

Abschlussbericht

im Rahmen des BMBF-Projektes

Autarkes Mikroenergiesystem in Hybridtechnologie zur netzfernen Stromversorgung (AMES-Power) zum Rahmenprogramm Mikrosysteme

Thematischer Schwerpunkt „Energieautarke Mikrosysteme“

Laufzeit: 1.4.2008 – 31.12.2011

Teilvorhaben: Konzept und Materialentwicklung für einen Wasserstoffgenerator auf der Basis eines chemischen Hydrides

Kurzform: chem-hy

Verfasser: Prof. Dr. F. Mertens/ DC Claudia Liebold/
DC Tobias Weling

Datum: 30.06.2012



TU Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie

Inhaltsverzeichnis	
0. Einleitung.....	3
1. Aufgabengebiete	3
1.1 Projektphase 1: Boranzersetzung und -regenerierung.....	5
1.2 Projektphase 2: Säureinduzierte Natriumborhydridzerlegung.....	6
1.3 Projektphase 3: Entwicklung eines Diboranfilters auf der Basis metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs).....	7
2. Experimentelle Vorgehensweise.....	8
2.1 Projektphase 1: Wasserstofffreisetzung aus Borazan in Glymen und Borazanrecycling	8
2.2 Projektphase 2: Wasserstofffreisetzung und kalorimetrische Untersuchungen der säureinduzierte Natriumborhydridzerlegung	9
2.3 Projektphase 3: Adsorptionsexperimente und Experimente zur röntgen-induzierten Photoelektron-Emissionsspektroskopie (XPS) von Diboran an verschiedenen metall-organischen Gerüstverbindungen.....	11
3. Ergebnisse	11
3.1 zu Projektphase 1:	11
3.2 zu Projektphase 2:	16
3.3 zu Projektphase 3	24
4. Publikationen.....	54

0. Einleitung

Die im Teilprojekt „Konzept und Materialentwicklung für einen Wasserstoffgenerator auf der Basis eines chemischen Hydrides“ zugefallenen Aufgaben bestanden im Design und der Charakterisierung des chemischen Hydrides, welches in der Gesamtlösung eines brennstoffzellen- basierten Energieaggregates in der Leistungsklasse von ursprünglich 100 W Verwendung finden sollte. Das Projekt erfuhr jedoch in seinem Verlauf starke Veränderungen der Zielsetzung, welche zum Teil durch die Änderung des Konsortiums, zum Teil auch durch die Berücksichtigung der im Projekt erlangten Erkenntnisse bedingt waren. Berücksichtigt man diese Veränderungen während des Projektverlaufs, so ist es sinnvoll die Aktivitäten an der TUBAF in drei Projektphasen aufzuteilen und diese in diesem Bericht separat zu beschreiben. Das Projekt startete mit dem Vorhaben Borazan als ein Hydrid von 19 wt% davon 13 wt% entnehmbar bis 150°C zu verwenden (Projektphase I). Dieses Hydrid erwies sich aber nach sorgfältiger Untersuchung der Desoptionskinetik später als unbrauchbar, da es zur Polymerisation neigte und deshalb nicht im Reaktor verwendet werden konnte. Hierauf wurde auf gemeinsamen Beschluss das Hydrid gewechselt und es wurden die Wasserstofffreisetzung aus Hydridlösungen durch Vermischung mit Säurelösungen sowie Hydrid-Säure-Feststoffsysteme erwogen und untersucht (Projektphase II). In der letzten Phase des Projekts (Projektphase III) wurde nach der Identifikation des endgültigen Systems die Freisetzung von Diboran als ein Katalysatorgift, dass die Brennstoffzelle sowohl durch Blockierung der aktiven Plätze auf dem Katalysatormaterial als auch durch Zersetzung der Kunststoffkomponenten ineffektiv machen bzw. beschädigen kann, als ein Problem identifiziert und daher beschlossen, die verbleibende Projektaktivität der Entwicklung eines Diboranfilters zu widmen. Trotz dieser sehr weitreichenden Änderungen von der ursprünglichen Projektkonzeption, wurde versucht, ihre Intensionen in den geänderten Systemen beizubehalten. Dies bedeutet, dass für das geänderte Hydridsystem also der Wechsel von Borazan zu NaBH₄ ebenso Stoffdaten, wie die Wasserstofffreisetzungskinetik bzw. Umsatzmengen zu bestimmen waren. Ferner wurden das Produktspektrum der festen wie auch gasförmigen Produkte sowie physikalische Systemeigenschaften, insbesondere der realen Wärmefreisetzung (Reaktionsenthalpien), ermittelt. Abschließend sei bemerkt, dass aufgrund des mehrfachen Themenwechsels und der Vielzahl der verwendeten Methoden sich eine etwas längere Darstellung nicht vermieden ließen.

