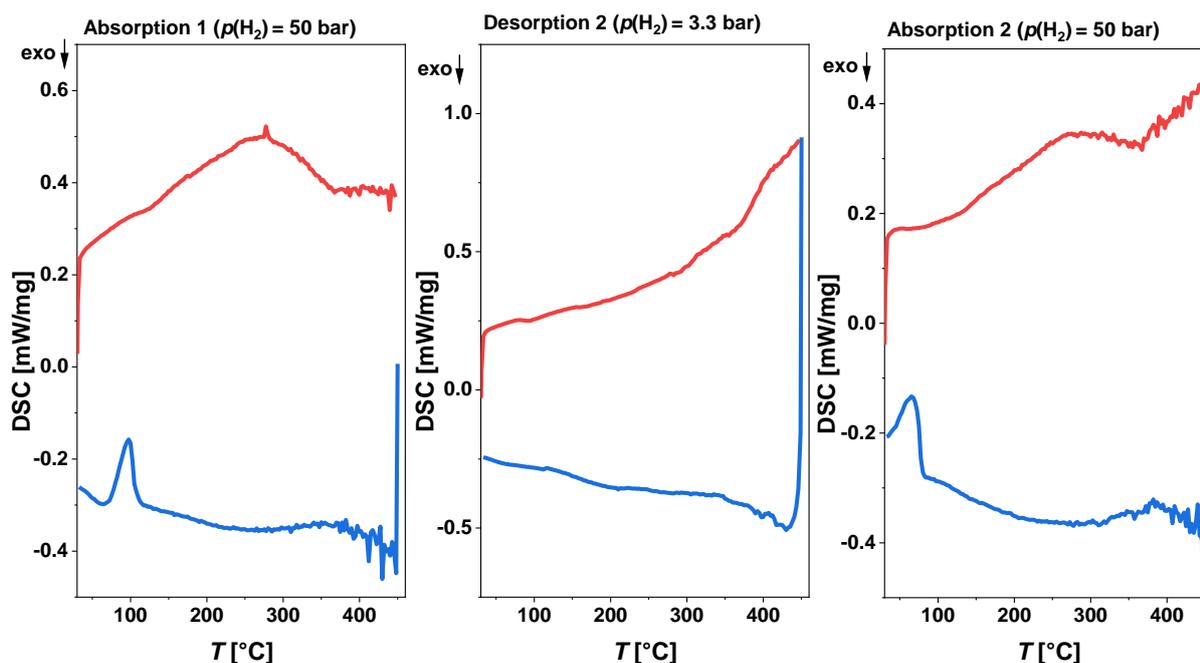
Abbildung 192 zeigt die DSC-Kurven der Heiz- und Kühlsegmente der Schmelzimprägnierung sowie der ersten Desorption der Probe GMK-1-HF-Li-Al.



**Abbildung 192:** Mittels HP-DSC bestimmte DSC-Kurven der Heiz- und Kühlsegmente der Schmelzimprägnierung (links) und der ersten Desorption (rechts) der Probe GMK-1-HF-Li-Al. Nicht dargestellt ist ein isothermes Segment ( $T = 130\text{ °C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ) zwischen dem Heiz- und Kühlsegment der Schmelzimprägnierungsmessung.

Die Heizkurve der Schmelzimprägnierung weist ein endo-, ein exothermes sowie ein nicht vollständig abgebildetes endothermes Ereignis mit  $T_{\text{Onset}}$ -Werten von  $81.0\text{ °C}$ ,  $109.1\text{ °C}$  und  $116.5\text{ °C}$  auf, die der Phasenumwandlung von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$ , der Reaktion der Metallhydride mit Verunreinigungen sowie dem Schmelzen von  $\text{LiAlH}_4$  zugeordnet werden können.  $\text{LiBH}_4$  ist in dieser Probe bereits nanostrukturiert, da dieses RHC-Komposit aufgrund des höheren Schmelzpunktes von  $\text{LiBH}_4$  (ca.  $280\text{ °C}$ ) mittels einer Zwei-Schritt-Schmelzimprägnierung hergestellt wurde. Während der Schmelzimprägnierung in der HP-DSC wird also nur  $\text{LiAlH}_4$  nanostrukturiert. Nach Abschluss des isothermen Segmentes ist in der Kühlkurve ein einzelnes exothermes Ereignis ( $T_{\text{Onset}} = 86.6\text{ °C}$ ) zu beobachten, welches aus der Phasenumwandlung von  $h\text{-LiBH}_4$  zu  $o\text{-LiBH}_4$  resultiert. Die STA der gemahlene und schmelzimprägnierten GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ -Probe haben gezeigt, dass  $\text{LiAlH}_4$  trotz des hohen  $\text{H}_2$ -Druckes während der Schmelzimprägnierung zersetzt wurde, daher muss dies für die HP-DSC-Analyse ebenfalls angenommen werden. In der Heizkurve der ersten Desorption sind vier endotherme Ereignisse zu beobachten, die in Tabelle 37 am Ende der Diskussion dieser Ergebnisse noch einmal aufgelistet werden. Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Signale betragen  $74.4\text{ °C}$ ,  $113.3\text{ °C}$ ,  $193.6\text{ °C}$  und  $365.7\text{ °C}$ . Die Ereignisse 1-3 resultieren aus der Phasenumwandlung von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  und demselben als Volumenmaterial sowie aus dem Schmelzen

von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$ . Die exotherme Zersetzung von  $\text{LiAlH}_4$  würde theoretisch bei Temperaturen zwischen 180-200 °C stattfinden und wird möglicherweise durch das endotherme Ereignis der  $\text{LiBH}_4$ -Schmelze verdeckt. Möglich ist allerdings auch, dass wie zuvor angemerkt, das  $\text{LiAlH}_4$  während der Schmelzimpregnierung bereits zersetzt wurde und neben  $\text{LiBH}_4$  nur noch nanostrukturiertes  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  in der Probe vorliegt. Die STA dieser Probe ergab, dass sich nanostrukturiertes  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  bei Temperaturen um 180 °C zersetzt. Dies würde bedeuten, dass das endotherme Ereignis dieser Zerfallsreaktion mit dem endothermen Ereignis des Schmelzens von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  zusammenfällt. Das letzte endotherme Signal kann der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  zugeordnet werden. Der  $T_{\text{Onset}}$ -Wert dieser Zersetzung liegt aufgrund der  $\text{H}_2$ -Atmosphäre höher als mittels STA bestimmt ( $T_{\text{Onset}}$  (STA) ca. 300 °C). Die Kühlkurve der ersten Desorption weist keine thermischen Ereignisse mehr auf, was darauf hinweist, dass  $\text{LiBH}_4$  vollständig zersetzt wurde. Die DSC-Kurven der nachfolgenden Absorptionen und Desorption sind in Abbildung 193 dargestellt.



**Abbildung 193:** Mittels HP-DSC bestimmte DSC-Kurven der Heiz- und Kühlsegmente der ersten und zweiten Absorption (links, rechts) und der zweiten Desorption (Mitte) der Probe GMK-1-HF-Li-Al. Nicht dargestellt sind die isothermen Segmente (Absorption 1:  $T = 450$  °C,  $t = 60$  min, Absorption 2:  $T = 400$  °C,  $t = 60$  min) zwischen den Heiz- und Kühlsegmenten der Absorptionsmessungen.

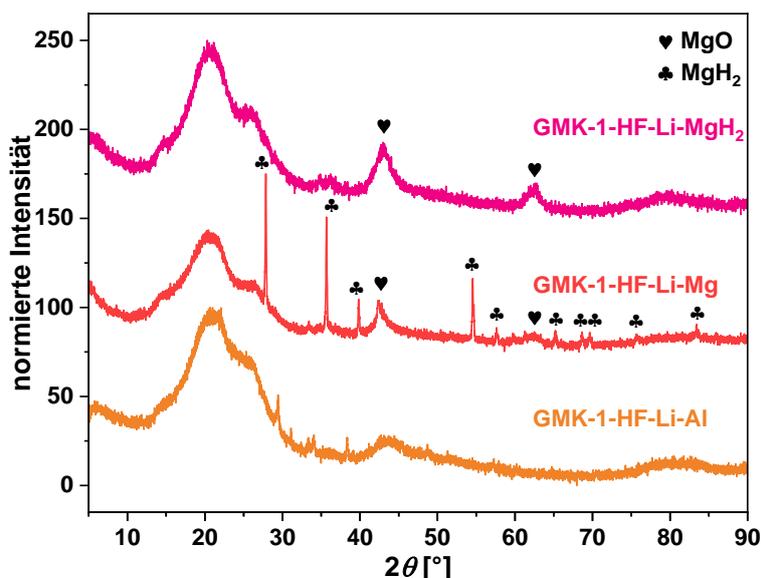
Die Heizkurve der ersten Absorption der Probe GMK-1-HF-Li-Al weist ein sehr schwaches endothermes Ereignis mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von 273.5 °C auf, welches nicht zugeordnet werden kann. Zudem geht die DSC-Kurve bei einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von 293.8 °C in ein exothermes Ereignis über, welches zum Ende des Heizsegmentes noch nicht abgeschlossen zu sein scheint und welches vermutlich aus der Rehydrierung von  $\text{LiBH}_4$  und/oder  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$

resultiert. Die Rehydrierung von  $\text{LiAlH}_4$  wird aufgrund des exothermen Charakters der Zersetzung als praktisch irreversibel angesehen und deshalb nicht erwartet. Die nachfolgende Kühlkurve zeigt lediglich ein endothermes Signal ( $T_{\text{Onset}} = 108.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) welches sich allerdings keinem Übergang der Metallhydride oder deren Zersetzungsprodukten zuordnen lässt. Somit lässt sich anhand dieser Kurve nicht bewerten, inwieweit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  rehydriert werden konnten. In der Heizkurve der zweiten Desorption ist kein eindeutiges thermisches Ereignis zu finden. Allerdings steigt die DSC-Kurve bei einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich steiler an, was der Hinweis auf eine endotherme Zersetzungsreaktion sein könnte. Insgesamt lässt diese DSC-Kurve allerdings eher vermuten, dass der Anteil wiederaufgenommenen  $\text{H}_2$  bzw. rehydrierter Metallhydride sehr gering ist. Die Kühlkurve der zweiten Desorption weist keinerlei thermische Ereignisse auf, was zumindest den Schluss erlaubt, dass die Substanz, die für das endotherme Ereignis ( $T_{\text{Onset}} = 108.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in der Kühlkurve der ersten Absorption verantwortlich war, während der zweiten Desorption zersetzt wurde oder dieser Prozess irreversibel war. In der Heizkurve der zweiten Absorption wird ein exothermes Ereignis mit einem  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $325.4 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet, welches wahrscheinlich aus der Rehydrierung eines der Metallhydride resultiert und zum Ende der Heizkurve abgeschlossen ist. Die Verschiebung des  $T_{\text{Onset}}$ -Wertes zu höheren Temperaturen verglichen mit dem exothermen Ereignis in der ersten Absorption ist wahrscheinlich auf die Agglomeration der  $\text{H}_2$ -aufnehmenden Partikel zurückzuführen, wodurch die Kinetik der  $\text{H}_2$ -Aufnahme verschlechtert wird. Dass das thermische Ereignis innerhalb des Heizsegmentes abgeschlossen ist, lässt auf die Abnahme des rehydrierbaren  $\text{H}_2$ -Anteils schließen. Im Kühlsegment der zweiten Absorption wird erneut ein endothermes Ereignis beobachtet, dessen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert mit  $79.4 \text{ }^\circ\text{C}$  jedoch tiefer liegt, als in der des Ereignisses in der ersten Absorption. Dennoch kann auch dieses Ereignis anhand der vorliegenden Ergebnisse keinem Übergang der Metallhydride oder deren Zersetzungsprodukten zugeordnet werden. Die HP-DSC-Analyse der Probe GMK-1-HF-Li-Al zeigt eine schlechte Reversibilität der  $\text{H}_2$ -Aufnahme und Abgabe und lässt vermuten, dass der Anteil an rehydrierbaren Metallhydriden bereits nach der ersten Desorption deutlich gesunken ist.

**Tabelle 37:** Mittels HP-DSC während der ersten Desorption der Probe GMK-1-HF-Li-Al beobachtete thermische Ereignisse sowie die diesen zugeordneten Prozesse.

Ereignis	$T_{\text{Onset}}$ [°C]	Zugeordneter Prozess
1	74.4	Phasenumwandlung des nanostrukturierten $\text{LiBH}_4$
2	113.3	Phasenumwandlung von $\text{LiBH}_4$ als Volumenmaterial
3	193.6	Schmelzen von nanostrukturiertem $\text{LiBH}_4$
4	365.7	Zersetzung von nanostrukturiertem $\text{LiBH}_4$

Nach Abschluss der HP-DSC-Analyse der drei RHC-Kohlenstoff-Komposite wurden die Probenrückstände mittels P-XRD untersucht, um genaueres über deren Zusammensetzung nach zweifacher  $\text{H}_2$ -De- und Absorption in Erfahrung zu bringen. Die normierten P-XRDs sind in Abbildung 194 dargestellt.

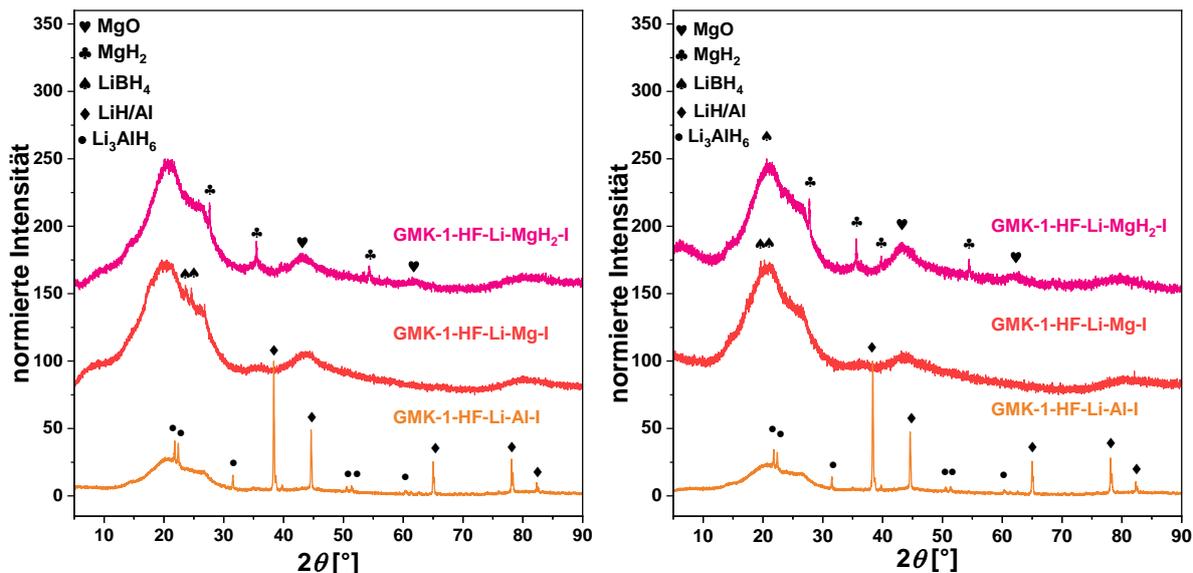


**Abbildung 194:** Normierte P-XRDs der RHC-Kohlenstoff-Komposite nach Abschluss der HP-DSC-Analyse. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Das P-XRD des Rückstandes der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub> zeigt lediglich breite Reflexe von MgO. Die Bildung von MgO bedeutet, dass während der Desorption weniger MgB<sub>2</sub> gebildet werden kann, ohne dessen Anwesenheit LiBH<sub>4</sub> nicht rehydriert werden kann. Der gravimetrische MgH<sub>2</sub>-Anteil beträgt nur etwa 10 Gew%, weswegen die Bildung von größeren Mengen MgO schnell dazu führen könnte, dass nur noch sehr wenig MgB<sub>2</sub> gebildet werden kann, wodurch die reversible H<sub>2</sub>-Kapazität des Komposits enorm sinken würde. Das P-XRD des Rückstandes der Probe GMK-1-HF-Li-Mg zeigt ebenfalls breite Reflexe von MgO, allerdings sind diese weniger intensiv als im P-XRD der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>. Zudem

können scharfe Reflex für  $\text{MgH}_2$  beobachtet werden, was bedeutet das zumindest dessen Rehydrierung nachweislich erfolgreich war. Ob die Rehydrierung von  $\text{LiBH}_4$  in dieser Probe ebenfalls erfolgreich war, kann anhand des P-XRDs nicht beurteilt werden, da neben den  $\text{MgO}$ - und  $\text{MgH}_2$ -Reflexen keine weiteren beobachtet werden können. Aufgrund der deutlich geringeren Dichte von  $\text{LiBH}_4$  ( $0.66 \text{ g/cm}^3$ ) verglichen mit  $\text{MgH}_2$  ( $1.45 \text{ g/cm}^3$ ) ist es jedoch denkbar, dass die rehydrierten Partikel schlicht zu klein sind, damit scharfe Reflexe im P-XRD beobachtet werden können. Das P-XRD der Probe GMK-1-HF-Li-Al zeigt überraschenderweise nur fünf schwache Reflexe bei  $2\theta = 29.5^\circ$ ,  $31.2^\circ$ ,  $33.3^\circ$ ,  $34.1^\circ$  und  $38.4^\circ$ , die keiner Substanz zugeordnet werden können. Das Fehlen von LiH- und Al-Reflexen, die in allen mittels STA untersuchten Proben beobachtet wurden, bedeutet, dass Li und Al in Form unbekannter, amorpher Substanzen vorliegt.

Nach Abschluss der Vorversuche mittels HP-DSC sollten die schmelzimprägnierten RHC-Kohlenstoff-Komposite GMK-1-HF-Li- $\text{MgH}_2$ , GMK-1-HF-Li-Mg und GMK-1-HF-Li-Al mittels eines volumetrischen Apparates des Sievert-Typs (im Folgenden als Sievert-Apparat bezeichnet) hinsichtlich des gravimetrischen  $\text{H}_2$ -Anteils untersucht werden, der in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen reversibel abgegeben und aufgenommen werden kann. Da diese Messungen nicht vor Ort stattfanden, sondern von externen Partnern durchgeführt wurden, wurden die Kompositmaterialien vor der Auslieferung sowie danach mittels P-XRD untersucht, um sicherzustellen, dass die Proben während des Transportes nicht kontaminiert wurden. Diese P-XRDs sind in Abbildung 195 dargestellt und zeigen keine Veränderung der Proben nach dem Transport und somit keine Anzeichen auf Verunreinigungen.



**Abbildung 195:** Normierte P-XRDs der schmelzimprägnierten RHC-Kohlenstoff-Komposite nach der Herstellung (links) und vor der Sievert-Analyse (rechts). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

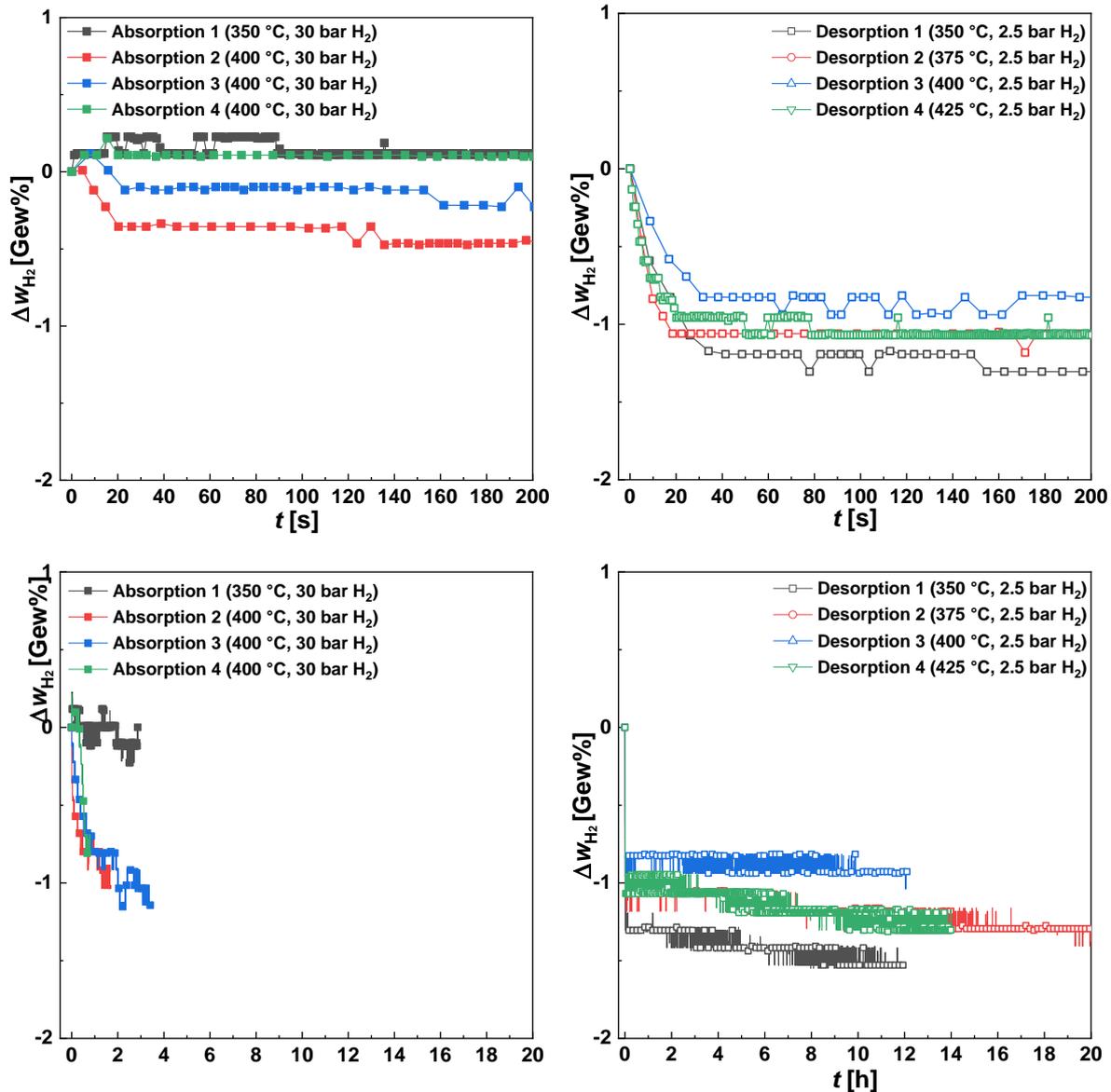
Im Anschluss wurden die RHC-Kohlenstoff-Komposite mittels des Sievert-Apparates über mehrere Absorptions- und Desorptions-Zyklen vermessen und der gravimetrische H<sub>2</sub>-Anteil bestimmt der jeweils aufgenommen bzw. abgegeben wurde. Die folgende Tabelle gibt jeweils den zu erwartenden, reversiblen, gravimetrischen H<sub>2</sub>-Anteil der untersuchten Proben an.

**Tabelle 38:** Gravimetrischer Anteil der Metallhydride sowie der theoretische, reversible H<sub>2</sub>-Anteil in den RHC-Kohlenstoff-Kompositen.

Probe	w <sub>Metallhydride</sub> [Gew%]	w <sub>H<sub>2</sub></sub> (reversibel) [Gew%]
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	28.7	3.20
GMK-1-HF-Li-Mg	38.6	5.44 (4.13) <sup>a</sup>
GMK-1-HF-Li-Al	40.7	3.63 <sup>b</sup>

a: reversibler H<sub>2</sub>-Anteil, der der Rehydrierung von LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> entspricht

b: reversibler H<sub>2</sub>-Anteil, der der Rehydrierung von LiBH<sub>4</sub>-0.333 Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> entspricht

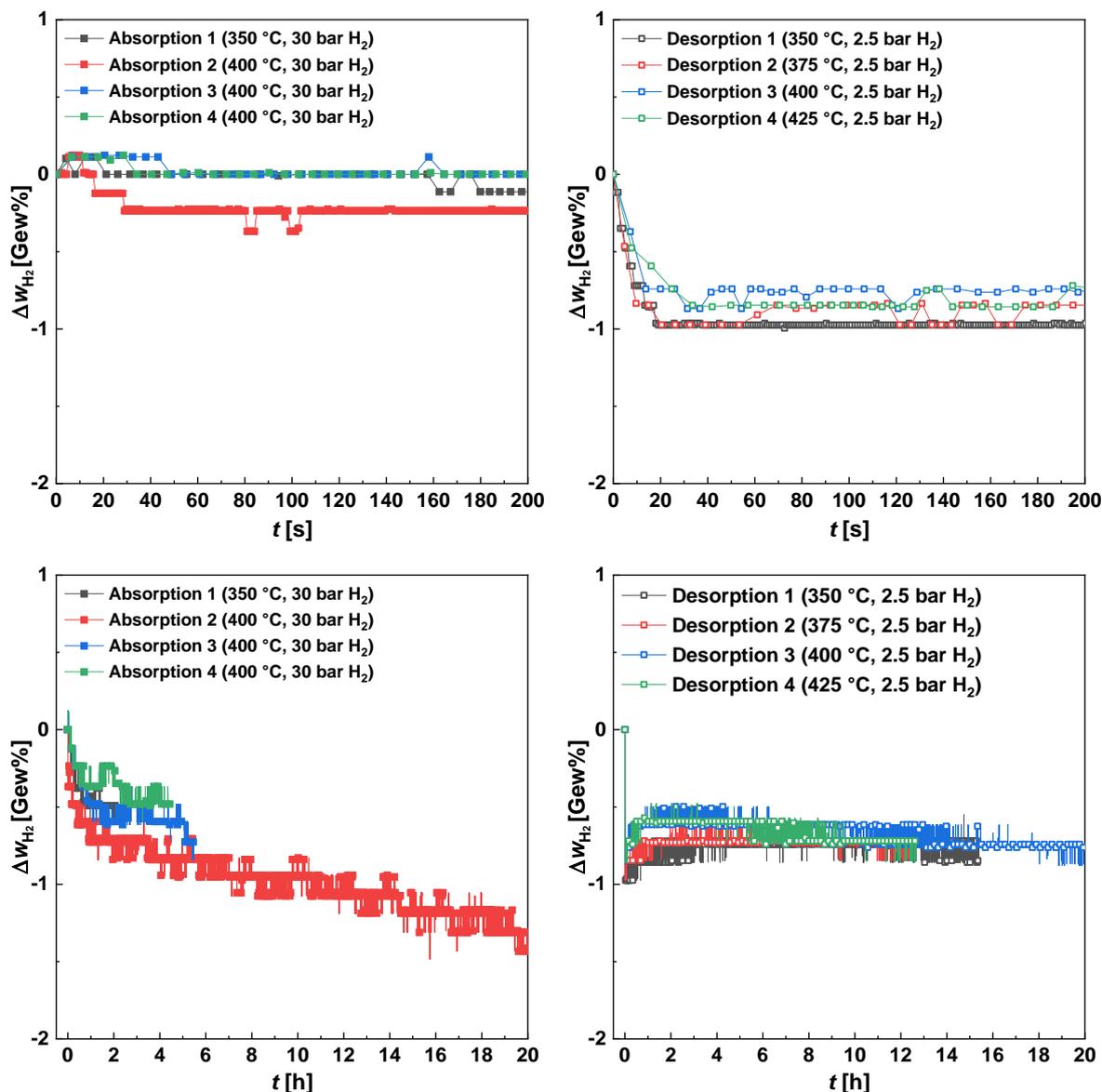


**Abbildung 196:** Absorptions- (links) und Desorptionskurven (rechts) der Sievert-Analyse der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I in den Zeiträumen von  $t = 0-200$  s (oben) und  $t = 0-20$  h (unten).

Abbildung 196 zeigt die Ergebnisse der Sievert-Messungen der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I und die gemessenen gravimetrischen H<sub>2</sub>-Anteile die aufgenommen bzw. abgegeben wurden. Die reversible H<sub>2</sub>-Kapazität ist jeweils in Tabelle 106 im Anhang angegeben. Die Proben wurden jeweils über vier Absorptions/Desorptions-Zyklen hinweg gemessen, wobei die Temperatur der Desorption mit jedem Zyklus gesteigert wurde. Die erste Absorption zu Beginn entspricht zudem nur einem Aufheizen des Systems unter hohem H<sub>2</sub>-Druck, um die Zersetzung der Hydride vor der Desorptionsmessung zu verhindern. Die Absorptionsmessungen der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub> zeigen allesamt negative  $\Delta w_{H_2}$ -Werte auf, die so nicht möglich sein sollten, da das Komposit bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 30 bar H<sub>2</sub> und Temperaturen von 350 °C bzw. 400 °C kein H<sub>2</sub> freisetzen sollte. Dass die Aufnahme von H<sub>2</sub> während der Absorptionsmessungen nicht beobachtet werden kann, wird auf die nur sehr geringen Anteile

aufgenommenen H<sub>2</sub> sowie den Tag-Nacht-Zyklus im Labor zurückgeführt. Der Anteil an H<sub>2</sub>, der jeweils aufgenommen bzw. abgegeben wird, wird im Sievert-Apparat anhand der Änderung des Drucks verglichen mit dem kalibrierten Volumen des Apparates bestimmt. Weil der Sievert-Apparat sich nicht in einem temperierten Raum befindet, verändert sich die Temperatur innerhalb des Raumes mit dem Tag-Nacht-Zyklus, wodurch temperaturabhängige Druckschwankungen im System entstehen, die umso größer ausfallen je größer der Druck im System ist. Daher ist der Einfluss dieser Schwankungen in den Absorptionsmessungen deutlich höher, wodurch die aufgenommene H<sub>2</sub>-Menge geringer ist, als die temperaturbedingten Druckschwankungen, sodass die Probe während der Absorption vermeintlich H<sub>2</sub> freisetzt. Trotz dessen wird während den Desorptionen die Freisetzung von H<sub>2</sub> beobachtet und die abgegebenen Mengen liegen zwischen 0.938-1.53 Gew%. Die Freisetzung erfolgt jeweils sehr schnell, sodass der Großteil des H<sub>2</sub> bereits nach 30 Sekunden abgegeben ist. Die Freisetzung von H<sub>2</sub> in allen Desorptionsmessungen ist ein deutliches Indiz dafür, dass die Probe während der Absorptionen rehydriert wird. Der abgegebene H<sub>2</sub>-Anteil liegt bei der ersten Desorption bei ca. 47.8 % des theoretischen gravimetrischen H<sub>2</sub>-Anteils und sinkt nach der dritten Desorption auf 29.3 %. Durch die Steigerung der Desorptionstemperatur auf 425 °C steigt der abgegebene H<sub>2</sub>-Anteil wieder etwas auf 40.0 % an. Dies ist vermutlich auf die Zersetzung größerer Partikel zurückzuführen, die in den vorherigen Desorptionen aufgrund der geringeren Temperatur nicht zersetzt wurden. Somit zeigen die Ergebnisse der Sievert-Messungen dieser Probe leider, dass die reversible H<sub>2</sub>-Kapazität dieser Probe recht gering ist und über wenige Zyklen schnell abnimmt. Weil die freigesetzte Menge H<sub>2</sub>-Menge aber selbst während der ersten Desorption überraschend gering ist, muss in Betracht gezogen werden, dass die Probe womöglich doch kontaminiert wurde. Dabei entstandene Nebenprodukte sind möglicherweise amorph oder die Partikel so klein, dass sie im P-XRD keine Reflexe ergeben haben.

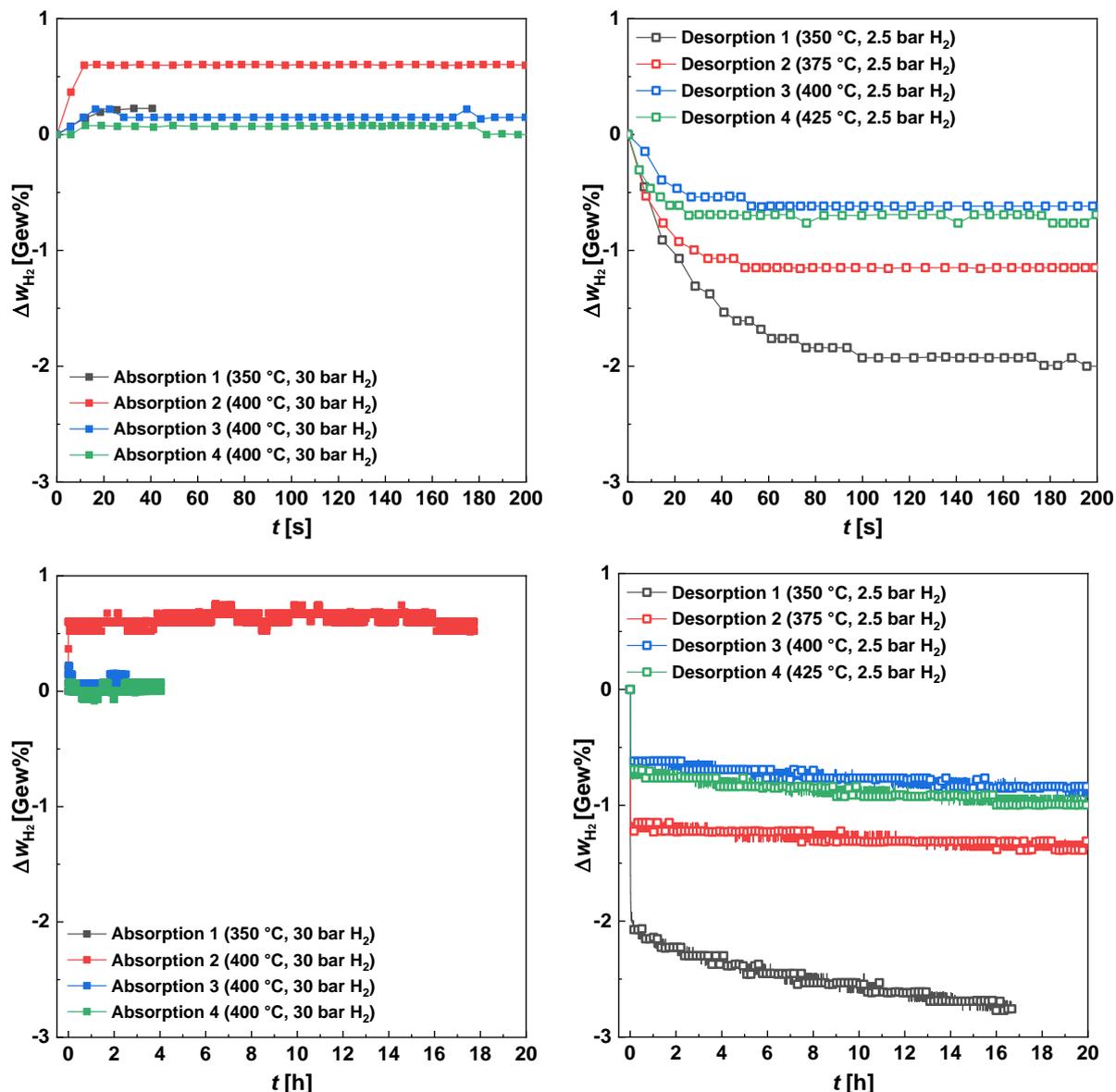
Abbildung 197 zeigt die Ergebnisse der Sievert-Messungen der Probe GMK-1-HF-Li-Mg-I und die gemessenen gravimetrischen H<sub>2</sub>-Anteile die aufgenommen bzw. abgegeben wurden. Die reversible H<sub>2</sub>-Kapazität ist in Tabelle 106 im Anhang angegeben.



**Abbildung 197:** Absorptions- (links) und Desorptionskurven (rechts) der Sievert-Analyse der Probe GMK-1-HF-Li-Mg-I in den Zeiträumen von  $t = 0-200$  s (oben) und  $t = 0-20$  h (unten).

Die Absorptionen dieser Probe zeigen ebenfalls nur negative  $\Delta w_{H_2}$ -Werte, was auf dieselbe Ursache wie für die Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I zurückgeführt werden kann. Obwohl diese Probe in den Vorversuchen vielversprechende Ergebnisse zeigte, werden in den Desorptionsmessungen lediglich zwischen 0.720 und 0.846 Gew% freigesetzt, was bedeutet, dass die reale reversible H<sub>2</sub>-Kapazität im Vergleich zur theoretischen H<sub>2</sub>-Kapazität nur ca. 13 % beträgt. Die H<sub>2</sub>-Abgabe findet auch in dieser Probe sehr schnell statt und ist nach ca. 30-40 s fast vollständig abgeschlossen. Die  $\Delta w_{H_2}$ -Werte sind über alle Desorptionsmessungen relativ ähnlich, weshalb zudem angenommen werden kann, dass die reversible H<sub>2</sub>-Kapazität im Laufe der Messungen nicht weiter abnimmt. Weil die STA deutlich höhere Massenverluste der Probe zeigte und die in der ersten Desorption freigesetzte H<sub>2</sub>-Menge deutlich geringer ist, muss vermutet werden, dass die Probe womöglich auch kontaminiert wurde.

Abbildung 198 zeigt die Ergebnisse der Sievert-Messungen der Probe GMK-1-HF-Li-Al-I und die gemessenen gravimetrischen H<sub>2</sub>-Anteile die aufgenommen bzw. abgegeben wurden. Die reversible H<sub>2</sub>-Kapazität ist in Tabelle 106 im Anhang angegeben.



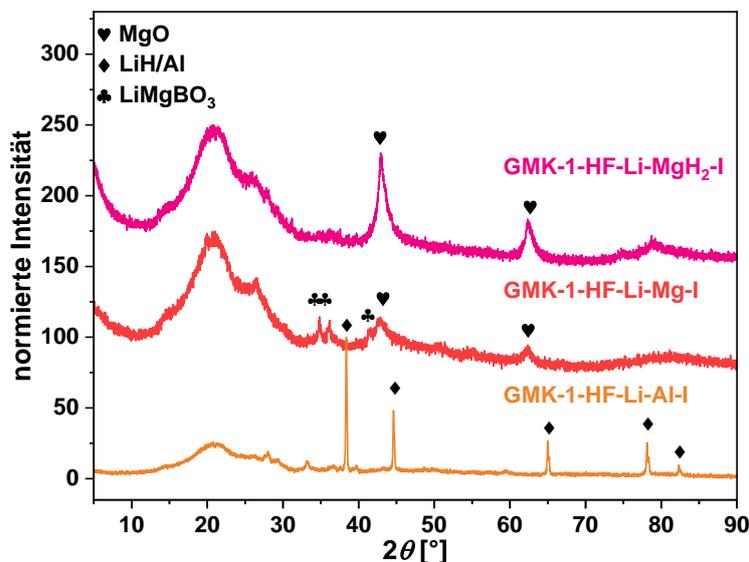
**Abbildung 198:** Absorptions- (links) und Desorptionskurven (rechts) der Sievert-Analyse der Probe GMK-1-HF-Li-Al-I in den Zeiträumen von  $t = 0-200$  s (oben) und  $t = 0-20$  h (unten).

Die Absorptionen der Probe GMK-1-HF-Li-Al-I zeigen im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Proben durchweg positive Werte, die jedoch zwischen 0.591 und 0.521 Gew% liegen und somit verglichen mit dem theoretischen H<sub>2</sub>-Anteil sehr gering ausfallen. Ob die gemessenen, aufgenommenen Mengen an H<sub>2</sub> also den tatsächlich absorbierten Mengen an H<sub>2</sub> entsprechen, muss auch aufgrund der Ergebnisse der übrigen Proben bezweifelt werden. Der Grund für die Abweichung dieser Ergebnisse von den übrigen Proben, könnte in geringeren Temperaturschwankungen während der Messung begründet liegen. Während der ersten

Desorption werden ca. 2.76 Gew% an H<sub>2</sub> freigesetzt, was 76.0 % der theoretischen H<sub>2</sub>-Kapazität entspricht. Von diesen werden ca. 2.0 Gew% innerhalb von 200 Sekunden freigesetzt. Zur Freisetzung der verbliebenen 0.76 % werden mehrere Stunden benötigt, was auf eine sehr langsame Kinetik der für diesen Massenverlust verantwortlichen Zersetzungsreaktion schließen lässt. Während der zweiten Desorption sinkt die freigesetzte Menge an H<sub>2</sub> bereits deutlich auf 1.32 Gew% (bzw. 36.4 % der theoretischen H<sub>2</sub>-Kapazität), was einem deutlichen Verlust der reversiblen H<sub>2</sub>-Kapazität entspricht. In der dritten Desorption beträgt die freigesetzte Menge an H<sub>2</sub> dann nur noch 0.852 Gew% (bzw. 23.5 % der theoretischen H<sub>2</sub>-Kapazität) und steigt während der vierten Desorption wieder auf 0.998 Gew% ((bzw. 27.5 % der theoretischen H<sub>2</sub>-Kapazität). Die Steigerung in der vierten Desorption ist vermutlich auf die höhere Temperatur zurückzuführen, wodurch Material zersetzt wurde, welches zuvor nicht reagierte. Die Ergebnisse der Sievert-Messung dieser Probe zeigen zunächst die Freisetzung hoher Mengen H<sub>2</sub>, deren Reversibilität jedoch sehr gering ausfällt und über die 4 Messzyklen weiter abzunehmen scheint. Potentiell wären zwei Ursachen für diese Beobachtung denkbar: Die H<sub>2</sub>-Kapazität nimmt aufgrund von Nebenreaktionen mit Verunreinigungen, bei denen nicht-rehydrierbare Nebenprodukte gebildet werden ab. Oder es wird während der Desorption nicht ausreichend AlB<sub>2</sub> gebildet, welches jedoch die Voraussetzung dafür ist, dass LiBH<sub>4</sub> bei den genutzten Temperaturen und H<sub>2</sub>-Drücken rehydriert werden kann.

Nach Abschluss der Sievert-Messungen wurden die Rückstände der RHC-Kohlenstoff-Komposite erneut mittels P-XRD untersucht, um Rückschlüsse über die Beschaffenheit dieser Proben zu gewinnen und so möglicherweise die schlechte Reversibilität von H<sub>2</sub>-Aufnahme und -Abgabe in den Sievert-Messungen erklären zu können. Die normierten P-XRDs der Rückstände sind in Abbildung 199 dargestellt. Das P-XRD der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I weist deutlich schärfere Reflexe von MgO auf, als sie in den P-XRDs vor und nach dem Proben transport zu beobachten waren, was die Vermutung bestätigt, dass während der Sievert-Messung Nebenreaktionen mit Verunreinigungen stattgefunden haben müssen. Durch die Bildung von MgO kann während der Desorption kein MgB<sub>2</sub> gebildet werden und die reversible H<sub>2</sub>-Kapazität sinkt. Das P-XRD der Probe GMK-1-HF-Li-Mg-I enthält neben den schwachen und breiten MgO-Reflexen, deren Intensität jedoch nicht zugenommen zu haben scheint, wenig intensive Reflexe die LiMgBO<sub>3</sub> zugeordnet werden können. Dieses entsteht durch die Reaktion von LiBH<sub>4</sub> mit Mg(OH)<sub>2</sub> und somit muss dessen Bildung auch auf Nebenreaktionen der Hydride mit Verunreinigungen zurückgeführt werden. Weil LiMgBO<sub>3</sub> nicht rehydriert werden kann, sinkt mit zunehmender Bildung dementsprechend die reversible H<sub>2</sub>-Kapazität. Das P-

XRD der Probe GMK-1-HF-Li-Al-I weist neben scharfen Reflexen von LiH und Al lediglich zwei schwache und breite Reflexe bei  $2\theta = 28^\circ$ ,  $29^\circ$  und  $33^\circ$  auf, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Neben der möglichen Bildung von amorphen Nebenprodukten durch die Reaktion mit Verunreinigungen, könnte auch die mangelnde Bildung von  $\text{AlB}_2$  der Grund für die schlechte Reversibilität der  $\text{H}_2$ -Aufnahme und –Abgabe sein.



**Abbildung 199:** Normierte P-XRDs der Rückstände der schmelzimprägnierten RHC-Kohlenstoff-Komposite nach der Sievert-Analyse. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Zusammengefasst ergaben die Ergebnisse der Sievert-Analyse der RHC-Kohlenstoff-Komposite eine geringe Reversibilität der  $\text{H}_2$ -Aufnahme und –Abgabe, die wahrscheinlich auf die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten durch Reaktion der Metallhydride mit Verunreinigungen zurückgeführt werden kann. Unklar ist, inwieweit die Verunreinigungen aus den Proben selbst stammen, da in diesen beim Erhitzen z.B.  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$  entsteht, wie mittels STA nachgewiesen werden konnte. Das Vermessen weiterer Proben zur Klärung dieser Fragestellung war jedoch aufgrund der hohen Auslastung der Messgeräte sowie mangelnder Probensubstanz nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit möglich.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1 Messgeräte

#### Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma *Carl Zeiss*, Typ *NTS LEO-1525*, am Zoologischen Institut der Universität Hamburg aufgenommen. Vor den REM-Aufnahmen wurden einige der Proben mit Kohlenstoff bedampft, um eine bessere Elektronenleitfähigkeit zu erzielen.

#### Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie erfolgte an einem Pulverdiffraktometer *Panalytical MPD X'Pert Pro* in den Winkelbereichen  $2\theta = 0 - 10^\circ$  und  $2\theta = 5 - 90^\circ$  mit einer  $\text{CuK}\alpha$  Röntgenstrahlung (40 kV, 45 mA). Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden unter einem Kapton<sup>®</sup> Polyimidfilm der Firma *Panalytical* gemessen. Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte mit der Software *X'PERT Highscore PLUS* der Firma *Panalytical*.

#### Stickstoffphysisorption

Die Proben wurden vor der Messung bei  $80^\circ\text{C}$  für 24 h mit einer *MasterPrep Degasser-Station* der Firma *Quantachrome* bei ca. 0.01 mbar entgast. Die Messungen der Stickstoff-Physisorption erfolgten an einem *Quadrasorb-SI-MP* und einem *Autosorb-6-MP* der Firma *Quantachrome* bei 77 K. Die Auswertung erfolgte mittels der Software *AISQwin* der Firma *Quantachrome*. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie die Porengrößenverteilungen wurden mittels Dichtefunktionaltheorie nach unterschiedlichen Modellen bestimmt.

#### Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Messungen erfolgten an einem *STA 449 F3 Jupiter* und einem *STA 409* der Firma *Netzsch*. Ersteres wurde mit einem *QMS 403 D Aeolos*-Quadrupolmassenspektrometer der Firma *Netzsch* gekoppelt. Die Auswertung erfolgte mittels der Software *Proteus Analysis* der Firma *Netzsch*.

### **Kugelmühle**

Die Proben wurden in einer Kugelmühle des Typs *pulverisette 6* der Firma *Fritsch* gemahlen. Die sauerstoff- und wasserempfindlichen Proben wurden unter Argonatmosphäre unter Zuhilfenahme eines Begasungsdeckels gemahlen. Wenn nicht anders angegeben, wurde stets dreimal für 5 min bei 150 rpm gemahlen. Die Pause zwischen den Wiederholungen betrug 2 min.

### **Transmissionselektronenmikroskopie (EDX)**

Die TEM-Aufnahmen sowie die TEM-Aufnahmen mit überlagerter EDX-Kartierung wurden mit einem Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskop der Firma *JEOL*, Typ *JEM 2200 FS* aufgenommen.

### **Hochdruckautoklav**

Die Hydrierung der  $\text{MgBu}_2$ -Komposite sowie die Schmelzimprägnierung mit  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  und  $\text{LiAlH}_4$  wurden in einem Hochdruckautoklaven des Typs *limbo Typ 3* der Firma *Büchi AG* durchgeführt. Hierzu wurde die Probe zunächst unter Argon-Atmosphäre in eine Edelstahlmesszelle gegeben. Diese wurde im Helium-Gegenstrom in den Autoklaven gegeben und dieser unter ständigem Helium-Durchstrom verschlossen. Anschließend wurde der Autoklav evakuiert und mit 80 bar Wasserstoff befüllt. Dieser Spülvorgang wurde dreimal wiederholt. Abschließend wurden die Ventile des Autoklaven verschlossen und die Proben mit den jeweiligen Heizprogrammen behandelt.

