



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN**

Preparation and Characterization of Nanoscopic Solid State Hydrogen Storage Materials

Dissertation

zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Phys. Alexander Surrey

geboren am 02.12.1986 in Gießen

Matrikelnummer:	3212347
Verantwortlicher Hochschullehrer:	Prof. Dr. Ludwig Schultz
2. Gutachter:	Prof. Dr. Oliver Gutfleisch
Eingereicht am:	25.07.2016
Verteidigt am:	30.09.2016

Schriftenreihe der Reiner Lemoine-Stiftung

Alexander Surrey

**Preparation and Characterization of Nanoscopic
Solid State Hydrogen Storage Materials**

Shaker Verlag
Aachen 2016

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Dresden, Techn. Univ., Diss., 2016

Copyright Shaker Verlag 2016

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4853-7

ISSN 2193-7575

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Kurzfassung

Die Speicherung von Wasserstoff in Form von Hydriden im festen Aggregatzustand hat den Vorteil einer hohen volumetrischen und gravimetrischen Wasserstoffspeicherdichte, die sowohl für die stationäre als auch die mobile Anwendung nötig ist. Um die Anforderungen dieser Anwendungen erfüllen zu können, müssen die Speichereigenschaften dieser Materialien weiter verbessert werden. Als zentrales Konzept dieser Dissertation wird die Nanostrukturierung verfolgt, die eine vielversprechende Strategie zur Modifizierung der thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften von Hydriden darstellt. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) stellt dabei eine unverzichtbare Untersuchungsmethode solcher nanoskopischer Materialien dar. Als problematisch erweist sich dabei die durch Radiolyse hervorgerufene Zersetzung der meisten Hydride bei der Beleuchtung mit dem abbildenden Elektronenstrahl.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird eine Methodik entwickelt um dieses Phänomen quantitativ mit Hilfe von Valenzelektronenenergieverlustspektroskopie zu untersuchen. Hierzu kommt kugeligemahlendes MgH_2 als Modellsystem zum Einsatz. Die Dehydrierung kann quantitativ durch die inelastische Streuung der hochenergetischen Elektronen am MgH_2 -Plasmon erklärt werden. Eine Lösung dieses grundlegenden Problems wird theoretisch an Hand von Multislice TEM-Kontrastsimulationen untersucht. Hierbei wird ein TEM-Experiment unter Wasserstoff bei Umgebungsdruck anstatt unter Vakuum simuliert, was mit Hilfe eines speziellen TEM Halters, in dem das Gas durch elektronentransparente Fenster eingeschlossen ist, realisiert werden kann.

Im zweiten Teil wird der Einfluss des Nanoconfinements (Nanoeinschließung), einer speziellen Form der Nanostrukturierung, des komplexen Hydrids LiBH_4 auf dessen Wasserstoffspeichereigenschaften untersucht, wofür eine neuartige nanoporöse aerogel-ähnliche Kohlenstoff-Gerüststruktur zum Einsatz kommt. Diese wird durch Salt Templating synthetisiert – einer simplen und nachhaltigen Methode zur Herstellung nanoporöser kohlenstoffbasierter Materialien mit großen Porenvolumina. Es wird gezeigt, dass durch das Nanoconfinement die Wasserstoffdesorptionstemperatur, die für makroskopisches LiBH_4 bei über $400\text{ }^\circ\text{C}$ liegt, auf $310\text{ }^\circ\text{C}$ sinkt und die Desorption bereits bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt. Eine teilweise Rehydrierung ist unter moderaten Bedingungen (100 bar und $300\text{ }^\circ\text{C}$) möglich, wobei die Reversibilität durch eine partielle Oxidation des amorphen Bor gehemmt ist. Im Gegensatz zu Beobachtungen einer aktuellen Veröffentlichung von in hoch geordnetem, nanoporösen Kohlenstoff eingebetteten LiBH_4 deuten die in-situ TEM-Heizexperimente der vorliegenden Arbeit darauf hin, dass beide Reaktionsprodukte (B und LiH) in den Poren des aerogel-ähnlichen Kohlenstoffs verbleiben.