1. Aufgabengebiete

Aufgrund des notwendigen Wechsels des Hydrids, mussten Arbeitspakete unter Verwendung des neuen Hydridsystems wiederholt werden. Dies hatte zur Folge, dass Arbeitspakete, die später im Projekt auszuführen waren, nur sehr fokussiert oder gar nicht ausführbar waren. In der folgende Liste wird angegeben, wie die Intension der ursprünglichen Arbeitspakete auf die neue Problemstellung adaptiert wurden.

A1 Konzept und Grundlagen Wasserstoffgenerator

A1-BAF-1 Aufbau einer Laboranordnung zur Ermittlung der H₂-Produktion

Es besteht kein Unterschied in der Ausführung für Borazan und NaBH₄. Die Laboranordnung wurde einmal erstellt.

A1-BAF-2	Grundlegende Untersuchungen zum Einfluss der relevanten Versuchsparameter (Lösungsmittel, Katalysator, Temperatur, Hydrid-Gehalt) auf die H ₂ -Freisetzung
A1-BAF-3	Bestimmung der Stoffdaten für die Reaktionsprodukte
A1-BAF-4	<ul style="list-style-type: none"> - Aufbau einer Laboranordnung zur on-line Analytik der Gasphase - Stoffliche Aufklärung der H₂-Verunreinigungen - Kalibrierung der Laboranordnung zur spektroskopischen Analyse der Gasphase und quantitative Mengenbestimmung für die H₂-Verunreinigungen

Diese Arbeitspakete wurde sowohl für Borazan wie auch für NaBH₄ ausgeführt. Schwerpunkt der Untersuchungen bildeten jene zur Kinetik der Wasserstofffreisetzung und der Wärmeentwicklung.

A2 Verfahrenstechnische Auslegung und Regelung des Wasserstoffgenerators

A2-BAF-1	Zuarbeiten zur Entwicklung eines verfahrenstechnischen Konzepts
A2-BAF-2	Ermittlung von Basisdaten für den Design der Komponenten
A2-BAF-3	Vorabuntersuchungen zur Kompatibilität des chemischen Systems mit dem entworfenem Funktionsmuster

Die Untersuchungen der Reaktionsprodukte, bei Borazan in Glymen durch NMR-Spektroskopie, bei säureinduzierter NaBH₄-Zersetzung durch Röntgenbeugung sowie der freigesetzten Wasserstoffmenge und Zusammensetzung, wie auch die Untersuchungen der Stabilität der verwendeten Lösungen lieferten die Design-Parameter für die rechnerische Reaktorauslegung am Institut für solare Energiesysteme in Freiburg.

A-4 Synthese des chemischen Hydrids

A4-BAF-1	Aufbau einer Labor-Syntheseanlage im 2 l-Maßstab
A4-BAF-2	Optimierung der BH ₃ NH ₃ -Synthese aus technischer und kommerzieller Sicht
A4-BAF-3	Tests zur Ermittlung einer geeigneten BH ₃ NH ₃ -Lieferform

Es wurde ein neues Borazan-Syntheseverfahren entwickelt. Da NaBH₄ eine bekannte Laborchemikalie ist, wurde kein Versuch unternommen eine optimierte Synthese zu entwickeln. Das Syntheseverfahren für Borazan entspricht dem weiter unten geschilderten Recyclingverfahren.

A-5 Recycling der Reaktionsprodukte

A5-BAF-1	Laborversuche zur Hydrierbarkeit anfallender Reaktionsprodukte unter Einsatz von molekularem Wasserstoff
	<ul style="list-style-type: none"> - Tests zur Hydrierbarkeit der Reaktionsprodukte unter Einfluss hoher H₂-Drücke - ggf. Betrachtungen zum Einsatz von Edelmetall-Trägerkatalysatoren

A5-BAF-2 Laborversuche zur Durchführbarkeit von Recyclingprozeduren unter Einsatz von Hilfsstoffen

- Tests zur Hydrierbarkeit der Reaktionsprodukte unter Einsatz von Metallhydriden und komplexen Hydriden
 - Untersuchungen zur Adaption eines patentierten Mehrstufen-Verfahren zur Hydrierung fester borhaltiger Abfallprodukte
-

Dieses Teilprojekt wurde exakt und erfolgreich für Borazan umgesetzt. Es entstand eine Patenteingabe und eine Veröffentlichung befindet sich derzeit im Review-Prozess. Aufgrund des Erfolges der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff wurden die Metallhydridversuche nicht mehr vollzogen und die Arbeitskapazität auf die Untersuchung des Recyclingverfahrens übertragen.

Aufbau Demonstrator Wasserstoffgenerator

A3-BAF-1 Kompatibilität des chemischen Systems mit dem Funktionsmuster

A3-BAF-2 Verifizierung der H₂-Bereitstellung im Funktionsmuster

C3-BAF-1 Kompatibilität des chemischen Systems mit dem Demonstrator

C4-BAF-1 Begleitung von Feldtests

Dieses Teilprojekt konnten aufgrund der Verzögerungen im Projekt nicht in großer Breite verfolgt werden. Jedoch kann die Feststellung der Entwicklung von Diboran mit potentielle Schädigung von Katalysator und Membran und dem Versuch einen Diboran-Filter zu entwickeln als Erfüllung dieser Aufgabe gesehen werden.