### **HP-DSC**

Die HP-DSC-Messungen erfolgten an einer *DSC 204 HP Phoenix* der Firma *Netzsch*. Luftempfindliche Proben wurden in einem mit Argon befüllten, geschlossenen Gefäß von der Glovebox zum Gerät transportiert und im Argonstrom in das Gerät überführt. Nach Verschließen des Gerätes wurde zunächst dreimal mit  $\text{H}_2$  gespült und anschließend der Zieldruck eingestellt. Die Kühlung in Kühlsegmenten erfolgte mit flüssigem  $\text{N}_2$ . Die Auswertung erfolgte mittels der Software *Proteus Analysis* der Firma *Netzsch*. Die Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung des Gerätes wurde unter Verwendung der Standardsubstanzen Indium, Zinn und Zink durchgeführt.

### Volumetrischer Apparat des Sievert-Typs (Sievert-Apparat)

Die Sievert-Messungen zur Bestimmung des gravimetrischen H<sub>2</sub>-Anteils der bei der Desorption und Absorption freigesetzt bzw. aufgenommen wird wurden an einem selbst entwickelten volumetrischen Apparat des Sievert-Typs (Sonja II) am Helmholtz-Zentrum Hereon in Geesthacht, Deutschland durchgeführt. Die Proben wurden jeweils über vier Messzyklen bestehend aus jeweils einer Absorptions- ( $T = 350\text{-}400\text{ °C}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 30\text{ bar}$ ) und einer Desorptionsmessung ( $T = 350\text{-}425\text{ °C}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 2.5\text{ bar}$ ) vermessen.

## 7.2 Synthesen

### 7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese schwammartiger, mesoporöser Kohlenstoffe (SMK)

Die Synthese erfolgte analog zu einer Vorschrift von JUHL et al.<sup>[161]</sup>

Resorcinol wurde in HCl (Konzentration siehe Tabelle 39) und Ethanol (100 %) gelöst und unter Rühren für 30 min im Eisbad gekühlt. Nach der Zugabe von Formaldehyd (aq, 37 %) wurde für weitere 10 min im Eisbad gerührt und die Lösung anschließend in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Die Phasenseparierung erfolgte im Wasserbad für 24 h bei 40 °C. Die rosa bis orange gefärbten Materialien wurden bei geschlossenem Röhrchen zunächst für 24 h bei 60 °C getrocknet. Anschließend wurde der Deckel entfernt und die Proben für weitere 120 - 150 h getrocknet. Die daraus resultierenden schwarz-braunen Monolithen wurden in einer Argon Atmosphäre carbonisiert (1000 °C, 4 °C/min, 5 h). Abschließend wurden die Kohlenstoffe zerkleinert und in der Kugelmühle (3x 5 min, 150 rpm, Verhältnis der Massen Kugeln/Pulver ca. 10:1) gemahlen.

**Tabelle 39:** Übersicht über die Zusammensetzung der Reaktionslösungen zur Synthese monolithischer, poröser Kohlenstoffe.

Probe	$m_{\text{Resorcinol}}$ [g]	$V_{\text{HCl}}$ [mL]	$c_{\text{HCl}}$ [mol/L]	$V_{\text{EtOH}}$ [mL]	$V_{\text{Formaldehyd (aq, 37\%)}}$ [mL]
SMK-16.2 140 (SMK-0.32)	11.00	17.0	0.01	8.0	15.0

Experimenteller Teil

<b>Probe</b>	$m_{\text{Resorcinol}}$ [g]	$V_{\text{HCl}}$ [mL]	$c_{\text{HCl}}$ [mol/L]	$V_{\text{EtOH}}$ [mL]	$V_{\text{Formaldehyd (aq, 37 \%)}}$ [mL]
SMK-7.4 175 (SMK-0.40)	17.74	24.0	0.01	16.0	24.0
SMK-13.1 176 (SMK-0.36)	17.80	25.6	0.01	14.4	24.0
SMK-15.5 183 (SMK-0.34)	17.72	26.5	0.01	13.5	24.0
SMK-23.2 177 (SMK-0.32)	17.69	27.2	0.01	12.8	24.0
SMK-27.2 178 (SMK-0.30)	17.77	28.0	0.01	12.0	24.0
SMK-8.0 249 (SMK-0.40a)	17.60	24.0	0.01	16.0	24.0
SMK-10.3 250 (SMK-0.40b)	17.60	24.0	0.1	16.0	24.0
SMK-11.8 251 (SMK-0.37)	17.60	25.2	0.01	14.8	24.0
SMK-15.7 252 (SMK-0.35)	17.60	26.2	0.01	13.8	24.0

Experimenteller Teil

<b>Probe</b>	$m_{\text{Resorcinol}}$ [g]	$V_{\text{HCl}}$ [mL]	$c_{\text{HCl}}$ [mol/L]	$V_{\text{EtOH}}$ [mL]	$V_{\text{Formaldehyd (aq, 37 \%)}}$ [mL]
SMK-16.5 253 (SMK-0.34)	17.60	26.6	0.01	13.4	24.0
SMK-20.6 254 (SMK-0.33)	17.60	27.1	0.01	12.9	24.0
SMK-8.7 293 (SMK-0.40a)	17.60	24.0	0.01	16.0	24.0
SMK-14.1 295 (SMK-0.40b)	17.59	24.0	0.1	16.0	24.0
SMK-11.4 294 (SMK-0.37)	17.60	25.2	0.01	14.8	24.0
SMK-17.2 302 (SMK-0.35)	17.62	26.2	0.01	13.8	24.0
SMK-19.8 303 (SMK-0.34a)	17.60	26.6	0.01	13.4	24.0
SMK-28.2 305 (SMK-0.34b)	17.58	26.6	0.06	13.4	24.0
SMK-22.0 304 (SMK-0.33)	17.61	27.1	0.01	12.9	24.0

### **7.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese des Resol-Präkursors**

Die Synthese erfolgte analog zu einer Vorschrift von MENG et al.<sup>[152]</sup>

Phenol (30.06 g, 319.4 mmol) wurde bei 45 – 50 °C geschmolzen. Langsam wurde eine 20 %ige NaOH-Lösung (5.2 mL, 157 mmol) hinzugegeben. Nach 10 min rühren und abkühlen der Reaktionslösung auf 40 °C wurde 37 %ige Formaldehyd-Lösung langsam hinzugegeben (1.05 g, 13 mmol). Anschließend wurde die Reaktionslösung für 1 h bei 70 °C unter Rückflusskühlung erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der pH-Wert mit 0.6 M HCl-Lösung auf ungefähr 7.0 eingestellt und anschließend das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit 155 mL Ethanol abs. versetzt, für 16 h bei RT gelagert und anschließend zur Entfernung eines weißen Niederschlags filtriert.

### **7.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur silicaunterstützten Synthese von geordneten, mesoporösen Kohlenstoffen mit unterschiedlicher Porengeometrie (OMK)**

Die Synthese erfolgte analog zu einer Vorschrift von LIU et al.<sup>[156]</sup>

Ein Blockcopolymer (Pluronic® F127 oder P123) wurde unter Rühren bei 40 °C in einer Lösung aus Ethanol und 0.5 M HCl-Lösung gelöst und anschließend für weitere 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurden TEOS und der Resol-Präkursor (20 % in EtOH) hinzugegeben und für 5 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde in eine Silikonform überführt. Nachdem Ethanol nach 72 h verdampft war, verblieb ein spröder, braun-transparenter Film. Dieser wurde in einem Syntheseofen für 24 h auf 100 °C geheizt und anschließend unter Argon Atmosphäre bei 1000 °C carbonisiert. Zunächst wurde auf 350 °C geheizt und die Temperatur für 3 h gehalten. Dann wurde die Temperatur auf 1000 °C erhöht und diese ebenfalls für 3 h gehalten. Die Heizrate betrug bis 500 °C 1 °C/min, danach wurde sie auf 3 K/min erhöht. Der erhaltene spröde, schwarze Feststoff wurde in der Kugelmühle gemahlen und anschließend für 150 h in einer 10 %igen HF-Lösung (jeweils 9 g Probe in 200 mL HF-Lösung) geschwenkt um den Silica-Anteil zu entfernen. Nach Filtration und gründlichem Waschen mit destilliertem Wasser und Ethanol wurde der Feststoff abschließend bei 120 °C für 72 h getrocknet.

**Tabelle 40:** Übersicht über die Zusammensetzung der Reaktionslösungen zur silicaunterstützten Synthese mesoporöser Kohlenstoffe.

Probe	$m_{\text{Blockcopolymer}}$ [g]	$m_{\text{Resol}}$ [g]	$V_{\text{EtOH}}$ [mL]	$V_{\text{TEOS}}$ [mL]	$m_{\text{HCl}}$ [mL]
GMK-1 296	45.01 (F127)	100.0	480	100	80
GMK-2 301	65.5 (P123)	80.4	360	80	40
GMK-3 231	45.15 (F127)	99.9	450	100	50
GMK-4 179	57.27 (F127)	133.48	439	120	63
GMK-5 248	45.01 (F127)	100.0	357	100	50

#### 7.2.4 Synthese von $\gamma$ -Magnesiumborhydrid ( $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ )

Die Synthese wurde analog zu einer Vorschrift von ZANELLA et al. durchgeführt.<sup>[84]</sup>

Alle Reaktionsschritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt, um Feuchtigkeit und Sauerstoff auszuschließen.

Toluol (absolut, 88 mL) wurde zu Dimethylsulfid-Boran (20 mL, 0.21 mol) gegeben und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Anschließend wurde langsam Dibuthylmagnesium ( $c = 1 \text{ mol/L}$ , 60 mL, 60 mmol) hinzuge tropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 21 h gerührt und anschließend filtriert. Der Niederschlag wurde dreimal mit Toluol (absolut, jeweils 85 mL) gewaschen und zunächst für 24 h im Vakuum ( $10^{-2} \text{ mbar}$ ) bei Raumtemperatur getrocknet. Abschließend wurde der Niederschlag bei  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  für weitere 40 h im Vakuum ( $10^{-2} \text{ mbar}$ ) getrocknet. Es wurden 2.79 g (51.6 mmol, 86 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels P-XRD.

### 7.2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Imprägnierung poröser Kohlenstoffe mit *n*-Dibutylmagnesium mittels *incipient wetness*-Methode mit anschließender Umwandlung des MgBu<sub>2</sub> zu MgH<sub>2</sub>

Zunächst wurde der poröse Kohlenstoff dreimal für jeweils 30 min im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei 500 °C ausgeheizt, um in den Poren eingelagertes Wasser oder Luftsauerstoff zu entfernen. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre genau die Menge der jeweiligen *n*-Dibutylmagnesium-Diethylether-Lösung zugegeben, die dem Mesoporenvolumen der Kohlenstoffprobe entspricht. Hierbei wurde die Lösung so hinzugegeben, dass möglichst ein Großteil der Probe mit Lösung benetzt wurde. Der Kolben wurde für 15 min in ein Ultraschallbad getaucht, um eine bessere Verteilung der MgBu<sub>2</sub>-Lösung im Kohlenstoff zu erreichen. Abschließend wurde der imprägnierte Kohlenstoff für 14-16 h bei 40 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Im Anschluss wurde der MgBu<sub>2</sub>-Komposit direkt bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 50 bar für 20 h auf und 300 °C erhitzt.

**Tabelle 41:** Übersicht über die eingesetzte Menge Kohlenstoff, das Volumen der verwendeten MgBu<sub>2</sub>-Lösung, die aus der Ausbeute berechnete Masse des MgH<sub>2</sub> und den daraus berechneten gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrad des Kohlenstoffes mit MgH<sub>2</sub>.

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [g]	$V_{\text{MgBu}_2\text{-Lsg.}}$ ( $c = 4 \text{ mol/L}$ ) [mL]	$m_{\text{MgH}_2\text{-Komposit}}$ [g]	$m_{\text{MgH}_2}$ [g]	$w_{\text{MgH}_2}$ [gew%] $\varphi_{\text{MgH}_2}$ [vol%]
GMK-4- HF-MgH <sub>2</sub> (KI)	1.006	1.7	1.196	0.190	15.9 6.83

### 7.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der *n*-Dibutylmagnesium-Diethylether-Lösung ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )

Eine kommerziell erhältliche *n*-Dibutylmagnesium-Lösung ( $c = 1 \text{ mol/L}$  in Heptan) wurde unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur für 72 h getrocknet. Anschließend wurde Diethylether (absolut) hinzugegeben und die Lösung so lange bei RT gerührt, bis das *n*-Dibutylmagnesium vollständig gelöst war. Das Volumen an Diethylether wurde so gewählt, dass die Konzentration der entstehenden Lösung 1 mol/L betrug.

## 7.2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Imprägnierung poröser Kohlenstoffe mit *n*-Dibutylmagnesium durch Überschussevaporations-Imprägnierung

Zunächst wurde der poröse Kohlenstoff dreimal für jeweils 30 min im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei 500 °C ausgeheizt, um in den Poren eingelagertes Wasser oder Luftsauerstoff zu entfernen. Anschließend wurde unter Argonatmosphäre *n*-Dibutylmagnesium-Lösung (1 M in Et<sub>2</sub>O) zugegeben. Unter Rühren wurde das Lösungsmittel bei 30 °C und vermindertem Druck entfernt. Um ein zu starkes Sieden des Lösungsmittels zu vermeiden, wurde der Druck nur schrittweise verringert (50 mbar pro 3 min). Abschließend wurde die imprägnierte Probe für 48-72 h bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Tabelle 42:** Übersicht über die eingesetzte Menge Kohlenstoffe, das jeweilige verwendete Volumen der MgBu<sub>2</sub>-Lösung, die aus der Ausbeute berechneten Massen von MgBu<sub>2</sub> und die daraus berechneten gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade der Kohlenstoffe mit MgBu<sub>2</sub>.

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [g]	$V_{\text{MgBu}_2\text{-Lsg.}}$ ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) [mL]	$m_{\text{Komposit}}$ [g]	$m_{\text{MgBu}_2}$ [g]	$w_{\text{MgBu}_2}$ [gew%] $\varphi_{\text{MgBu}_2}$ [vol%]
GMK-1- HF-MgBu <sub>2</sub>	1.283	8.0	2.240	0.957	42.7 54.5
GMK-2- HF-MgBu <sub>2</sub>	1.575	12.6	2.514*	0.939	37.4 43.1
SMK-8.7- MgBu <sub>2</sub>	1.311	4.5	1.919	0.608	31.7 42.8
SMK-14.1- MgBu <sub>2</sub>	1.188	3.5	1.578	0.390	24.7 40.7
SMK-17.2- MgBu <sub>2</sub>	1.312	4.2	1.738	0.426	24.5 44.4
SMK-22.0- MgBu <sub>2</sub>	1.534	5.9	2.223	0.689	31.0 54.4

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [g]	$V_{\text{MgBu}_2\text{-Lsg.}}$ ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) [mL]	$m_{\text{Komposit}}$ [g]	$m_{\text{MgBu}_2}$ [g]	$w_{\text{MgBu}_2}$ [gew%] $\varphi_{\text{MgBu}_2}$ [vol%]
GMK-4- HF-MgBu <sub>2</sub> (ÜEI)	0.627	4.3	0.956	0.329	34.4 32.4

\*Aufbewahrungsgefäß beim Überführen in der Glovebox gebrochen, daher ungenaue Angabe, dasselbe gilt für  $w_{\text{MgBu}_2}$  und  $\varphi_{\text{MgBu}_2}$  dieser Probe.

## 7.2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung der mit *n*-Dibutylmagnesium imprägnierten, porösen Kohlenstoffe

Die imprägnierten MgBu<sub>2</sub>-Komposite wurden in den Hochdruckautoklaven überführt. Nach dreimaligem Spülen mit Wasserstoff und anschließendem evakuieren, wurde ein Druck von 80 bar Wasserstoff eingestellt, die Ventile des Autoklavs verschlossen und die Proben bei 175 °C für 24 h hydriert.

**Tabelle 43:** Übersicht über die eingesetzte Menge MgBu<sub>2</sub>, den experimentell bestimmten Beladungsgraden der Kohlenstoffe mit MgBu<sub>2</sub>, die erhaltene Menge an MgH<sub>2</sub>-Kompositen und die theoretischen Beladungsgrade der Kohlenstoffe mit MgH<sub>2</sub>.

Probe	$m_{\text{MgBu}_2\text{-Komposit}}$ [g]	$w_{\text{MgBu}_2}$ [gew%]	$m_{\text{MgH}_2\text{-Komposit}}$ [g]	$w_{\text{MgH}_2}$ [gew%] $\varphi_{\text{MgH}_2}$ [vol%]
GMK-1-HF-MgH <sub>2</sub>	1.28	42.7	0.914	12.4/6.06
GMK-2-HF-MgH <sub>2</sub>	1.29	47.0	0.973	14.4/7.13
SMK-8.7-MgH <sub>2</sub>	0.963	31.7	0.646	8.1/6.90
SMK-14.1-MgH <sub>2</sub>	1.12	24.7	0.963	5.86/6.19
SMK-17.2-MgH <sub>2</sub>	1.36	24.5	1.250	5.81/6.47
SMK-22.0-MgH <sub>2</sub> (1)	1.22	31.0	0.850	7.86/7.53
SMK-22.0-MgH <sub>2</sub> (2)	0.850	31.0	0.830	7.86/7.53

## 7.2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung physikalischer Mischungen der porösen Kohlenstoffe mit Lithiumborhydrid

Zunächst wurde der poröse Kohlenstoff dreimal für jeweils 30 min im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei 500 °C ausgeheizt, um in den Poren eingelagertes Wasser oder Luftsauerstoff zu entfernen. Nun wurde der Kohlenstoff mit  $\text{LiBH}_4$  vermischt und unter Argon-Atmosphäre gründlich gemörst.

**Tabelle 44:** Übersicht über die eingesetzten Mengen Kohlenstoff und  $\text{LiBH}_4$ , die erhaltene Menge an  $\text{LiBH}_4$ -Komposit sowie den theoretischen Beladungsgrad des Kohlenstoffes mit  $\text{LiBH}_4$ .

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [mg]	$m_{\text{LiBH}_4}$ [mg]	$w_{\text{LiBH}_4}$ [gew%] $\varphi_{\text{LiBH}_4}$ [vol%]
GMK-5-HF- $\text{LiBH}_4$ -50	97.8	50.4	34.0/48.3
GMK-5-HF- $\text{LiBH}_4$ -90	98.6	92.2	45.3/87.7
SMK-8.0- $\text{LiBH}_4$ -50	100	20.0	16.7/55.5
SMK-8.0- $\text{LiBH}_4$ -90	102	32.2	24.0/87.6
SMK-10.3- $\text{LiBH}_4$ -50	101	21.5	17.6/55.6
SMK-10.3- $\text{LiBH}_4$ -90	102	36.2	26.2/92.7
SMK-11.8- $\text{LiBH}_4$ -50	101	17.6	14.8/44.9
SMK-11.8- $\text{LiBH}_4$ -90	98.0	33.8	25.6/88.8
SMK-15.7- $\text{LiBH}_4$ -50	100	23.2	18.8/48.7
SMK-15.7- $\text{LiBH}_4$ -90	100	45.5	31.3/95.4
SMK-16.5- $\text{LiBH}_4$ -50	99.2	23.9	19.4/53.6
SMK-16.5- $\text{LiBH}_4$ -90	99.4	42.3	29.9/94.7
SMK-20.6- $\text{LiBH}_4$ -50	99.8	24.0	19.39/49.7
SMK-20.6- $\text{LiBH}_4$ -90	98.6	44.3	31.0/92.8

**Tabelle 45:** Übersicht über die eingesetzten Mengen Kohlenstoff und LiBH<sub>4</sub> sowie die gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade der zur Analyse mittels HP-DSC hergestellten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [g]	$m_{\text{LiBH}_4}$ [g]	$w_{\text{LiBH}_4}$ [Gew%]	$\phi_{\text{LiBH}_4}$ [Vol%]
GMK-1-HF-LiBH <sub>4</sub> -35.0	308	116	27.3	35.0
GMK-1-HF-LiBH <sub>4</sub> -80.3	304	262	46.3	80.3
GMK-5-HF-LiBH <sub>4</sub> -48.3	98.0	50.4	34.0	48.3
GMK-5-HF-LiBH <sub>4</sub> -87.7	98.6	92.2	48.3	87.7
SMK-8.0-LiBH <sub>4</sub> -34.5	100	20.0	16.6	34.5
SMK-8.0-LiBH <sub>4</sub> -54.6	012	32.2	24.0	54.6
SMK-8.7-LiBH <sub>4</sub> -22.0	328	61.1	15.7	22.0
SMK-8.7-LiBH <sub>4</sub> -80.0	304	206	40.4	80.0
SMK-10.3-LiBH <sub>4</sub> -35.6	101	21.5	17.6	35.6
SMK-10.3-LiBH <sub>4</sub> -59.4	102	36.2	26.3	59.4
SMK-11.4-LiBH <sub>4</sub> -20.8	309	33.8	9.8	20.8
SMK-11.8-LiBH <sub>4</sub> -28.5	101	17.6	14.8	28.5
SMK-11.8-LiBH <sub>4</sub> -56.5	98.0	33.8	25.6	56.5
SMK-14.1-LiBH <sub>4</sub> -23.7	314	47.0	13.0	23.7
SMK-14.1-LiBH <sub>4</sub> -79.2	302	151	33.3	79.2
SMK-15.7-LiBH <sub>4</sub> -39.5	100	23.2	18.8	39.5
SMK-15.7-LiBH <sub>4</sub> -77.1	100	45.5	31.2	77.1
SMK-16.5-LiBH <sub>4</sub> -42.6	99.2	23.9	19.4	42.6
SMK-16.5-LiBH <sub>4</sub> -75.2	99.4	42.3	29.9	75.2
SMK-17.2-LiBH <sub>4</sub> -26.1	298	44.2	12.9	26.1
SMK-19.8-LiBH <sub>4</sub> -23.3	305	52.1	14.6	23.3
SMK-19.8-LiBH <sub>4</sub> -81.1	303	180	37.3	81.1
SMK-20.6-LiBH <sub>4</sub> -39.8	99.8	24.0	19.4	39.8

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [g]	$m_{\text{LiBH}_4}$ [g]	$w_{\text{LiBH}_4}$ [Gew%]	$\phi_{\text{LiBH}_4}$ [Vol%]
SMK-20.6-LiBH <sub>4</sub> -74.3	98.6	44.3	31.0	74.3
SMK-22.0-LiBH <sub>4</sub> -24.7	315	50.3	13.8	24.7
SMK-28.2-LiBH <sub>4</sub> -28.5	312	65.3	17.3	28.5
SMK-28.2-LiBH <sub>4</sub> -69.2	303	154	33.7	69.2

### 7.2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung der porösen Kohlenstoffe mit Lithiumborhydrid mittels Schmelzimprägnierung

Zunächst wurde der poröse Kohlenstoff dreimal für jeweils 30 min im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei 500 °C ausgeheizt, um in den Poren eingelagertes Wasser oder Luftsauerstoff zu entfernen. Nun wurde der Kohlenstoff mit LiBH<sub>4</sub> vermischt und unter Argon-Atmosphäre in der Kugelmühle gemahlen. Die Schmelzimprägnierung wurde dann im Hochdruckautoklaven durchgeführt. Nach überführen der Probe in den Autoklaven, wurde dreimal abwechselnd mit Wasserstoff gespült und evakuiert. Nachdem ein Druck von ca. 80 - 100 bar Wasserstoff eingestellt war, wurden die Ventile des Autoklavs verschlossen und die Probe für 1 h auf 300 °C erhitzt.

Experimenteller Teil

**Tabelle 46:** Übersicht über die eingesetzten Mengen Kohlenstoff und LiBH<sub>4</sub>, die erhaltene Menge an LiBH<sub>4</sub>-Komposit sowie den theoretischen Beladungsgrad des Kohlenstoffes mit LiBH<sub>4</sub>.

<b>Probe</b>	<b><math>m_{\text{Kohlenstoff}}</math> [mg]</b>	<b><math>m_{\text{LiBH}_4}</math> [mg]</b>	<b><math>m_{\text{LiBH}_4}</math>- Komposit vor Schmelze [mg]</b>	<b><math>m_{\text{LiBH}_4}</math>- Komposit nach Schmelze [mg]</b>	<b><math>w_{\text{LiBH}_4}</math> [gew%] <math>\varphi_{\text{LiBH}_4}</math> [vol%]</b>
GMK-1-HF- LiBH <sub>4</sub> -30-I	<b>308</b>	<b>116</b>	<b>210</b>	<b>205</b>	<b>27.4/35.1</b>
GMK-1-HF- LiBH <sub>4</sub> -80-I	<b>304</b>	<b>262</b>	<b>282</b>	<b>265</b>	<b>46.3/80.4</b>
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -30-I	<b>328</b>	<b>61.1</b>	<b>186</b>	<b>179</b>	<b>15.7/22.0</b>
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -80-I	<b>304</b>	<b>206</b>	<b>252</b>	<b>242</b>	<b>40.4/79.9</b>
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -30-I	<b>309</b>	<b>33.8</b>	<b>168</b>	<b>165</b>	<b>9.86/20.8</b>
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -80-I	<b>300</b>	<b>125</b>	<b>213</b>	<b>206</b>	<b>29.4/79.3</b>
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -30-I	<b>314</b>	<b>47.0</b>	<b>181</b>	<b>180</b>	<b>13.0/23.7</b>
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -80-I	<b>302</b>	<b>151</b>	<b>223</b>	<b>215</b>	<b>33.3/79.2</b>
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -30-I	<b>298</b>	<b>44.2</b>	<b>178</b>	<b>169</b>	<b>12.9/26.1</b>
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -80-I	<b>310</b>	<b>138</b>	<b>221</b>	<b>212</b>	<b>30.8/78.3</b>
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30-I	<b>315</b>	<b>50.3</b>	<b>174</b>	<b>169</b>	<b>13.8/24.7</b>
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -80-I	<b>300</b>	<b>124</b>	<b>206</b>	<b>197</b>	<b>29.2/63.9</b>
GMK-1-HF- LiBH <sub>4</sub> (1)	<b>412</b>	<b>229</b>	<b>454</b>	<b>446</b>	<b>35.7/51.8</b>

### 7.2.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung der Magnesiumhydrid-Komposite mit Lithiumborhydrid mittels Schmelzimprägnierung

Das  $\text{MgH}_2$ -Komposit wurde mit  $\text{LiBH}_4$  vermischt und unter Argon-Atmosphäre in der Kugelmühle gemahlen. Die Schmelzimprägnierung wurde dann im Hochdruckautoklaven durchgeführt. Nach überführen der Probe in den Autoklaven, wurde dreimal abwechselnd mit Wasserstoff gespült und evakuiert. Nachdem ein Druck von ca. 80 - 100 bar Wasserstoff eingestellt war, wurden die Ventile des Autoklavs verschlossen und die Probe für 1 h auf 300 °C erhitzt.

**Tabelle 47:** Übersicht über die eingesetzten Mengen  $\text{MgH}_2$ -Komposit und  $\text{LiBH}_4$ , die erhaltene Menge an  $\text{MgH}_2$ - $\text{LiBH}_4$ -Komposit sowie dem theoretischen gravimetrischen Gesamtbeladungsgrad des Kohlenstoffes mit  $\text{MgH}_2$  und  $\text{LiBH}_4$ .

Probe	$m_{\text{MgH}_2\text{-Kohlenstoff}}$ [mg]	$m_{\text{LiBH}_4}$ [g]	$m_{\text{MgH}_2\text{-LiBH}_4\text{-Komposit}}$ [g]		$w_{\text{MgH}_2\text{-LiBH}_4}$ [Gew%]
			Einwaage	Auswaage	
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	631	144	541	359	28.7
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	658	128	542	491	28.3
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub>	414	54.1	394	345	18.7
SMK-11.4-Li-MgH <sub>2</sub>	708	63.3	494.0	455.0	12.6
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub>	703	81.0	573	513	15.6
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub>	790	75.8	722	651	14.1
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub>	560	85.0	315	284	20.0

## 7.2.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung der porösen Kohlenstoffe mit Magnesiumborhydrid mittels Schmelzimpregnierung

Zunächst wurde der poröse Kohlenstoff dreimal für jeweils 30 min im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei 500 °C ausgeheizt, um in den Poren eingelagertes Wasser oder Luftsauerstoff zu entfernen. Nun wurde der Kohlenstoff mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  vermischt und unter Argon-Atmosphäre in der Kugelmühle gemahlen. Die Schmelzimpregnierung wurde dann im Hochdruckautoklaven durchgeführt. Nach überführen der Probe in den Autoklaven, wurde dreimal abwechseln mit Wasserstoff gespült und evakuiert. Nachdem ein Druck von ca. 60 - 100 bar Wasserstoff eingestellt war, wurden die Ventile des Autoklavs verschlossen und die Probe für 1 h auf 300 °C erhitzt.

**Tabelle 48:** Übersicht über die eingesetzten Mengen Kohlenstoff und  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , die bei der Schmelzimpregnierung eingesetzt und erhaltene Menge an  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposit sowie die gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade nach der Imprägnierung des Kohlenstoffes mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [mg]	$m_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ [mg]	$m_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ - Komposit vor Schmelze [mg]	$m_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ - Komposit nach Schmelze [mg]	$w_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ [gew%] $\varphi_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ [vol%]
GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -M	300	210	295	264	34.3/58.9
SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -M	316	145	218	201	25.7/55.7
SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -M	323	75	221	208	13.8/36.8
SMK-14.1- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -M	309	95	216	203	18.6/43.9
SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -M	317	94	203	192	18.5/48.2
SMK-22.0- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -M	302	103	227	213	20.5/48.4

### 7.2.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur simultanen Beladung der porösen Kohlenstoffe mit Lithiumborhydrid und Magnesiumborhydrid mittels Schmelzimprägnierung

Zunächst wurde der poröse Kohlenstoff dreimal für jeweils 30 min im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei 500 °C ausgeheizt, um in den Poren eingelagertes Wasser oder Luftsauerstoff zu entfernen. Nun wurde der Kohlenstoff mit  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  und  $\text{LiBH}_4$  (im Stoffmengenverhältnis 1:1) vermischt und unter Argon-Atmosphäre in der Kugelmühle gemahlen. Die Schmelzimprägnierung wurde dann im Hochdruckautoklaven durchgeführt. Nach überführen der Probe in den Autoklaven, wurde dreimal abwechselnd mit Wasserstoff gespült und evakuiert. Nachdem ein Druck von ca. 80 - 100 bar Wasserstoff eingestellt war, wurden die Ventile des Autoklavs verschlossen und die Probe für 1 h auf 200 °C erhitzt.

**Tabelle 49:** Übersicht über die eingesetzten Mengen Kohlenstoff,  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , die erhaltene Menge an  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposit sowie den theoretischen Gesamtbeladungsgrad des Kohlenstoffes mit  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ .

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [g]	$m_{\text{LiBH}_4}$ $m_{\text{Mg}(\text{BH}_4)_2}$ [g]	$m_{\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Komposit}}$ [g]		$w_{\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2}$ [Gew%]
			vor Schmelze	nach Schmelze	$\varphi_{\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2}$ [Vol%]
GMK-1-HF-Li-Mg-I	379	97.9	393	363	43.3
		191			81.0
SMK-8.7-Li-Mg-I	340	59.0	274	259	33.5
		112			67.5
SMK-11.4-Li-Mg-I	337	27.5	212	199	20.1
		57.4			54.8
SMK-14.1-Li-Mg-I	318	34.2	271	253	24.5
		68.9			58.6
SMK-17.2-Li-Mg-I	351	34.0	225	214	23.4
		73.4			61.6
SMK-22.0-Li-Mg-I	332	40.2	231	220	26.9
		82.0			65.0

### 7.2.14 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung der porösen Kohlenstoffe mit Lithiumaluminiumhydrid mittels Schmelzimpregnierung

Zunächst wurde der poröse Kohlenstoff dreimal für jeweils 30 min im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei 500 °C ausgeheizt, um in den Poren eingelagertes Wasser oder Luftsauerstoff zu entfernen. Nun wurde der Kohlenstoff mit  $\text{LiAlH}_4$  vermischt und unter Argon-Atmosphäre in der Kugelmühle gemahlen. Die Schmelzimpregnierung wurde dann im Hochdruckautoklaven durchgeführt. Nach überführen der Probe in den Autoklaven, wurde dreimal abwechselnd mit Wasserstoff gespült und evakuiert. Nachdem ein Druck von ca. 100 bar Wasserstoff eingestellt war, wurden die Ventile des Autoklavs verschlossen und die Probe für 1 h auf 130 °C oder 160 °C erhitzt.

**Tabelle 50:** Übersicht über die eingesetzten Mengen Kohlenstoff und  $\text{LiAlH}_4$ , die jeweilige Synthesetemperatur, die erhaltene Menge an  $\text{LiAlH}_4$ -Komposit sowie den theoretischen Beladungsgrad des Kohlenstoffes mit  $\text{LiAlH}_4$ .

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [mg]	$M_{\text{LiAlH}_4}$ [mg]	$m_{\text{LiAlH}_4\text{-Komposit}}$ vor Schmelze [mg]	$m_{\text{LiAlH}_4\text{-Komposit}}$ nach Schmelze [mg]	$T_{\text{Autoklav}}$ [°C]	$w_{\text{LiAlH}_4}$ [wt%] $\varphi_{\text{LiAlH}_4}$ [vol%]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I1	301	356	450	432	130	54.2/80.1
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I2			335	262*	160	41.4/47.9*
SMK-8.7-LiAlH <sub>4</sub> - I1	297	280	319	309	130	48.5/91.2
SMK-8.7-LiAlH <sub>4</sub> -I2			283	265	130	45.0/79.2
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub> -I1	304	179	88.2	87.5	130	37.1/81.4
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub> -I2			230	220	160	34.2/71.8
SMK-14.1-LiAlH <sub>4</sub> -I1	299	209	81.7	81.5	130	41.1/80.4
SMK-14.1-LiAlH <sub>4</sub> -I2			241	229	160	38.1/70.7
SMK-17.2-LiAlH <sub>4</sub> -I1	303	194	109	108	130	39.0/81.8
SMK-17.2-LiAlH <sub>4</sub> -I2			244	230	160	35.3/69.7
SMK-22.0-LiAlH <sub>4</sub> -I1	302	172	106	102	130	36.3/64.0
SMK-22.0-LiAlH <sub>4</sub> -I2			212	141	160	33.6/56.8

\*ein Teil der Probe konnte aufgrund eines zu stark eingestellten Gasstroms nicht vollständig aus dem Autoklaven gewonnen werden, daher sind die Auswaage sowie die daraus berechneten Beladungsgrade fehlerbehaftet.

### 7.2.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung der porösen Kohlenstoffe mit Lithiumborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid mittels Schmelzimprägnierung

Zunächst wurde der poröse Kohlenstoff dreimal für jeweils 30 min im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei 500 °C ausgeheizt, um in den Poren eingelagertes Wasser oder Luftsauerstoff zu entfernen. Nun wurde der Kohlenstoff mit  $\text{LiBH}_4$  vermischt und unter Argon-Atmosphäre in der Kugelmühle gemahlen. Die Schmelzimprägnierung wurde dann im Hochdruckautoklaven durchgeführt. Nach überführen der Probe in den Autoklaven, wurde dreimal abwechselnd mit Wasserstoff gespült und evakuiert. Nachdem ein Druck von ca. 100 bar Wasserstoff eingestellt war, wurden die Ventile des Autoklavs verschlossen und die Probe für 1 h auf 300 °C erhitzt. Im Anschluss wurde das  $\text{LiBH}_4$ -Komposit mit  $\text{LiAlH}_4$  (Stoffmengenverhältnis  $\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4$  2:1) vermischt und unter Argon-Atmosphäre in der Kugelmühle gemahlen. Nach überführen der Probe in den Autoklaven, wurde dreimal abwechselnd mit Wasserstoff gespült und evakuiert. Nachdem ein Druck von ca. 100 bar Wasserstoff eingestellt war, wurden die Ventile des Autoklavs verschlossen und die Probe für 1 h auf 125 °C erhitzt.

**Tabelle 51:** Übersicht über die eingesetzten Mengen Kohlenstoff,  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$ , die Ein- und Auswaage an Komposit der einzelnen Imprägniervorgänge sowie den theoretischen gravimetrischen und volumetrischen Gesamtbeladungsgrad des Kohlenstoffes mit  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ .

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [mg]	$m_{\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4}$ [mg]	$m_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4\text{-Komposit}}$ [mg]		$w_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4}$ [Gew%]  $\varphi_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4}$ [Vol%]
			vor Schmelze	nach Schmelze	
GMK-1-HF-Li-Al (1)	412	229/182	454	446	49.9/81.7
			359	343	
GMK-1-HF-Li-Al (2)	298	156/91.4	410	277	45.4/69.5
			257	244	
SMK-8.7-Li-Al	299	125/104	381	372	43.4/78.9
			381	372	

Experimenteller Teil

Probe	$m_{\text{Kohlenstoff}}$ [mg]	$m_{\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4}$ [mg]	$m_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4\text{-Komposit}}$ [mg]		$w_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4}$ [Gew%]
			vor Schmelze	nach Schmelze	$\phi_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4}$ [Vol%]
SMK-11.4-Li-Al	305	78.2/71.2	338	327	32.9/81.0
			283	276	
SMK-14.1-Li-Al	304	94.5/79.3	359	350	36.4/79.1
			285	282	
SMK-17.2-Li-Al	303	84.0/70.5	337	328	33.8/78.4
			265	263	
SMK-22.0-Li-Al	303	76.8/66.3	345	332	32.1/63.7
			277	269	

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] *World Energy Outlook 2021*, International Energy Agency, **2020**, S. 295.
- [2] K. T. Møller, T. R. Jensen, E. Akiba, H.-W. Li, *Prog. Nat. Sci.: Mater.* **2017**, *27*, 34-40.
- [3] K. Mazloomi, C. Gomes, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 3024-3033.
- [4] L. Schlappbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353-358.
- [5] E. Rivard, M. Trudeau, K. Zaghbi, *Materials* **2019**, *12*, 1973.
- [6] T. Pregger, D. Graf, W. Krewitt, C. Sattler, M. Roeb, S. Möller, *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 4256-4267.
- [7] M. Rashid, M. K. Al Mesfer, H. Naseem, M. Danish, *Int. J. eng.* **2015**, *3*, 80-93.
- [8] H. L. Tuller, *Mater. Renew. Sustain. Energy* **2017**, *6*, 3.
- [9] C. D. Dave, K. K. Pant, *Renew. Energy* **2011**, *36*, 3195-3202.
- [10] E. Boran, E. Özgür, M. Yücel, U. Gündüz, I. Eroglu, *J. Clean Prod.* **2012**, *31*, 150-157.
- [11] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2010**, *368*, 3329-3342.
- [12] X. Yu, N. S. Sandhu, Z. Yang, M. Zheng, *Appl. Energy* **2020**, *271*, 115169.
- [13] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 619-623.
- [14] L. Ouyang, K. Chen, J. Jiang, X.-S. Yang, M. Zhu, *J. Alloys Compd.* **2020**, *829*, 154597.
- [15] U. S. Department of Energy, Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles, **2017**, verfügbar unter: [https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/05/f34/fcto\\_targets\\_onboard\\_hydro\\_storage\\_explanation.pdf](https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/05/f34/fcto_targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf), letzter Zugriff am 13.09.2021.
- [16] X. Yu, Z. Tang, D. Sun, L. Ouyang, M. Zhu, *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *88*, 1-48.
- [17] G. G. Libowitz, *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *12*, 1461-1470.
- [18] W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 685-696.
- [19] H. Nöth, E. Wiberg, *Fort. Chem. Forsch.* **1967**, *8*, 321-436.
- [20] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (102. Auflage), De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [21] A. J. Downs, C. R. Pulham, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 171-232.
- [22] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (3. Auflage), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1954**, S. 971.
- [23] E. R. Burkhardt, K. Matos, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2617-2650.

- [24] M. Calabro, *EUCASS Proceedings Series – Advances in AeroSpace Sciences* **2011**, 2, 353-374.
- [25] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie* (10. Auflage), de Gruyter, Berlin, **2010**.
- [26] U. Wietelmann, M. Felderhoff, P. Rittmeyer, Hydrides, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2016**, S. 24-26.
- [27] R. Griessen, *Phys. Bl.* **1997**, 53, 1207-1209.
- [28] I. A. Troyan, D. V. Semenok, A. G. Kvashin, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M. Pudalov, A. G. Ivanova, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, A. G. Gavriiliuk, I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. Bergara, I. Errea, R. Bianco, M. Calandra, F. Mauri, L. Monacelli, R. Akashi, A. R. Oganov, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2006832.
- [29] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, M. I. Erements, *Nature* **2019**, 569, 528-532.
- [30] J. Huot, Metal Hydrides, *Handbook of Hydrogen Storage*, Wiley-VHC, Weinheim, **2010**, S. 82.
- [31] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie* (4. Auflage), De Gruyter, Berlin, **2012**, S. 272.
- [32] O. Friedrichs, F. Buchter, A. Borgschulte, A. Remhof, C.N. Zwicky, Ph. Mauron, M. Biemann, A. Züttel, *Acta Mater.* **2007**, 56, 949-954.
- [33] A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr., H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1199-1203.
- [34] A. Lèon, *Hydrogen Technology – Mobile and Portable Applications*, Springer, Berlin, **2008**, S. 102.
- [35] A. Züttel, *Mater. Today* **2003**, 6, 24-33.
- [36] Q. Lai, M. Paskevicius, D. A. Sheppard, C. E. Buckley, A. W. Thornton, M. R. Hill, Q. Gu, J. Mao, Z. Huang, H. K. Liu, Z. Guo, A. Banerjee, S. Chakraborty, R. Ahuja, K.-F. Aguey-Zinsou, *ChemSusChem* **2015**, 8, 2789-2825.
- [37] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie* (4. Auflage), De Gruyter, Berlin, **2012**, S. 274-276.
- [38] P. W. Atkins, J. de Paula, J. J. Keeler, *Physikalische Chemie* (6. Auflage), Wiley-VCH, Weinheim, **2022**.
- [39] C. Raucci, J. Calleya, S. Suarez De la Fuente, R. Pawling, *Hydrogen on board ship: A first analysis of key parameters and implications*, International Conference on Shipping in Changing Climates, **2015**.
- [40] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 656-675.

- [41] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Comp.* **1997**, 253-254, 1-9.
- [42] L. H. Jepsen, M. Paskevicius, T. R. Jensen, *Nanotechnology for Energy Sustainability* (1. Auflage), Wiley-VCH, Weinheim, **2017**, S. 415-421.
- [43] Sicherheitsdatenblatt Lithium, abgerufen unter [https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA\\_CHEM-805660?Origin=PDP](https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA_CHEM-805660?Origin=PDP), letzter Zugriff am 14.09.2021.
- [44] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, V. Dmitriev, *Z. Kristallogr.* **2008**, 223, 649-659.
- [45] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, R. Cerny, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 10579-10584.
- [46] K. Momma, F. Izumi, *Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1272-1276.
- [47] O. Friedrichs, F. Buchter, A. Borgschulte, A. Remhof, C.N. Zwicky, Ph. Mauron, M. Biemann, A. Züttel, *Acta Mater.* **2008**, 56, 949-954.
- [48] H. C. Brown, Y. M. Choi, S. Narasimhan, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4454-4456.
- [49] D. Hauk, U. Wietelmann, Patent US7288236. **2004**.
- [50] P. Mauron, F. Buchter, O. Friedrichs, A. Remhof, M. Biemann, C. N. Zwicky, A. Züttel, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 906-910.
- [51] Q. Lai, M. Paskevicius, D. A. Sheppard, C. E. Buckley, A. W. Thornton, M. R. Hill, Q. Gu, J. Mao, Z. Huang, H. Liu, Z. Guo, A. Banerjee, S. Chakraborty, R. Ahuja, K.-F. Aguey-Zinsou, *Chem. Sus. Chem.* **2015**, 8, 2789-2825.
- [52] Y. Yan, A. Remhof, S.-J. Hwang, H.-W. Li, P. Mauron, S. Orimo, A. Züttel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 6514-6519.
- [53] R. Caputo, A. Züttel, *Mol. Phys.* **2010**, 10, 1263-1276.
- [54] P. Javadian, D. A. Sheppard, T. R. Jensen, C. E. Buckley, *RSC Adv.* **2016**, 6, 94927.
- [55] M. P. Pitt, M. Paskevicius, D. H. Brown, D. A. Sheppard, C. E. Buckley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6930-6941.
- [56] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, *J. Alloys Comp.* **2003**, 356-357, 515-520.
- [57] D. Moser, G. Baldissin, D. J. Bull, D. J. Riley, I. Morrison, D. K. Ross, W. A. Oates, D. Noréus, *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, 23, 305403.
- [58] T. Moriwaki, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Nakano, K. Takemura, *J. Phys. Soc. Japan* **2006**, 75, 1-6.
- [59] E. J. Setijadi, C. Boyer, K.-F. Aguey-Zinsou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 11386-11397.

- [60] B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 253-264.
- [61] Studiengesellschaft Kohle mbH (B. Bogdanovic), Patent DE3247361A1, **1982**.
- [62] K.-F. Aguey-Zinsou, J.-R. Ares-Fernández, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 526-543.
- [63] Y. Wang, Y. Wang, *Pro. Nat. Sci.* **2017**, *27*, 41-49.
- [64] K.-F. Aguey-Zinsou, J.-R. Ares-Fernández, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 526-543.
- [65] W. M. Haynes (Editor), *Handbook of Chemistry and Physics* (97. Auflage), CRC Press, Boca Raton, S. 4-70.
- [66] O. M. Løvvik, S. M. Opalka, H. W. Brinks, B. C. Hauback, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 134117.
- [67] X. Huang, D. Duan, X. Li, F. Li, Y. Huang, G. Wu, Y. Liu, Q. Zhou, B. Liu, T. Cui, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 041906.
- [68] N. Sklar, B. Post, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 669-671.
- [69] E. C. Ashby, *Adv. Inorg. Chem.* **1970**, *8*, 283-335.
- [70] L. Wang, A. Rawal, M. Z. Quadir, K.-F. Aguey-Zinsou, *Int J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 14144-14153.
- [71] S.-I. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4111-4132.
- [72] A. R. Akbarzadeh, C. Wolverton, V. Ozolins, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 184102.
- [73] S. Aronson, F. J. Salzano, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1541-1542.
- [74] X. Ke, C. Chen, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 024112.
- [75] R. Ud-Din, L. Zhang, L. Ping, Q. Xuanhui, *J. Alloys Compd.* **2010**, *508*, 119-128.
- [76] O. Zavorotynska, A. El-Kharbachi, S. Deledda, B. C. Hauback, *Int. J. Hydr. Energy* **2016**, *41*, 14387-14403.
- [77] Y. Filinchuk, R. Cerný, H. Hagemann, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 925-933.
- [78] Y. Filinchuk, B. Richter, T. R. Jensen, V. Dmitriev, D. Chernyshov, H. Hagemann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11358-11362.
- [79] W. I. F. David, S. K. Callear, M. O. Jones, P. C. Aeberhard, S. D. Culligan, A. H. Pohl, S. R. Johnson, K. R. Ryan, J. E. Parker, P. P. Edwards, C. J. Nuttall, A. Amieiro-Fonseca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11800-11807.
- [80] J.-H. Her, P. W. Stephens, Y. Gao, G. L. Soloveichik, J. Rijssenbeek, M. Andrus, J.-C. Zhao, *Acta Cryst B* **2007**, *63*, 561-568.
- [81] L. George, V. Drozd, S. K. Saxena, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 486-492.
- [82] B. Richter, D. B. Ravnsbæk, N. Tumanov, Y. Filinchuk, T. R. Jensen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3988-3996.
- [83] K. Chlopek, C. Frommen, A. Léon, O. Zabara, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3496-3503.