Abstract

Storing hydrogen in solid hydrides has the advantage of high volumetric and gravimetric hydrogen densities, which are needed for both stationary and mobile applications. However, the hydrogen storage properties of these materials must be further improved in order to meet the requirements of these applications. Nanostructuring, which represents one of the central approaches of this thesis, is a promising strategy to tailor the thermodynamic and kinetic properties of hydrides. Transmission electron microscopy (TEM) is an indispensable tool for the structural characterization of such nanosized materials, however, most hydrides degrade fast upon irradiation with the imaging electron beam due to radiolysis.

In the first part of this work, a methodology is developed to quantitatively investigate this phenomenon using valence electron energy loss spectroscopy on ball milled MgH_2 as a model system. The dehydrogenation can be quantitatively explained by the inelastic scattering of the incident high energy electrons by the MgH_2 plasmon. A solution to this fundamental problem is theoretically studied by virtue of multislice TEM contrast simulations of a windowed environmental TEM experiment, which allows for performing the TEM analysis in hydrogen at ambient pressure rather than vacuum.

In the second part, the effect of the nanoconfinement of the complex hydride LiBH_4 on its hydrogen storage properties is investigated. For this, a novel nanoporous aerogel-like carbon scaffold is used, which is synthesized by salt templating – a facile and sustainable technique for the production of nanoporous carbon-based materials with large pore volumes. It is shown that the hydrogen desorption temperature, which is above 400 °C for bulk LiBH_4 , is reduced to 310 °C upon this nanoconfinement with an onset temperature as low as 200 °C. Partial rehydrogenation can be achieved under moderate conditions (100 bar and 300 °C), whereby the reversibility is hindered by the partial oxidation of amorphous boron. In contrast to recent reports on LiBH_4 nanoconfined in highly ordered nanoporous carbon, in-situ heating in the TEM indicates that both decomposition products (B and LiH) remain within the pores of the aerogel-like carbon.

Contents

List of Figures	vii
1. Introduction	1
2. Fundamentals	5
2.1. Solid state hydrogen storage	5
2.2. Thermodynamics	7
2.3. Magnesiumhydride, MgH_2	9
2.4. Lithiumborohydride, LiBH_4	10
2.5. Nanoconfinement	12
2.5.1. Nanoconfinement of MgH_2	13
2.5.2. Nanoconfinement of LiBH_4	15
2.6. Radiation damage of hydrides in the TEM	17
3. Theoretical and Experimental Methods	19
3.1. Ball milling	19
3.2. X-ray diffraction analysis	19
3.3. Thermal Characterization	20
3.3.1. Differential Scanning Calorimetry	20
3.3.2. Coupled Thermogravimetry and Mass Spectroscopy	21
3.4. Melt infiltration of LiBH_4	21
3.5. Solid State Nuclear Magnetic Resonance	21
3.6. Transmission Electron Microscopy	23
3.6.1. In-situ TEM Heating	25
3.6.2. Environmental TEM	26
3.6.3. Electron Energy Loss Spectroscopy	28
3.6.4. Multislice Simulations	33
4. Electron Beam induced Dehydrogenation of MgH_2	39
4.1. Microscopic Model of Hydrogen Release	39

4.2. Determination of Characteristic Electron Doses	40
4.3. Beam Damage Mechanism	43
4.4. Thickness Dependence of the Electron Dose	44
4.5. Conclusions for the Electron Beam Induced Dehydrogenation	48
4.6. Multislice Simulations for ETEM Studies	48
4.6.1. Methods of the Multislice Simulations	49
4.6.2. Results and Discussion of the Multislice Simulations	51
4.6.3. Conclusions of the Multislice Simulations	55
5. Nanoconfinement of LiBH_4 in Aerogel-Like Carbon	57
5.1. Nanoporous Carbon Scaffolds	57
5.2. DSC Analysis of Melt Infiltration	59
5.3. XRD Analysis	60
5.4. Thermogravimetry and Mass Spectrometry Analysis	61
5.4.1. Hydrogen Desorption Properties of Nanoconfined LiBH_4	61
5.4.2. Rehydrogenation of Nanoconfined LiBH_4	64
5.5. In-situ STEM Analysis	64
5.6. Solid State ^{11}B NMR	68
6. Conclusions	71
A. Appendix	73
A.1. Derivation of the Fourier-Log Deconvolution	73
A.2. Derivation of Equation 4.2	75
Bibliography	77