- [84] P. Zanella, L. Crociani, N. Masciocchi, G. Giunchi, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9039-9041.
- [85] R. Mohtadi, M. Matsui, T. S. Arthur, S.-J. Hwang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9918-9921.
- [86] Y. Zhang, E. Majzoub, V. Ozolins, C. Wolverton, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10522-10528.
- [87] M. Paskevicius, M. B. Ley, D. A. Sheppard, T. R. Jensen, C. E. Buckley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19774.
- [88] M. Paskevicius, M. P. Pitt, C. J. Webb, D. A. Sheppard, U. Filsø, E. MacA. Gray, C. E. Buckley, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15231-15240.
- [89] M. J. van Setten, G. A. de Wijs, M. Fichtner, G. Brocks, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4952-4956.
- [90] J. Shao, X. Xiao, X. Fan, L. Zhang, S. Li, H. Ge, Q. Wang, L. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 11252-11260.
- [91] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **1999**, *293-295*, 495-500.
- [92] Q. Lai, M. Paskevicius, D. A. Sheppard, C. E. Buckley, A. W. Thornton, M. R. Hill, Q. Gu, J. Mao, Z. Huang, H. K. Liu, Z. Guo, A. Banerjee, S. Chakraborty, R. Ahuja, K.-F. Aguey-Zinsou, *Chem. Sus. Chem.* **2015**, *8*, 2789-2825.
- [93] H.-W. Li, K. Kikuchi, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *Acta Mater.* **2008**, *56*, 1342-1347.
- [94] Z. Ding, S. Li, Y. Zhou, Z. Chen, W. Yang, W. Ma, L. Shaw, *Nano Materials Science* **2020**, *2*, 109-119.
- [95] K. Nogita, X. Q. Tran, T. Yamamoto, E. Tanaka, S. D. McDonald, C. M. Gourlay, K. Yasuda, S. Matsumura, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8450.
- [96] S. X. Tao, W. P. Kalisvaart, M. Danaie, D. Mitlin, P. H. L. Notten, R. A. van Santen, A. P. J. Jansen, *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36*, 11802-11809.
- [97] A. L. Ortiz, W. Osborn, T. Markmaitree, L. L. Shaw, *J. Alloys Compd.* **2008**, *454*, 297-305.
- [98] J. Huot, G. Liang, R. Schulz, *Apl. Phys. A* **2001**, *72*, 187-195.
- [99] A. Andreasen, T. Vegge, A. S. Pedersen, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3672-3678.
- [100] V. P. Balema, V. K. Pecharsky, K. W. Dennis, *J. Alloys Compd.* **2000**, *313*, 69-74.
- [101] H.-W. Li, K. Kikuchi, Y. Nakamori, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *Scr. Mater.* **2007**, *57*, 679-682.
- [102] A. Schneemann, J. L. White, S. Y. Kang, S. Jeong, L. F. Wan, E. S. Cho, T. W. Heo, D. Prendergast, J. J. Urban, B. C. Wood, M. D. Allendorf, V. Stavila, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 10775-10839.
- [103] S. Cahen, J.-B. Eymery, R. Janot, J.-M. Tarascon, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 902-908.
- [104] D. A. Brandeth, M. C. Molstad, *J. Chem. Eng. Data* **1962**, *7*, 449-450.

- [105] X. Liu, D. Peaslee, C. Z. Jost, T. F. Baumann, E. H. Majzoub, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1331-1336.
- [106] M. A. Wahab, Y. Jia, D. Yang, H. Zhao, X. Yao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3471-3478.
- [107] J. G. Vitillo, S. Bordiga, M. Baricco, *Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25340-25351.
- [108] S. Zhang, A. F. Gross, S. L. Van Atta, M. Lopez, P. Liu, C. C. Ahn, J. J. Vajo, C. M. Jensen, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 204027.
- [109] P. E. de Jongh, R. W. P. Wagemans, T. M. Eggenhuisen, B. S. Dauvillier, P. B. Radstake, J. D. Meeldjik, J. W. Geus, K. P. de Jong, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6052-6057.
- [110] R. W. P. Wagemans, J. H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. Jos, van Dillen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16675-16680.
- [111] M. Konarova, A. Tanksale, J. N. Beltramini, G. Q. Lu, *Nano Energy* **2013**, *2*, 98-104.
- [112] J. J. Vajo, T. T. Salguero, A. F. Gross, S. L. Skeith, G. L. Olsen, *J. Alloys Compd.* **2007**, *446-447*, 409-414.
- [113] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 2220-2223.
- [114] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 157-165.
- [115] J.-P. Lei, X.-L. Dong, F.-G. Zhao, H. Huang, X.-F. Zhang, B. Lu, M. K. Lei, *J. Mater. Res.* **2009**, *24*, 2503-2510.
- [116] E. Veleckis, *J. Less Common Met.* **1980**, *73*, 49-60.
- [117] J. J. Vajo, F. Mertens, C. C. Ahn, R. C. Bowman, Jr., B. Fultz, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13977-13983.
- [118] G. Barkhordarian, T. Klassen, M. Dornheim, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **2007**, *440*, L18-L21.
- [119] U. Bösenberg, S. Doppiu, L. Mosegaard, G. Barkhordarian, N. Eigen, A. Borgschulte, T. R. Jensen, Y. Cerenius, O. Gutfleisch, T. Klassen, M. Dornheim, R. Bormann, *Acta Mater.* **2007**, *55*, 3951-3958.
- [120] F. E. Pinkerton, M. S. Meyer, G. P. Meisner, M. P. Balogh, J. J. Vajo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12881-12885.
- [121] U. Bösenberg, D. B. Ravnsbæk, H. Hagemann, V. D'Anna, C. Bonatto Minella, C. Pistidda, W. van Beek, T. R. Jensen, R. Bormann, M. Dornheim, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15212-15217.
- [122] Y. Yan, H.-W. Li, H. Maekawa, K. Miwa, S.-I. Towata, S. Orimo, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19419-19423.
- [123] Y. Nakamori, H. Li, K. Miwa, S.-I. Towata, S. Orimo, *Mater. Trans.* **2006**, *47*, 1898-1901.

- [124] Y. Nakamori, H.-W. Li, M. Matsuo, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 2292-2296.
- [125] H.-W. Li, S. Orimo, Y. Nakamori, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel, *J. Alloys Compd.* **2007**, *446-447*, 315-318.
- [126] Z.-Z. Fang, X.-D. Kang, P. Wang, H.-W. Li, S. Orimo, *J. Alloys Compd.* **2010**, *491*, L1-L4.
- [127] E. G. Bardaji, Z. Zhao-Karger, N. Boucharat, A. Nale, M. J. van Setten, W. Lohstroh, E. Röhm, M. Catti, M. Fichtner, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6095-6101.
- [128] J. Zheng, Z. Yao, X. Xiao, X. Wang, J. He, M. Chen, H. Cheng, L. Zhang, L. Chen, *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46*, 852-864.
- [129] X.-D. Kang, P. Wang, L.-P. Ma, H.-M. Cheng, *Appl. Phys. A* **2007**, *89*, 963-966.
- [130] Y. W. Cho, J.-H. Shim, B.-J. Lee, *Calphad* **2006**, *30*, 65-69.
- [131] S. K. Kononov, B. M. Bulychev, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 172-175.
- [132] M. Meggouh, D. M. Grant, G. S. Walker, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22054-22061.
- [133] B. R. S. Hansen, D. B. Ravnsbæk, D. Reed, D. Book, C. Grundlach, J. Skibsted, T. R. Jensen, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7423-7432.
- [134] P. Plerdsranoy, P. Javadian, N. D. Jensen, U. G. Nielsen, T. R. Jensen, R. Utke, *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *42*, 1036-1047.
- [135] H. Zhou, X. Wang, H. Liu, M. Yan, *J. Alloys Compd.* **2017**, *726*, 525-531.
- [136] M. A. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813-821.
- [137] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquérol, K. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- [138] A. Corma, A. Martinez, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 137-144.
- [139] W. Li, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 943-946.
- [140] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- [141] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548-552.
- [142] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053-7059.
- [143] P. R. L. Malefant, J. Wan, S. T. Taylor, M. Manoharan, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 43-46.
- [144] L. Rieux, H. Niederländer, E. Verpoorte, R. Bischoff, *J. Sep. Sci.* **2005**, *28*, 1628-1641.
- [145] Y. Li, Z.-Y. Fu, B.-L. Su, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4634-4667.
- [146] R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221-3227.

- [147] Z. Hu, M. P. Srinivasan, Y. Ni, *Adv. Mater* **2000**, *12*, 62-65.
- [148] T. Zhang, W. P. Walawender, L. T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R. C. Brown, *Chem. Eng. J.* **2004**, *105*, 53-59.
- [149] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073-2094.
- [150] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **1998**, *282*, 897-901.
- [151] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696-3717.
- [152] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447-4464.
- [153] L. Chuenchom, R. Kraehnert, B. M. Smarsley, *Soft Matter* **2012**, *8*, 10801-10812.
- [154] X. Wang, C. Liang, S. Dai, *Langmuir* **2008**, *24*, 7500-7505.
- [155] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-585.
- [156] R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11652-11662.
- [157] K. P. Constant, J.-R. Lee, Y.-M. Chiang, *J. Mater Res.* **1996**, *11*, 2338-2345.
- [158] K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **1997**, *4*, 67-112.
- [159] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, *Mater. Letters* **2012**, *76*, 1-4.
- [160] H. Hasegawa, T. Deguchi, K. Kanamori, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, K. Nakanishi, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4703-4712.
- [161] A. C. Juhl, C.-P. Elverfeldt, F. Hoffmann, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *255*, 271-280.
- [162] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie* (5. Auflage), WILEY-VCH, Weinheim, **2013**, S 273 ff.
- [163] M. Mulisch, U. Welsch, *Romeis Mikroskopische Technik* (18. Auflage), Spektrum, **2010**, S. 26 ff.
- [164] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* (1. Auflage), Springer Nature Switzerland AG, Cham, **2018**, S. 1 ff.
- [165] R. Bardestani, G. S. Patience, S. Kaliaguine, *Can. J. Chem. Eng.* **2019**, *97*, 2781-2791.
- [166] C. Schlumberger, M. Thommes, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2002181.
- [167] M. Thommes, K. A. Cychosz, *Adsorption* **2014**, *20*, 233-250.
- [168] K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. Carcià-Martinet, M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 389-414.
- [169] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.

- [170] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44-45, 697-707.
- [171] P. J. Haines, *Thermal Methods Of Analysis* (1. Auflage), Springer Science+Business Media, Dordrecht, **1995**, S. 4.
- [172] G. Schwedt, *Analytische Chemie* (2. Auflage), Wiley-VCh Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**, S. 204 ff.
- [173] E. Füglein, A. Lèon, *Hydrogen Technology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2008**, S. 511.
- [174] M. E. Brown, *Handbook of thermal Analysis and Calorimetry Volume 1* (1. Auflage), Elsevier Science B.V., Amsterdam, **1998**, S 197.
- [175] H. Fujimoto, *Carbon* **2003**, 41, 1585 – 1592.
- [176] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nat. Methods* **2012**, 9, 671 – 675.
- [177] K. Liu, Q. Feng, Y. Yang, G. Zhang, L. Ou, Y. Lu, *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, 353, 1534-1539.
- [178] Y. Jia, C. Sun, L. Cheng, M. A. Wahab, J. Cui, J. Zou, M. Zhu, X. Yao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 5814.
- [179] N. Freudenreich, *Nanostrukturierung von Magnesiumhydrid in porösen Kohlenstoffen zur Wasserstoffspeicherung*, unveröffentlichte Masterarbeit, Universität Hamburg, **2016**.
- [180] Y. Flinchuk, B. Richter, T. R. Jensen, V. Dmitriev, D. Chernyshov, H. Hagemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11162-11166.
- [181] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W- A- Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024-10035.
- [182] A. Lavanchy, R. Houriet, T. Gäumann, *Org. Mass. Spectrom.* **1976**, 13, 410-416.
- [183] C. J. Rasmussen, A. Vishnyakov, M. Thommes, B. Smarsly, F. Kleitz, A. V. Neimark, *Langmuir* **2010**, 26, 10147-10157.
- [184] L. N. Dinh, W. McLean II, M. A. Schildbach, J. D. LeMay, W. J. Siekhaus, M. Balooch, *J. Nucl. Mater.* **2003**, 317, 175-188.
- [185] K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, K. Okada, *Thermochim. Acta* **1999**, 327, 103-108.
- [186] Y. Zhang, S. Zheng, S. Zhu, J. Ma, Z. Sun, M. Farid, *Energy Convers. Manag.* **2018**, 171, 361-370.
- [187] Q. Jiang, L. H. Liang, M. Zhao, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, L397-L401.
- [188] R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 224113.
- [189] K. M. Unruh, T. E. Huber, C. A. Huber, *Phys. Rev. B* **1993**, 12, 9021-9027.
- [190] V. H. Dibelar, F. L. Mohler, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 987-989.

- [191] Y. Nakamori, K. Miwa, A. Ninomiya, H. Li, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel, S. Orimo, *Phys. Rev. B* **2006**, *75*, 045126.
- [192] D. Blanchard, A. Nale, D. Sveinbjörnsson, T. M. Eggenhuisen, M. H. W. Verkuijden, Suwarno, T. Vegge, A. P. M. Kentgens, P. E. de Jongh, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 184-192.
- [193] Ph. Buffat, J-P. Borel, *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 2287-2298.
- [194] N. Verdal, T. J. Udovic, J. J. Rush, X. Liu, E. H. Majzoub, J. J. Vajo, A. F. Gross, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17983-17995.
- [195] Suwarno, P. Ngene, A. Nale, T. M. Eggenhuisen, M. Oschatz, J. P. Embs, A. Remhof, P. E. de Jongh, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 4197-4205.
- [196] Z.-Z. Fang, X.-D. Kang, J.-H. Luo, P. Wang, H.-W. Li, S. Orimo, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22736-22741.
- [197] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **1957**, *11*, 1702-1706.
- [198] H. Zhou, H. Liu, S. Gao, X. Wang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2018**, *28*, 1618-1625.
- [199] A. Andreasen, *J. Alloys Compd.* **2006**, *419*, 40.
- [200] R. Kalamkar, V. Yakkundi, A. Gangal, *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45*, 30792-30804.
- [201] J. Yang, X. Zhang, J. Zheng, P. Song, X. Li, *Scr. Mater.* **2011**, *64*, 225-228.
- [202] R. Campostrini, M. Abdellatif, M. Leonie, P. Scardi, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *116*, 225-240.
- [203] R. Gosalawit-Utke, C. Milanese, T. K. Nielsen, F. Karimi, I. Saldan, K. Pranzas, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 1932-1942.
- [204] J. Jepsen, C. Milanese, J. Puszkiel, A. Gierella, B. Schiavo, G. A. Lozano, G. Capurso, J. M. Bellosta von Colbe, A. Marini, S. Kabelac, M. Dornheim, T. Klassen, *Energies* **2018**, *11*, 1081.
- [205] Chemikaliendatenbank des Gefahrstoffinformationssystems der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, zu finden unter [www.gestis.itrust.de](http://www.gestis.itrust.de), letzter Zugriff am 12.09.2016.
- [206] *Liste der krebserzeugenden, keimzellmutagenen und reproduktionstoxischen Stoffe*, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, **2016**, verfügbar über <http://www.dguv.de/ifa/fachinfos/kmr-liste/index.jsp>, letzter Zugriff am 27.10.2016.
- [207] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McGabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction*, *J. Appl. Cryst.* **2020**, *53*, 226 – 235.

[208] S.-C. Chung, H. Morioka, *J. Alloys Comp.* **2004**, 372, 92-96.

## 9. Anhang

### a) Chemikalienverzeichnis

**Tabelle 52:** Sicherheitshinweise zu den verwendeten Substanzen.<sup>[205]</sup>

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Argon		280	403
Diethylether		224, 302, 336, EUH019, EUH066	210, 240, 403+235
Dimethylsulfidboran		225, 260, 301+311, 315, 318, 335	210, 231+232, 280, 301+310+330, 302+335+334, 305+351+338+310, 370+378
Di- <i>n</i> -butylmagnesium (Lsg. in Heptan)		225, 250, 260, 304, 314, 336, 410	210, 231+232, 280, 305+351+338, 370+378, 422
Ethanol		225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233
Formaldehyd (37% Lsg.)		301+311+331, 314, 317, 335, 341, 350, 370	201, 260, 280, 301+310, 330, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 308+310, 403+233
Helium		280	403
Lithiumaluminiumhydrid		260, 314	223,, 231+232, 260, 280, 303+361+353, 305+351+338

Anhang

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Lithiumborhydrid		260, 301, 311, 331, 314, EUH014	223, 231+232, 261, 280, 370+378, 422
Lithiummetaborat	Kein gefährlicher	Stoff nach GHS	
Magnesiumborhydrid		261, 301+311+331, 314	231+232, 260, 280, 301+310+330, 303+361+353, 305+351+338
Magnesiumdiborid		302	301+330+331, 312, 264
Magnesiumhydrid		260, 315, 319	223, 231+232, 305+351+338, 370+378, 422
Natriumchlorid	Kein gefährlicher	Stoff nach GHS	
Natriumhydroxid		290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Phenol		331, 301, 311, 314, 341, 373	280, 302+352, 301+330+331, 309, 310, 305+351+338
Pluronic F-127	Kein gefährlicher	Stoff nach GHS	
Pluronic P-123	Kein gefährlicher	Stoff nach GHS	
Resorcinol		302, 315, 319, 317, 370, 410	260, 273, 280, 308, 311, 333+313, 337+313
Salzsäure		290, 314, 335	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Tetraethylorthosilikat		226, 332, 319, 335	210, 261, 280, 304+340, 312, 337+313, 403+235
Toluol		225, 304, 315, 336, 361d, 373, 412	301+310, 264, 304+340, 280, 303+361+353, 210
Wasserstoff		220, 280,	210, 377, 381, 403

**Tabelle 53:** Liste aller verwendeten KMR-Substanzen.<sup>[206]</sup>

Substanz	CAS-Nummer	Verwendete Menge/ Verwendungszweck	K	M	R <sub>E</sub>	R <sub>F</sub>
Formaldehyd	50-00-0	0.5-1 L, Synthese	2			
Phenol	108-95-2	100 g, Synthese		2		
Toluol	108-88-3	500 mL, Synthese			2	

## **b) Danksagung**

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Michael Fröba für die Möglichkeit im Rahmen meiner Promotuiou an diesem interessanten und hochaktuellen Thema forschen zu können. Ihr Vertrauen sowie ihre Unterstützung und unsere wissenschaftlichen Diskussionen waren ausschlaggebend für das Gelingen meiner Arbeit. Ebenfalls bedanken möchte ich mich für die Möglichkeit, an verschiedenen, teilweise internationalen Workshops und Tagungen teilnehmen zu können.

Prof. Dr. Michael Steiger danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof Dr. Volker Abetz und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Maison danke ich für das Beiwohnen der Prüfungskommission.

Dr. Frank Hoffmann war sowohl als Untergruppenleiter als auch aufgrund seiner Bereitschaft zum regelmäßigen wissenschaftlichen Austausches ein fester Bestandteil meines Arbeitsalltages. Hierfür und für die umfangreiche Korrektur meiner Dissertation möchte ich ihm meinen Dank aussprechen.

Meinem Laborpartner Ben Mietner möchte ich für die stets entspannte Arbeitsatmosphäre und seine Unterstützung danken. Unvergesslich bleiben unsere Freitage, die stets mit demselben Lied der *Freitags-playlist* eingeläutet wurden, sowie die unzähligen Labordekorationen, die mir auch nach der Beendigung seiner Dissertation erhalten blieben.

Meinen Bürokollegen Paul Kallenberger, Jan Vogel und Elisabeth Ziemann möchte ich dafür danken, dass sie mich so freundlich in das Büro aufnahmen sowie dafür, dass sie stets ein offenes Ohr im Falle von Fragen oder Austauschbedarfs meinerseits hatten.

Ein besonderer Dank gebührt Natascha Speil als Freundin, wissenschaftliche Kollegin und spätere Büronachbarin. Unsere Zusammenarbeit, der regelmäßige Austausch sowie das ein oder andere Getränk nach Feierabend haben meinen Arbeitsalltag enorm bereichert.

Ein kulinarischer Dank gilt der Kochgruppe, die sich täglich darum bemüht hat, in kürzester Zeit schmackhafte Gerichte zu zaubern, so dass alle nach der Mittagspause zufrieden den restlichen Arbeitstag bewältigen konnten.

Diese Arbeit hätte nicht ohne die Unterstützung vieler Personen, die mir bei Messungen halfen, diese für mich durchführten und mir bei der Auswertung der Ergebnisse halfen. Für die vielen

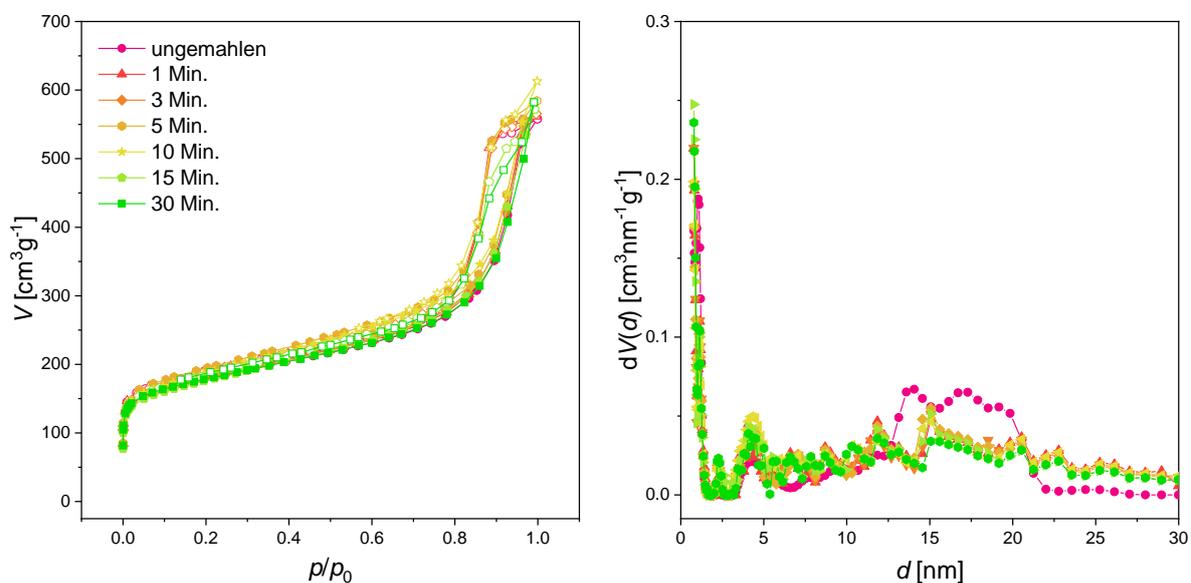
Stunden an Vorbereitung und Messzeit danke ich Sandra König für Sorptionsmessungen, Uta Sazama für TG und DSC-Messungen, Isabelle Nevoigt und Claudia Wontorra für die Röntgenpulverdiffraktometrie, Renate Walter für die REM-Aufnahmen und Andreas Kornowski für REM- und TEM-Aufnahmen. Andre Neves gilt zudem ein besonderer Dank für die Durchführung und Auswertung umfangreicher Sieverts Messungen.

Ich bedanke mich bei Alexander Nowicki, Jan-Dominik Krueger, Lina Möller, Sören Rust, Stefan Reichert und Tobias Katenkamp die mich als Praktikanten im Labor unterstützt haben.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Fröba möchte ich mich für die stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung, sowie den stets freundschaftlichen Umgang bedanken.

Diese Arbeit hätte ohne die uneingeschränkte Unterstützung meiner Familie und Freunde nicht entstehen können. Daher möchte ich meinen Eltern, meinem Bruder und meinen langjährigen Freunden danken. Ein ganz besonderer Dank gilt Svenja, die mir stets den Rücken freigehalten und alles darangesetzt hat, damit ich mich auf den erfolgreichen Abschluss meiner Arbeit konzentrieren kann. Zudem danke ich meinem Sohn Flynn dafür, dass er mir stets geholfen hat den Kopf frei zu bekommen und mir zusammen mit Svenja immer wieder zeigt, was das wichtigste im Leben ist.

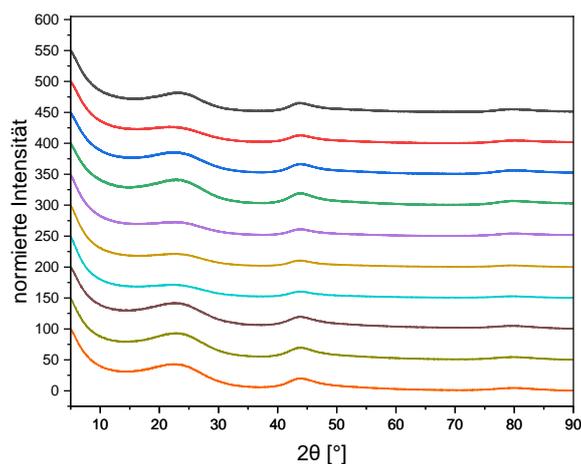
### c) Abbildungen und Tabellen



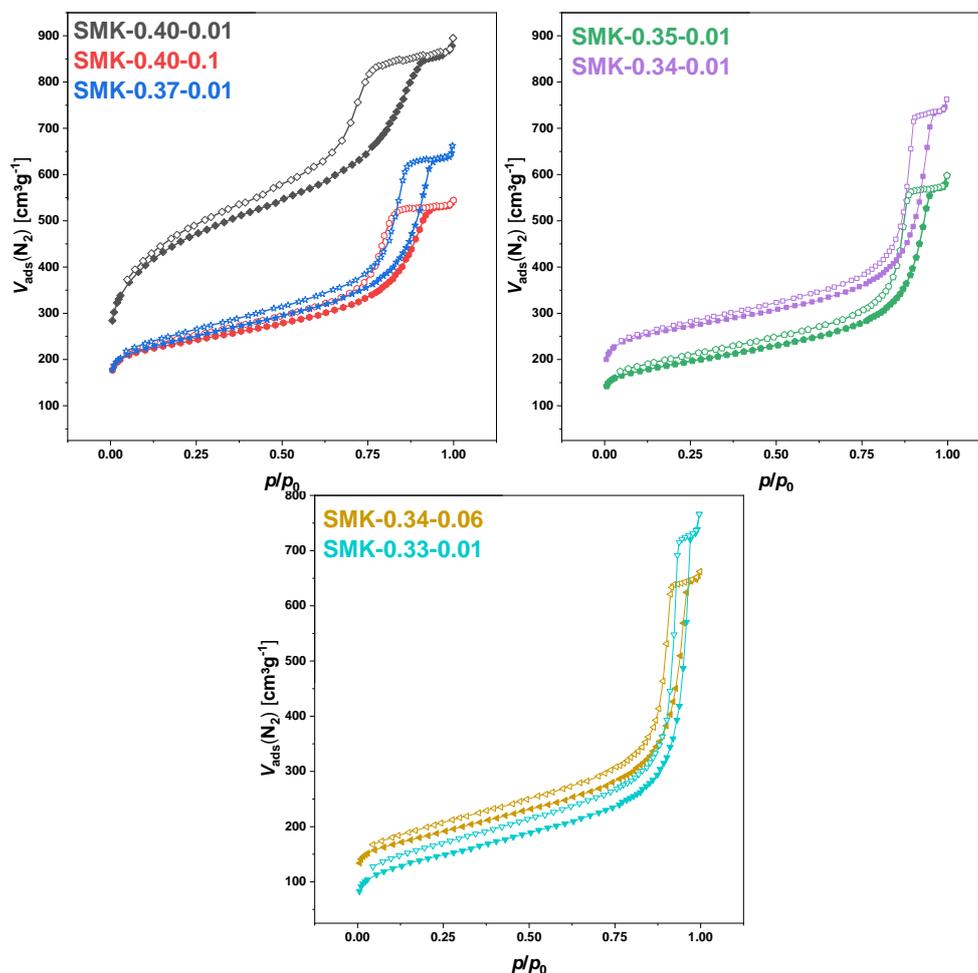
**Abbildung 200:** N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) sowie die Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells *N<sub>2</sub> an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)*) des SMK-Materials nach unterschiedlich lange durchgeführten Mahlvorgängen.

**Tabelle 54:** Spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  SMK-Materials nach unterschiedlich lange durchgeführten Mahlvorgängen.

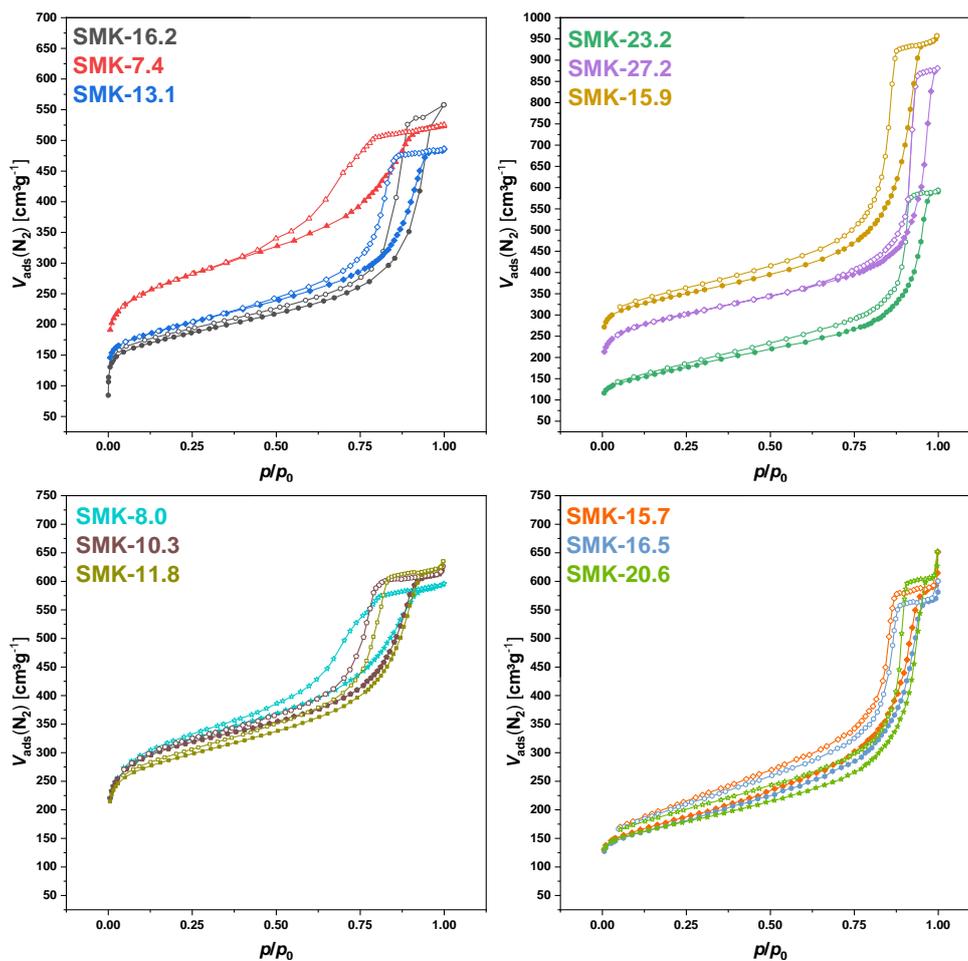
Mahldauer [Min.]	$S_{\text{DFT}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_{\text{mikro}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{meso}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
0	746	0.181	0.612
1	734	0.181	0.629
3	713	0.166	0.656
5	745	0.169	0.670
10	735	0.160	0.682
15	684	0.155	0.631
30	711	0.171	0.582



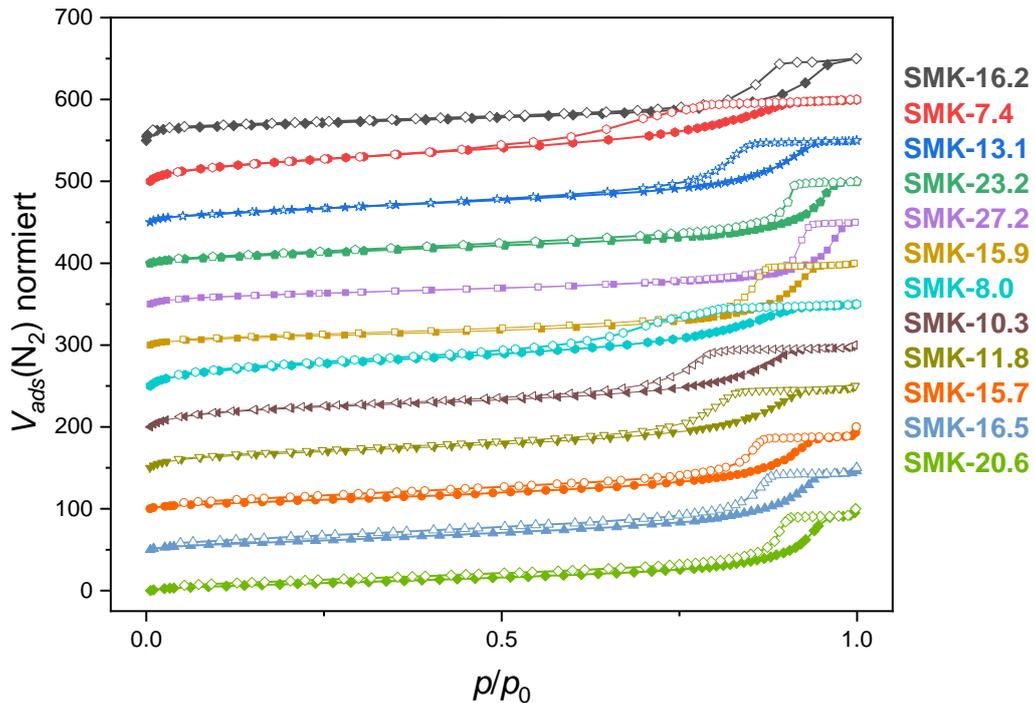
**Abbildung 201:** Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der in Kapitel 6.1.1 nicht ausführlich diskutierten SMK-Materialien im Weitwinkelbereich ( $2\theta = 5 - 90^\circ$ ). Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Diffraktogramme sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben. Der Kleinwinkelbereich wurde bei diesen Materialien nicht gemessen.



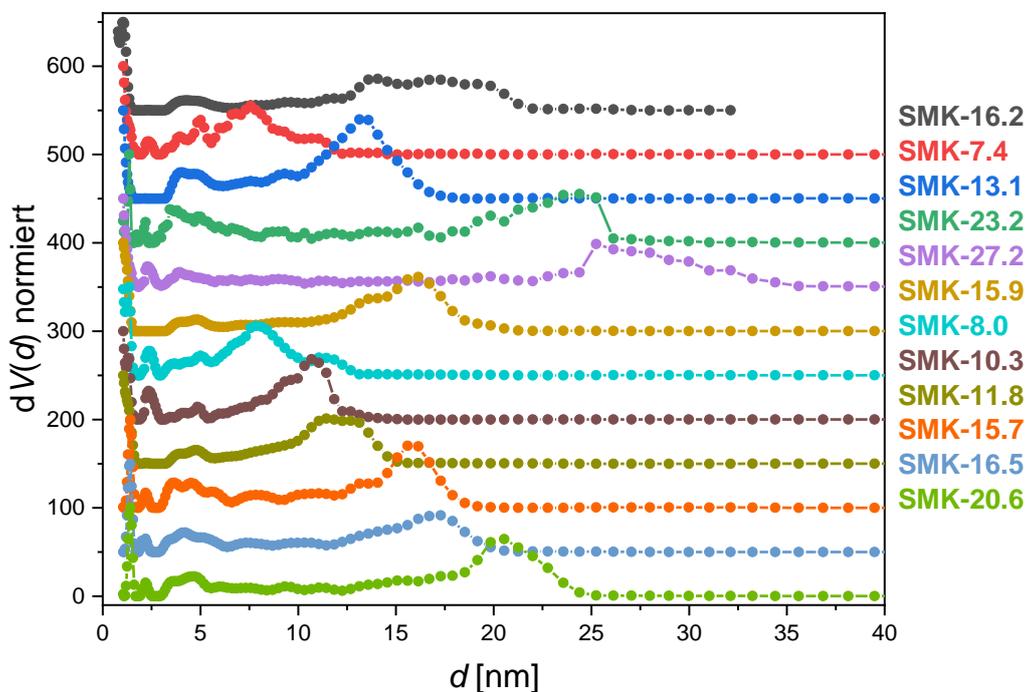
**Abbildung 202:**  $N_2$ -Physorptionsisothermen (77 K) ausgewählter SMK-Materialien (SMK- 0.40-0.01, -0.40-0.1, -0.37-0.01, -0.35-0.01, -0.34-0.01, -0.34-0.06, -0.33-0.01)



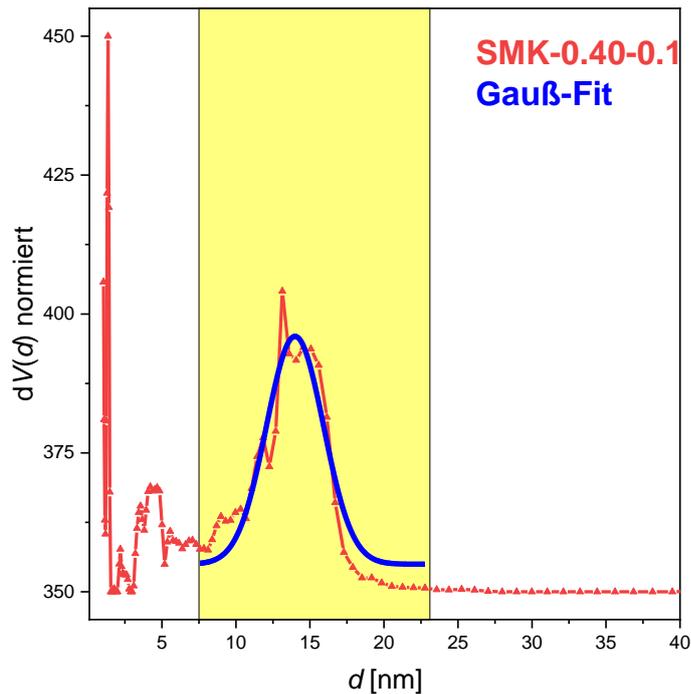
**Abbildung 203:**  $N_2$ -Physorptionsisothermen (77K) der in Kapitel 6.1.1 nicht ausführlich diskutierten SMK-Materialien.



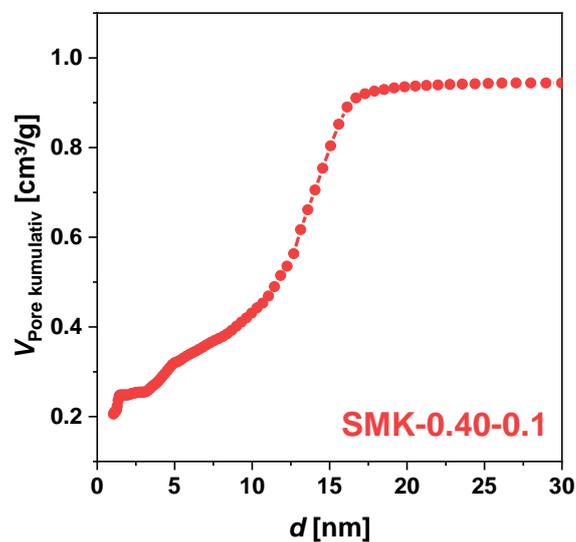
**Abbildung 204:** Normierte  $N_2$ -Physisorptionsisothermen (77K) der in Kapitel 6.1.1 nicht ausführlich diskutierten SMK-Materialien. Die Isothermen sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 205:** Normierte Porengrößenverteilung nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) der in Kapitel 6.1.1 nicht ausführlich diskutierten SMK-Materialien. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Porengrößenverteilungen sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 206:** Normierte Porengrößenverteilung nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff (schlitz/zylindr. Poren, *QSDFT Equilibrium*)) des SMK-0.40-0.1-Materials. Die Porengrößenverteilung wurde zur Bestimmung des ungefähren mittleren Porendurchmessers mithilfe einer Normalverteilung nach Gauß angepasst. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt.



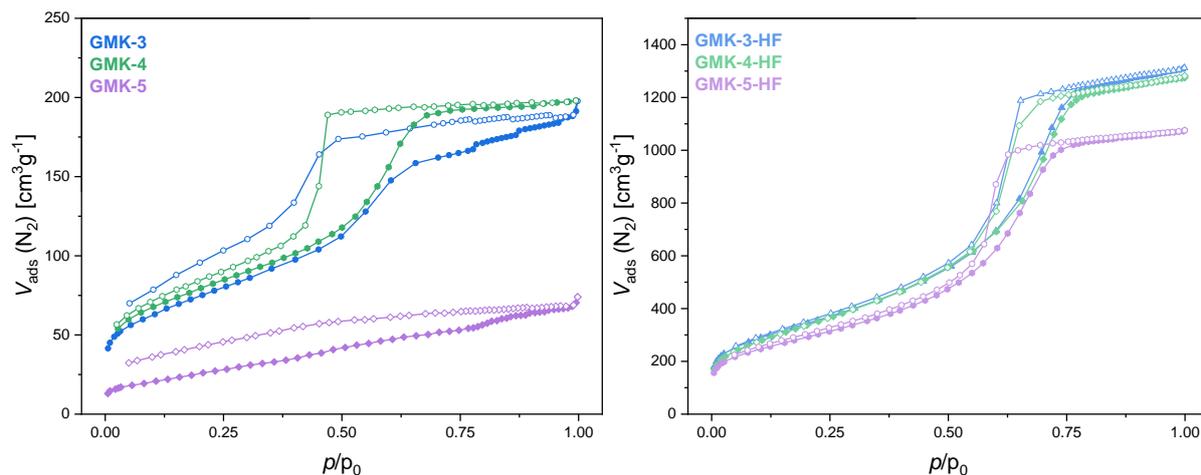
**Abbildung 207:** Mittels DFT bestimmtes kumulatives Porenvolumen in Abhängigkeit des Porendurchmessers der Probe SMK-0.40-0.1.

**Tabelle 55:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der in Kapitel 6.1.1 nicht ausführlich diskutierten SMK-Materialien.

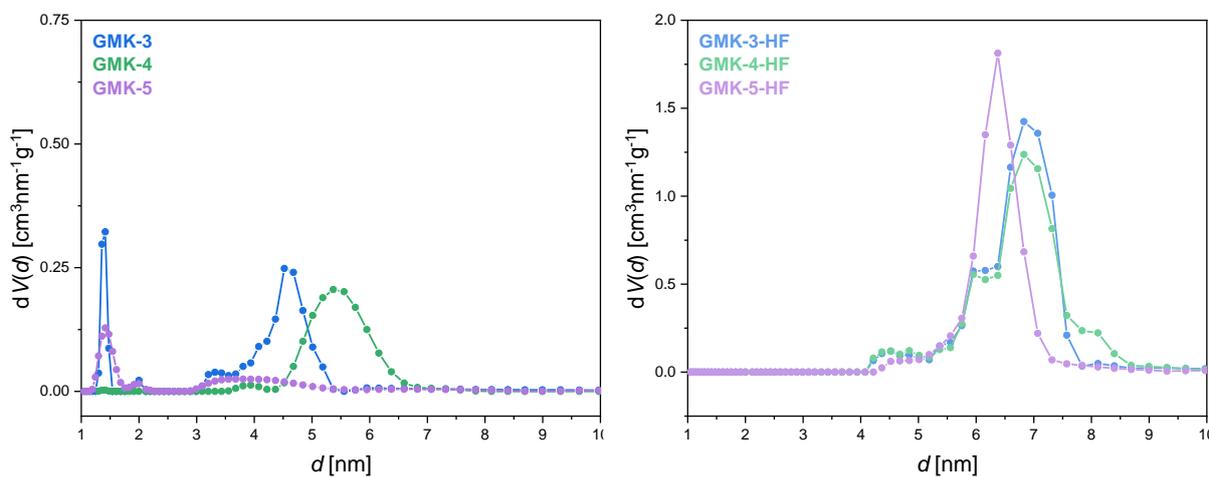
Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
SMK-16.2 (SMK-0.32)	16.2	746	0.181	0.612
SMK-7.4 (SMK-0.40)	7.4	1000	0.260	0.506
SMK-13.1 (SMK-0.36)	13.1	785	0.198	0.522
SMK-15.5 (SMK-0.34)	23.2	648	0.148	0.737
SMK-23.2 (SMK-0.32)	27.2	1099	0.313	0.996
SMK-27.2 (SMK-0.30)	15.5	1480	0.387	1.017
SMK-8.0 (SMK-0.40a)	8.0	1169	0.327	0.541
SMK-10.3 (SMK-0.40b)	10.3	1130	0.326	0.575
SMK-11.8 (SMK-0.37)	11.8	1140	0.334	0.583
SMK-15.7 (SMK-0.35)	15.7	760	0.166	0.716
SMK-16.5 (SMK-0.34)	16.5	736	0.175	0.675
SMK-20.6 (SMK-0.33)	20.6	745	0.181	0.727

**Tabelle 56:** Mittels Elementaranalyse bestimmter Sauerstoffgehalt der SMK-Materialien SMK-7.4, -13.1, -15.5, -23.2, -27.2.

Probe	Sauerstoffgehalt [%]	
	1. Bestimmung	2. Bestimmung
SMK-7.4 (SMK-0.40)	0.46	0.48
SMK-13.1 (SMK-0.36)	0.50	0.49
SMK-15.5 (SMK-0.34)	0.68	0.67
SMK-23.2 (SMK-0.32)	0.72	0.53
SMK-27.2 (SMK-0.30)	0.25	0.25



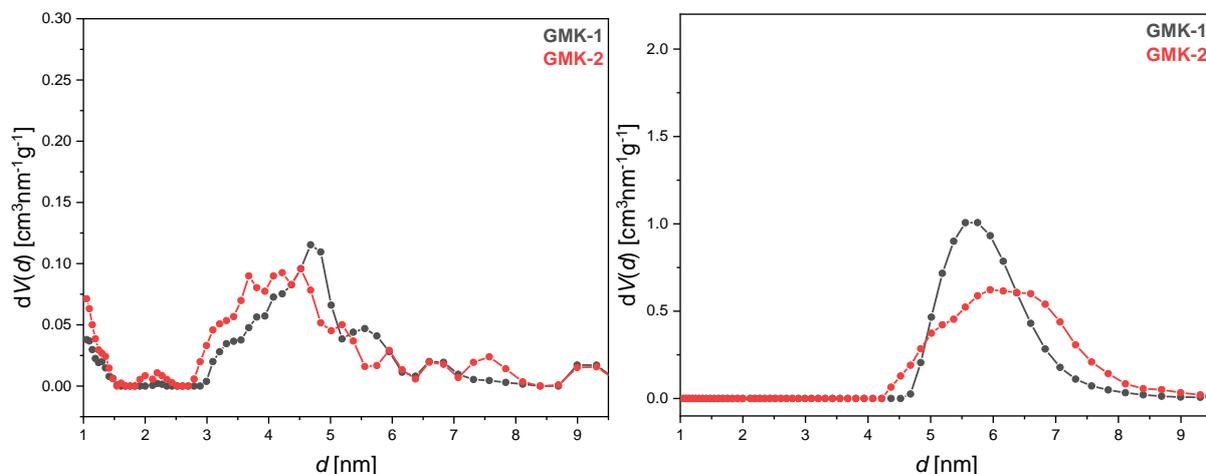
**Abbildung 208:** N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen (77K) der in Kapitel 6.1.2 nicht ausführlich diskutierten GMK-Materialien (links: GMK-3, GMK-4, GMK-5 vor Behandlung mit Flusssäure; rechts: GMK-3-HF, GMK-4-HF, GMK-5-HF nach Behandlung mit Flusssäure).



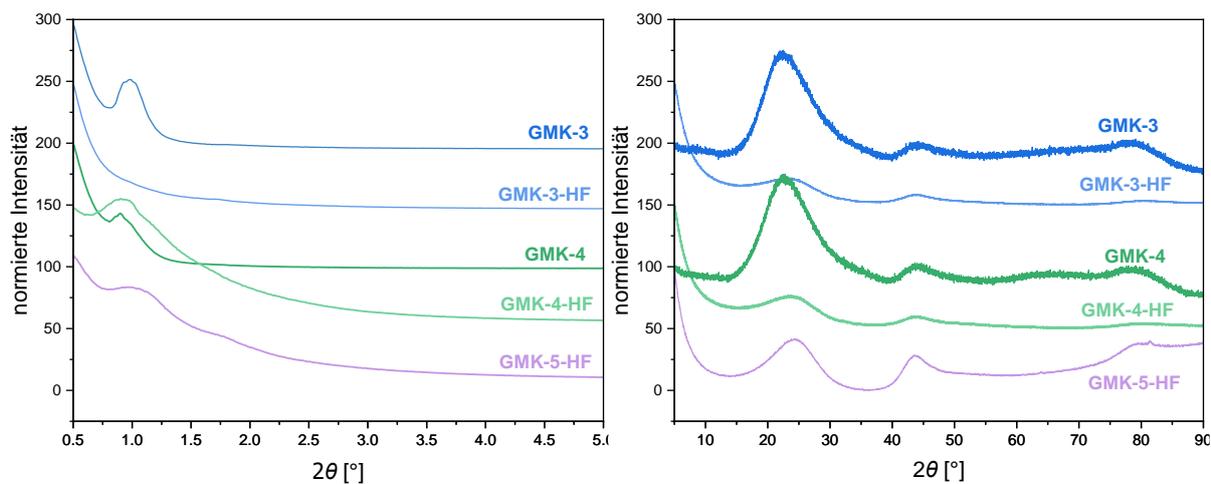
**Abbildung 209:** Porengrößenverteilung nach DFT (berechnet anhand des Modells  $\text{N}_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) der in Kapitel 6.1.2 nicht ausführlich diskutierten GMK-Materialien (links: GMK-3, GMK-4, GMK-5 vor Behandlung mit Flusssäure; rechts: GMK-3-HF, GMK-4-HF, GMK-5-HF nach Behandlung mit Flusssäure).

**Tabelle 57:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der in Kapitel 6.1.2 nicht ausführlich diskutierten GMK-Materialien vor und nach der Behandlung mit Flußsäure.

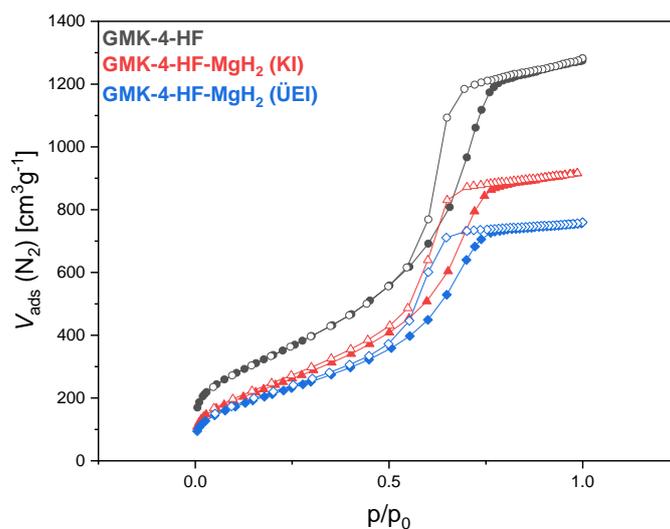
Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
GMK-3 231	4.6	270	0.049	0.230
GMK-3-HF	6.8	1178	-	1.95
GMK-4 179	5.5	321	0.023	0.271
GMK-4-HF	6.8	1150	-	1.91
GMK-5 248	4.0	83	0.007	0.092
GMK-5-HF	6.4	1016	-	1.60



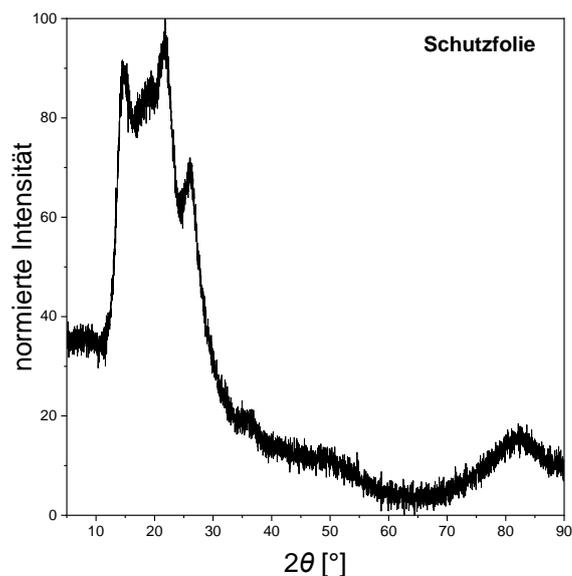
**Abbildung 210:** Porengrößenverteilung nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDFT$  Adsorption)) der GMK-Materialien vor (links: GMK-1, GMK-2) und nach Behandlung mit Flußsäure (rechts: GMK-1-HF, GMK-2-HF).



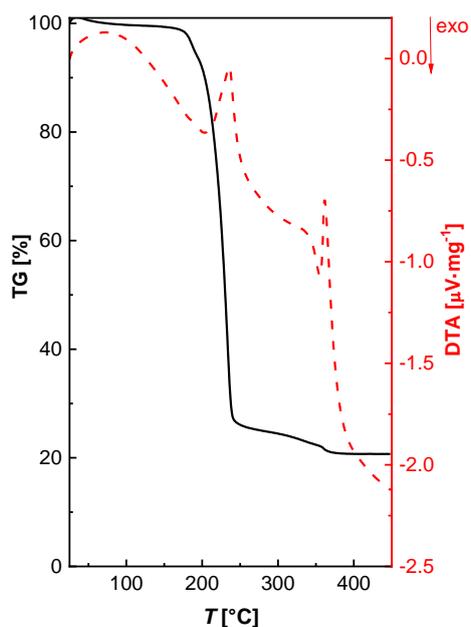
**Abbildung 211:** Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der in Kapitel 6.1.2 nicht ausführlich diskutierten GMK-Materialien (links: Kleinwinkelbereich ( $2\theta = 0.5-5^\circ$ ), rechts: im Weitwinkelbereich ( $2\theta = 5-90^\circ$ )). Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Diffraktogramme sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben. Die Probe GMK-5 wurde nicht mittels P-XRD vermessen.



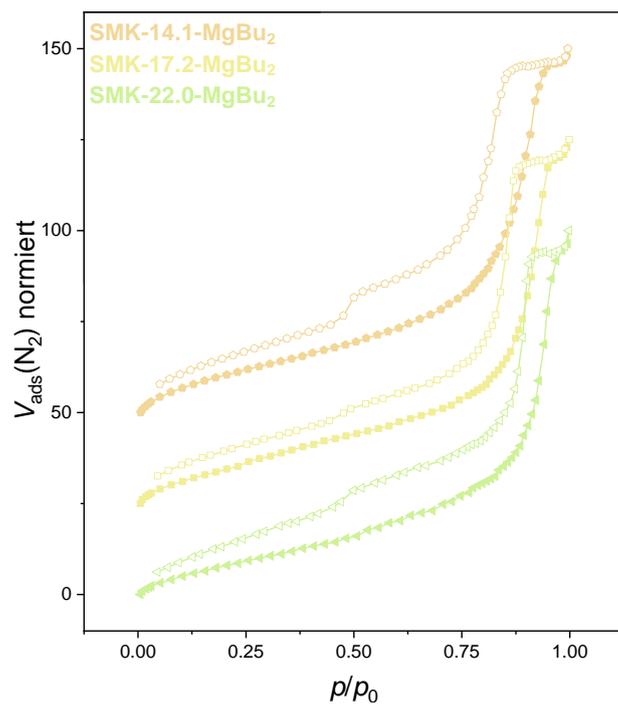
**Abbildung 212:** N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen (77 K) der in Kapitel 6.2.1 diskutierten GMK-4-HF-Proben.



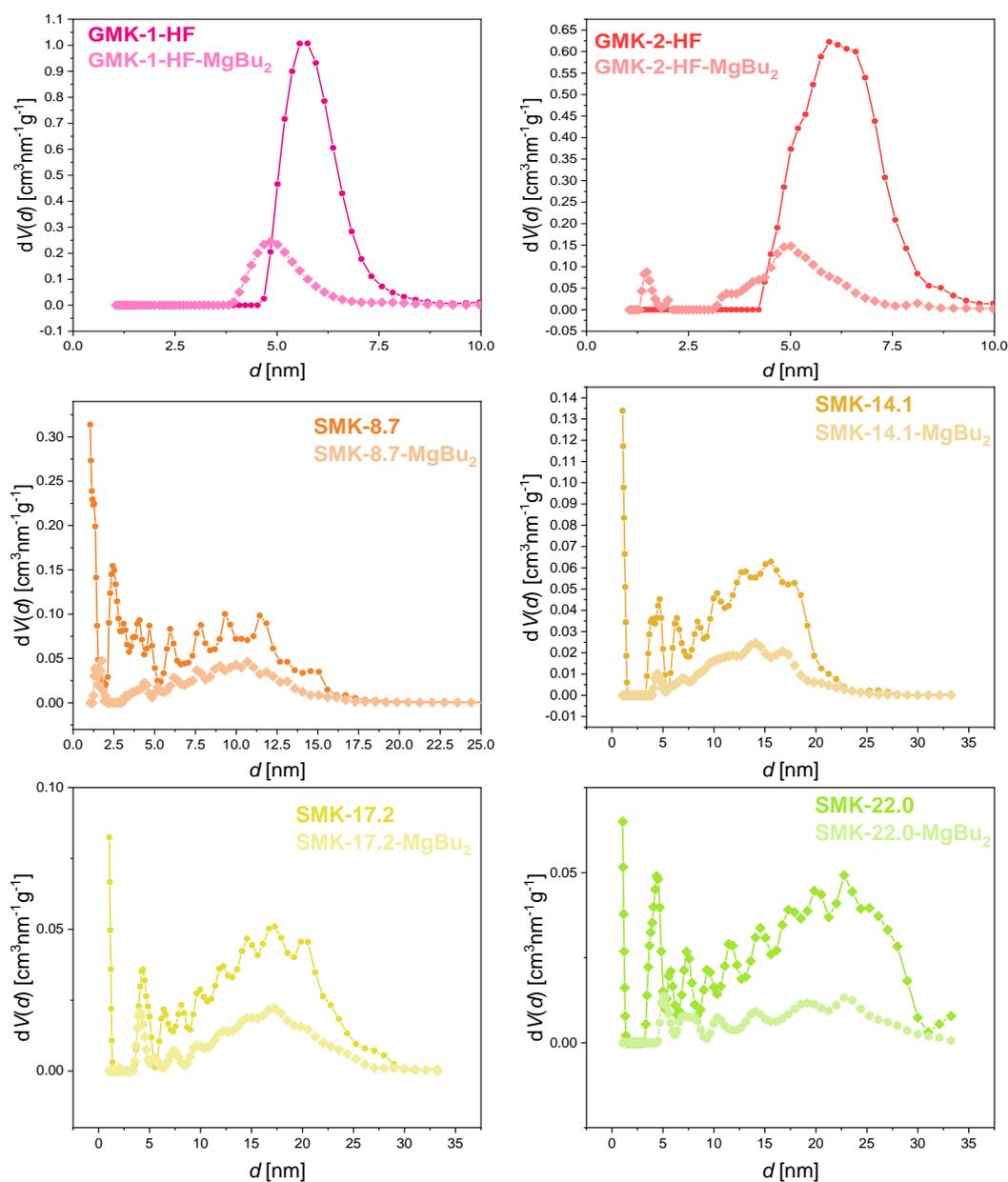
**Abbildung 213:** Normiertes Röntgenpulverdiffraktogramm eines leeren Probenträgers mit einer, zum Schutz von luftempfindlichen Proben genutzten, Schutzfolie. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt.



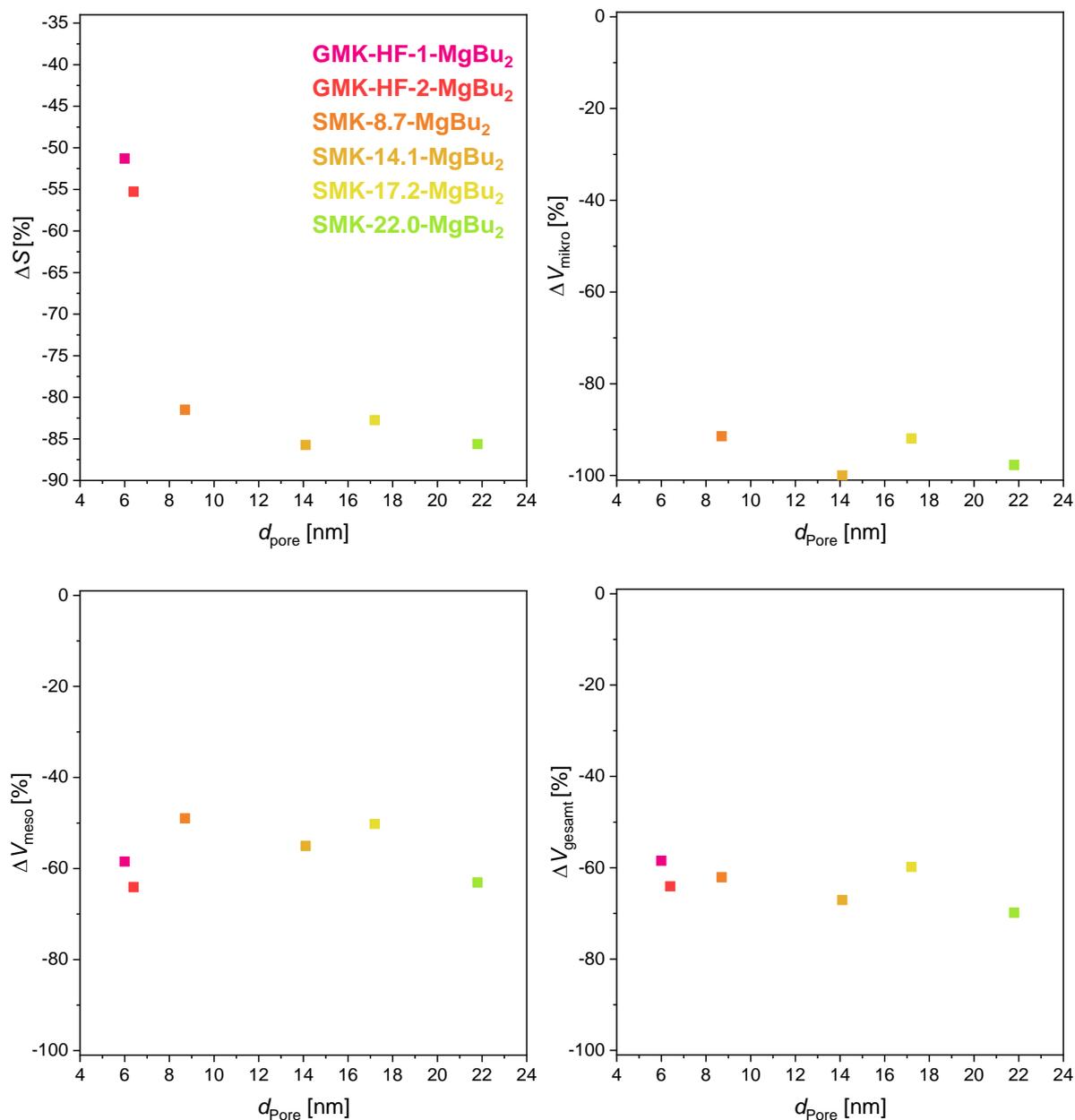
**Abbildung 214:** Durch Thermoanalyse im Ar/H<sub>2</sub>-Strom (95:5) bestimmte TG- und DTA-Kurve von MgBu<sub>2</sub> im Temperaturbereich von 25-450 °C.



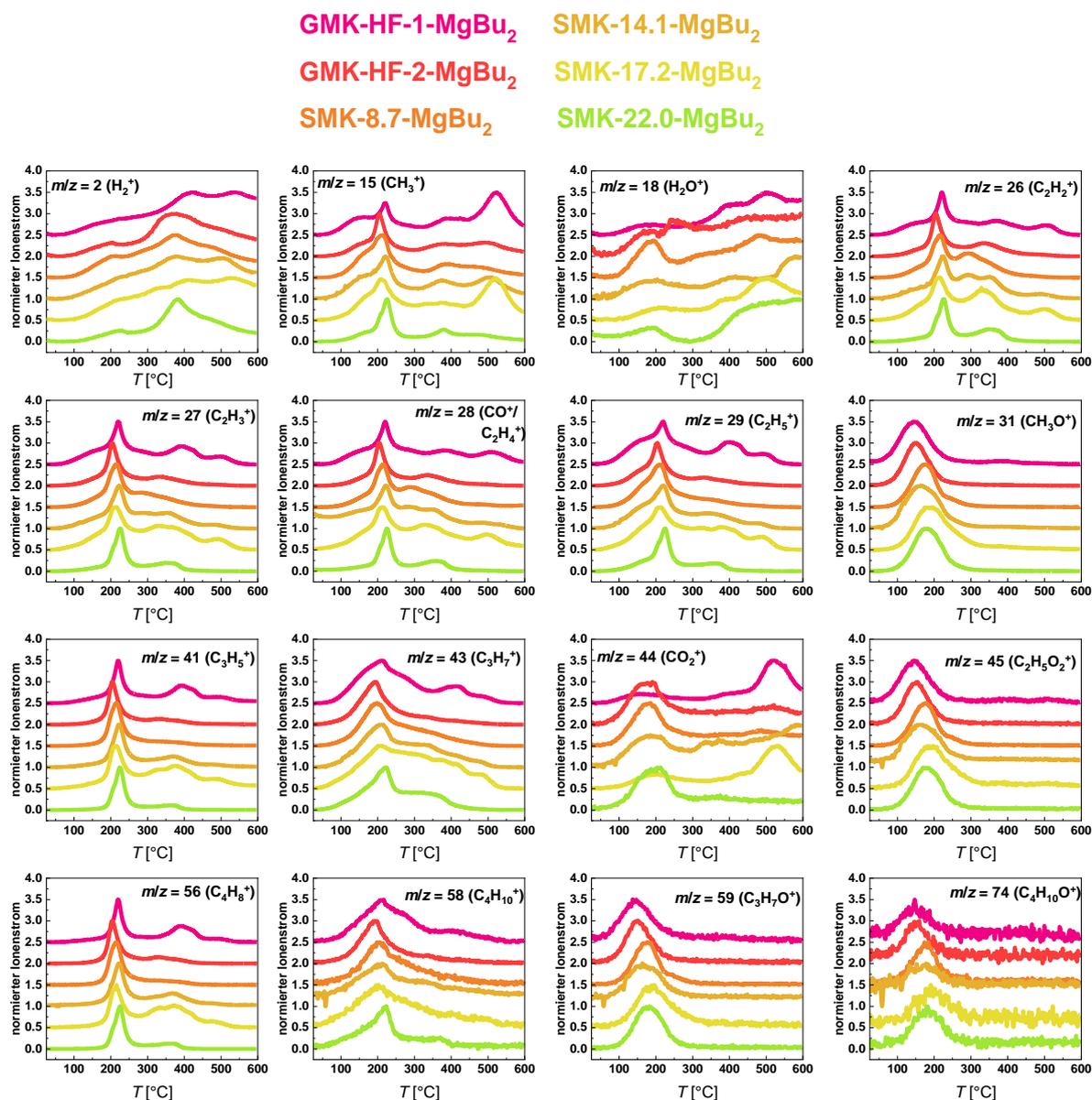
**Abbildung 215:** Normierte N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen (77 K) der MgBu<sub>2</sub>-Komposite SMK-14.1-MgBu<sub>2</sub>, SMK-17.2-MgBu<sub>2</sub> und SMK-22.0-MgBu<sub>2</sub>. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt bei  $p/p_0 = 0.99$  als 100 % gewählt. Die Isothermen sind jeweils um einen konstanten Wert entlang der Ordinate verschoben.



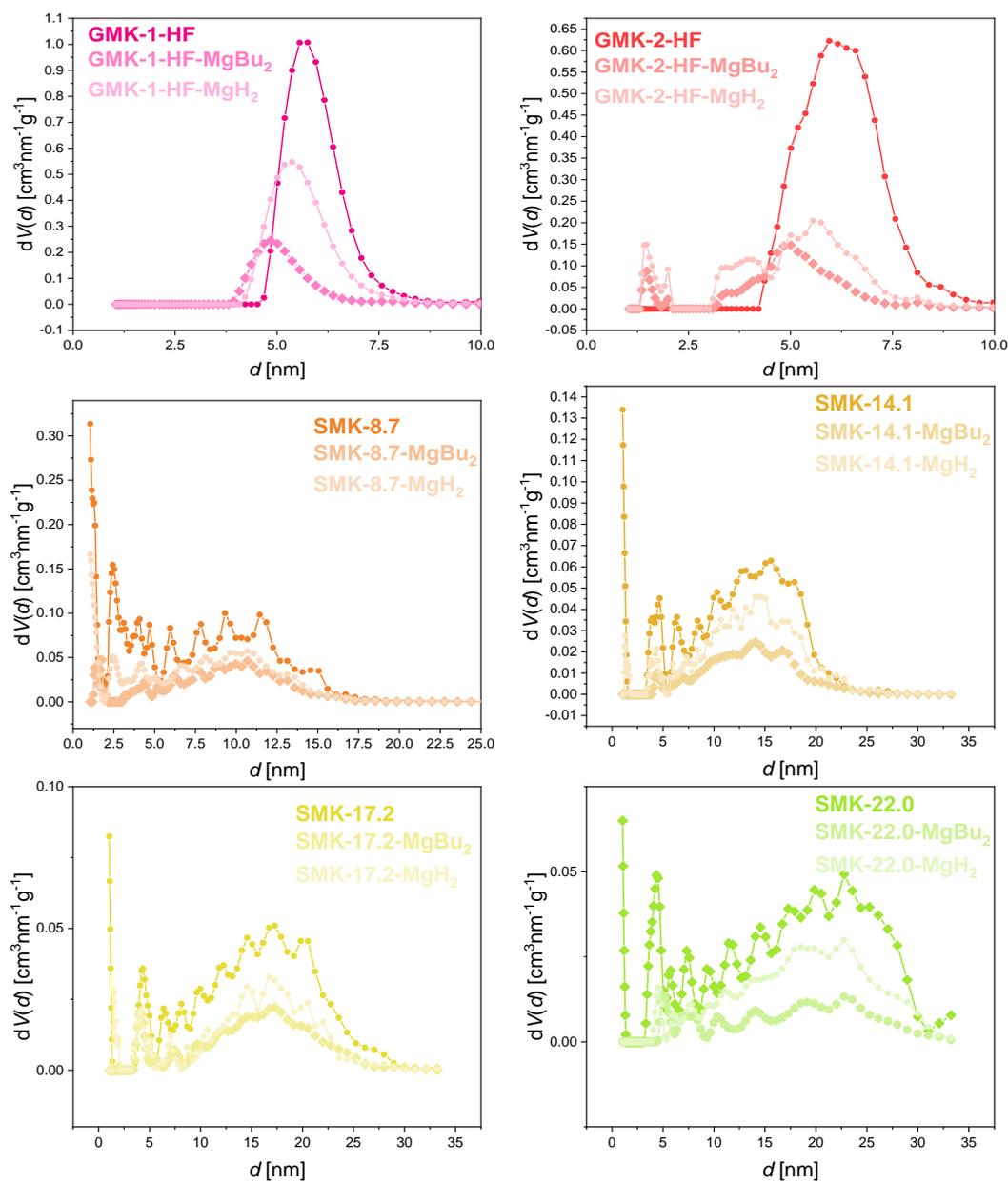
**Abbildung 216:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Adsorption)) der unbeladenen SMKs und der mit MgBu<sub>2</sub> imprägnierten Komposite.



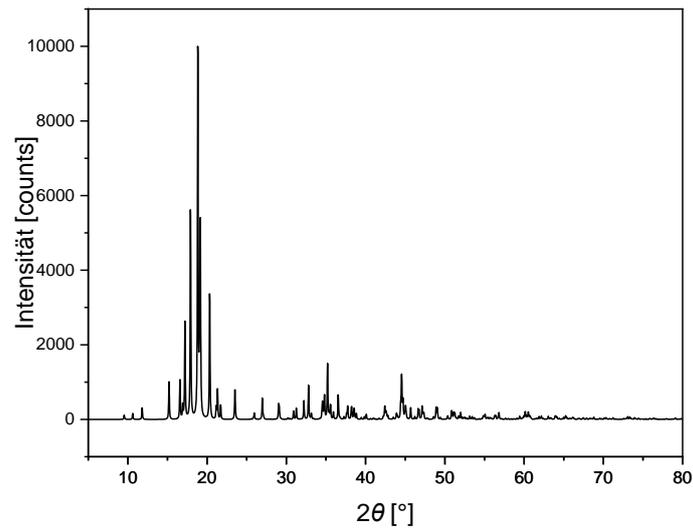
**Abbildung 217:** Auftragung der prozentualen Änderungen der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des Mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  und des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers  $d_{\text{Pore}}$  der MgBu<sub>2</sub>-Komposite.



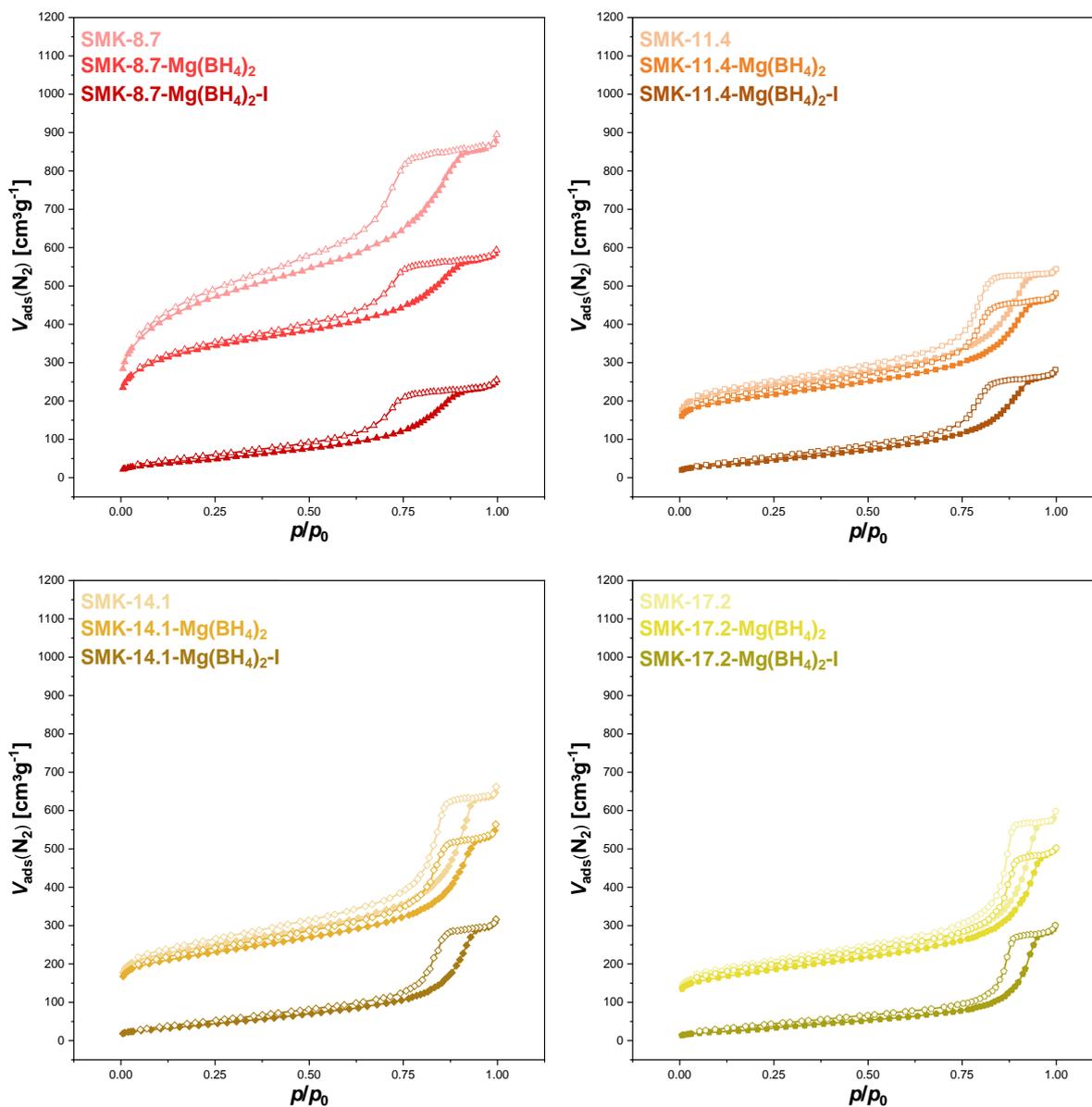
**Abbildung 218:** Normierte Ionenströme (Fragmente mit  $m/z = 2, 15, 18, 26, 27, 28, 29, 31, 41, 43, 44, 45, 56, 58, 59, 74$ ) der STA der MgBu<sub>2</sub>-Komposite im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



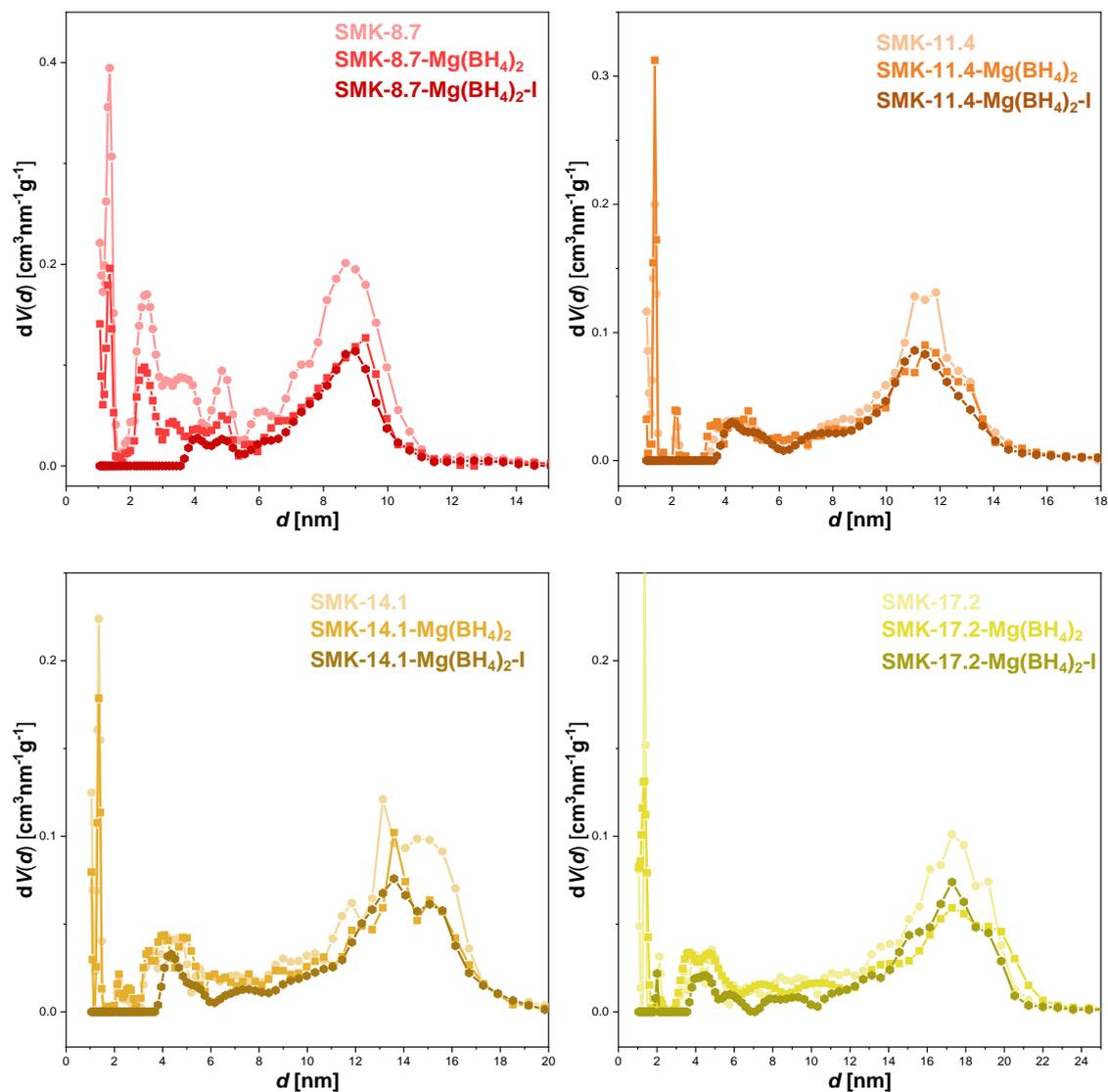
**Abbildung 219:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDF$  Adsorption)) der unbeladenen SMKs und der mit MgBu<sub>2</sub> und MgH<sub>2</sub> imprägnierten Komposite.



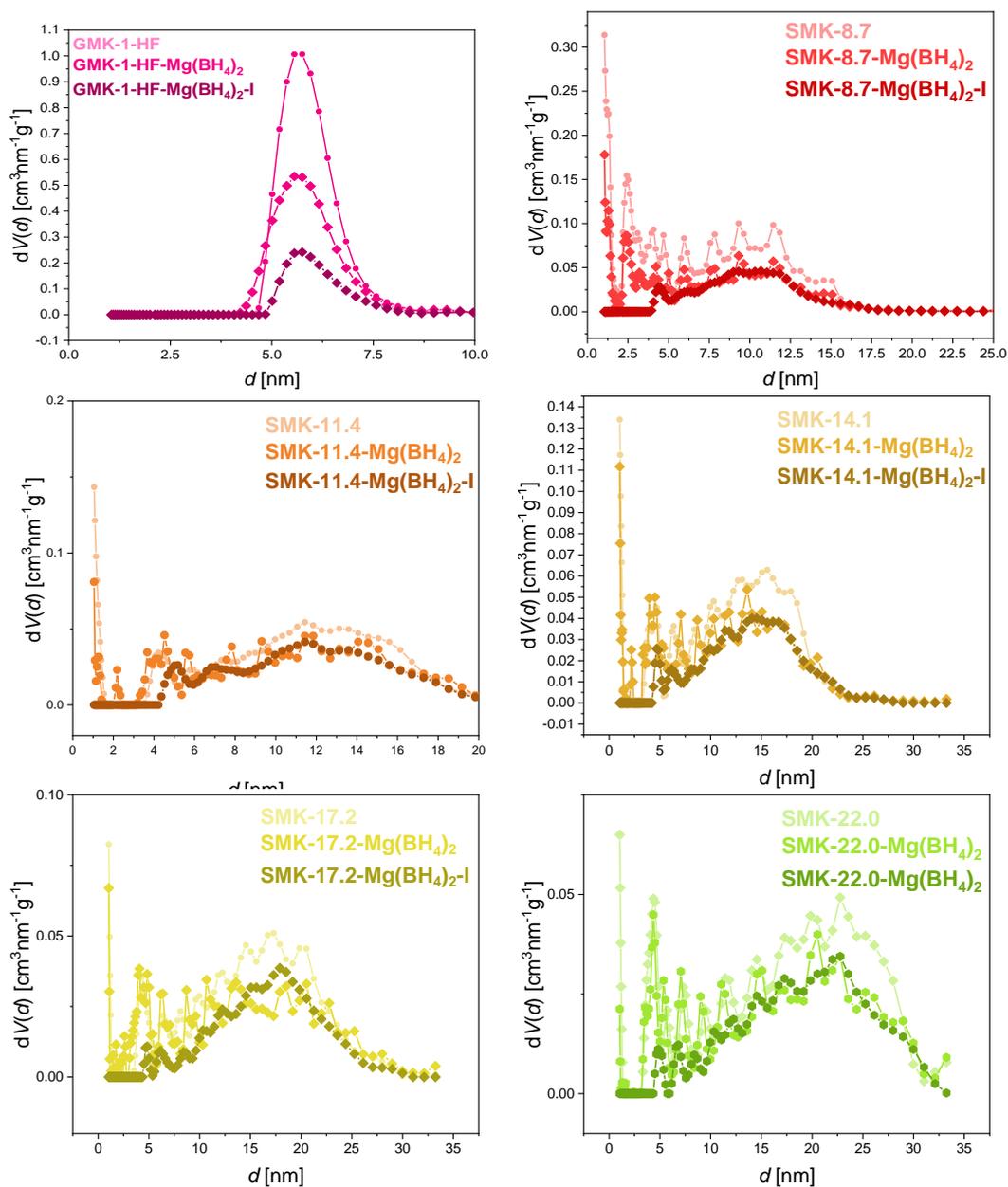
**Abbildung 220:** Aus Einkristalldaten berechnetes P-XRD von  $\beta$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> im Weitwinkelbereich von  $2\theta = 5$ -80°, <sup>[80]</sup> die Berechnung erfolgte mittels des Programms MERCURY. <sup>[207]</sup>



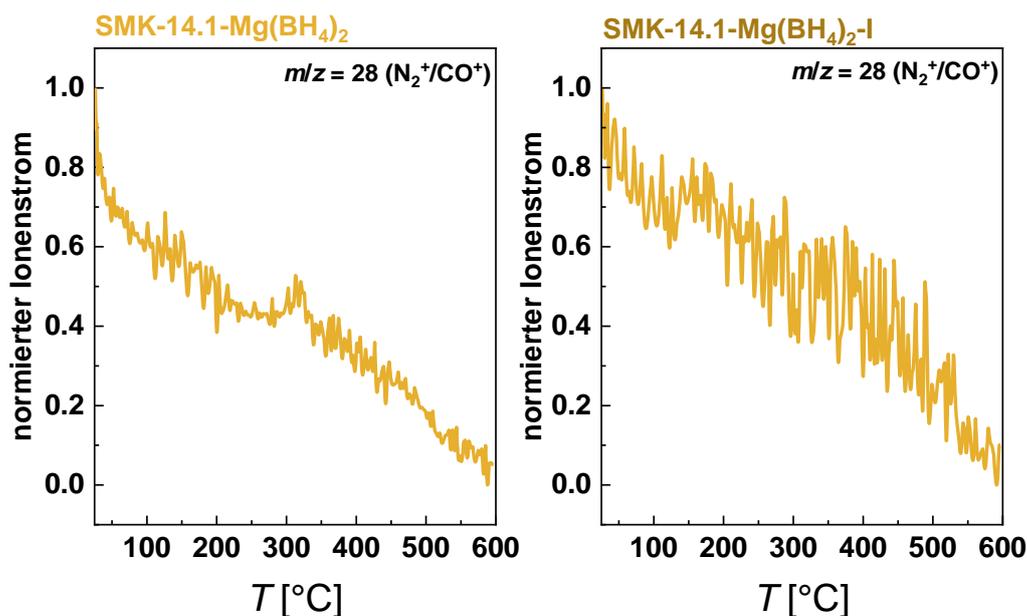
**Abbildung 221:**  $N_2$ -Physisorptionsisothermen (77 K) der übrigen, in Kapitel 6.4 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $Mg(BH_4)_2$ -Komposite vor und nach der Schmelzimprägnierung.



**Abbildung 222:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDF$  Equilibrium)) der übrigen, in Kapitel 6.4 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite vor und nach der Schmelzimpregnierung.



**Abbildung 223:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Adsorption)) der unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite vor und nach der Schmelzimpregnierung.



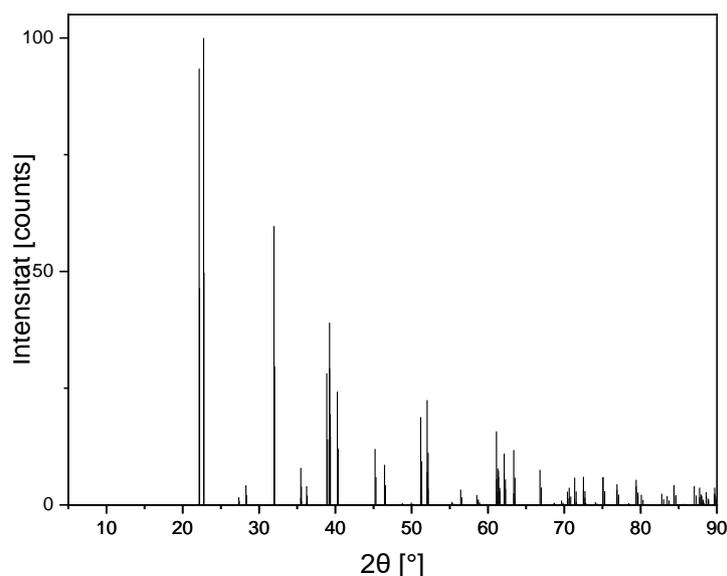
**Abbildung 224:** Normierte Ionenströme (Fragment mit  $m/z = 28$ ) der STA der gemahlene und schmelzimpregnierten SMK-14.1-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komposite im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt.

**Tabelle 58:** Mittels STA bestimmte Massenverluste der gemahlene und schmelzimpregnierten Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komposite. Es wurden die Massenverluste vor der Zersetzung ( $\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}$ ), nach der Zersetzung ( $\Delta m_{\text{Zersetzung}}$ ) sowie der Gesamtmassenverlust ( $\Delta m_{\text{gesamt}}$ ) bestimmt.

Probe	$\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.86	4.9	5.8
GMK-1-HF-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	0.84	4.2	5.0
SMK-8.7- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.84	4.0	4.8
SMK-8.7- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	0.64	3.4	4.0
SMK-11.4- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.8	2.3	4.1
SMK-11.4- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	0.57	1.8	2.4
SMK-14.1- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.1	2.9	4.0
SMK-14.1- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	0.46	2.5	3.0
SMK-17.2- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.2	3.2	4.4
SMK-17.2- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	0.40	2.2	2.6
SMK-22.0- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.72	3.0	4.7
SMK-22.0- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	0.58	2.7	3.3

**Tabelle 59:** Mittels STA bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Zersetzung ( $T_{\text{onset}}$  (TG)), der Phasenumwandlung von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  ( $T_{\text{onset}}$  (PU)), der in der DSC detektierten thermischen Ereignisse ( $T_{\text{onset}}$  (DSC)) sowie der  $\text{H}_2$ -Freisetzung ( $T_{\text{onset}}$  ( $\text{H}_2$ )) der gemahlene und schmelzprägnierten  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite.

Probe	$T_{\text{onset}}$ (TG) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (PU) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (DSC) [°C]	$T_{\text{onset}}$ ( $\text{H}_2$ ) [°C]
GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	275.1	161.1	248.5 310.3 345.1	236.0 353.5
GMK-1-HF- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	268.7	-	243.6 347.3	247.8 351.4
SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	283.7	162.5	269.9 313.5 343.3	258.9 -
SMK-8.7- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	252.3	-	235.8 345.1	238.5 348.9
SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	262.0	160.2 175.9	256.9 301.9 340.7	251.3 327.1
SMK-11.4- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	244.5	-	216.4 339.7	204.0 -
SMK-14.1- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	278.7	162.0	261.2 304.8 333.1	265.4 327.5
SMK-14.1- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	239.5	-	226.4 340.1	225.8 341.0
SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	275.8	162.3	252.8 340.8	262.3 343.8
SMK-17.2- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	254.0	-	232.6 335.9	238.2 326.4
SMK-22.0- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	277.0	163.5	274.7 315.9 344.4	265.9 348.1
SMK-22.0- $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -I	280.8	-	248.2 311.9 340.8	266.9 343.9



**Abbildung 225:** Aus Einkristalldaten berechnetes P-XRD von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  im Weitwinkelbereich  $2\theta = 5\text{-}90^\circ$ ,<sup>[208]</sup> die Berechnung erfolgte mittels des Programms VESTA.<sup>[46]</sup>

**Tabelle 60:** Mittels STA bestimmte Massenverluste der gemahlene und schmelzimpregnierten  $\text{LiAlH}_4$ -Komposite. Es wurden die Massenverluste vor der Zersetzung ( $\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}$ ), der einzelnen Zersetzungsreaktionen (soweit bestimmbar) von  $\text{LiAlH}_4$  ( $\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6$ :  $\Delta m_{\text{LiAlH}_4 \text{ Zersetzung}}$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{LiH}$ :  $\Delta m_{\text{Li}_3\text{AlH}_6 \text{ Zersetzung}}$ ,  $\text{LiH} \rightarrow \text{Li}$ :  $\Delta m_{\text{LiH Zersetzung}}$ ) sowie der Gesamtmassenverlust ( $\Delta m_{\text{gesamt}}$ ) bestimmt.

Probe	$\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{LiAlH}_4}$ Zersetzung [%]	$\Delta m_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$ Zersetzung [%]	$\Delta m_{\text{LiH}}$ Zersetzung [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub>	0.85	4.0		0.63	5.5
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I1	0.25	0.38	1.8	1.3	3.7
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I2	0.67	-	1.2	1.9	3.8
SMK-8.7-LiAlH <sub>4</sub>	0.76	3.3		0.17	4.2
SMK-8.7-LiAlH <sub>4</sub> -I1	0.43	0.42	1.7	1.2	3.8
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub>	1.1	5.9		0.03	7.0

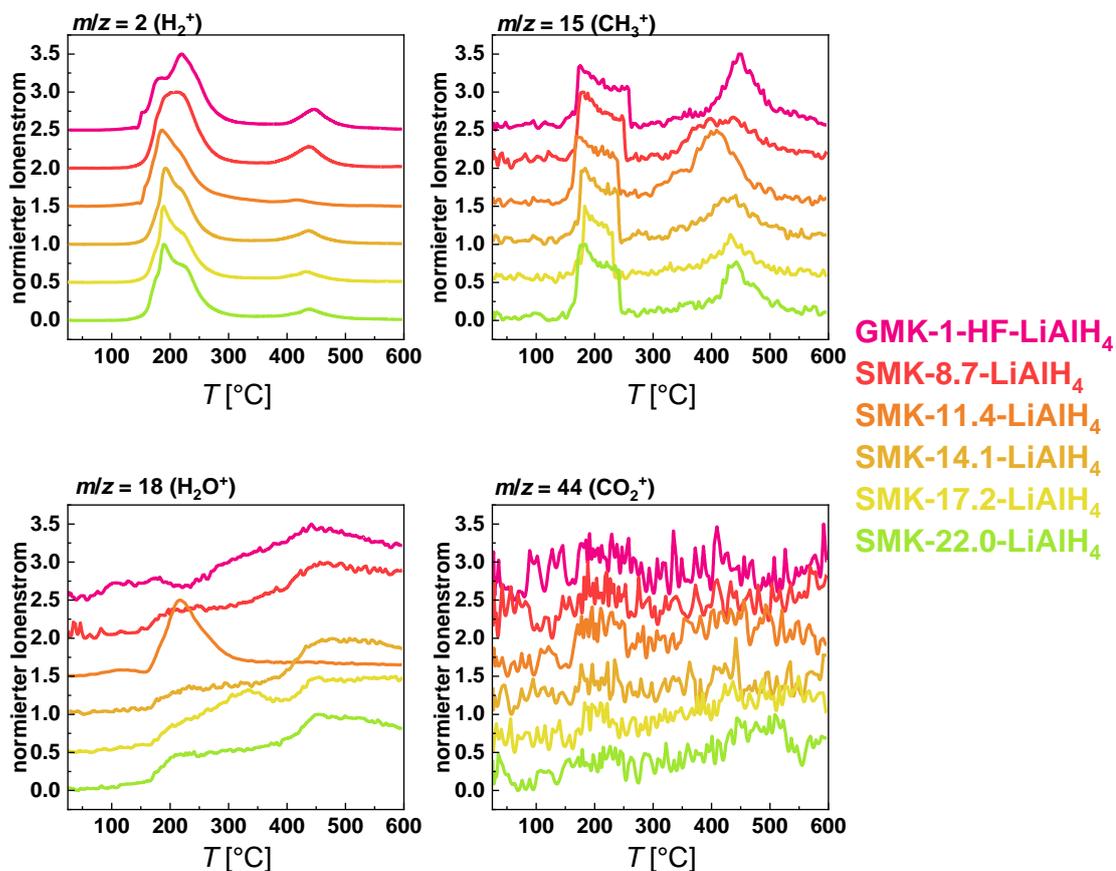
Anhang

Probe	$\Delta m_{\text{vor}}$ Zersetzung [%]	$\Delta m_{\text{LiAlH}_4}$ Zersetzung [%]	$\Delta m_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$ Zersetzung [%]	$\Delta m_{\text{LiH}}$ Zersetzung [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
SMK-11.4- LiAlH <sub>4</sub> -I1	0.60	0.65	1.1	0.95	3.3
SMK-11.4- LiAlH <sub>4</sub> -I2	0.79	-	0.57	0.86	2.2
SMK-14.1- LiAlH <sub>4</sub>	0.69	3.0		0.21	3.9
SMK-14.1- LiAlH <sub>4</sub> -I1	0.53	0.71	1.3	0.73	3.3
SMK-14.1- LiAlH <sub>4</sub> -I2	0.83	-	0.52	0.75	2.1
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub>	0.78	3.4		0.61	4.8
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub> -I1	0.56	0.85	1.4	0.98	3.8
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub> -I2	0.53	-	0.55	0.96	2.0
SMK-22.0- LiAlH <sub>4</sub>	0.92	2.9		0.38	4.2
SMK-22.0- LiAlH <sub>4</sub> -I	1.6	1.3	1.9	0.66	5.5
SMK-22.0- LiAlH <sub>4</sub> -I2	0.74	-	0.58	0.79	2.1

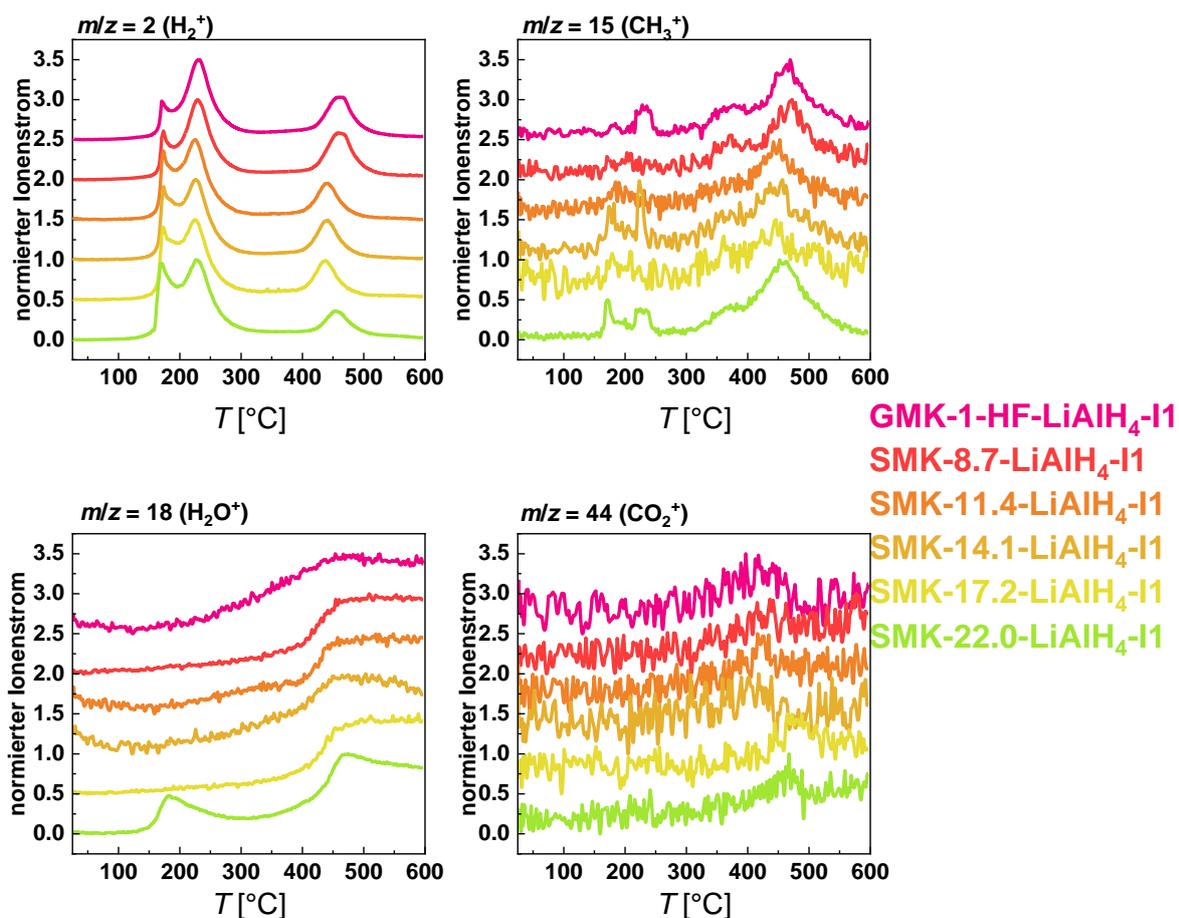
**Tabelle 61:** Mittels STA bestimmte, auf den gravimetrischen Beladungsgrad bezogene, relative Massenverluste der gemahlene und schmelzimpregnierten  $\text{LiAlH}_4$ -Komposite. Es wurden die Massenverluste vor der Zersetzung ( $\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}(\text{rel.})$ ), der einzelnen Zersetzungsreaktionen (soweit bestimmbar) von  $\text{LiAlH}_4$  ( $\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6$ :  $\Delta m_{\text{LiAlH}_4 \text{ Zersetzung}}(\text{rel.})$ ),  $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{LiH}$ :  $\Delta m_{\text{Li}_3\text{AlH}_6 \text{ Zersetzung}}(\text{rel.})$ ,  $\text{LiH} \rightarrow \text{Li}$ :  $\Delta m_{\text{LiH Zersetzung}}(\text{rel.})$ ) sowie der Gesamtmassenverlust ( $\Delta m_{\text{gesamt}}(\text{rel.})$ ) bestimmt.

Probe	$\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}(\text{rel.})$ [%]	$\Delta m_{\text{LiAlH}_4 \text{ Zersetzung}}(\text{rel.})$ [%]	$\Delta m_{\text{Li}_3\text{AlH}_6 \text{ Zersetzung}}(\text{rel.})$ [%]	$\Delta m_{\text{LiH Zersetzung}}(\text{rel.})$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}(\text{rel.})$ [%]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub>	1.6	7.4		1.2	10.2
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I1	0.48	0.73	3.4	2.5	7.1
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I2	1.6	-	2.8	4.6	9.0
SMK-8.7-LiAlH <sub>4</sub>	1.6	6.8		0.35	8.8
SMK-8.7-LiAlH <sub>4</sub> -I1	0.89	0.87	3.6	2.6	8.0
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub>	3.0	15.8		0.08	18.9
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub> -I1	1.6	1.8	3.1	2.6	9.1
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub> -I2	2.3	-	1.7	2.5	6.5
SMK-14.1-LiAlH <sub>4</sub>	1.7	7.4		0.51	9.6
SMK-14.1-LiAlH <sub>4</sub> -I1	1.3	1.7	3.2	1.8	8.0
SMK-14.1-LiAlH <sub>4</sub> -I2	2.2	-	1.4	2.0	5.6
SMK-17.2-LiAlH <sub>4</sub>	2.0	8.6		1.6	12.2

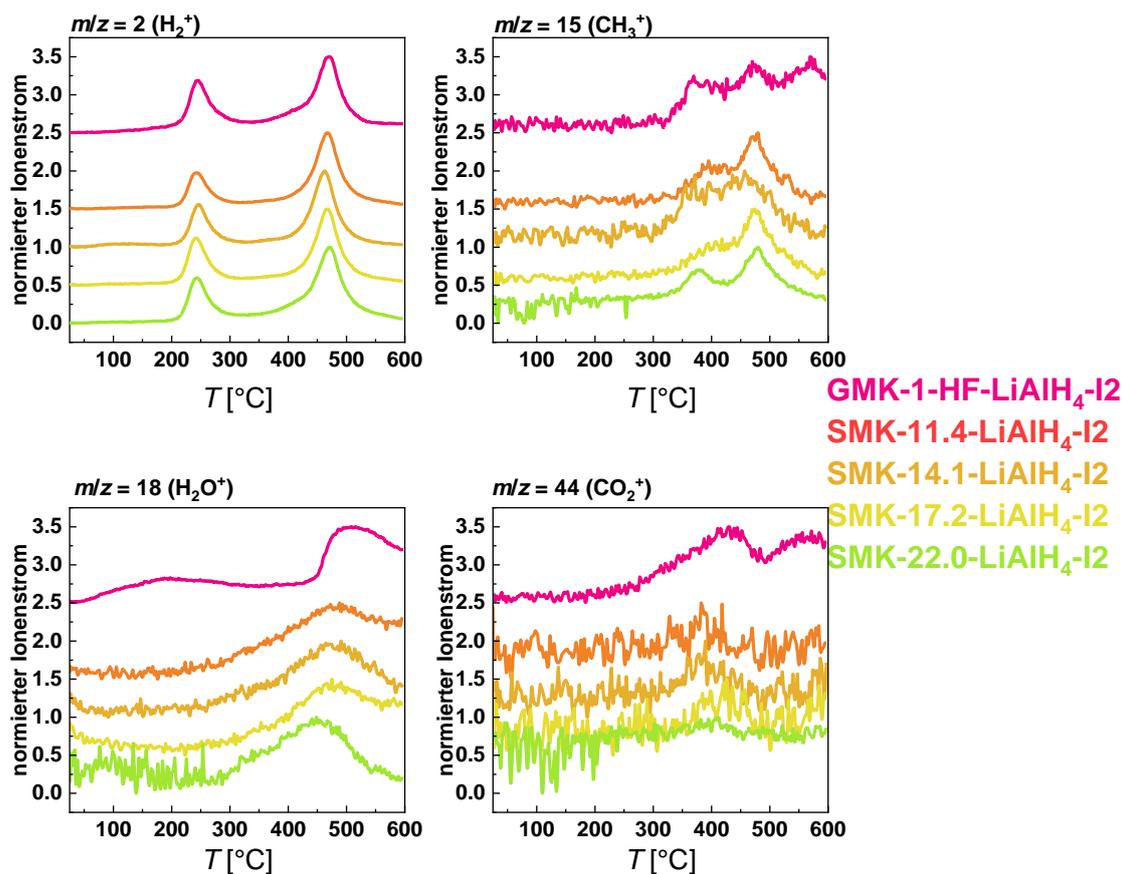
Probe	$\Delta m_{\text{vor}}$ Zersetzung (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{LiAlH}_4}$ Zersetzung (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{Li}_x\text{AlH}_x}$ Zersetzung (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{LiH}}$ Zersetzung (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ (rel.) [%]
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub> -I1	1.5	2.2	3.6	2.5	9.8
SMK-17.2- LiAlH <sub>4</sub> -I2	1.5	-	1.6	2.7	5.8
SMK-22.0- LiAlH <sub>4</sub>	2.5	8.0		1.1	11.6
SMK-22.0- LiAlH <sub>4</sub> -I1	4.8	4.0	5.6	2.0	16.4
SMK-22.0- LiAlH <sub>4</sub> -I2	2.2	-	1.7	2.4	6.3



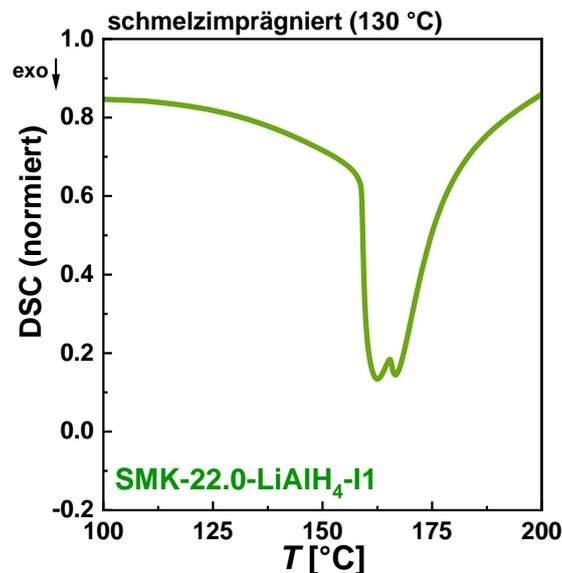
**Abbildung 226:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 44$ ) der gemahlene LiAlH<sub>4</sub>-Komposite im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



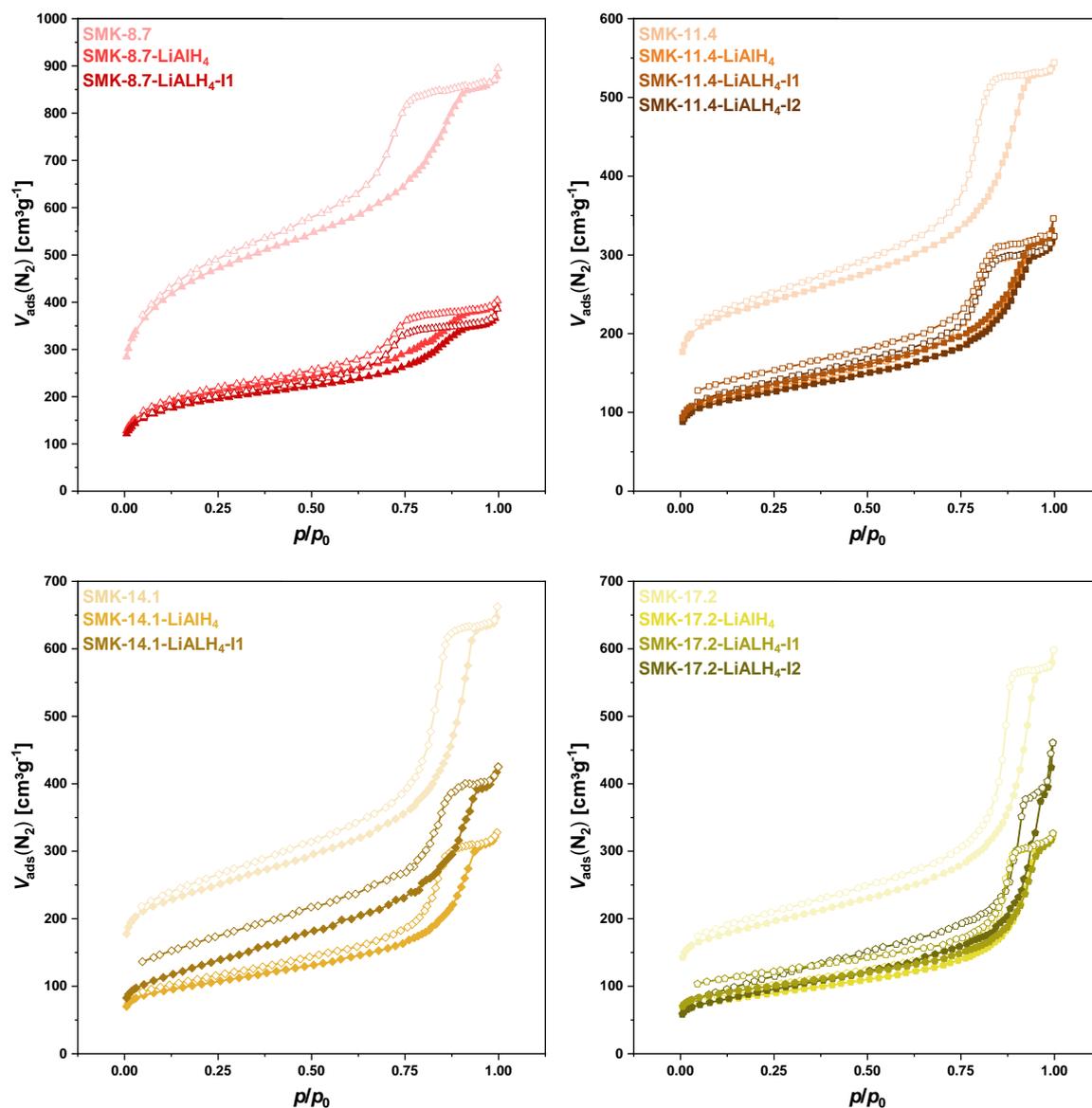
**Abbildung 227:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 44$ ) der schmelzprägnierten (130 °C) LiAlH<sub>4</sub>-Komposite im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



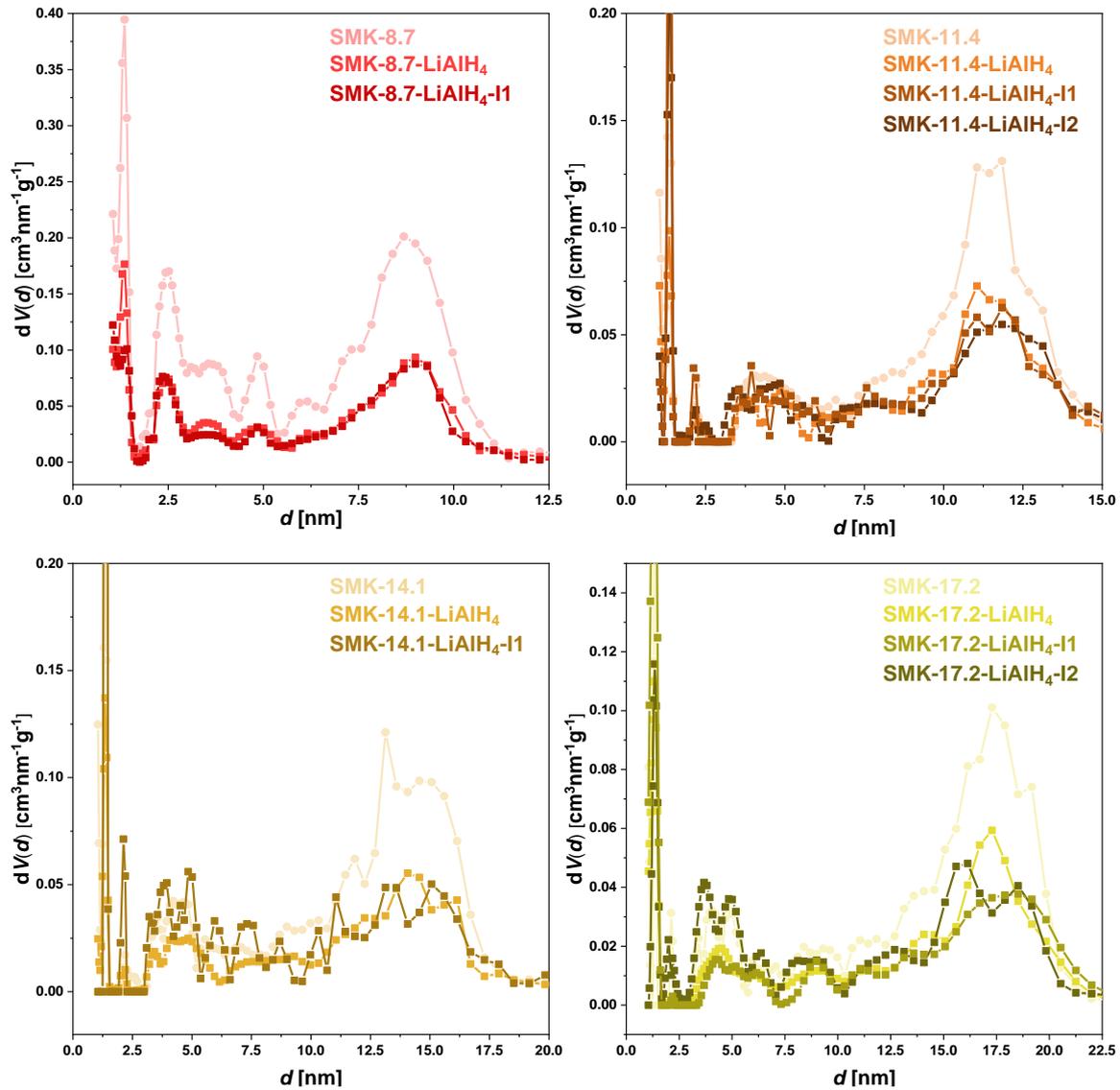
**Abbildung 228:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 44$ ) der schmelzprägnierten ( $160^\circ\text{C}$ ) LiAlH<sub>4</sub>-Komposite im Temperaturbereich von  $25$ - $600^\circ\text{C}$ . Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als  $100\%$  gewählt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



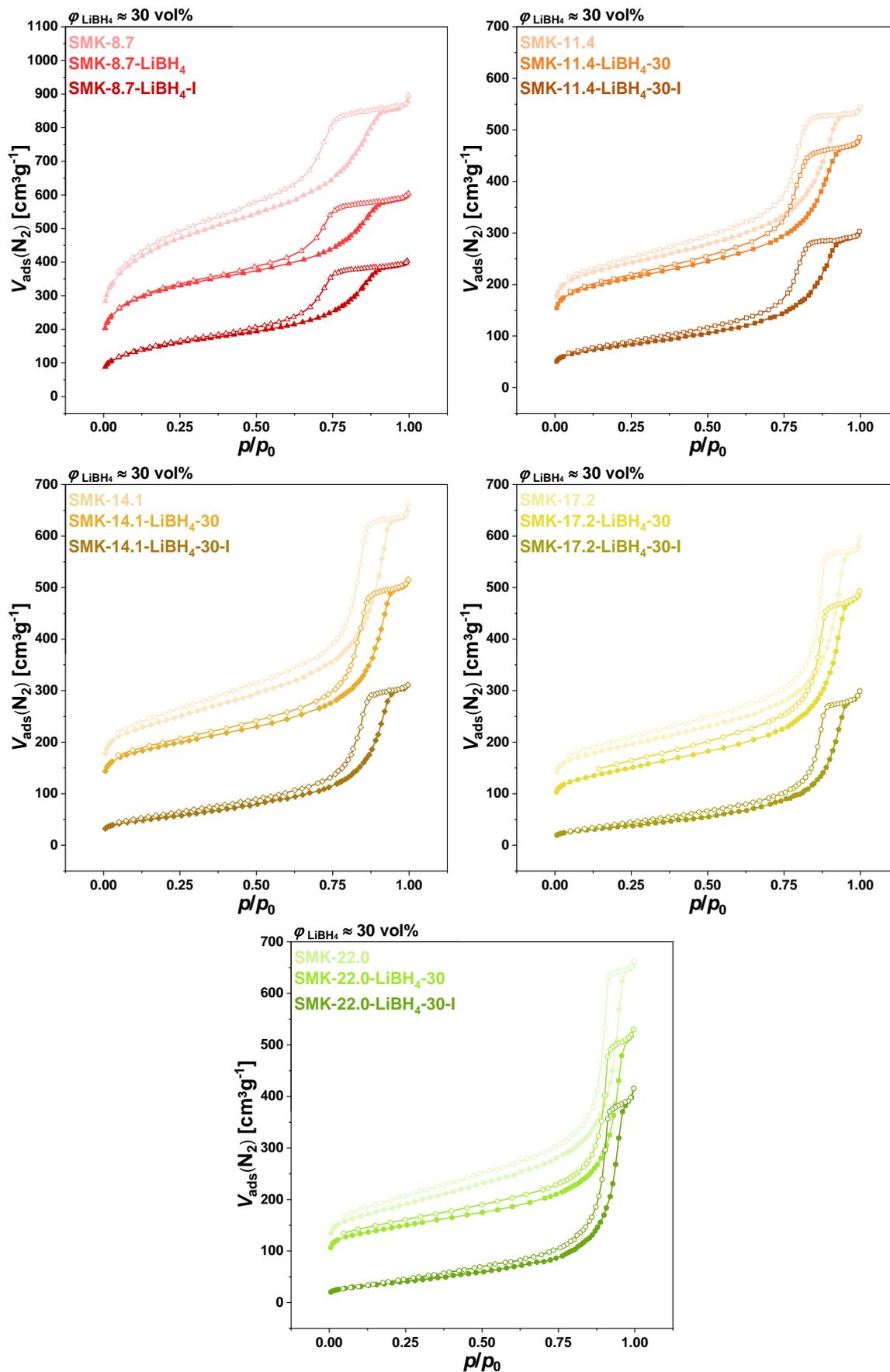
**Abbildung 229:** Mittels STA bestimmte, normierte DSC-Kurve der Probe SMK-22.0-LiAlH<sub>4</sub>-I1 im Temperaturbereich  $100$ - $200^\circ\text{C}$ . Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als  $100\%$  gewählt.



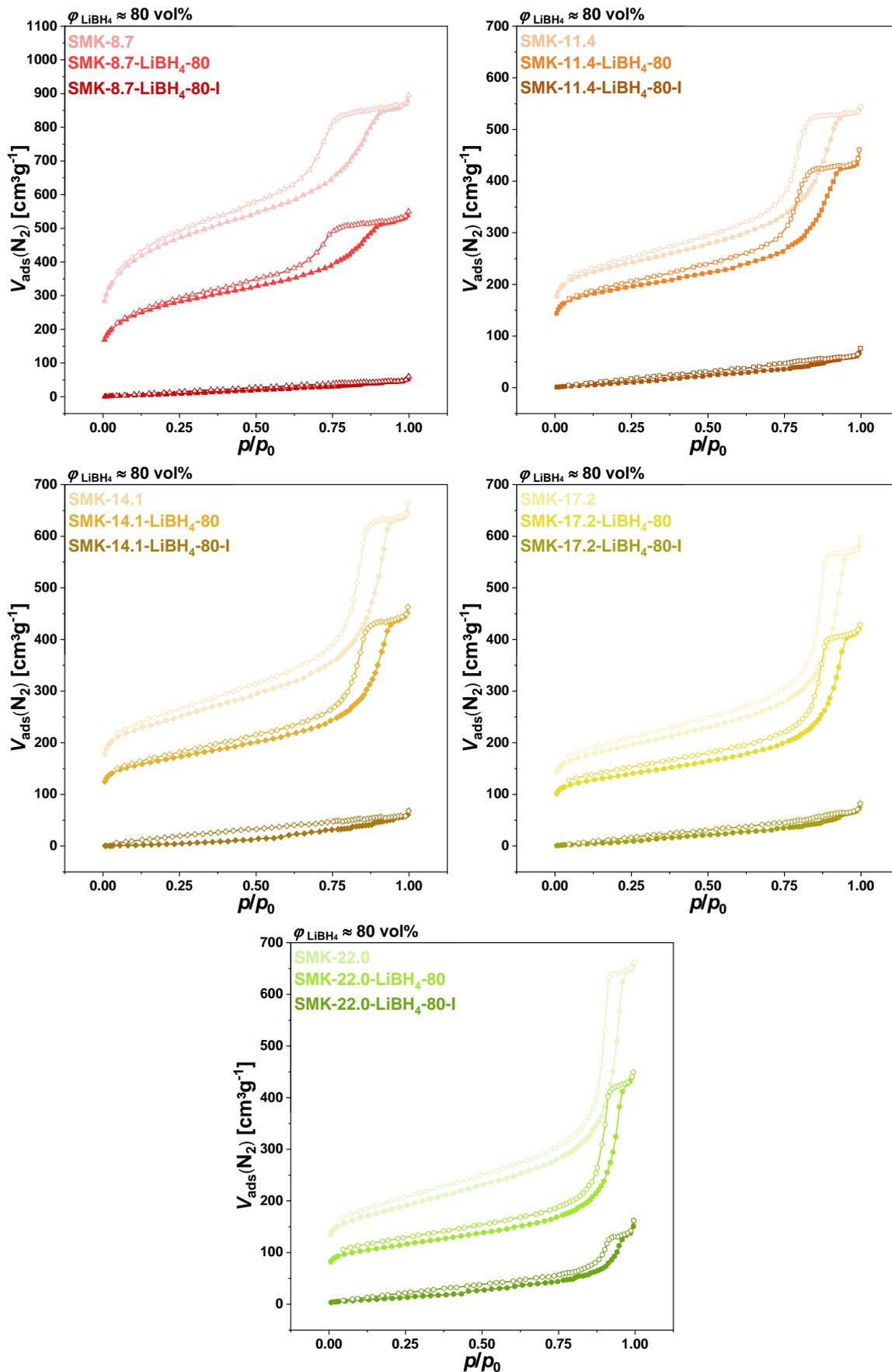
**Abbildung 230:**  $\text{N}_2$ -Physorptionsisothermen (77 K) der übrigen, in Kapitel 6.5 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $\text{LiAlH}_4$ -Composite vor und nach der Schmelzimpregnierung.



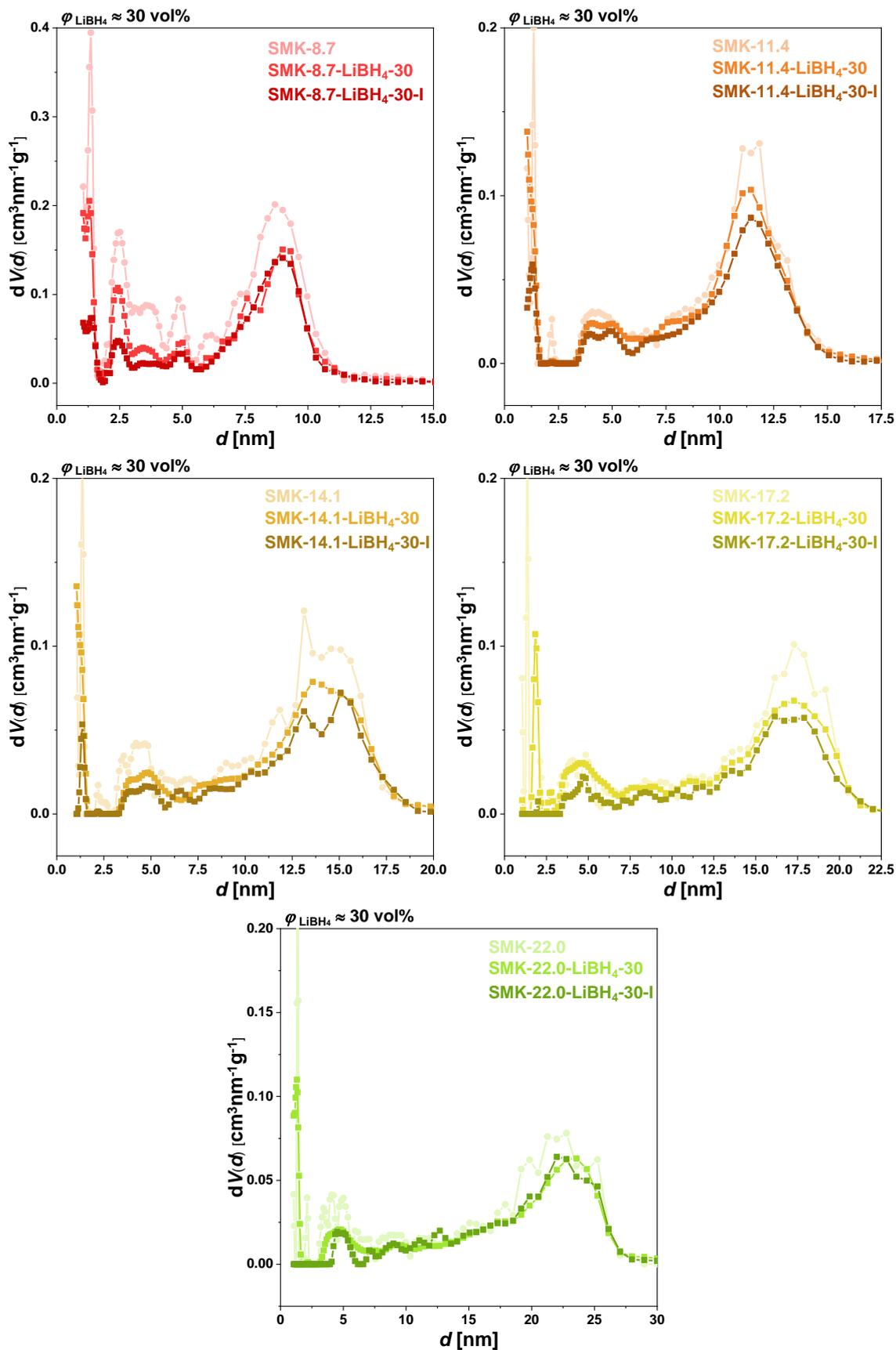
**Abbildung 231:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDF$  Equilibrium)) der übrigen, in Kapitel 6.5 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der LiAlH<sub>4</sub>-Komposite vor und nach der Schmelzimpregnierung.



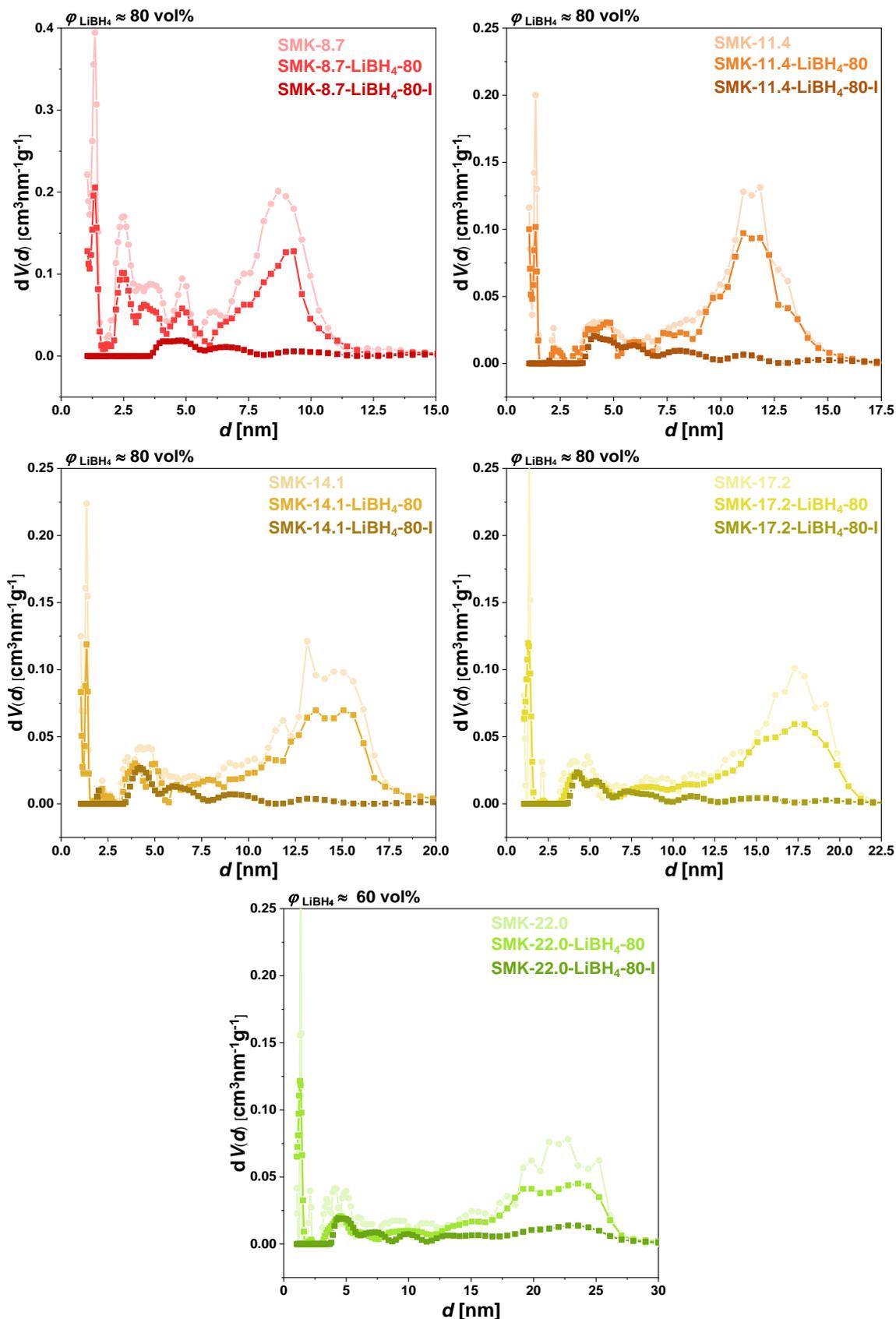
**Abbildung 232:**  $N_2$ -Physisorptionsisothermen (77 K) der übrigen, in Kapitel 6.6 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $LiBH_4$ -Komposite vor und nach der Schmelzimprägnierung ( $\varphi_{LiBH_4} \approx 30 \text{ vol}\%$ ).



**Abbildung 233:** N<sub>2</sub>-Physorptionsisothermen (77 K) der übrigen, in Kapitel 6.6 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der LiBH<sub>4</sub>-Komposite vor und nach der Schmelzimprägnierung ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80 \text{ vol\%}$ ).



**Abbildung 234:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) der übrigen, in Kapitel 6.6 nicht gezeigten, unbelasteten porösen Kohlenstoffe sowie der LiAlH<sub>4</sub>-Komposite vor und nach der Schmelzimprägnierung ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ vol\%}$ ).



**Abbildung 235:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) der übrigen, in Kapitel 6.6 nicht gezeigten, unbelasteten porösen Kohlenstoffe sowie der  $\text{LiAlH}_4$ -Komposite vor und nach der Schmelzimpregnierung ( $\phi_{\text{LiBH}_4} \approx 80 \text{ vol}\%$ ).

**Tabelle 62:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{Pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der mit  $\text{LiBH}_4$  gemahlene und imprägnierten porösen Kohlenstoffe ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} = \text{ca. } 30 \text{ vol\%}$ ); der mittlere Porendurchmesser des jeweiligen unbeladenen Kohlenstoffs ist in Rot aufgeführt.

Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
GMK-1-HF- LiBH <sub>4</sub> -30	6.1 (6.0)	736	-	1.091
GMK-1-HF-LiBH <sub>4</sub> -30-I	6.0	338	-	0.529
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -30	8.8 (8.7)	1105	0.292	0.575
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -30-I	8.7	508	0.099	0.485
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -30	11.4 (11.4)	820	0.228	0.468
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -30-I	11.5	298	0.057	0.381
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -30	14.1 (14.1)	764	0.212	0.533
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -30-I	14.3	203	0.022	0.437
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -30	17.0 (17.2)	599	0.141	0.570
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -30-I	16.9	134	-	0.427
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30	22.8 (22.0)	584	0.163	0.763
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30-I	22.5	143	-	0.591

**Tabelle 63:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{Pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der mit  $\text{LiBH}_4$  gemahlene und imprägnierten porösen Kohlenstoffe ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} = \text{ca. } 80 \text{ vol\%}$ ); der mittlere Porendurchmesser des jeweiligen unbeladenen Kohlenstoffs ist in Rot aufgeführt.

Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
GMK-1-HF- LiBH <sub>4</sub> -80	6.0 (6.0)	616	-	0.912
GMK-1-HF-LiBH <sub>4</sub> -80-I	-	16	-	0.023
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -80	8.7 (8.7)	924	0.215	0.563
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -80-I	4.6-6.5	44	-	0.071
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -80	11.4 (11.4)	755	0.203	0.437
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -80-I	4.8-8.1	53	-	0.091

Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -80	14.1 (14.1)	649	0.178	0.479
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -80-I	4.3-9.2	55	-	0.084
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -80	16.9 (17.2)	558	0.151	0.461
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -80-I	4.8-7.6	52	-	0.099
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -60	21.5 (22.0)	448	0.122	0.521
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -60-I	4.8-11.2	70	-	0.205

**Tabelle 64:** Durch das Mahlen und Imprägnieren mit LiBH<sub>4</sub> erhaltene, prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  der porösen Kohlenstoffe ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} = 30 \text{ Vol\%}$ ).

Probe	$\Delta S_{\text{DFT}}$ [%]	$\Delta V_{\text{mikro}}$ [%]	$\Delta V_{\text{meso}}$ [%]	$\Delta V_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF- LiBH <sub>4</sub> -30	-5.70	-	-6.66	-6.66
GMK-1-HF- LiBH <sub>4</sub> -30-I	-56.7	-	-54.7	-54.7
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -30	-15.1	-11.9	-22.6	-19.3
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -30-I	-61.0	-70.1	-34.7	-45.6
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -30	-5.44	-2.34	-2.04	-2.14
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -30-I	-65.6	-75.6	-20.2	-38.4
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -30	-4.75	-4.06	-11.7	-9.67
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -30-I	-10.5	-90.0	-27.6	-44.3
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -30	-80.0	-17.8	-0.39	-4.41
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -30-I	-9.18	-100	-25.4	-42.6
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30	-77.8	-0.48	13.3	10.6
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30-I	-77.8	-100	-12.2	-29.4

**Tabelle 65:** Durch das Mahlen und Imprägnieren mit  $\text{LiBH}_4$  erhaltene, prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  der porösen Kohlenstoffe ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} = 80 \text{ Vol\%}$ ).

Probe	$\Delta S_{\text{DFT}}$ [%]	$\Delta V_{\text{mikro}}$ [%]	$\Delta V_{\text{meso}}$ [%]	$\Delta V_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -80	6.71	-	5.49	5.49
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -80-I	-97.2	-	-97.3	-97.3
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -80	0.41	-8.21	7.22	2.46
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -80-I	-95.2	-100	-86.5	-90.7
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -80	11.2	11.0	16.8	14.9
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -80-I	-92.2	-100	-75.7	-83.7
SMK-14.1- $\text{LiBH}_4$ -80	5.53	5.07	3.48	3.90
SMK-14.1- $\text{LiBH}_4$ -80-I	-91.1	-100	-81.9	-86.7
SMK-17.2- $\text{LiBH}_4$ -80	4.99	10.8	1.40	3.56
SMK-17.2- $\text{LiBH}_4$ -80-I	-90.2	-100	-78.2	-83.3
SMK-22.0- $\text{LiBH}_4$ -80	-15.2	-9.31	-5.78	-6.47
SMK-22.0- $\text{LiBH}_4$ -80-I	-86.8	-100	-62.9	-70.2

**Tabelle 66:** Anhand der TG-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Massenverluste vor, während und nach der Zersetzung der gemahlene  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$T_{\text{onset}}$ (TG) [°C]	$\Delta m_{\text{vor Schmelze}}$ [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -30	276, 353	0.79	1.13, 3.03	4.95
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -80	274, 361	1.14	1.81, 4.77	7.72
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -30	277, 350	1.35	0.81, 1.19	3.35
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -80	272, 361	0.69	1.22, 5.3	7.21
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -30	267	1.57	0.50, 0.39	2.46
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -80	273, 353	1.19	1.15, 3.63	5.97
SMK-14.1- $\text{LiBH}_4$ -30	283, 343	1.14	0.75, 0.90	2.79

Probe	$T_{\text{onset}}$ (TG) [°C]	$\Delta m_{\text{vor Schmelze}}$ [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -80	278, 358	1.01	1.15, 4.09	6.25
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -30	280, 343	1.30	0.76, 1.01	3.07
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -80	269, 355	1.13	1.11, 3.76	6.00
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30	274, 350	1.18	0.85, 1.11	3.14
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -80	271, 354	1.24	1.34, 3.32	5.90

**Tabelle 67:** Anhand der TG-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Massenverluste vor, während und nach der Zersetzung der schmelzprägnierten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$T_{\text{onset}}$ (TG) [°C]	$\Delta m_{\text{vor Schmelze}}$ [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF- LiBH <sub>4</sub> -30-I	332	0.19	4.29	4.48
GMK-1-HF-LiBH <sub>4</sub> -80-I	342	0.08	7.91	7.99
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -30-I	312	0.39	2.04	2.43
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -80-I	355	0.24	6.24	6.48
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -30-I	271	0.54	1.26	1.80
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -80-I	344	0.25	4.52	4.77
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -30-I	320	0.41	1.85	2.26
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -80-I	352	0.31	4.85	5.16
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -30-I	275	0.79	1.74	2.53
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -80-I	341	0.27	4.64	4.91
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30-I	297	0.37	1.65	2.02
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -80-I	337	0.49	3.81	4.30

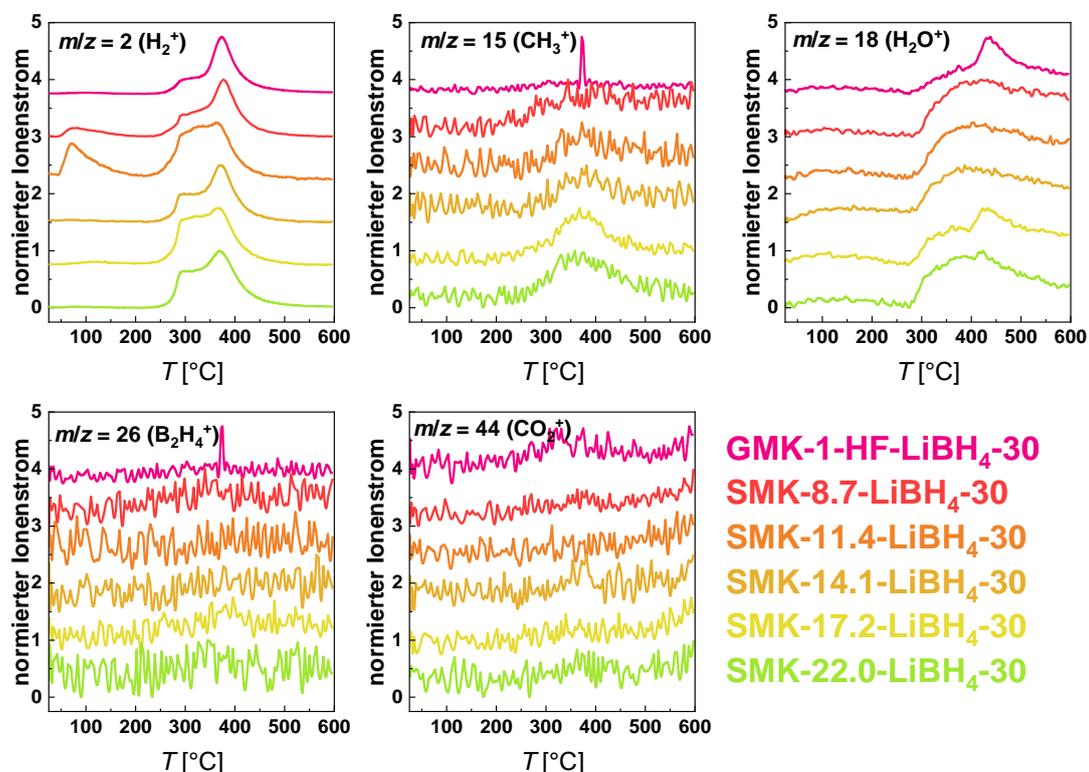
**Tabelle 68:** Anhand der DSC-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Phasenumwandlung, des Schmelzens und der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  in den gemahlene  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$T_{\text{onset}}$ (Phasenumwandlung) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (Schmelze) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (Zersetzung) [°C]
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -30	114	278	344
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -80	114	283	357
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -30	115	283	350
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -80	115	286	349
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -30	114	283	343
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -80	115	282	342
SMK-14.1- $\text{LiBH}_4$ -30	114	278	342
SMK-14.1- $\text{LiBH}_4$ -80	115	281	349
SMK-17.2- $\text{LiBH}_4$ -30	114	280	332
SMK-17.2- $\text{LiBH}_4$ -80	114	272	342
SMK-22.0- $\text{LiBH}_4$ -30	115	277	337
SMK-22.0- $\text{LiBH}_4$ -80	115	281	347

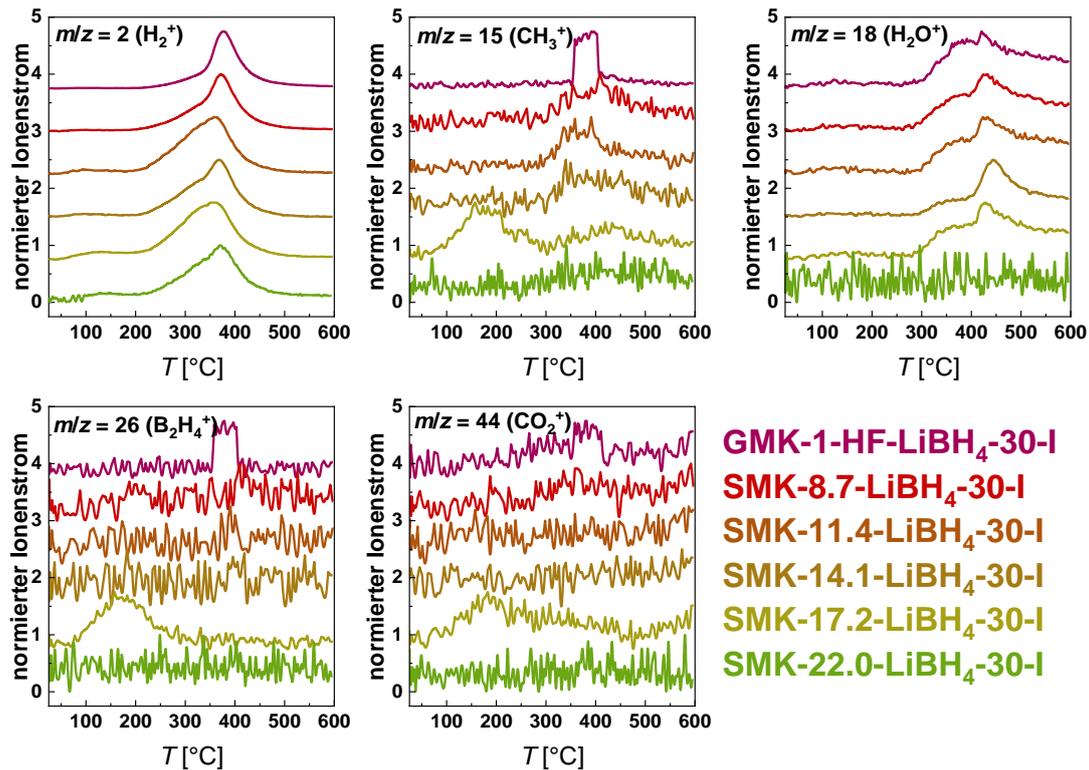
**Tabelle 69:** Anhand der DSC-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte der Phasenumwandlung, des Schmelzens und der Zersetzung von  $\text{LiBH}_4$  in den schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$T_{\text{onset}}$ (Phasenumwandlung) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (Schmelze) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (Zersetzung) [°C]
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -30-I	78.3	191	341
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -80-I	80.1	198	339
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -30-I	97.1	-	342
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -80-I	103	247	346
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -30-I	113	-	336
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -80-I	106	254	340
SMK-14.1- $\text{LiBH}_4$ -30-I	104	219	342

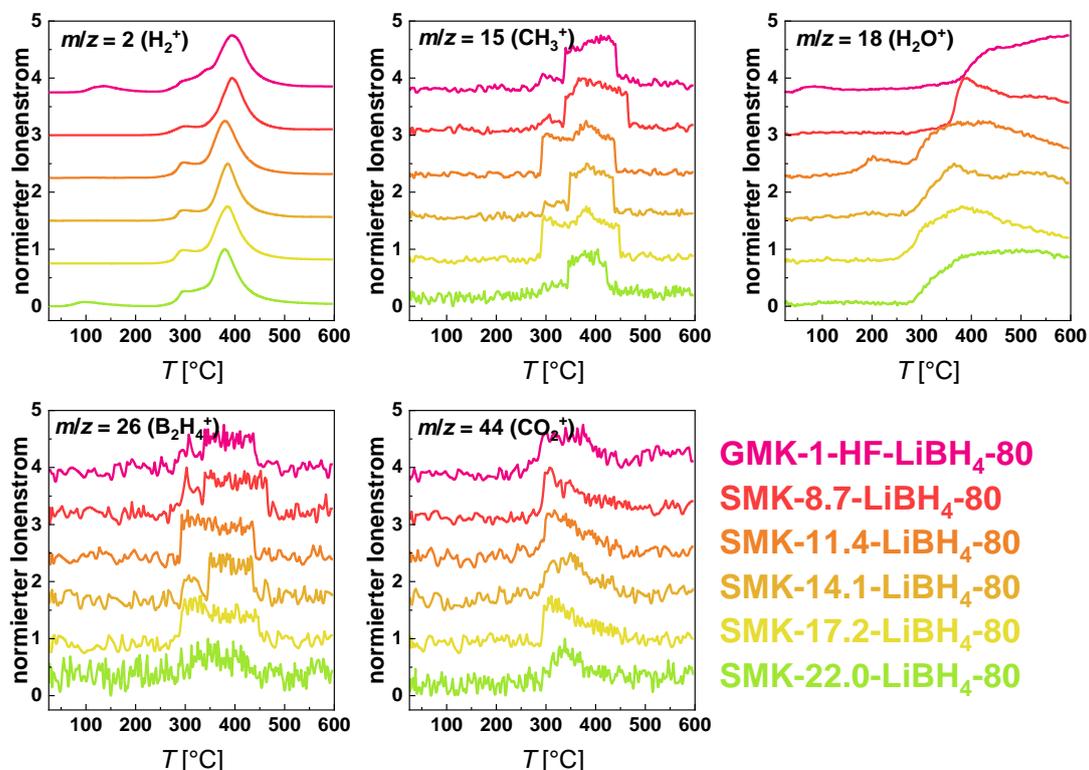
Probe	$T_{\text{onset}}$ (Phasen- umwandlung) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (Schmelze) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (Zersetzung) [°C]
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -80-I	107	258	347
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -30-I	112	-	339
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -80-I	108	262	341
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30-I	112	-	338
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -80-I	108	264	341



**Abbildung 236:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der gemahlene LiBH<sub>4</sub>-Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ vol}\%$ ) im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

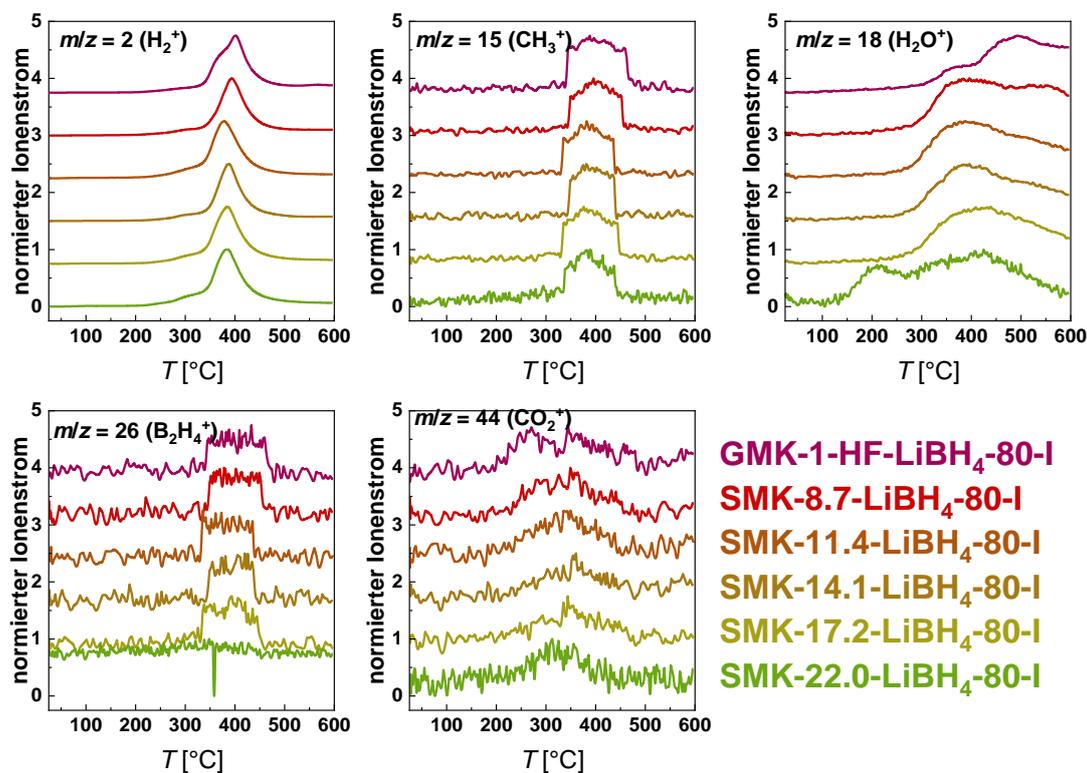


**Abbildung 237:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4$ -Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 30 \text{ vol}\%$ ) im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

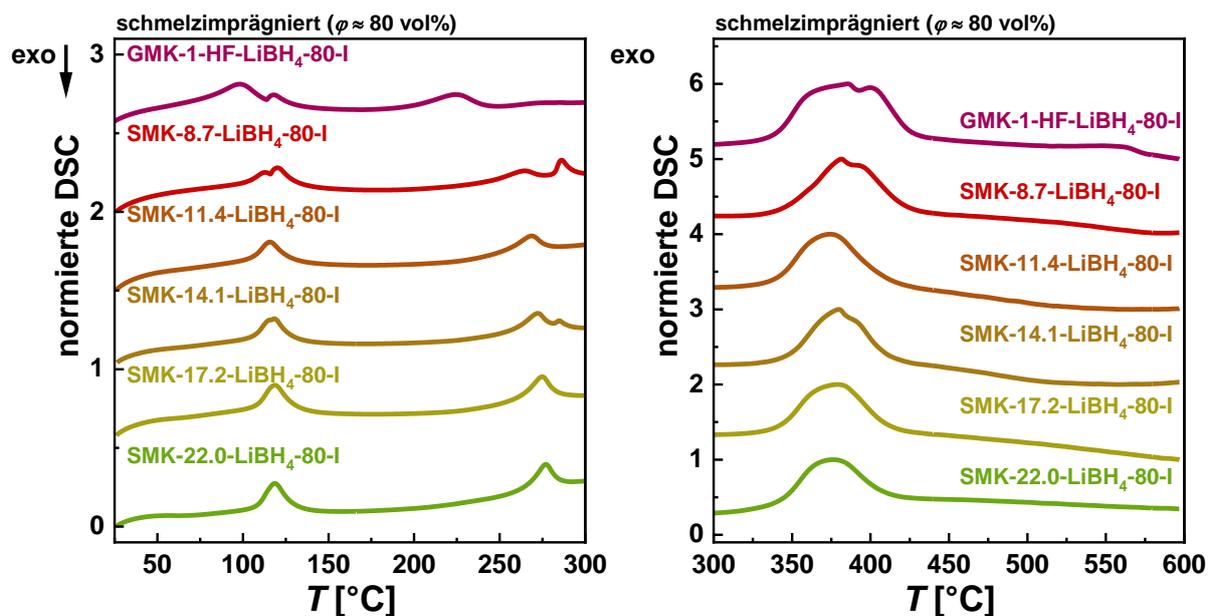


**Abbildung 238:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der gemahlten  $\text{LiBH}_4$ -Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80 \text{ vol}\%$ ) im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der

Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 239:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der schmelzimprägnierten LiBH<sub>4</sub>-Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80$  vol%) im Temperaturbereich von 25-600 °C. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 240:** Mittels STA bestimmte DSC-Kurven der mit  $\text{LiBH}_4$  imprägnierten  $\text{LiBH}_4$ -Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} \approx 80 \text{ vol}\%$ ) in den Temperaturbereichen von 25-300 °C und 300-600 °C. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

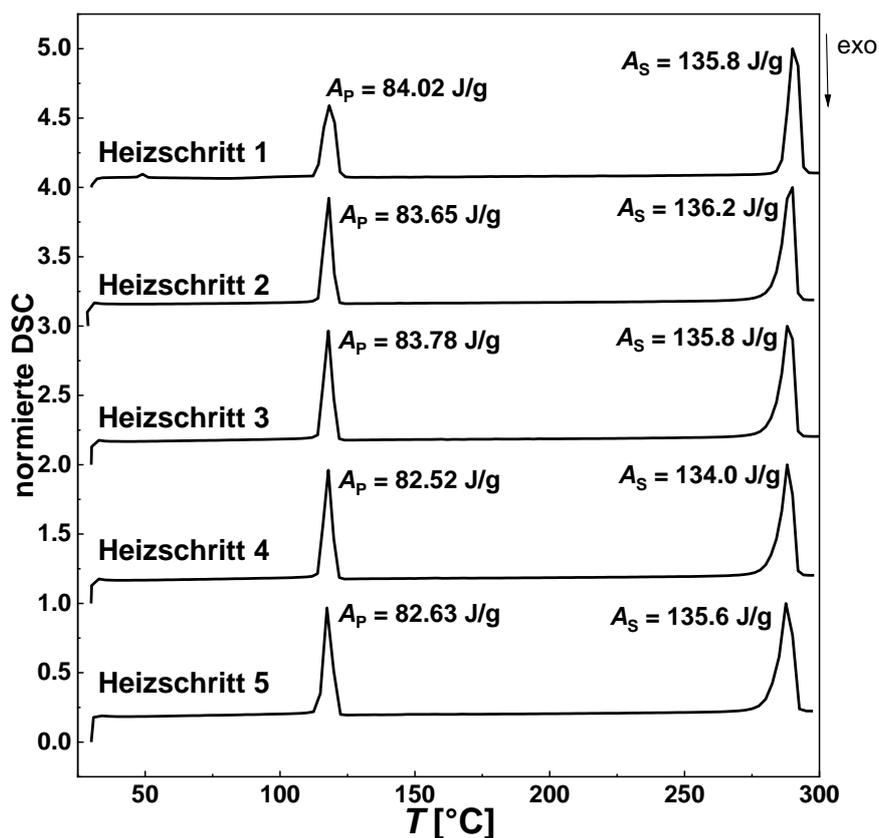
**Tabelle 70:** Mittels STA bestimmte, auf den gravimetrischen Beladungsgrad bezogene, relative Massenverluste der gemahlten und schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4$ -Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} = 30 \text{ Vol}\%$ ). Es wurden die Massenverluste vor der Zersetzung ( $\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}(\text{rel.})$ ), der einzelnen Zersetzungsschritte (soweit vorhanden) sowie der Gesamtmassenverlust ( $\Delta m_{\text{gesamt}}(\text{rel.})$ ) bestimmt.

Probe	$\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}$ (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung 1}}$ (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung 2}}$ (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -30	2.88	4.12	11.06	18.07
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ -30-I	0.69	15.66	-	16.35
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -30	8.60	5.16	7.58	21.34
SMK-8.7- $\text{LiBH}_4$ -30-I	2.48	12.99	-	15.48
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -30	15.92	5.07	3.96	24.95
SMK-11.4- $\text{LiBH}_4$ -30-I	5.48	12.78	-	18.26
SMK-14.1- $\text{LiBH}_4$ -30	8.77	5.77	6.92	21.46
SMK-14.1- $\text{LiBH}_4$ -30-I	3.15	14.23	-	17.38
SMK-17.2- $\text{LiBH}_4$ -30	10.08	5.89	7.83	23.80

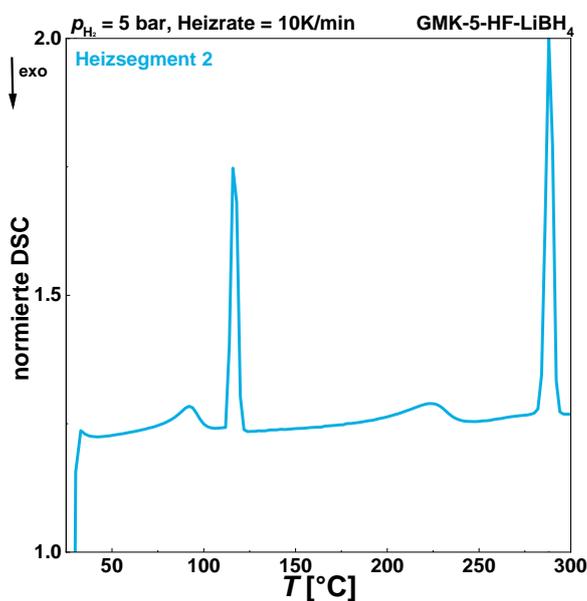
Probe	$\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}$ (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung 1}}$ (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung 2}}$ (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -30-I	6.12	13.49	-	19.61
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30	8.55	6.16	8.04	22.75
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -30-I	2.68	11.96	-	14.64

**Tabelle 71:** Mittels STA bestimmte, auf den gravimetrischen Beladungsgrad bezogene, relative Massenverluste der gemahlene und schmelzimpregnierten LiBH<sub>4</sub>-Komposite ( $\varphi_{\text{LiBH}_4} = 80 \text{ Vol\%}$ ). Es wurden die Massenverluste vor der Zersetzung ( $\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}$  (rel.)), der einzelnen Zersetzungsschritte (soweit vorhanden) sowie der Gesamtmassenverlust ( $\Delta m_{\text{gesamt}}$  (rel.)) bestimmt.

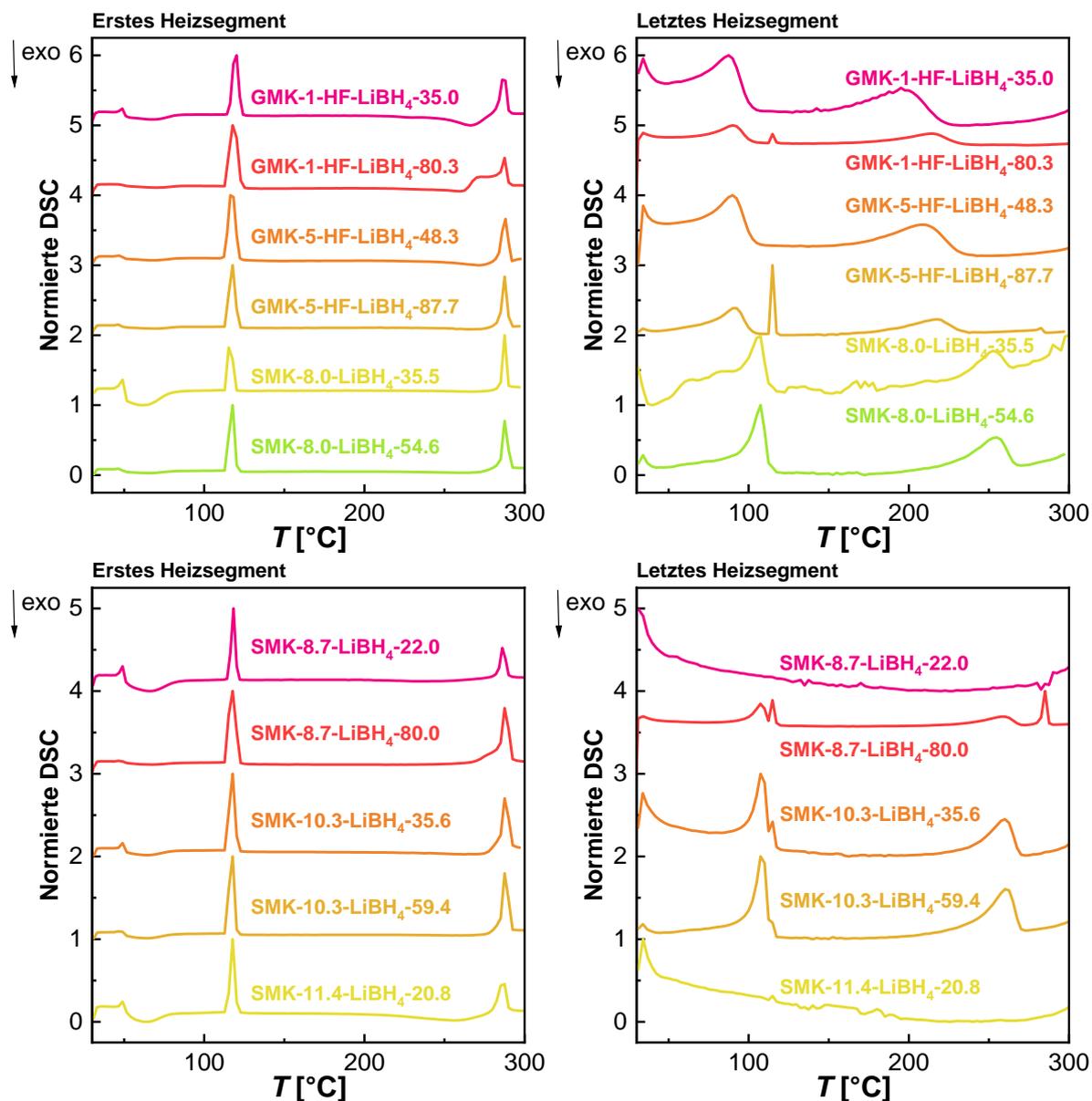
Probe	$\Delta m_{\text{vor Zersetzung}}$ (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung 1}}$ (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung 2}}$ (rel.) [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF- LiBH <sub>4</sub> -80	2.46	3.91	10.30	16.67
GMK-1-HF-LiBH <sub>4</sub> -80-I	0.17	17.08	-	17.26
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -80	1.71	3.02	13.12	17.85
SMK-8.7- LiBH <sub>4</sub> -80-I	0.59	15.45	-	16.04
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -80	4.05	3.91	12.35	20.31
SMK-11.4- LiBH <sub>4</sub> -80-I	0.85	15.37	-	16.22
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -80	3.03	3.45	12.28	18.77
SMK-14.1- LiBH <sub>4</sub> -80-I	0.93	14.56	-	15.50
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -80	3.67	3.60	12.21	19.48
SMK-17.2- LiBH <sub>4</sub> -80-I	0.88	15.06	-	15.94
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -80	4.25	4.59	11.37	20.21
SMK-22.0- LiBH <sub>4</sub> -80-I	1.68	13.05	-	14.73



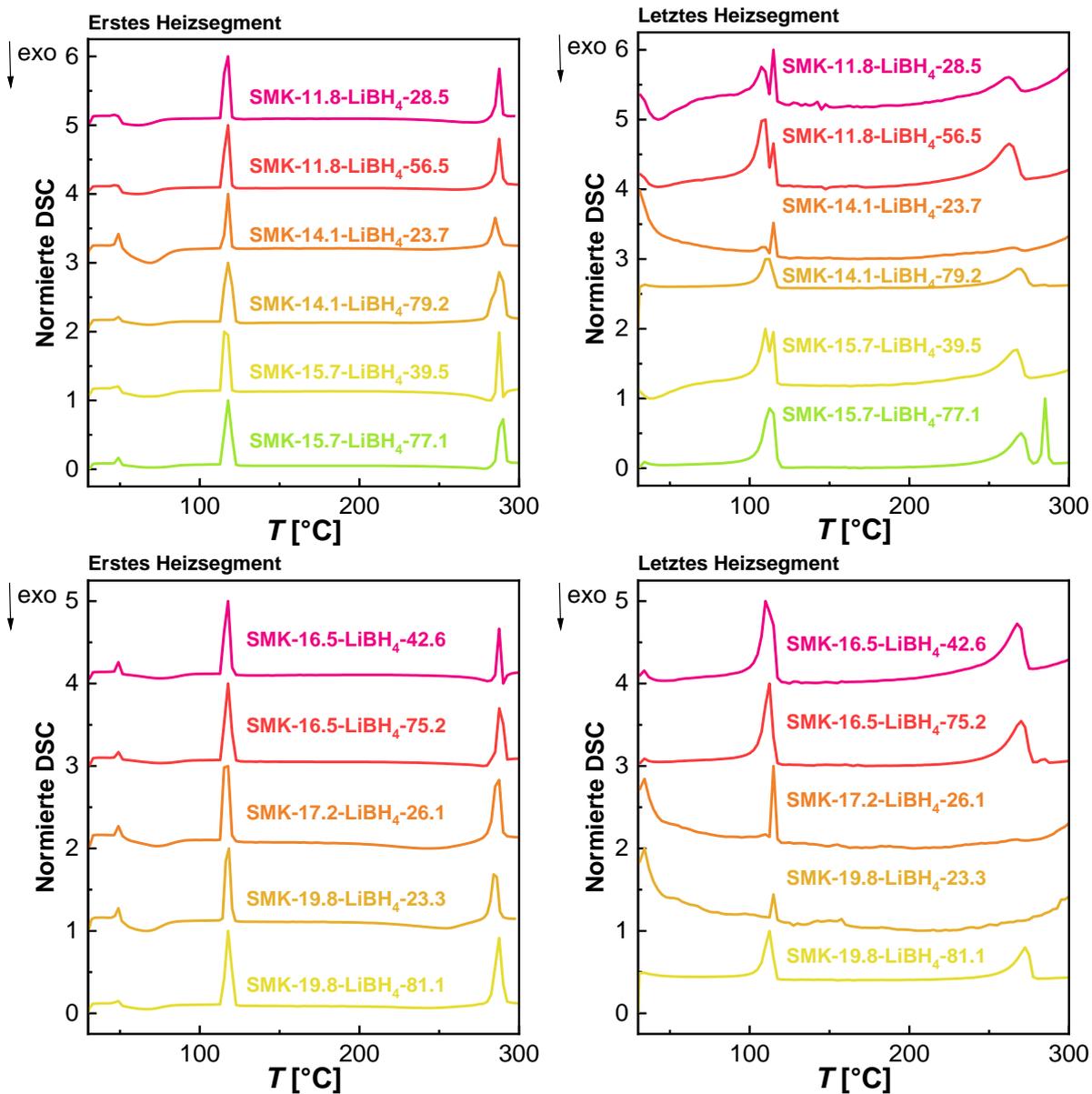
**Abbildung 241:** Normierte DSC-Kurven der Heizsegmente der HP-DSC-Analyse eines Graphit-LiBH<sub>4</sub>-Gemisches ( $w_{\text{LiBH}_4} = 42.4$  Gew%) im Temperaturbereich zwischen 30-300 °C (Heizrate: 10 K/min, Druck: 5 bar H<sub>2</sub>). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



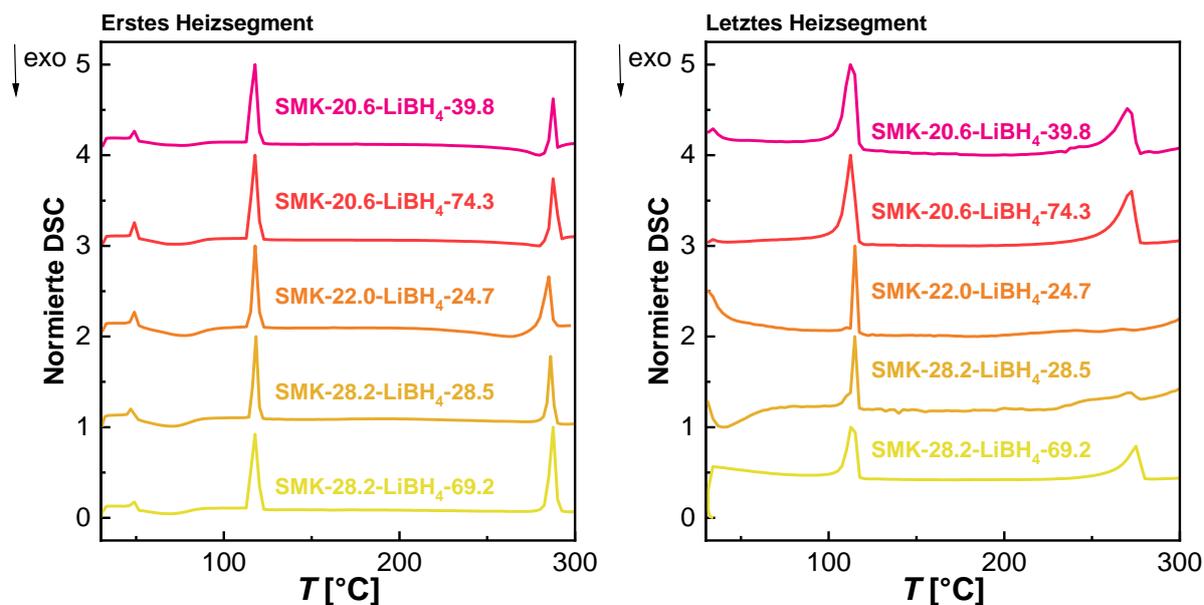
**Abbildung 242:** Normierte DSC-Kurve des zweiten Heizsegmentes der HP-DSC-Analyse von GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub> ( $\phi_{\text{LiBH}_4} \approx 150$  Vol%, rechts) im Temperaturbereich zwischen 30-300 °C. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 243:** Normierte DSC-Kurven des ersten (links) und letzten (rechts) gemessenen Heizsegmentes der HP-DSC-Analyse der zur Analyse des Phasenverhaltens hergestellten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite im Temperaturbereich zwischen 30-300 °C (Heizrata: 10 K/min, Druck: 5 bar H<sub>2</sub>). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 244:** Normierte DSC-Kurven des ersten (links) und letzten (rechts) gemessenen Heizsegmentes der HP-DSC-Analyse der zur Analyse des Phasenverhaltens hergestellten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite im Temperaturbereich zwischen 30-300 °C (Heizrata: 10 K/min, Druck: 5 bar H<sub>2</sub>). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 245:** Normierte DSC-Kurven des ersten (links) und letzten (rechts) gemessenen Heizsegmentes der HP-DSC-Analyse der zur Analyse des Phasenverhaltens hergestellten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite im Temperaturbereich zwischen 30-300 °C (Heizrate: 10 K/min, Druck: 5 bar H<sub>2</sub>). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

**Tabelle 72:** Mittels HP-DSC bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Peakflächen für die Phasenumwandlung (*o*-LiBH<sub>4</sub> → *h*-LiBH<sub>4</sub>) von nicht-nanostrukturiertem und nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> der untersuchten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Kompositen.

Probe	$T_{\text{onset}} \text{ (Vol)} [^{\circ}\text{C}]$	$A_{\text{P}_{\text{Vol}}} [\text{J/g}]$	$T_{\text{onset}} \text{ (Nano)} [^{\circ}\text{C}]$	$A_{\text{P}_{\text{Nano}}} [\text{J/g}]$
<b>GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-35.0</b>	115.6	52.58	66.4	10.88
<b>GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-80.3</b>	113.5	96.40	73.0	27.47
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>-48.3</b>	113.1	75.84	70.7	17.44
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>-87.7</b>	113.8	109.3	80.8	19.55
<b>SMK-8.0-LiBH<sub>4</sub>-34.5</b>	113.7	33.19	98.0	1.659
<b>SMK-8.0-LiBH<sub>4</sub>-54.6</b>	113.9	56.28	95.3	8.186
<b>SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-22.0</b>	115.3	29.79	-	-
<b>SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-80.0</b>	113.2	96.88	99.2	22.60
<b>SMK-10.3-LiBH<sub>4</sub>-35.6</b>	113.9	42.81	100.0	5.776
<b>SMK-10.3-LiBH<sub>4</sub>-59.4</b>	113.9	54.98	101.6	11.57
<b>SMK-11.4-LiBH<sub>4</sub>-20.8</b>	114.7	18.54	-	-

Probe	$T_{\text{onset (Vol)}} [^{\circ}\text{C}]$	$A_{\text{P}_{\text{Vol}}} [\text{J/g}]$	$T_{\text{onset (Nano)}} [^{\circ}\text{C}]$	$A_{\text{P}_{\text{Nano}}} [\text{J/g}]$
<b>SMK-11.8-LiBH<sub>4</sub>-28.5</b>	113.9	32.16	102.6	0.9665
<b>SMK-11.8-LiBH<sub>4</sub>-56.5</b>	113.8	58.30	99.4	10.77
<b>SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-23.7</b>	114.8	24.49	104.0	0.302
<b>SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-79.2</b>	113.3	71.62	105.0	25.60
<b>SMK-15.7-LiBH<sub>4</sub>-39.5</b>	113.9	41.41	101.2	10.00
<b>SMK-15.7-LiBH<sub>4</sub>-77.1</b>	113.7	65.48	106.4	24.90
<b>SMK-16.5-LiBH<sub>4</sub>-42.6</b>	113.8	40.00	105.5	9.768
<b>SMK-16.5-LiBH<sub>4</sub>-75.2</b>	113.7	72.99	105.9	27.74
<b>SMK-17.2-LiBH<sub>4</sub>-26.1</b>	113.1	25.57	-	-
<b>SMK-19.8-LiBH<sub>4</sub>-23.3</b>	114.4	31.05	-	-
<b>SMK-19.8-LiBH<sub>4</sub>-81.1</b>	114.3	79.28	106.6	37.64
<b>SMK-20.6-LiBH<sub>4</sub>-39.8</b>	113.7	48.04	106.8	12.69
<b>SMK-20.6-LiBH<sub>4</sub>-74.3</b>	114.0	64.59	106.1	26.18
<b>SMK-22.0-LiBH<sub>4</sub>-24.7</b>	115.0	25.89	107.0	0.132
<b>SMK-28.2-LiBH<sub>4</sub>-28.5</b>	115.4	34.81	108.3	0.393
<b>SMK-28.2-LiBH<sub>4</sub>-69.2</b>	117.3	73.86	108.0	21.12

**Tabelle 73:** Mittels HP-DSC bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Peakflächen für die Schmelze von nicht-nanostrukturiertem und nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> der untersuchten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Kompositen.

Probe	$T_{\text{onset (Vol)}} [^{\circ}\text{C}]$	$A_{\text{S}_{\text{Vol}}} [\text{J/g}]$	$T_{\text{onset (Nano)}} [^{\circ}\text{C}]$	$A_{\text{S}_{\text{Nano}}} [\text{J/g}]$
<b>GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-35.0</b>	283.3	30.50	164.7	13.03
<b>GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-80.3</b>	285.4	84.06	179.9	34.81
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>-48.3</b>	283.9	41.41	170.9	20.44
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>-87.7</b>	284.4	84.04	183.7	26.29
<b>SMK-8.0-LiBH<sub>4</sub>-34.5</b>	285.8	24.50	236.2	1.439
<b>SMK-8.0-LiBH<sub>4</sub>-54.6</b>	285.4	49.85	228.6	8.876

## Anhang

<b>Probe</b>	$T_{\text{onset (Vol)}} [^{\circ}\text{C}]$	$A_{\text{SVol}} [\text{J/g}]$	$T_{\text{onset (Nano)}} [^{\circ}\text{C}]$	$A_{\text{SNano}} [\text{J/g}]$
<b>SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-22.0</b>	283.8	18.34	-	-
<b>SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-80.0</b>	285.4	94.05	236.0	24.20
<b>SMK-10.3-LiBH<sub>4</sub>-35.6</b>	285.4	39.41	241.5	6.408
<b>SMK-10.3-LiBH<sub>4</sub>-59.4</b>	285.5	49.98	246.0	11.60
<b>SMK-11.4-LiBH<sub>4</sub>-20.8</b>	281.2	12.27	-	-
<b>SMK-11.8-LiBH<sub>4</sub>-28.5</b>	285.5	19.65	247.5	1.203
<b>SMK-11.8-LiBH<sub>4</sub>-56.5</b>	285.4	48.13	245.5	9.202
<b>SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-23.7</b>	281.3	21.50	-	-
<b>SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-79.2</b>	285.6	74.89	256.8	28.85
<b>SMK-15.7-LiBH<sub>4</sub>-39.5</b>	285.6	19.94	249.5	7.050
<b>SMK-15.7-LiBH<sub>4</sub>-77.1</b>	285.5	48.66	257.8	23.99
<b>SMK-16.5-LiBH<sub>4</sub>-42.6</b>	285.6	17.81	253.7	9.184
<b>SMK-16.5-LiBH<sub>4</sub>-75.2</b>	285.2	55.75	258.4	22.22
<b>SMK-17.2-LiBH<sub>4</sub>-26.1</b>	282.3	21.94	-	-
<b>SMK-19.8-LiBH<sub>4</sub>-23.3</b>	281.0	25.37	-	-
<b>SMK-19.8-LiBH<sub>4</sub>-81.1</b>	282.0	82.00	260.5	46.83
<b>SMK-20.6-LiBH<sub>4</sub>-39.8</b>	285.4	21.89	255.3	12.98
<b>SMK-20.6-LiBH<sub>4</sub>-74.3</b>	285.2	49.27	260.1	25.12
<b>SMK-22.0-LiBH<sub>4</sub>-24.7</b>	280.3	21.05	-	-
<b>SMK-28.2-LiBH<sub>4</sub>-28.5</b>	283.6	32.68	240.8	2.204
<b>SMK-28.2-LiBH<sub>4</sub>-69.2</b>	283.7	79.21	263.6	39.87

**Tabelle 74:** Anhand der Peakflächen  $A_{P_{Vol}}$  und  $A_{S_{Vol}}$  berechnete gravimetrische  $\text{LiBH}_4$ -Anteile  $w_{\text{LiBH}_4}(\text{P})$  und  $w_{\text{LiBH}_4}(\text{S})$  sowie die aus  $w_{\text{LiBH}_4}(\text{P})$  berechneten volumetrischen  $\text{LiBH}_4$ -Anteile  $\varphi_{\text{LiBH}_4}(\text{P})$  in den untersuchten  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Kompositen.

Probe	$w_{\text{LiBH}_4}(\text{P})$ [Gew%]	$w_{\text{LiBH}_4}(\text{S})$ [Gew%]	$\varphi_{\text{LiBH}_4}(\text{P})$ [Vol%]
<b>GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-35.0</b>	24.1	10.5	30.8
<b>GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-80.3</b>	44.1	29.1	76.5
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>-48.3</b>	34.7	14.3	49.3
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>-87.7</b>	50.0	29.1	90.8
<b>SMK-8.0-LiBH<sub>4</sub>-34.5</b>	15.2	8.47	31.6
<b>SMK-8.0-LiBH<sub>4</sub>-54.6</b>	25.7	17.2	58.6
<b>SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-22.0</b>	13.6	6.30	19.1
<b>SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-80.0</b>	44.3	32.5	87.8
<b>SMK-10.3-LiBH<sub>4</sub>-35.6</b>	19.6	13.6	39.6
<b>SMK-10.3-LiBH<sub>4</sub>-59.4</b>	25.2	17.3	56.8
<b>SMK-11.4-LiBH<sub>4</sub>-20.8</b>	8.50	4.24	18.0
<b>SMK-11.8-LiBH<sub>4</sub>-28.5</b>	14.7	6.79	28.3
<b>SMK-11.8-LiBH<sub>4</sub>-56.5</b>	26.7	16.6	58.9
<b>SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-23.7</b>	11.2	7.46	20.4
<b>SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-79.2</b>	32.8	25.9	77.9
<b>SMK-15.7-LiBH<sub>4</sub>-39.5</b>	18.9	6.89	39.8
<b>SMK-15.7-LiBH<sub>4</sub>-77.1</b>	30.0	16.8	74.0
<b>SMK-16.5-LiBH<sub>4</sub>-42.6</b>	18.3	6.16	40.2
<b>SMK-16.5-LiBH<sub>4</sub>-75.2</b>	33.4	19.3	84.0
<b>SMK-17.2-LiBH<sub>4</sub>-26.1</b>	11.7	7.59	23.7
<b>SMK-19.8-LiBH<sub>4</sub>-23.3</b>	14.2	8.77	22.7
<b>SMK-19.8-LiBH<sub>4</sub>-81.1</b>	36.3	28.4	78.9
<b>SMK-20.6-LiBH<sub>4</sub>-39.8</b>	22.0	7.57	45.1

Probe	$w_{\text{LiBH}_4}(\text{P})$ [Gew%]	$w_{\text{LiBH}_4}(\text{S})$ [Gew%]	$w_{\text{LiBH}_4}(\text{P})$ [Vol%]
<b>SMK-20.6-LiBH<sub>4</sub>-74.3</b>	29.5	17.0	70.8
<b>SMK-22.0-LiBH<sub>4</sub>-24.7</b>	11.8	7.28	21.2
<b>SMK-28.2-LiBH<sub>4</sub>-28.5</b>	15.9	11.3	26.2
<b>SMK-28.2-LiBH<sub>4</sub>-69.2</b>	33.8	27.4	69.4

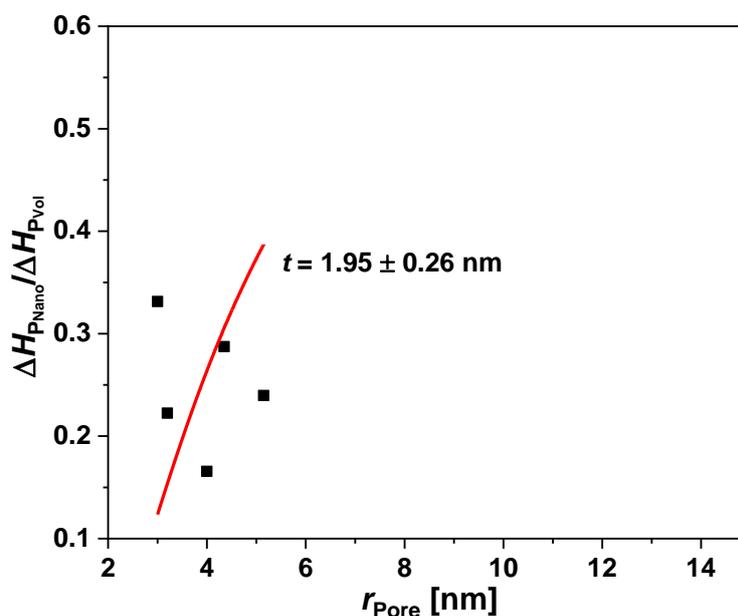
**Tabelle 75:** Peakfläche  $A_{\text{P}_{\text{Vol}}}(\text{Rest})$  sowie der daraus berechnete gravimetrische LiBH<sub>4</sub>-Anteil  $w_{\text{LiBH}_4}(\text{Rest})$  von LiBH<sub>4</sub>, welches während des letzten Heizsegmentes der HP-DSC-Analyse der LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite nicht nanostrukturiert vorlag.

Probe	$A_{\text{P}_{\text{Vol}}}(\text{Rest})$ [J/g]	$w_{\text{LiBH}_4}(\text{Rest})$ [Gew%]
<b>GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-80.3</b>	1.968	0.90
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>-87.7</b>	9.176	4.2
<b>SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-80.0</b>	7.301	3.3
<b>SMK-10.3-LiBH<sub>4</sub>-35.6</b>	0.5670	0.26
<b>SMK-11.8-LiBH<sub>4</sub>-56.5</b>	1.472	0.67
<b>SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-79.2</b>	3.220	1.5
<b>SMK-15.7-LiBH<sub>4</sub>-77.1</b>	9.375	4.3
<b>SMK-17.2-LiBH<sub>4</sub>-26.1</b>	0.8870	0.41
<b>SMK-19.8-LiBH<sub>4</sub>-23.3</b>	0.2950	0.13
<b>SMK-22.0-LiBH<sub>4</sub>-24.7</b>	1.884	0.86
<b>SMK-28.2-LiBH<sub>4</sub>-28.5</b>	1.740	0.67
<b>SMK-28.2-LiBH<sub>4</sub>-69.2</b>	10.24	4.7

**Tabelle 76:** Anhand der Peakflächen  $A_{P_{\text{Nano}}}$  und  $A_{S_{\text{Nano}}}$  berechnete Übergangs- und Schmelzenthalpien  $\Delta H_{P_{\text{Nano}}}$  und  $\Delta H_{S_{\text{Nano}}}$  von nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  in den untersuchten  $\text{LiBH}_4$ -Kohlenstoff-Kompositen.

Probe	$\Delta H_{P_{\text{Nano}}}$ [kJ/mol]	$\Delta H_{S_{\text{Nano}}}$ [kJ/mol]
<b>GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-35.0</b>	0.985	1.18
<b>GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-80.3</b>	1.39	1.76
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>-48.3</b>	1.10	1.28
<b>GMK-5-HF-LiBH<sub>4</sub>-87.7</b>	0.930	1.25
<b>SMK-8.0-LiBH<sub>4</sub>-34.5</b>	0.238	-
<b>SMK-8.0-LiBH<sub>4</sub>-54.6</b>	0.693	0.751
<b>SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-22.0</b>	-	-
<b>SMK-8.7-LiBH<sub>4</sub>-80.0</b>	1.20	1.29
<b>SMK-10.3-LiBH<sub>4</sub>-35.6</b>	0.651	-
<b>SMK-10.3-LiBH<sub>4</sub>-59.4</b>	1.00	1.01
<b>SMK-11.4-LiBH<sub>4</sub>-20.8</b>	-	-
<b>SMK-11.8-LiBH<sub>4</sub>-28.5</b>	0.143	-
<b>SMK-11.8-LiBH<sub>4</sub>-56.5</b>	0.902	0.771
<b>SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-23.7</b>	0.0587	0.178
<b>SMK-14.1-LiBH<sub>4</sub>-79.2</b>	1.78	-
<b>SMK-15.7-LiBH<sub>4</sub>-39.5</b>	1.15	2.01
<b>SMK-15.7-LiBH<sub>4</sub>-77.1</b>	2.11	2.04
<b>SMK-16.5-LiBH<sub>4</sub>-42.6</b>	1.16	0.811
<b>SMK-16.5-LiBH<sub>4</sub>-75.2</b>	1.81	1.09
<b>SMK-17.2-LiBH<sub>4</sub>-26.1</b>	-	-
<b>SMK-19.8-LiBH<sub>4</sub>-23.3</b>	-	-
<b>SMK-19.8-LiBH<sub>4</sub>-81.1</b>	2.26	2.81
<b>SMK-20.6-LiBH<sub>4</sub>-39.8</b>	1.26	1.29

Probe	$\Delta H_{P_{\text{Nano}}} [\text{kJ/mol}]$	$\Delta H_{S_{\text{Nano}}} [\text{kJ/mol}]$
SMK-20.6-LiBH <sub>4</sub> -74.3	1.93	1.85
SMK-22.0-LiBH <sub>4</sub> -24.7	0.0262	-
SMK-28.2-LiBH <sub>4</sub> -28.5	0.0566	0.317
SMK-28.2-LiBH <sub>4</sub> -69.2	1.58	2.98

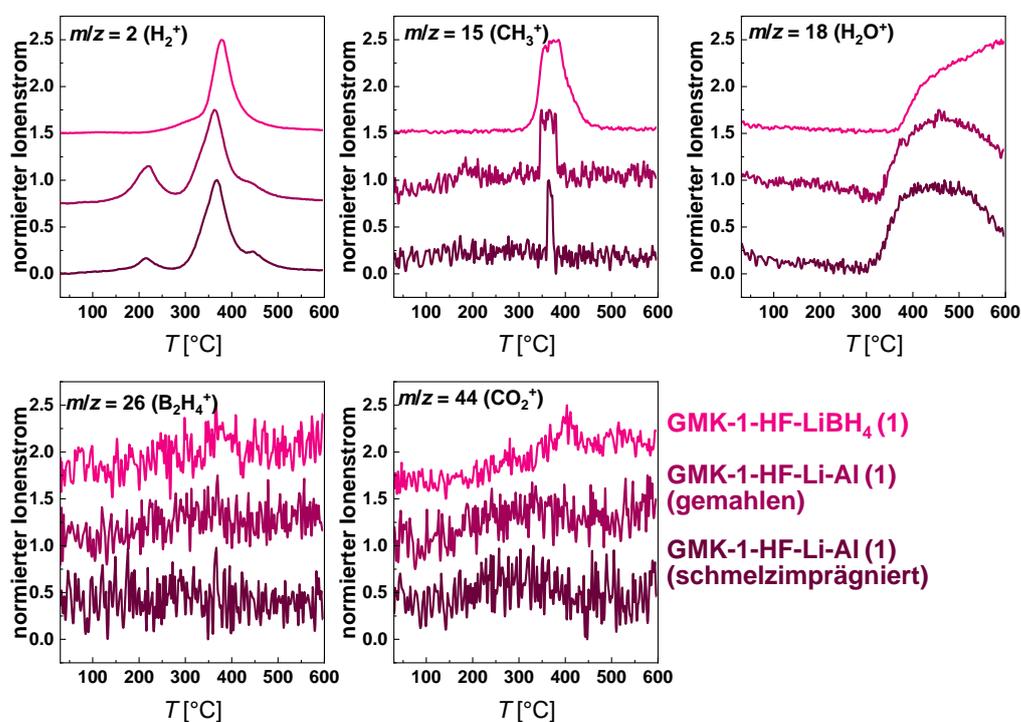


**Abbildung 246:** Relative Übergangsenthalpie in Abhängigkeit des Porenradius (es wurden nur Materialien mit Porendurchmessern bis ca. 10 nm berücksichtigt). Die rote Kurve entspricht der Anpassung der Datenpunkte mittels der Gleichung 5.2.

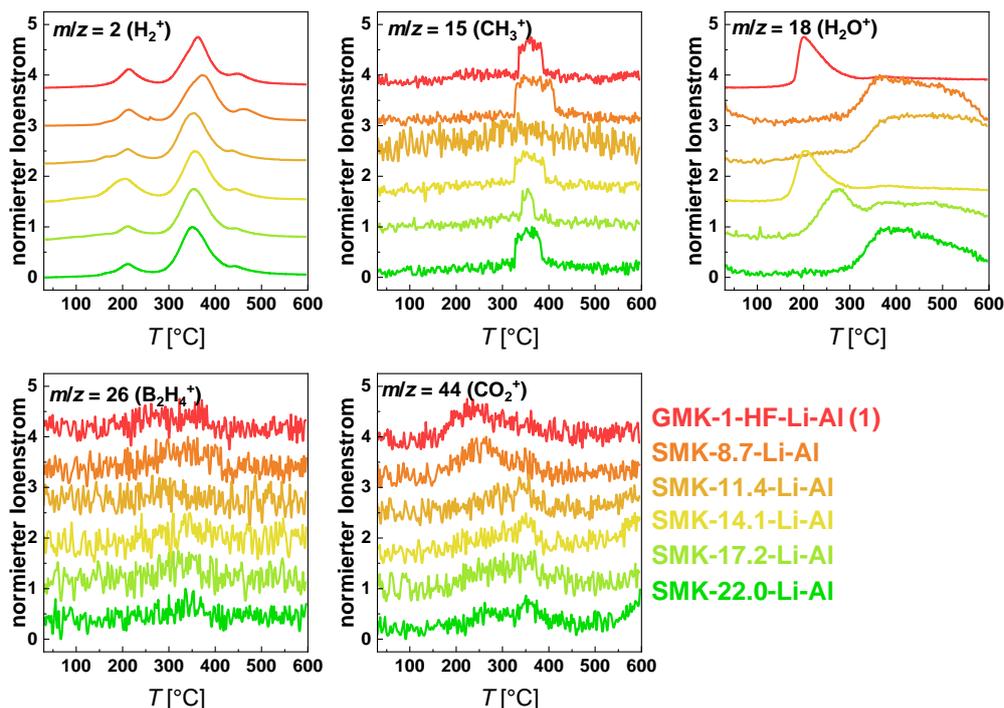
**Tabelle 77:** Anhand der TG-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Massenverluste vor, während und nach der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$T_{\text{onset}} (\text{TG})$ [°C]	$\Delta m_{\text{vor Schmelze}}$ [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-LiBH <sub>4</sub> (1)	342.8	-	5.05	5.05
GMK-1-HF-Li-Al (1) (gemahlen)	184.7/319.0	-	1.62/4.43	6.05
GMK-1-HF-Li-Al (1) (schmelzimpregniert)	185.5/326.8	0.23	0.75/4.34	5.32

Probe	$T_{\text{onset}}$ (TG) [°C]	$\Delta m_{\text{vor Schmelze}}$ [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-Li-Al (2)	174.1/322.8	0.33	3.57/5.25	9.15
SMK-8.7-Li-Al	185.1/316.0	0.13	0.64/3.83	4.6
SMK-11.4-Li-Al	176.3/310.6	0.03	0.50/2.82	3.35
SMK-14.1-Li-Al	160.7/319.7	0.26	2.58/2.96	5.8
SMK-17.2-Li-Al	177.1/325.0	0.66	1.21/2.87	4.74
SMK-22.0-Li-Al	182.1/308.1	0.10	0.67/2.59	3.36



**Abbildung 247:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme der Zersetzung der Probe GMK-1-HF-LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> (1) nach der Imprägnierung mit LiBH<sub>4</sub>, nach dem Mahlen des LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposits mit LiAlH<sub>4</sub> sowie nach der Imprägnierung mit LiAlH<sub>4</sub>. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 248:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme der Zersetzung der vollständig imprägnierten  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

**Tabelle 78:** Anhand der DSC- und  $\text{H}_2$ -Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte der thermischen Ereignisse und Zersetzungsreaktionen der  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$T_{\text{onset}}$ (DSC) [°C]	$T_{\text{onset}}$ ( $\text{H}_2$ ) [°C]
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ (1)	77.4 / 198.1 / 341.5	77.4 / 198.1 / 341.5
GMK-1-HF-Li-Al (1) (gemahlen)	77.6 / 109.0 / 301.2 / 402.6	169.1 / 313.1
GMK-1-HF-Li-Al (1) (schmelzprägniert)	75.1 / 177.6 / 303.3 / 430.8	183.3 / 312.8 / 435.4
GMK-1-HF-Li-Al (2)	78.1 / 174.1 / 197.0 / 299.5 / 425.9	177.1 / 301.8 / 435.8
SMK-8.7-Li-Al	99.4 / 113.4 / 185.2 / 300.1 / 436.2	178.7 / 257.3 / 304.2 / 440.4

Probe	$T_{\text{onset}}$ (DSC) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
SMK-11.4-Li-Al	100.2 / 146.3 / 188.0 / 295.6 / 419.9	139.9 / 187.2 / 299.2 / 434.8
SMK-14.1-Li-Al	103.4 / 160.5 / 184.4 / 251.7 / 299.4 / 426.0	151.0 / 310.7 / 429.8
SMK-17.2-Li-Al	103.0 / 188.3 / 254.6 / 299.5 / 429.8	185.2 / 300.8 / 431.0
SMK-22.0-Li-Al	105.6 / 184.4 / 258.4 / 297.5 / 429.3	180.0 / 301.0 / 434.9

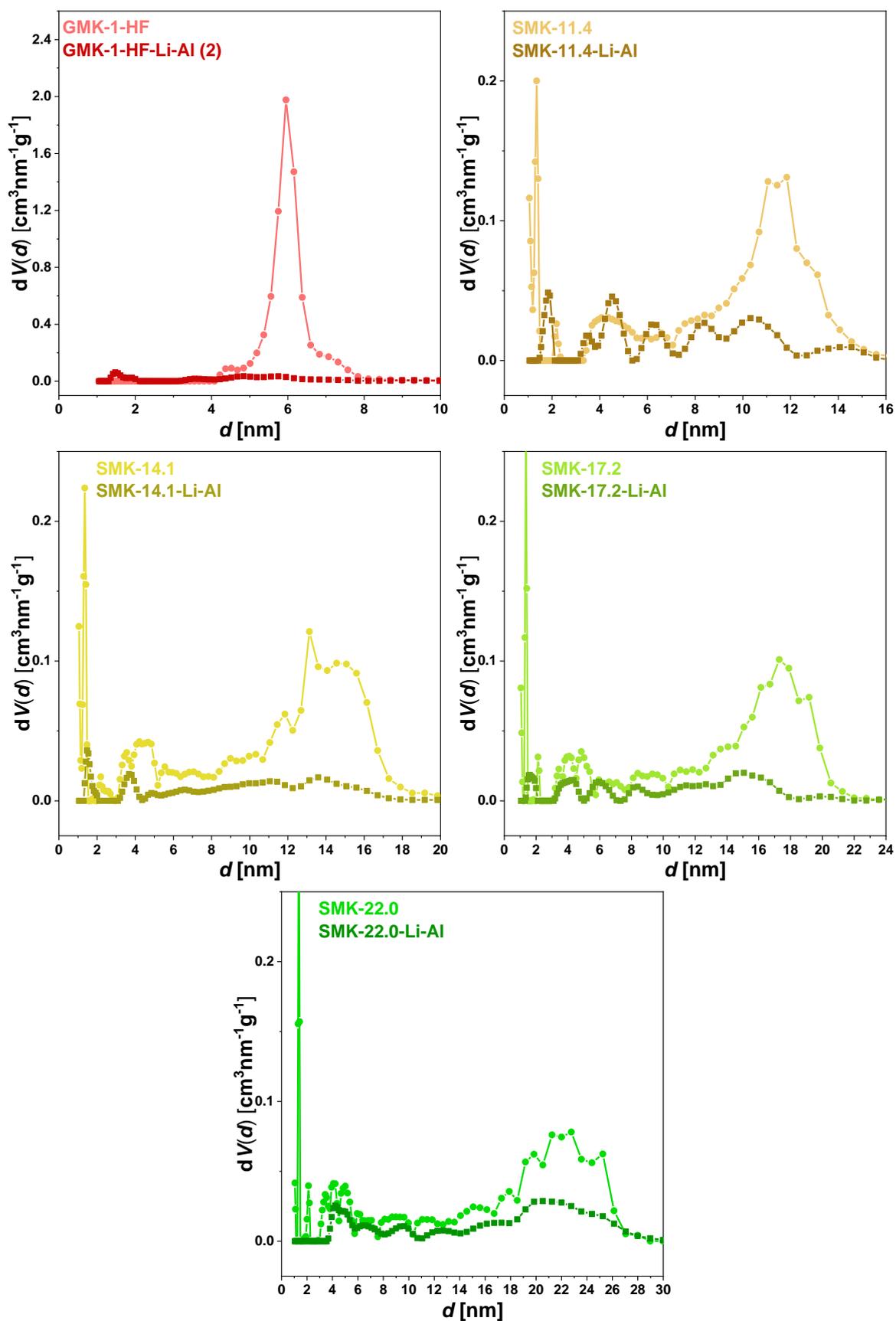
**Tabelle 79:** Anhand der TG-Kurven bestimmte, zum theoretischen gravimetrischen LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Anteil relative Massenverluste der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$\Delta m_{\text{relativ}}$ (Zersetzung 1) [%]	$\Delta m_{\text{relativ}}$ (Zersetzung 2) [%]	$\Delta m_{\text{relativ}}$ (Gesamt) [%]
GMK-1-HF-LiBH <sub>4</sub> (1)	14.15	-	14.15
GMK-1-HF-Li-Al (1) (gemahlen)	3.25	8.88	12.12
GMK-1-HF-Li-Al (1) (schmelzimprägniert)	1.50	8.70	10.20
GMK-1-HF-Li-Al (2)	7.86	11.56	19.43
SMK-8.7-Li-Al	1.47	8.82	10.30
SMK-11.4-Li-Al	1.52	8.57	10.09
SMK-14.1-Li-Al	7.09	8.13	15.22
SMK-17.2-Li-Al	3.58	8.49	12.07

Probe	$\Delta m_{\text{relativ}}$ (Zersetzung 1) [%]	$\Delta m_{\text{relativ}}$ (Zersetzung 2) [%]	$\Delta m_{\text{relativ}}$ (Gesamt) [%]
SMK-22.0-Li-Al	2.09	8.07	10.16

**Tabelle 80:** Mittels Gleichung 5.3, 5.4 und 5.5 berechnete Massen von  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  und Al sowie die korrigierten, gravimetrischen und volumetrischen Beladungsgrade der mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  imprägnierten  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Komposite. Bei der Berechnung des gravimetrischen Beladungsgrades wurde die Masse von entstandenem Al nicht als Bestandteil des Aktivmaterials berücksichtigt.

Probe	$m_{\text{LiAlH}_4}$ (korr) [mg]	$m_{\text{Li}_3\text{AlH}_6}$ (korr) [mg]	$m_{\text{Al}}$ (korr) [mg]	$w_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4}$ [Gew%] $\phi_{\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4}$ [Vol%]
GMK-1-HF-Li-Al (1)	32.0	86.1	86.3	40.7 71.5
GMK-1-HF-Li-Al (2)	16.1	43.2	43.3	38.4 62.5
SMK-8.7-Li-Al	16.9	49.2	49.3	35.0 68.7
SMK-11.4-Li-Al	13.2	33.7	33.7	26.3 70.2
SMK-14.1-Li-Al	14.0	37.5	37.6	29.4 69.0
SMK-17.2-Li-Al	12.4	33.3	33.4	27.3 68.3
SMK-22.0-Li-Al	29.8	31.4	31.4	27.9 58.1



**Abbildung 249:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDFT$  Equilibrium)) der übrigen, in Kapitel 6.7 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ -Komposite nach der vollständigen Schmelzimpregnierung.

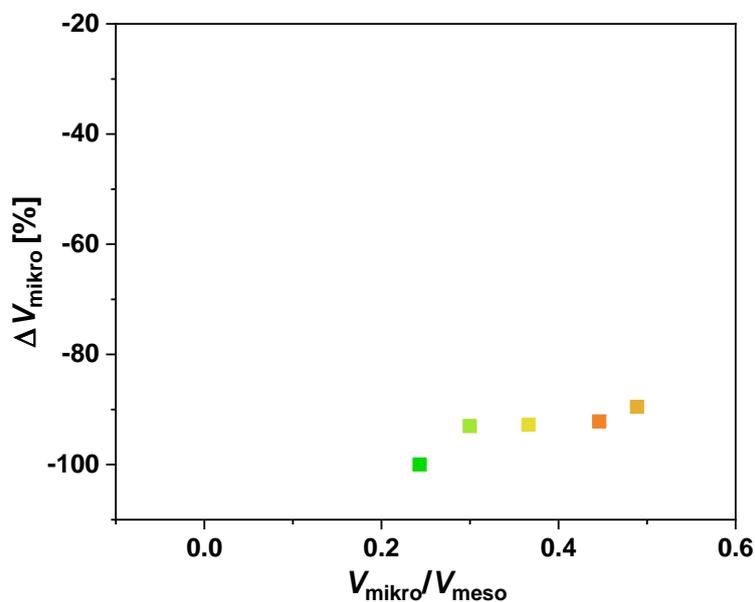
**Tabelle 81:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{\text{Pore}}$ , spezifische Oberfläche  $S_{\text{DFT}}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{meso}}$  der mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  imprägnierten porösen Kohlenstoffe; der mittlere Porendurchmesser des jeweiligen unbeladenen Kohlenstoffs ist in Rot aufgeführt.

Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_{\text{mikro}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{meso}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ (1)	6.0 (6.0)	219	-	0.333
GMK-1-HF-Li-Al (1) gemahlen	6.2 (6.0)	177	-	0.279
GMK-1-HF-Li-Al (1) schmelzprägniert	5.8 (6.0)	140	-	0.207
GMK-1-HF-Li-Al (2)	5.3 (6.0)	104	-	0.102
SMK-8.7-Li-Al	8.6 (8.7)	88	0.020	0.111
SMK-11.4-Li-Al	- (11.4)	127	0.020	0.197
SMK-14.1-Li-Al	11.8 (14.1)	77	0.013	0.144
SMK-17.2-Li-Al	14.9 (17.2)	78	0.010	0.164
SMK-22.0-Li-Al	21.4 (22.0)	107	-	0.353

**Tabelle 82:** Durch das Mahlen und Imprägnieren mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  erhaltene, prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  der porösen Kohlenstoffe.

Probe	$\Delta S_{\text{DFT}}$ [%]	$\Delta V_{\text{mikro}}$ [%]	$\Delta V_{\text{meso}}$ [%]	$\Delta V_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF- $\text{LiBH}_4$ (1)	-68.3	-	-67.8	-67.8
GMK-1-HF-Li-Al (1) gemahlen	-67.1	-	-65.4	-65.4
GMK-1-HF-Li-Al (1) schmelzprägniert	-78.0	-	-78.3	-78.3
GMK-1-HF-Li-Al (2)	-84.3	-	-89.7	-89.7
SMK-8.7- Li-Al	-91.2	-92.2	-80.6	-84.2
SMK-11.4- Li-Al	-82.1	-89.5	-49.6	-62.7
SMK-14.1- Li-Al	-88.2	-92.8	-70.6	-76.5

Probe	$\Delta S_{DFT}$ [%]	$\Delta V_{\text{mikro}}$ [%]	$\Delta V_{\text{meso}}$ [%]	$\Delta V_{\text{gesamt}}$ [%]
SMK-17.2- Li-Al	-86.0	-93.0	-65.7	-72.0
SMK-22.0- Li-Al	-80.1	-100	-37.3	-49.6



**Abbildung 250:** Mittels  $N_2$ -Physisorption bestimmte prozentuale Reduktion des Mikroporenvolumens in Abhängigkeit des Verhältnisses  $V_{\text{mikro}}/V_{\text{meso}}$  in den  $LiBH_4$ - $LiAlH_4$ -Kohlenstoff-Kompositen.

**Tabelle 83:** Anhand der TG-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Massenverluste vor, während und nach der Zersetzung der gemahlten und schmelzimprägnierten  $LiBH_4$ - $Mg(BH_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite.

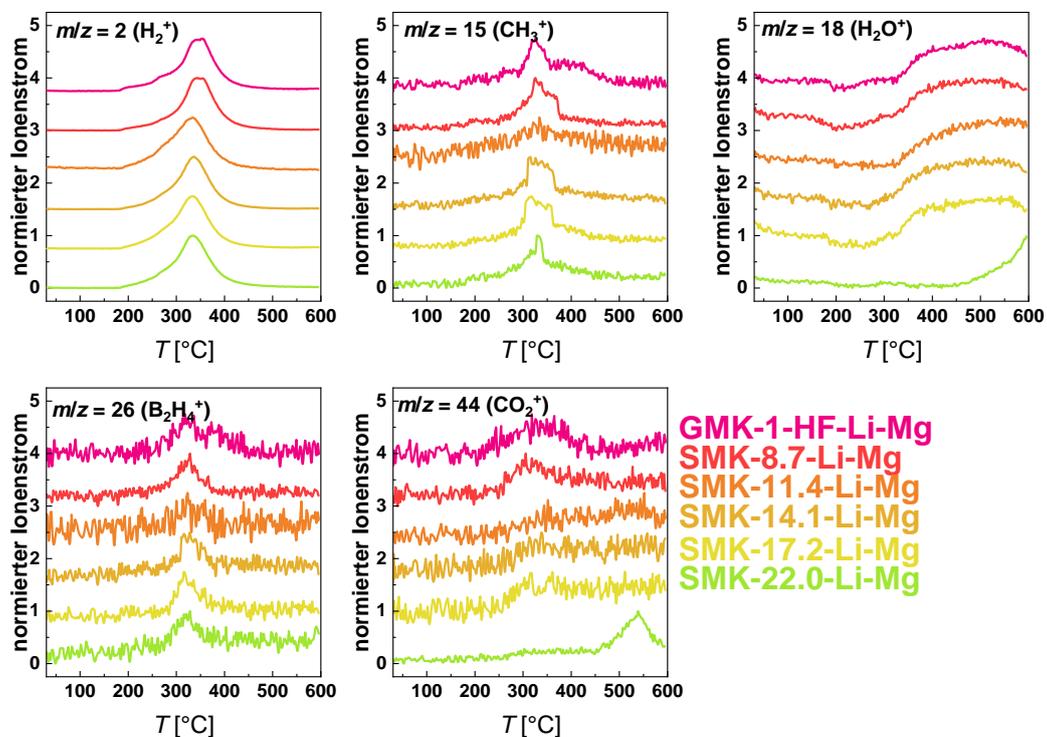
Probe	$T_{\text{onset}}$ (TG) [°C]	$\Delta m_{\text{vor Schmelze}}$ [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-Li-Mg	291	0.38	6.64	7.02
GMK-1-HF-Li-Mg-I	290	0.04	6.12	6.16
SMK-8.7-Li-Mg	292	0.78	5.33	6.11
SMK-8.7-Li-Mg-I	291	0.25	4.69	4.94
SMK-11.4-Li-Mg	281	0.44	3.05	3.49
SMK-11.4-Li-Mg-I	251	0.58	2.18	2.76
SMK-14.1-Li-Mg	293	0.86	3.01	3.87
SMK-14.1-Li-Mg-I	264	0.40	2.73	3.13
SMK-17.2-Li-Mg	279	0.95	3.50	4.45

Probe	$T_{\text{onset}}$ (TG) [°C]	$\Delta m_{\text{vor Schmelze}}$ [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
SMK-17.2-Li-Mg-I	257	0.40	2.09	2.49
SMK-22.0-Li-Mg	282	0.77	3.94	4.71
SMK-22.0-Li-Mg-I	270	0.06	3.18	3.24

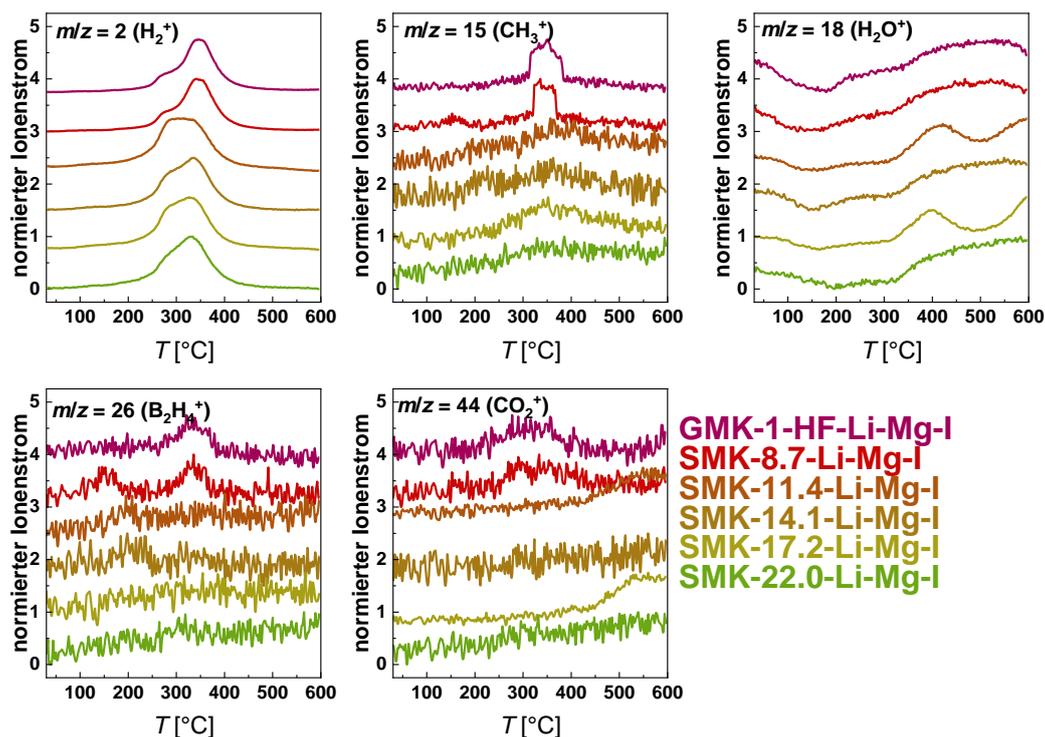
**Tabelle 84:** Anhand der DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte der thermischen Ereignisse und Zersetzungsreaktionen der LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$T_{\text{onset}}$ (DSC) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
GMK-1-HF-Li-Mg	110, 162, 177, 299, 331	183, 247, 308
GMK-1-HF-Li-Mg-I	81.1, 112, 180, 247, 303	243, 311
SMK-8.7-Li-Mg	111, 163, 178, 306, 349	188, 250, 308
SMK-8.7-Li-Mg-I	100, 145, 180, 246, 309, 347	247, 307
SMK-11.4-Li-Mg	111, 162, 282	230
SMK-11.4-Li-Mg-I	103, 112, 151, 182, 254, 313	242
SMK-14.1-Li-Mg	112, 162, 179, 296	289
SMK-14.1-Li-Mg-I	104, 112, 152, 182, 258, 306	245, 320
SMK-17.2-Li-Mg	111, 161, 177, 298, 418	261
SMK-17.2-Li-Mg-I	105, 112, 156, 181, 256, 299	246, 301
SMK-22.0-Li-Mg	111, 162, 178, 307	276

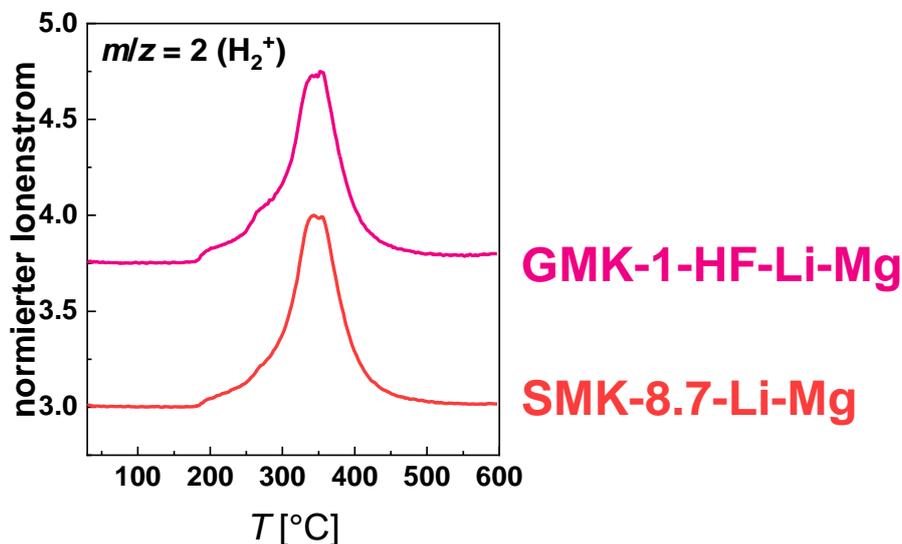
Probe	$T_{\text{onset}}$ (DSC) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
SMK-22.0-Li-Mg-I	110, 159, 181, 256, 305, 417	234, 310



**Abbildung 251:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der gemahlene LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite im Temperaturbereich von 30-600 °C. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



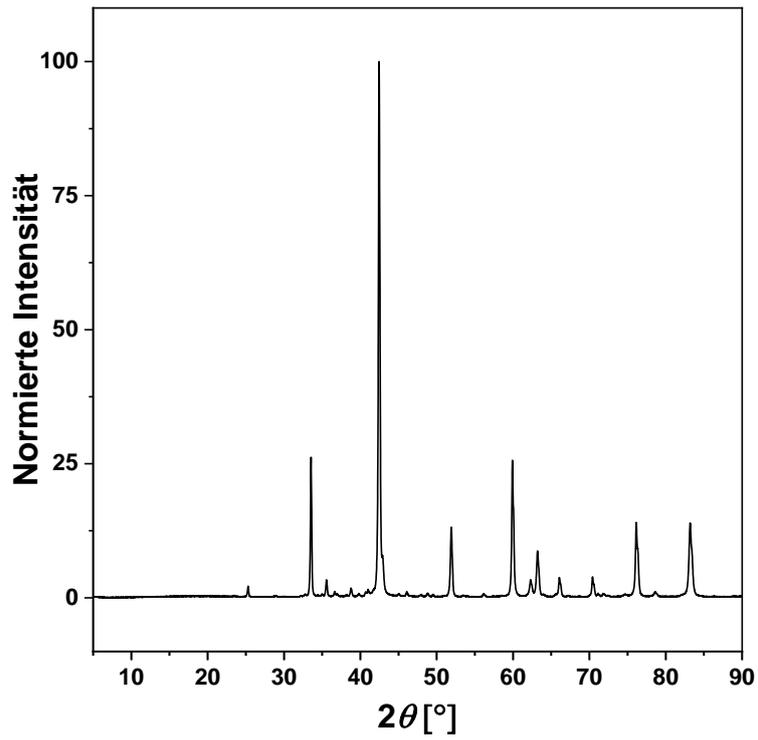
**Abbildung 252:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 44$ ) der schmelzprägnierten  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Kohlenstoff-Komposite}$  im Temperaturbereich von 30-600 °C. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



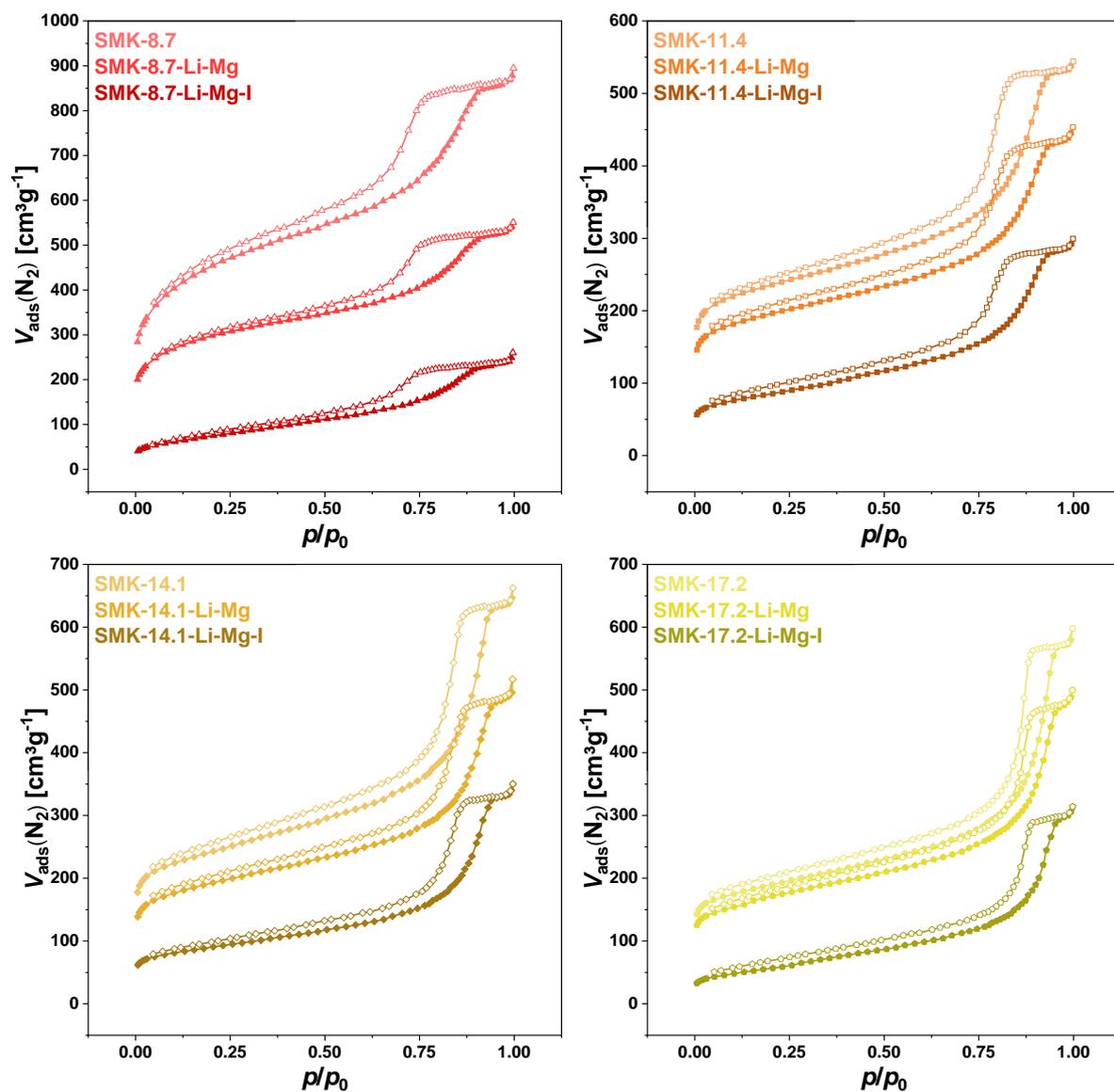
**Abbildung 253:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2$ ) der Proben GMK-1-HF-Li-Mg und SMK-8.7-Li-Mg. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben

**Tabelle 85:** Anhand der TG-Kurven bestimmte, zum theoretischen gravimetrischen  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Anteil relative Massenverluste der Zersetzung der  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite.

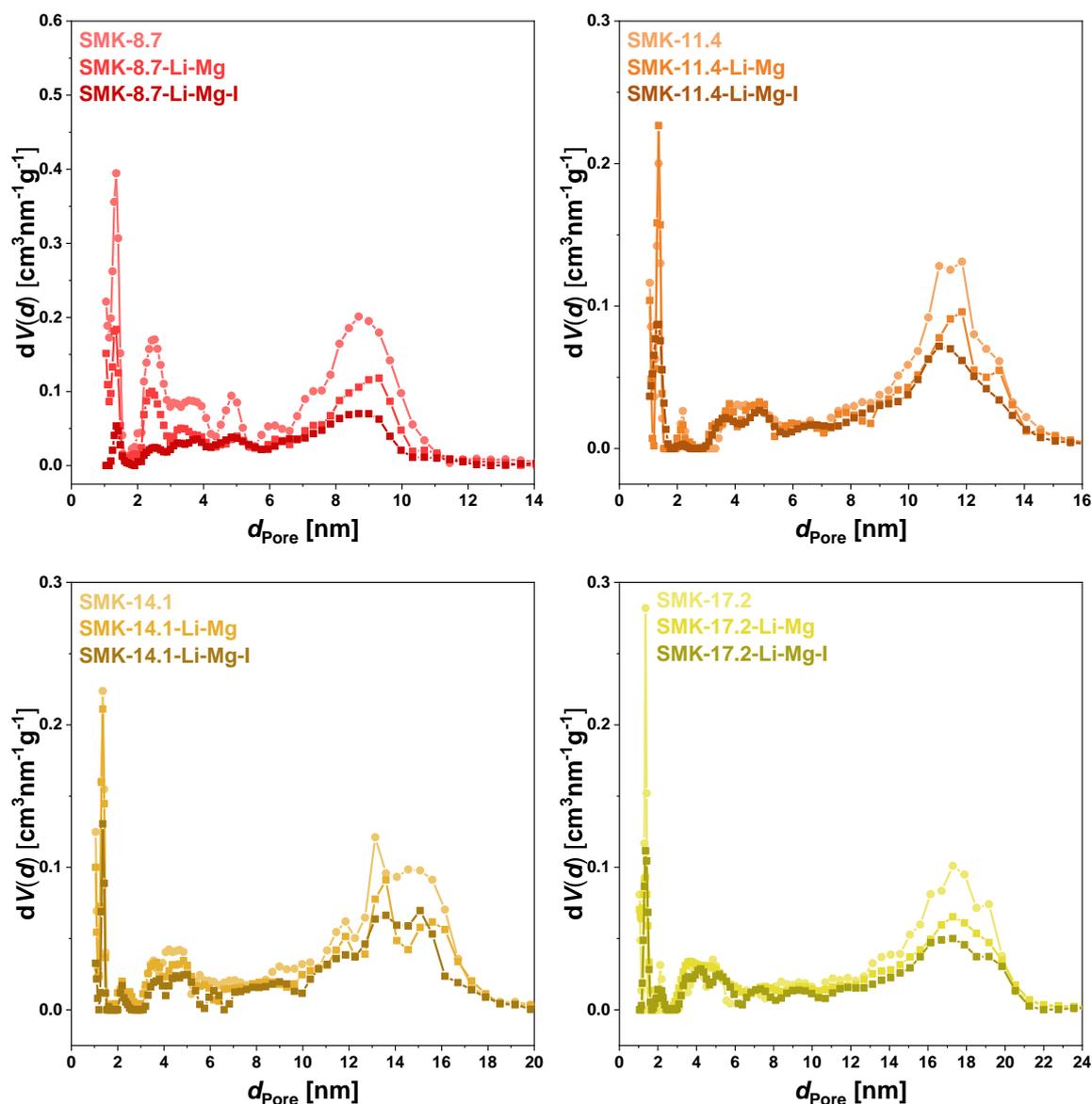
<b>Probe</b>	<b><math>\Delta m_{\text{relativ}}</math> (Zersetzung) [%]</b>
GMK-1-HF-Li-Mg	15.3
GMK-1-HF-Li-Mg-I	15.9
SMK-8.7-Li-Mg	15.9
SMK-8.7-Li-Mg-I	15.8
SMK-11.4-Li-Mg	15.2
SMK-11.4-Li-Mg-I	14.6
SMK-14.1-Li-Mg	12.3
SMK-14.1-Li-Mg-I	14.3
SMK-17.2-Li-Mg	15.0
SMK-17.2-Li-Mg-I	10.7
SMK-22.0-Li-Mg	14.6
SMK-22.0-Li-Mg-I	13.7



**Abbildung 254:** Normiertes P-XRD von MgB<sub>2</sub> als Volumenmaterial. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt.



**Abbildung 255:**  $N_2$ -Physisorptionsisothermen (77 K) der übrigen, in Kapitel 6.8 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der gemahlten und schmelzimprägnierten  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Komposite.



**Abbildung 256:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren, QSDFT Equilibrium)) der übrigen, in Kapitel 6.8 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe sowie der gemahlene und schmelzimpregnierten  $LiBH_4$ - $Mg(BH_4)_2$ -Komposite.

**Tabelle 86:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{Pore}$ , spezifische Oberfläche  $S_{DFT}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{mikro}$  und  $V_{meso}$  der mit  $LiBH_4$  und  $Mg(BH_4)_2$  gemahlene und imprägnierten porösen Kohlenstoffe; der mittlere Porendurchmesser des jeweiligen unbeladenen Kohlenstoffs ist in Rot aufgeführt.

Probe	$d_{Pore}$ [nm]	$S_{DFT}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{mikro}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{meso}$ [cm <sup>3</sup> /g]
GMK-1-HF-Li-Mg	6.0 (6.0)	998	-	0.978
GMK-1-HF-Li-Mg-I	5.9 (6.0)	195	-	0.301
SMK-8.7-Li-Mg	8.8 (8.7)	1045	0.293	0.485

Anhang

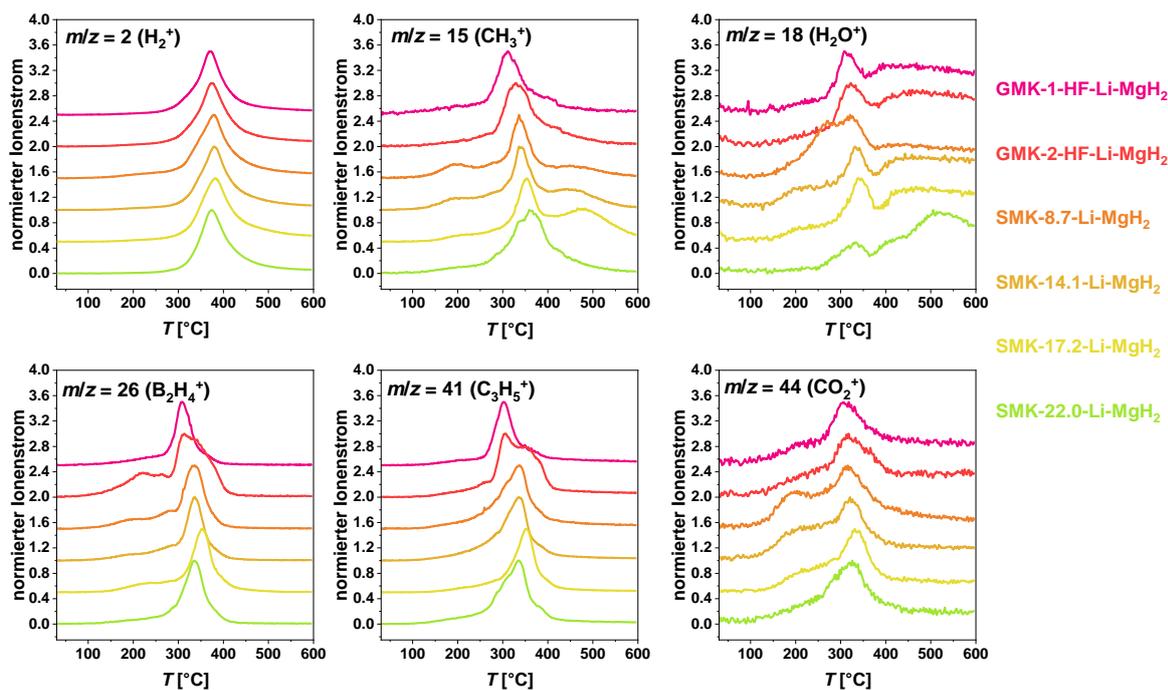
Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
SMK-8.7-Li-Mg-I	8.5 (8.7)	251	0.023	0.334
SMK-11.4-Li-Mg	11.5 (11.4)	741	0.218	0.425
SMK-11.4-Li-Mg-I	11.3 (11.4)	323	0.071	0.356
SMK-14.1-Li-Mg	13.9 (14.1)	709	0.292	0.432
SMK-14.1-Li-Mg-I	13.9 (14.1)	349	0.074	0.424
SMK-17.2-Li-Mg	17.3 (17.2)	681	0.260	0.451
SMK-17.2-Li-Mg-I	17.1 (17.2)	203	0.037	0.415
SMK-22.0-Li-Mg	22.3 (22.0)	667	0.188	0.539
SMK-22.0-Li-Mg-I	22.0 (22.0)	161	0.018	0.437

**Tabelle 87:** Durch das Mahlen und Imprägnieren mit LiBH<sub>4</sub> und Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> erhaltene, prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  der porösen Kohlenstoffe.

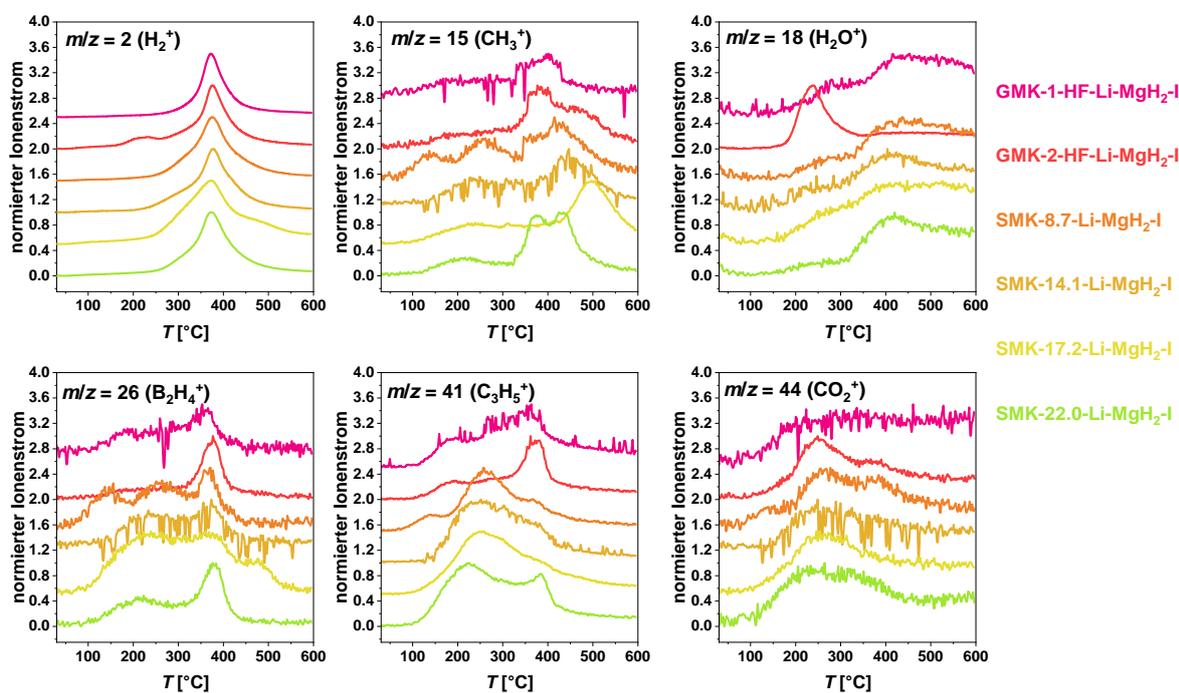
Probe	$\Delta S_{\text{DFT}}$ [%]	$\Delta V_{\text{mikro}}$ [%]	$\Delta V_{\text{meso}}$ [%]	$\Delta V_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-Li-Mg	63.7	-	7.13	7.13
GMK-1-HF-Li-Mg-I	-70.5	-	-69.55	-69.6
SMK-8.7-Li-Mg	1.78	12.1	-17.2	-8.17
SMK-8.7-Li-Mg-I	-76.9	-91.7	-46.2	-60.2
SMK-11.4-Li-Mg	-3.60	5.34	0.36	2.00
SMK-11.4-Li-Mg-I	-60.6	-67.8	-21.1	-36.4
SMK-14.1-Li-Mg	1.85	52.3	-17.6	1.15
SMK-14.1-Li-Mg-I	-53.2	-64.0	-24.5	-35.1
SMK-17.2-Li-Mg	15.8	72.3	-10.4	8.69
SMK-17.2-Li-Mg-I	-67.2	-76.7	-21.5	-34.3
SMK-22.0-Li-Mg	22.3	35.4	-5.59	2.42
SMK-22.0-Li-Mg-I	-71.9	-87.7	-27.1	-39.0

**Tabelle 88:** Anhand der TG-Kurven bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte und Massenverluste vor, während und nach der Zersetzung der gemahlene und schmelzprägnierten  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$T_{\text{onset}}$ (TG) [°C]	$\Delta m_{\text{vor Schmelze}}$ [%]	$\Delta m_{\text{Zersetzung}}$ [%]	$\Delta m_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	273	3.12	3.93/5.25	12.3
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	304	0.52	6.12	6.64
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	265	2.98	4.55/6.93	14.5
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	181/346	-	3.57/5.97	9.54
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub>	262	3.71	8.14	11.9
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub> -I	206/351	0.46	4.94	5.40
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub>	270	3.12	4.62/3.09	10.8
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub> -I	182/340	1.09	4.55	5.64
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub>	291	2.34	9.50	11.8
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub> -I	181	1.57	4.06	5.63
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub>	280	2.12	7.89	10.0
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub> -I	143/322	1.47	3.90	5.37



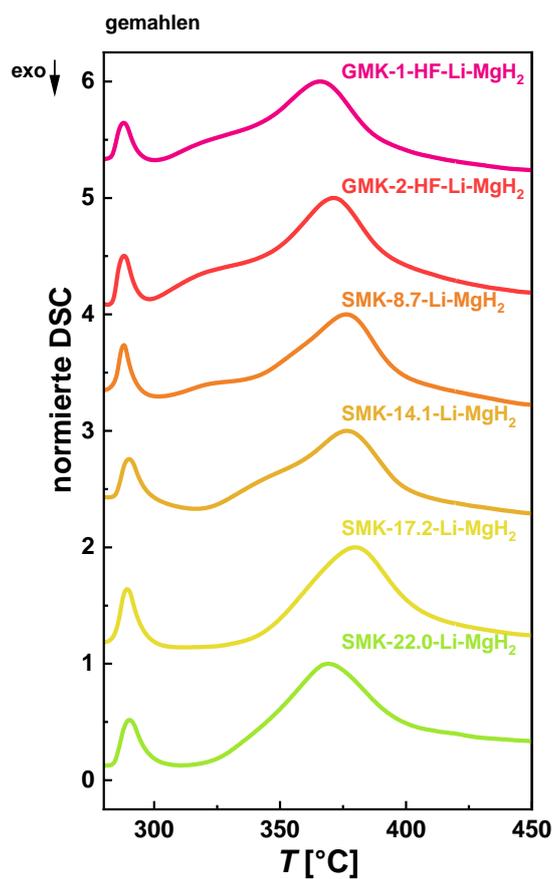
**Abbildung 257:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 41, 44$ ) der gemahlene LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite im Temperaturbereich von 30-600 °C. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



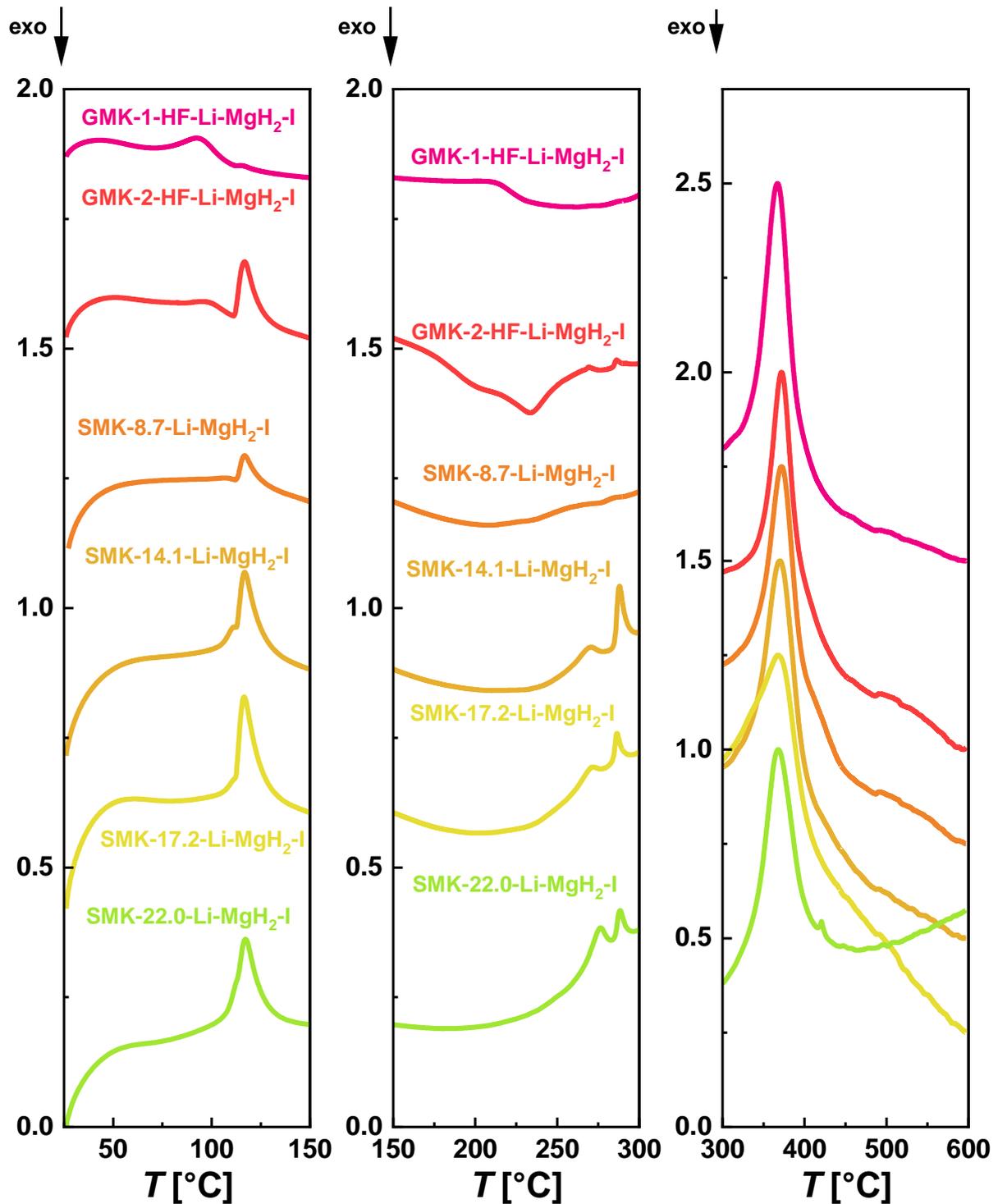
**Abbildung 258:** Mittels STA bestimmte, normierte Ionenströme ( $m/z = 2, 15, 18, 26, 41, 44$ ) der schmelzprägnierten LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite im Temperaturbereich von 30-600 °C. Bei der Normierung wurde der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gewählt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

**Tabelle 89:** Anhand der DSC- und Ionenströme bestimmte  $T_{\text{onset}}$ -Werte der thermischen Ereignisse und Zersetzungsreaktionen der  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$T_{\text{onset}}$ (DSC) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (H <sub>2</sub> ) [°C]	$T_{\text{onset}}$ (Ionenströme) [°C]
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	111, 283, 304, 345	324	265 (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> )
GMK-1-HF-Li-Mg-I	78.3, 188, 336	332	-
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	111, 252, 284, 303, 350	324	280 (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> )
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	89.7, 112, 174, 218, 284, 349	171, 337	185 (H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> )
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub>	111, 284, 307, 344	311	279 (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> )
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub> -I	99.7, 113, 343	323	-
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub>	113, 285, 322, 359	322	279 (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ), 307 (B <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> )
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub> -I	105, 113, 248, 285, 342	314	-
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub>	113, 248, 284, 342	319	316 (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> )
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub> -I	106, 113, 248, 284, 320	242	-
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub>	113, 284, 332	322	272 (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> )
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub> -I	110, 258, 277, 340	320	-



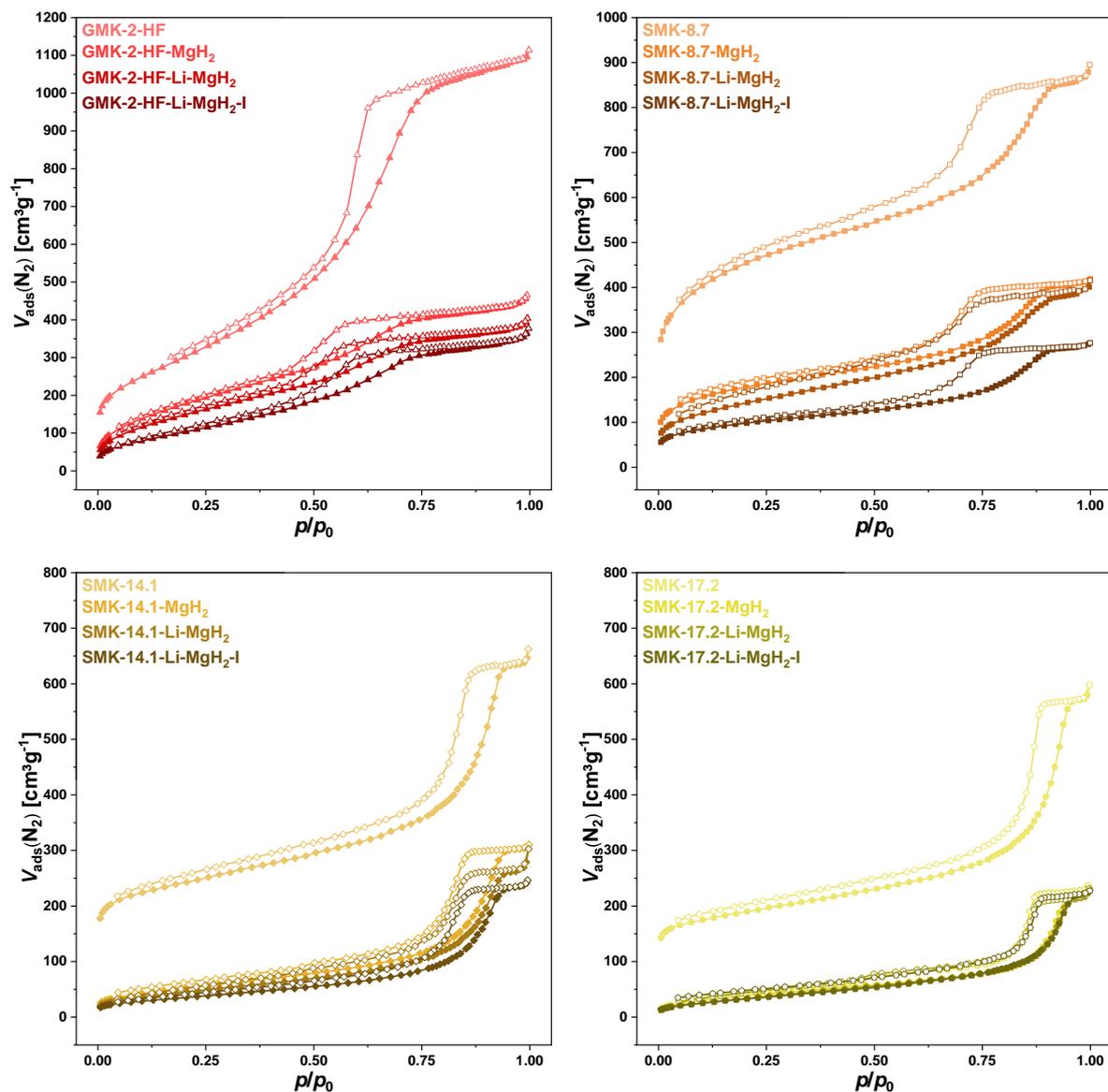
**Abbildung 259:** Mittels STA bestimmte DSC-Kurven der gemahlene LIBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite im Temperaturbereich von 280-450 °C. Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 260:** Mittels STA bestimmte DSC-Kurven der schmelzimpregnierten LIBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite in den Temperaturbereichen von 30-150 °C (links), 150-300 °C (Mitte) und 300-600 °C (rechts). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

**Tabelle 90:** Anhand der TG-Kurven bestimmte, zum theoretischen gravimetrischen  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ -Anteil relative Massenverluste der Zersetzung der  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ -Kohlenstoff-Komposite.

<b>Probe</b>	<b><math>\Delta m_{\text{relativ}}</math> (vor Schmelze) [%]</b>	<b><math>\Delta m_{\text{relativ}}</math> (Zersetzung) [%]</b>	<b><math>\Delta m_{\text{relativ}}</math> (gesamt) [%]</b>
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	10.9	32.0	42.9
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	1.81	21.3	23.1
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	10.5	32.2	42.7
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	4.06	29.7	33.8
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub>	19.8	43.5	55.3
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub> -I	7.33	22.7	30.0
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub>	20.0	49.4	69.4
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub> -I	9.29	26.9	36.2
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub>	16.6	67.4	84.0
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub> -I	11.1	28.8	39.9
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub>	10.6	39.5	51.1
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub> -I	7.35	19.5	26.9



**Abbildung 261:**  $N_2$ -Physorptionsisothermen (77 K) der übrigen, in Kapitel 6.9 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe, deren jeweilige  $MgH_2$ -Kohlenstoff-Komposite sowie deren gemahlene und schmelzpräparierten  $LiBH_4$ - $MgH_2$ -Kohlenstoff-Kompositen.

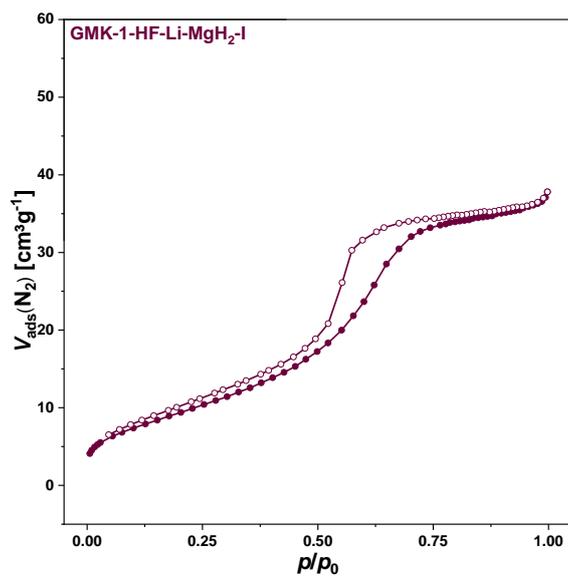


Abbildung 262: N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen (77 K) der Probe GMK-1-HF-Li-MgH<sub>2</sub>-I.

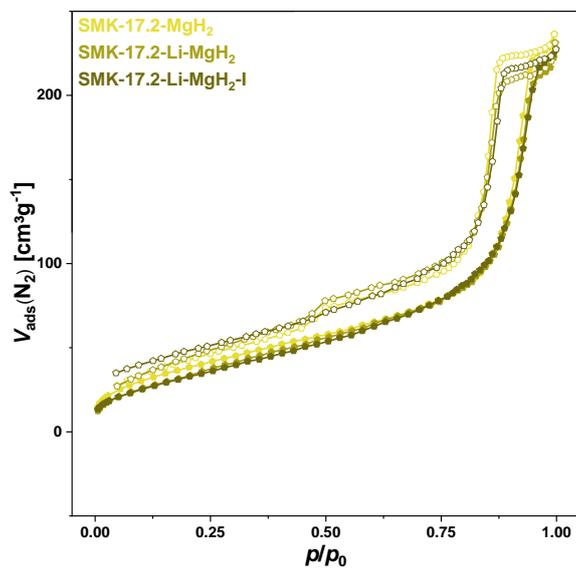
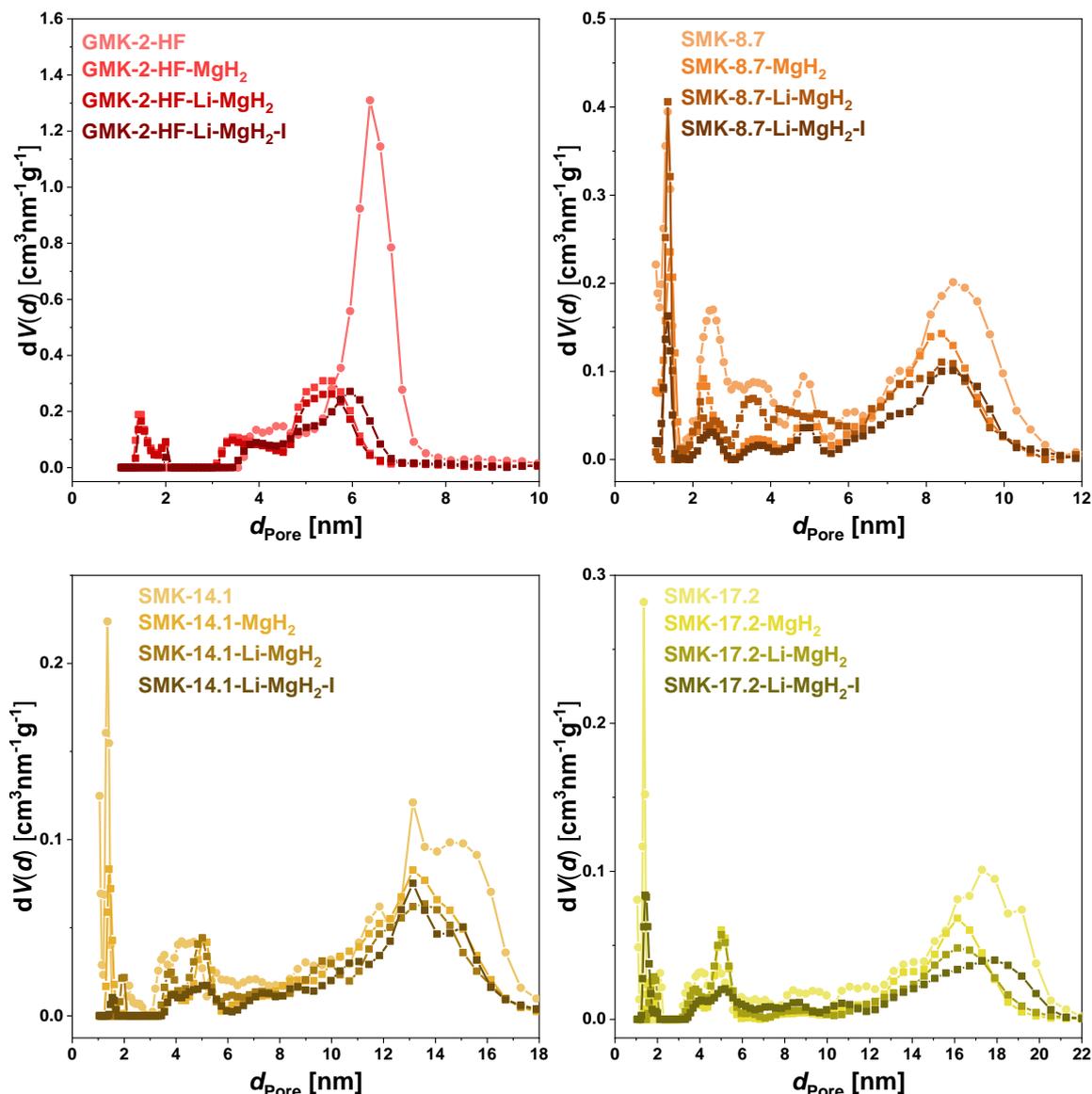


Abbildung 263: N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen (77 K) der Proben SMK-17.2-MgH<sub>2</sub>, SMK-17.2-Li-MgH<sub>2</sub> und SMK-17.2-Li-MgH<sub>2</sub>-I im Vergleich.



**Abbildung 264:** Porengrößenverteilungen nach DFT (berechnet anhand des Modells  $N_2$  an Kohlenstoff, (schlitz/zylindr. Poren,  $QSDFT$  Equilibrium)) der übrigen, in Kapitel 6.9 nicht gezeigten, unbeladenen porösen Kohlenstoffe, deren jeweilige  $MgH_2$ -Kohlenstoff-Komposite sowie deren gemahlene und schmelzimpregnierten  $LiBH_4$ - $MgH_2$ -Kohlenstoff-Kompositen.

**Tabelle 91:** Mittlerer Porendurchmesser  $d_{Pore}$ , spezifische Oberfläche  $S_{DFT}$ , mikro- und Mesoporenvolumen  $V_{mikro}$  und  $V_{meso}$  der mit  $LiBH_4$  und  $MgH_2$  gemahlene und imprägnierten porösen Kohlenstoffe; der mittlere Porendurchmesser des jeweiligen unbeladenen Kohlenstoffs ist in Rot aufgeführt.

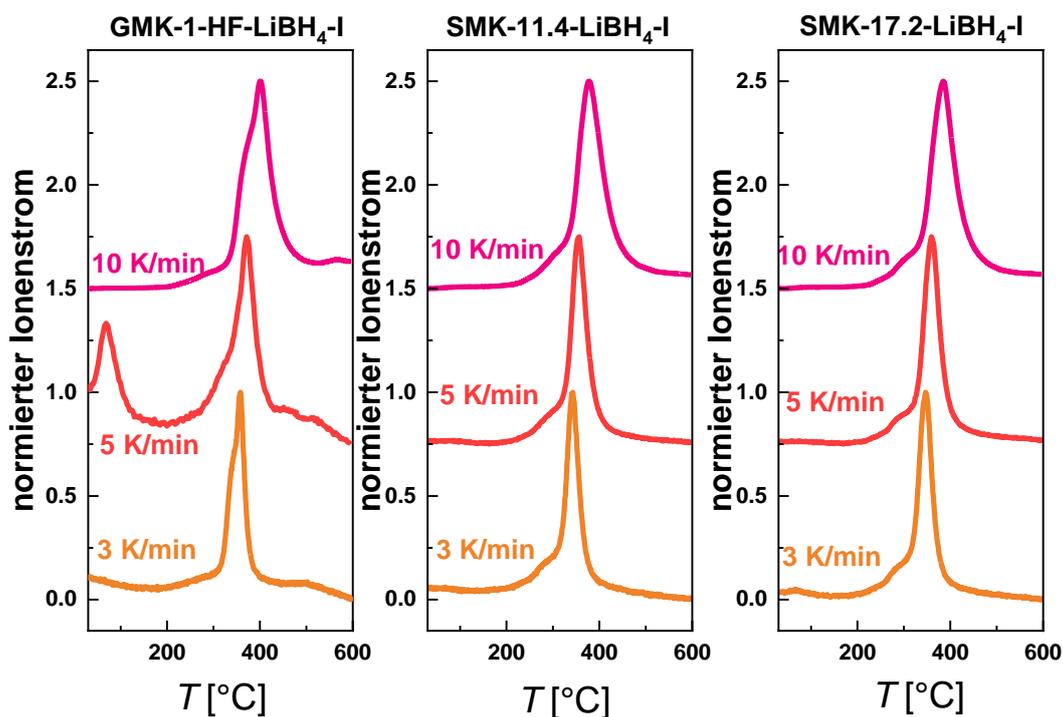
Probe	$d_{Pore}$ [nm]	$S_{DFT}$ [ $m^2/g$ ]	$V_{mikro}$ [ $cm^3/g$ ]	$V_{meso}$ [ $cm^3/g$ ]
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	5.5 (6.0)	549	-	0.778
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	5.8 (6.0)	36	-	0.054
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	5.4 (6.4)	454	-	0.565

Anhang

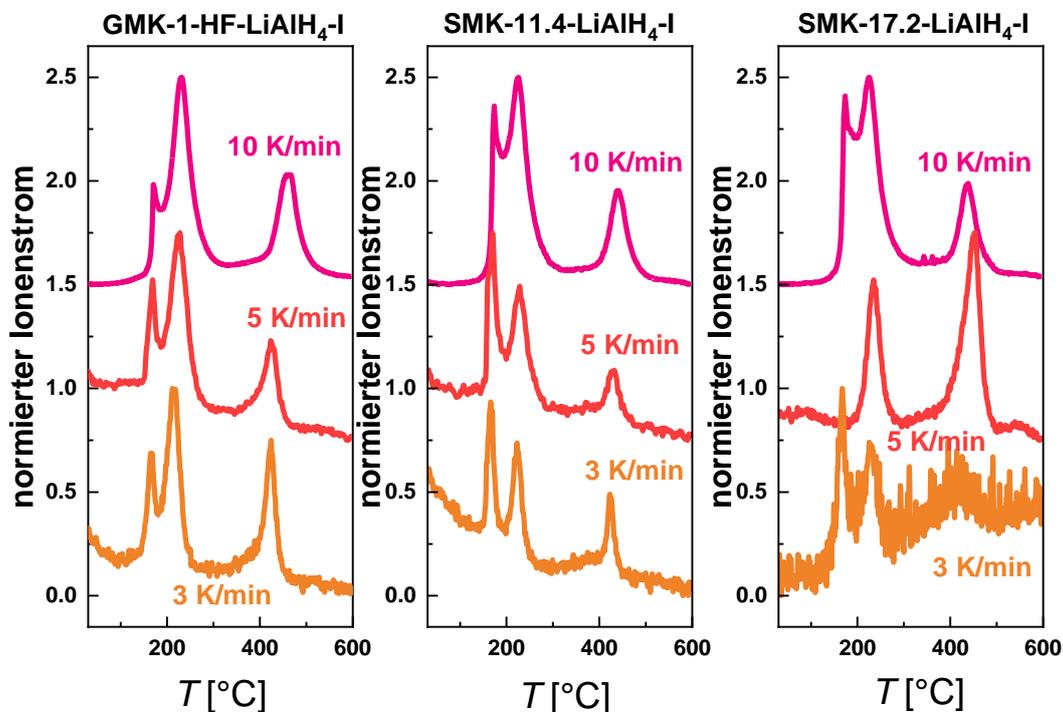
Probe	$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$S_{\text{DFT}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{meso}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	5.7 (6.4)	365	-	0.519
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub>	8.2 (8.7)	469	0.076	0.588
SMK-8.7-Li-Mg H <sub>2</sub> -I	8.5 (8.7)	324	0.064	0.401
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub>	13.3 (14.1)	165	0.008	0.404
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub> -I	13.4 (14.1)	133	-	0.356
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub>	16.1 (17.2)	134	-	0.324
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub> -I	17.0 (17.2)	139	0.027	0.334
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub>	20.9 (22.0)	123	-	0.402
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub> -I	20.6 (22.0)	103	-	0.357

**Tabelle 92:** Durch das Mahlen und Imprägnieren mit LiBH<sub>4</sub> und MgH<sub>2</sub> erhaltene, prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche  $\Delta S_{\text{DFT}}$ , des mikro- und Mesoporenvolumens  $\Delta V_{\text{mikro}}$  und  $\Delta V_{\text{meso}}$  sowie des Gesamtporenvolumens  $\Delta V_{\text{gesamt}}$  der porösen Kohlenstoffe.

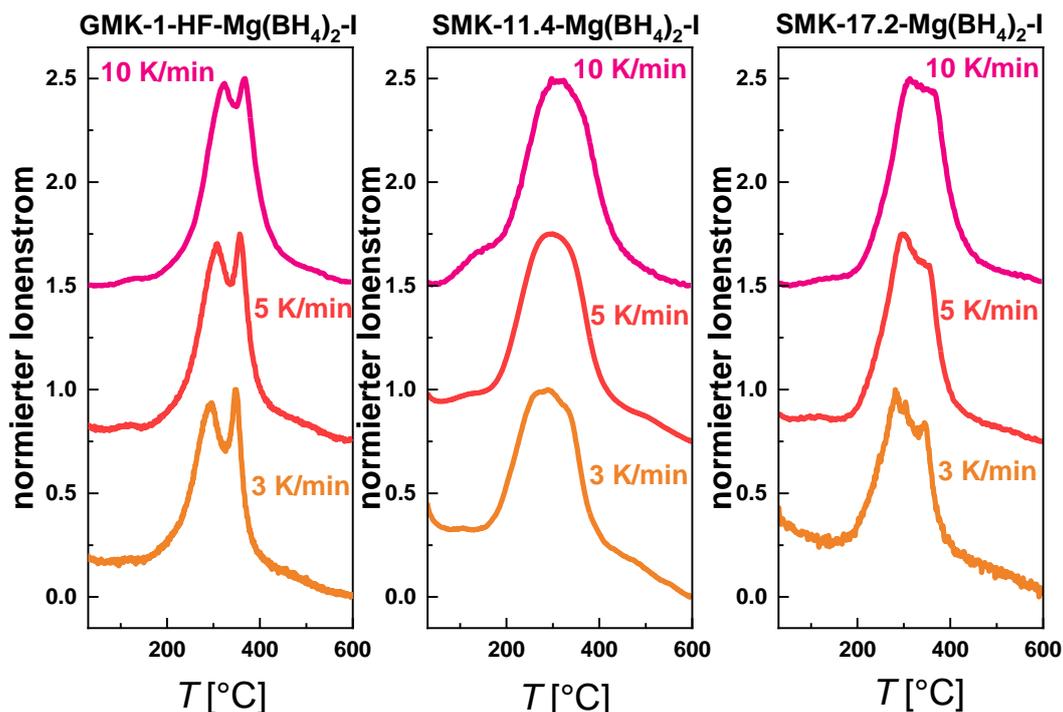
Probe	$\Delta S_{\text{DFT}}$ [%]	$\Delta V_{\text{mikro}}$ [%]	$\Delta V_{\text{meso}}$ [%]	$\Delta V_{\text{gesamt}}$ [%]
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	-17.9	-	-22.3	-22.3
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	-95.1	-	-95.1	-95.1
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	-27.3	-	-42.3	-42.3
GMK-2-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	-46.1	-	-51.1	-51.1
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub>	-57.5	-73.0	-18.7	-35.5
SMK-8.7-Li-MgH <sub>2</sub> -I	-73.1	-79.1	-51.0	-59.7
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub>	-76.2	-95.8	-24.2	-43.4
SMK-14.1-Li-MgH <sub>2</sub> -I	-82.1	-100	-36.3	-53.4
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub>	-77.0	-100	-34.9	-59.9
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub> -I	-77.9	-83.3	-42.9	-52.2
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub>	-77.2	-100	-28.7	-42.7
SMK-22.0-Li-MgH <sub>2</sub> -I	-82.0	-100	-40.5	-52.1



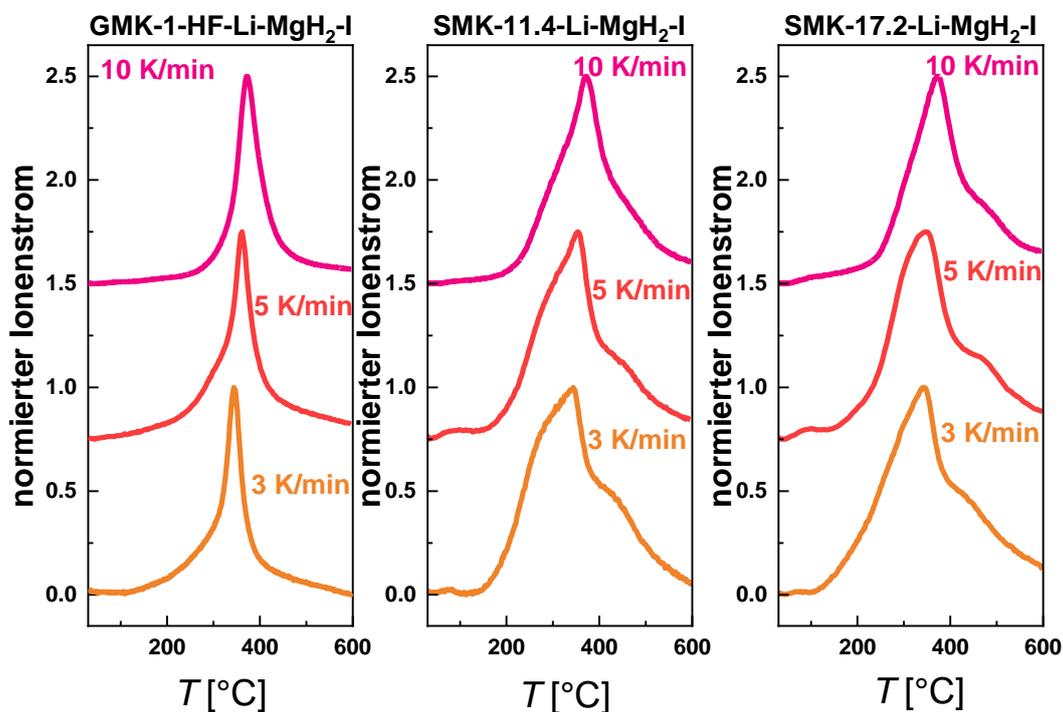
**Abbildung 265:** Mittels STA bestimmte Ionenströme ( $m/z = 2$ ) der Zersetzung der schmelzimprägnierten LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



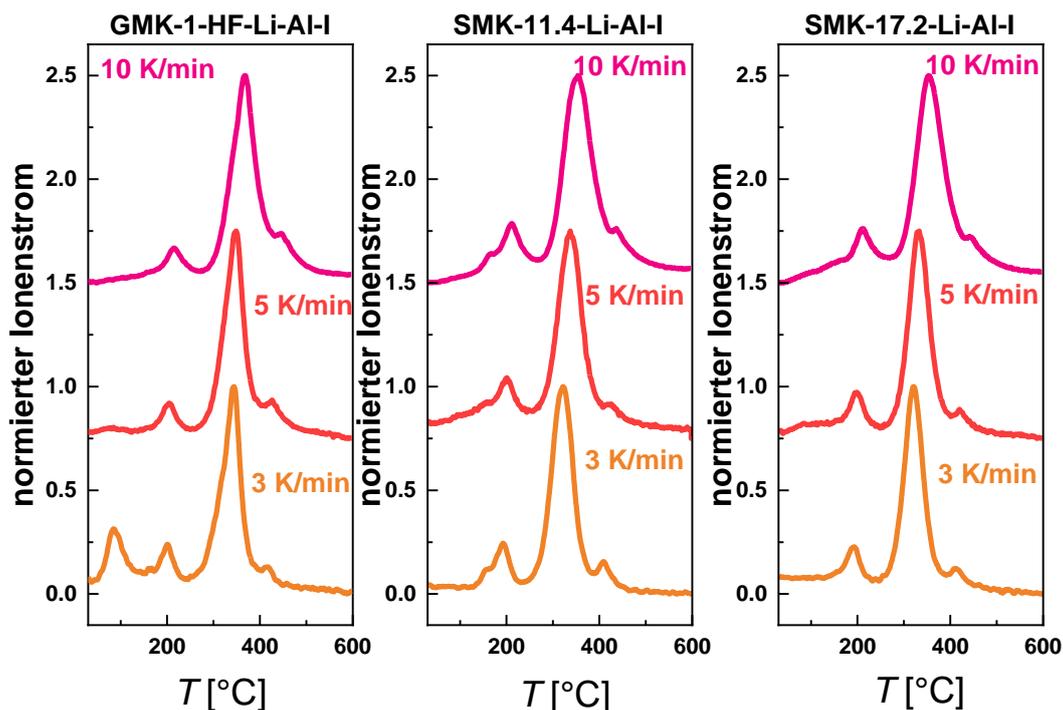
**Abbildung 266:** Mittels STA bestimmte Ionenströme ( $m/z = 2$ ) der Zersetzung der schmelzimprägnierten LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



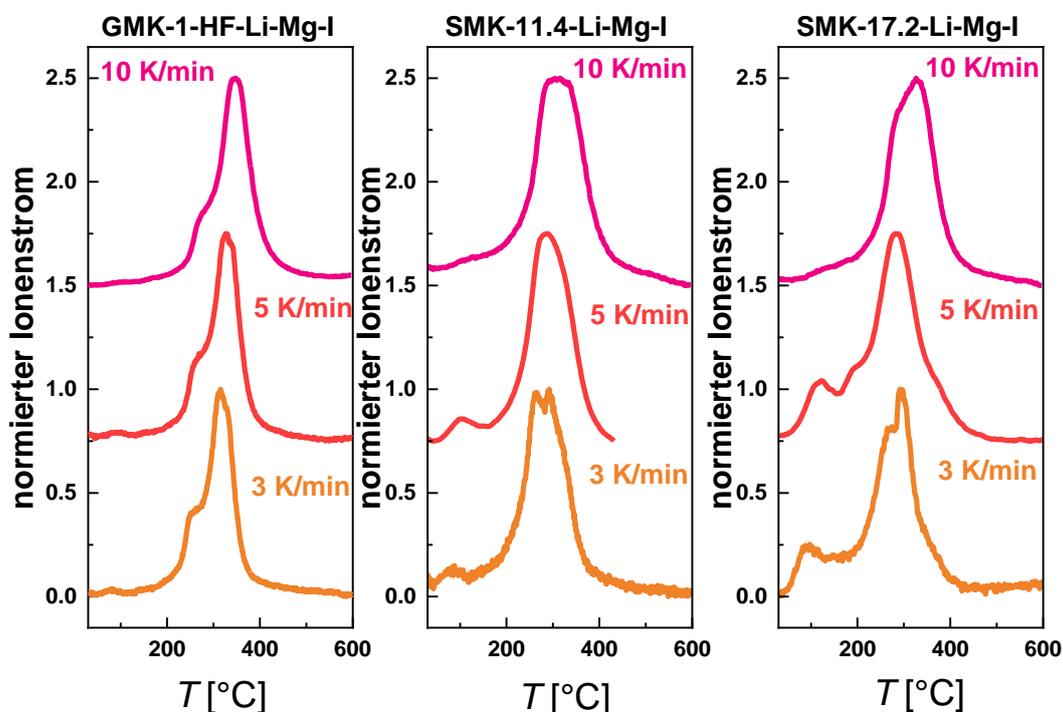
**Abbildung 267:** Mittels STA bestimmte Ionenströme ( $m/z = 2$ ) der Zersetzung der schmelzimpregnierten Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 268:** Mittels STA bestimmte Ionenströme ( $m/z = 2$ ) der Zersetzung der schmelzimpregnierten LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 269:** Mittels STA bestimmte Ionenströme ( $m/z = 2$ ) der Zersetzung der schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ -Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.



**Abbildung 270:** Mittels STA bestimmte Ionenströme ( $m/z = 2$ ) der Zersetzung der schmelzimpregnierten  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Kohlenstoff-Komposite bei unterschiedlichen Heizraten (3 K/min, 5 K/min, 10 K/min). Bei der Normierung wurde jeweils der Datenpunkt mit der höchsten Intensität als 100 % gesetzt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

**Tabelle 93:** Anhand der bei unterschiedlichen Heizraten  $\beta$  erhaltenen DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite bestimmte Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  (H<sub>2</sub>).

Probe	$\beta$ [K/min]	$T_M$ (DSC) [°C]	$T_M$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
GMK-1-HF-LiBH <sub>4</sub> -I	3	356.0	358.2
	5	368.9	371.5
	10	385.3	399.8
SMK-11.4-LiBH <sub>4</sub> -I	3	339.8	342.5
	5	351.3	356.6
	10	374.3	378.7
SMK-17.2-LiBH <sub>4</sub> -I	3	343.8	346.5
	5	355.7	359.3
	10	379.1	384.5

**Tabelle 94:** Anhand der bei unterschiedlichen Heizraten  $\beta$  erhaltenen DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven der Zersetzung der LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite bestimmte Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  (H<sub>2</sub>).

Probe	$\beta$ [K/min]	$T_M$ (DSC) [°C]	$T_M$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I	3	- / 214.5 / 421.8	164.5 / 211.6 / 423.9
	5	154.9 / 224.6 / 422.1	168.8 / 227.6 / 423.4
	10	169.3 / 225.1 / 449.8	170.4 / 230.6 / 461.4
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub> -I	3	156.3 / 226.5 / 422.3	165.8 / 222.5 / 422.6
	5	157.7 / - / 422.4	170.0 / 228.3 / 431.8
	10	171.0 / 237.8 / 461.3	173.5 / 243.6 / 467.1
SMK-17.2-LiAlH <sub>4</sub> -I	3	- / 230.3 / -	167.2 / 225.3 / -
	5	- / 231.6 / 449.2	- / 234.7 / 451.4
	10	171.0 / 236.6 / 429.3	173.3 / 241.1 / 467.0

**Tabelle 95:** Anhand der bei unterschiedlichen Heizraten  $\beta$  erhaltenen DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven der Zersetzung der Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite bestimmte Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  (H<sub>2</sub>).

Probe	$\beta$ [K/min]	$T_M$ (DSC) [°C]	$T_M$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
GMK-1-HF-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	3	301.0 / 345.5	296.3 / 348.0

Probe	$\beta$ [K/min]	$T_M$ (DSC) [°C]	$T_M$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
	5	312.2 / 354.2	308.3 / 356.5
	10	328.3 / 364.5	324.1 / 368.1
SMK-11.4- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	3	- / -	289.6 / -
	5	- / 331.5	- / -
	10		
SMK-17.2- Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	3	- / -	- / 292.1
	5	- / -	- / -
	10	- / 336.3	- / 326.2

**Tabelle 96:** Anhand der bei unterschiedlichen Heizraten  $\beta$  erhaltenen DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite bestimmte Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  (H<sub>2</sub>).

Probe	$\beta$ [K/min]	$T_M$ (DSC) [°C]	$T_M$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	3	342.5	343.4
	5	358.8	360.7
	10	367.0	371.2
SMK-11.4-Li-MgH <sub>2</sub> -I	3	347.4	343.4
	5	353.3	354.1
	10	369.7	372.4
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub> -I	3	349.0	341.2
	5	357.5	357.2
	10	368.3	373.3

**Tabelle 97:** Anhand der bei unterschiedlichen Heizraten  $\beta$  erhaltenen DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite bestimmte Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  (H<sub>2</sub>).

Probe	$\beta$ [K/min]	$T_M$ (DSC) [°C]	$T_M$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
GMK-1-HF-Li-Al-I	3	- / 345.5 / 417.6	200.6 / 344.1 / 417.3
	5	208.9 / 347.1 / 424.2	203.6 / 349.1 / 426.6
	10	212.6 / 364.4 / 442.3	216.1 / 367.1 / 447.4

Probe	$\beta$ [K/min]	$T_M$ (DSC) [°C]	$T_M$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
SMK-11.4-Li-Al-I	3	197.3 / 323.3 / 406.6	192.6 / 321.9 / 409.3
	5	- / 338 / 423.3	201.3 / 337.5 / 422.3
	10	204.4 / 339.1 / 433.9	210.7 / 353.9 / 436.7
SMK-17.2-Li-Al-I	3	197.8 / 320.7 / 409.4	192.4 / 320.6 / 412.8
	5	203.3 / 330.3 / 419.2	199.0 / 332.8 / 419.7
	10	204.4 / 344.9 / 438.4	213.0 / 353.3 / 441.4

**Tabelle 98:** Anhand der bei unterschiedlichen Heizraten  $\beta$  erhaltenen DSC- und H<sub>2</sub>-Kurven der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite bestimmte Peakmaxima  $T_M$  (DSC) und  $T_M$  (H<sub>2</sub>).

Probe	$\beta$ [K/min]	$T_M$ (DSC) [°C]	$T_M$ (H <sub>2</sub> ) [°C]
GMK-1-HF-Li-Mg-I	3	247.6 / 330.2	247.3 / 315.5
	5	253.0 / 339.6	255.1 / 325.5
	10	265.2 / 353.7	266.9 / 345.9
SMK-11.4-Li-Mg-I	3	- / 324.2	- / 265.5 (292.1)
	5	- / 331.5	- / 286.2
	10	- / 337.7	- / 315.6
SMK-17.2-Li-Mg-I	3	- / -	- / -
	5	- / -	- / 282.0
	10	- / 336.3	- / 326.2

**Tabelle 99:** Mittels Kissinger-Plot berechnete Aktivierungsenergien der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$E_A$ (DSC) [kJ/mol]	$E_A$ (H <sub>2</sub> ) [kJ/mol]
GMK-1-HF-LiBH <sub>4</sub> -I	103.2 ± 7.5	89.4 ± 10
SMK-11.4-LiBH <sub>4</sub> -I	103.1 ± 9.1	100.1 ± 2.8
SMK-17.2-LiBH <sub>4</sub> -I	101.9 ± 9.6	95.2 ± 9.0

**Tabelle 100:** Mittels Kissinger-Plot berechnete Aktivierungsenergien der Zersetzung der LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$E_A$ (DSC) [kJ/mol]	$E_A$ (H <sub>2</sub> ) [kJ/mol]
GMK-1-HF-LiAlH <sub>4</sub> -I	68.6 ± -	292.9 ± 109
	163.6 ± 110	98.7 ± 54
	131.1 ± 65	94.4 ± 51
SMK-11.4-LiAlH <sub>4</sub> -I	103.9 ± 40	245.4 ± 37
	217.7 ± -	108.4 ± 19
	91.7 ± 48	95.7 ± 25
SMK-17.2-LiAlH <sub>4</sub> -I	-	315.2 ± -
	368.6 ± 91	150.1 ± 33
	242.6 ± -	185.9 ± -

**Tabelle 101:** Mittels Kissinger-Plot berechnete Aktivierungsenergien der Zersetzung der Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$E_A$ (DSC) [kJ/mol]	$E_A$ (H <sub>2</sub> ) [kJ/mol]
GMK-1-HF-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	116.8 ± 0.5	112.9 ± 2.6
	197.8 ± 9.8	188.0 ± 1.4
SMK-11.4-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	-	147.4 ± 18
	-	-
SMK-17.2-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -I	-	93.2 ± 8.9
	270.2 ± 11	-

**Tabelle 102:** Mittels Kissinger-Plot berechnete Aktivierungsenergien der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$E_A$ (DSC) [kJ/mol]	$E_A$ (H <sub>2</sub> ) [kJ/mol]
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub> -I	141.6 ± 45	127.4 ± 34
SMK-11.4-Li-MgH <sub>2</sub> -I	160.8 ± 30	125.9 ± 7.0

Probe	$E_A$ (DSC) [kJ/mol]	$E_A$ (H <sub>2</sub> ) [kJ/mol]
SMK-17.2-Li-MgH <sub>2</sub> -I	196.8 ± 5.6	113.2 ± 12.3

**Tabelle 103:** Mittels Kissinger-Plot berechnete Aktivierungsenergien der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$E_A$ (DSC) [kJ/mol]	$E_A$ (H <sub>2</sub> ) [kJ/mol]
GMK-1-HF-Li-Al-I	356.7 ± -	129.6 ± 35
	166.8 ± 66	150.0 ± 36
	180.1 ± 32	149.6 ± 20
SMK-11.4-Li-Al-I	308.9 ± -	116.8 ± 9.4
	167.1 ± 109	106.6 ± 10
	159.2 ± 39	165.6 ± 12
SMK-17.2-Li-Al-I	278.7 ± 140	99.8 ± 12
	141.4 ± 3.2	103.1 ± 5.1
	153.5 ± 15	150.6 ± 32

**Tabelle 104:** Mittels Kissinger-Plot berechnete Aktivierungsenergien der Zersetzung der LiBH<sub>4</sub>-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kohlenstoff-Komposite.

Probe	$E_A$ (DSC) [kJ/mol]	$E_A$ (H <sub>2</sub> ) [kJ/mol]
GMK-1-HF-Li-Mg-I	156.6 ± 17	134.4 ± 2.9
	150.6 ± 2.8	107.9 ± 11
SMK-11.4-Li-Mg-I	-	-
	258.5 ± 38	55.0 ± -
SMK-17.2-Li-Mg-I	-	-
	-	33.8 ± -

**Tabelle 105:** Anhand der HP-DSC-Messungen der RHC-Kohlenstoff-Komposite bestimmte  $T_{\text{Onset}}$ -Werte in den Heiz- und Kühlsegmente.

Probe	Messung	$T_{\text{Onset}}$ (Heizsegment) [°C]	$T_{\text{Onset}}$ (Kühlsegment) [°C]
GMK-1-HF-Li-MgH <sub>2</sub>	Schmelzimpregnierung	112.9 / 287.0	86.6 / 193.9
	Desorption 1	71.3 / 192.4 / 316.0	-
	Absorption 1	306.2	-
	Desorption 2	415.7	-
	Absorption 2	283.8	-
GMK-1-HF-Li-Mg	Schmelzimpregnierung	112.2 / 162.7 / 174.2	85.6 / 104.2
	Desorption 1	79.7 / 112.7 / 182.5 / 197.3 / 251.5 / 284.9 / 292.6 / 332.7 / 366.6	306.9
	Absorption 1	189.3 / 367.1	-
	Desorption 2	353.1	311.7
	Absorption 2	217.1 / 338.7	-
GMK-1-HF-Li-Al	Schmelzimpregnierung	81.0 / 109.1 / 116.5	86.6
	Desorption 1	74.4 / 113.3 / 193.6 / 365.7	-
	Absorption 1	293.8	108.4
	Desorption 2	370.0	-
	Absorption 2	325.4	79.4

**Tabelle 106:** Anhand der Sievert-Messungen der RHC-Kohlenstoff-Komposite bestimmte während der Absorption aufgenommene und während der Desorption abgegebene gravimetrische H<sub>2</sub>-Anteile  $\Delta w_{\text{H}_2}$  sowie die anhand des theoretischen H<sub>2</sub>-Kapazität und  $\Delta w_{\text{H}_2}$  (Desorption) berechnete, reversible H<sub>2</sub>-Kapazität.

Probe	Messzyklus	$\Delta w_{\text{H}_2}$ (Absorption) [Gew%]	$\Delta w_{\text{H}_2}$ (Desorption) [Gew%]	Reversible H <sub>2</sub> - Kapazität [%]
GMK-1-HF- Li-MgH <sub>2</sub>	1	-0.118	-1.53	47.8
	2	-1.016	-1.27	40.0
	3	-0.911	-0.938	29.3
	4	-0.809	-1.28	40.0
GMK-1-HF- Li-Mg	1	-0.604	-0.720	13.2 (17.4)
	2	-1.31	-0.846	15.6 (20.5)
	3	-0.706	-0.762	14.0 (18.5)
	4	-0.481	-0.719	13.2 (17.4)
GMK-1-HF- Li-Al	1	0.225	-2.76	76.0
	2	0.521	-1.32	36.4
	3	0.951	-0.852	23.5
	4	0.0591	-0.998	27.5

## 10. Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Sofern im Zuge der Erstellung der vorliegenden Dissertationsschrift generative Künstliche Intelligenz (gKI) basierte elektronische Hilfsmittel verwendet wurden, versichere ich, dass meine eigene Leistung im Vordergrund stand und dass eine vollständige Dokumentation aller verwendeten Hilfsmittel gemäß der Guten wissenschaftlichen Praxis vorliegt. Ich trage die Verantwortung für eventuell durch die gKI generierte fehlerhafte oder verzerrte Inhalte, fehlerhafte Referenzen, Verstöße gegen das Datenschutz- und Urheberrecht oder Plagiate.

Hamburg, den 22.04.2024

*Norman Freudenreich*