1.1 Projektphase 1: Borazanersetzung und -regenerierung

Die wichtigsten Aufgabenstellungen in der Projektphase 1 waren:

Borazanersetzung (bzw. Ammoniak-Borazanersetzung)

- a) Wasserstofffreisetzungskinetik über einen weiten Konzentrationsbereich von Borazan-Glym-Lösungen.
- b) Bestimmung der Zerfallsprodukte
- c) Aufklärung (so weit wie möglich) des Zerfallsmechanismus

Borazanregenerierung

Die Synthese bzw. das Recycling von Borazan war nach Projektausrichtung über das folgende Reaktionsschema geplant:

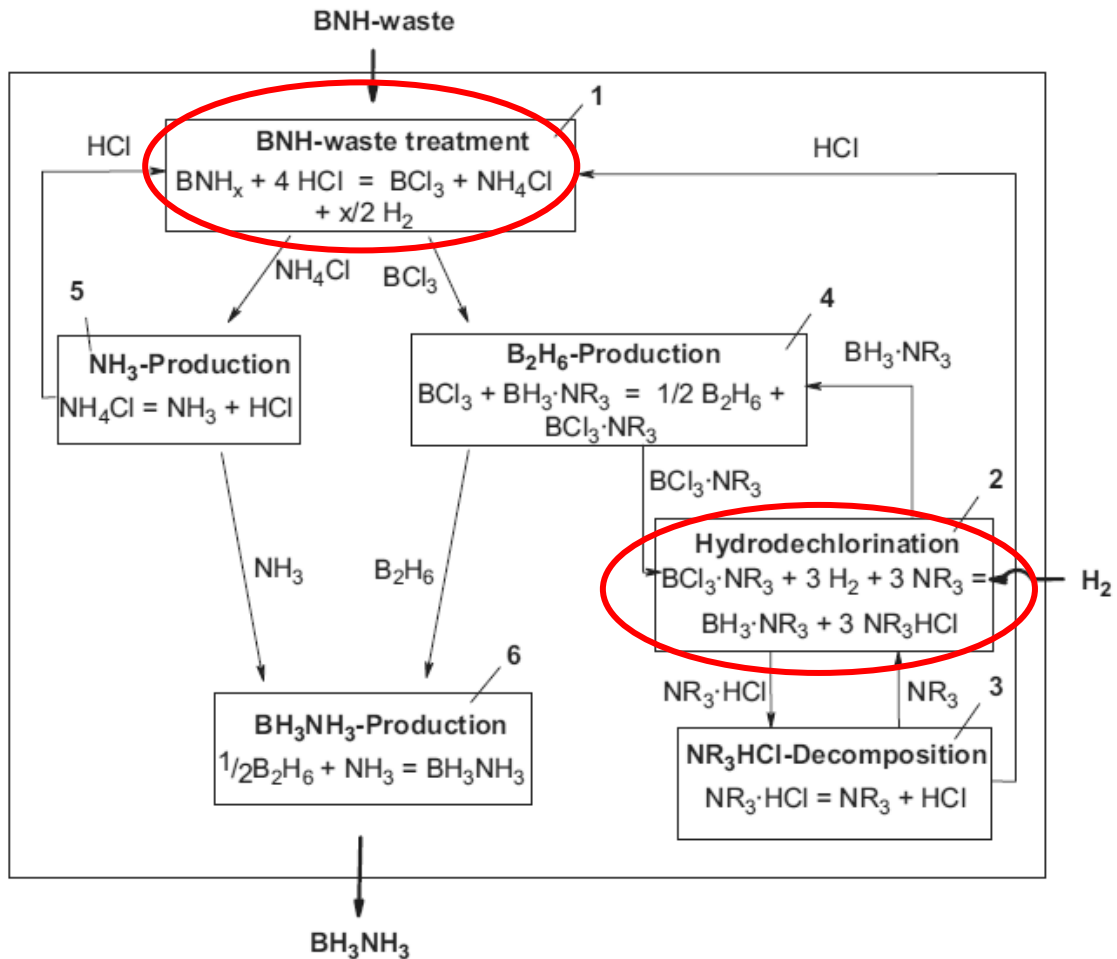


Abb. 1.1.1

Hieraus ergaben sich folgende Teilaufgaben:

- d) Aufschluss des abreagierten Borazans (es wurde die Konversion zu BCl_3 gewählt)
- e) Rehydrierung des BCl_3 zu (Di)Boran
- f) Neusynthese von Borazan mit Diboran und Ammoniak.

1.2 Projektphase 2: Säureinduzierte Natriumborhydridzerersetzung

Gegenstand der Arbeiten waren Voruntersuchungen des Systems Speicherlösung/Ameisensäure in Bezug auf Handhabbarkeit und Reaktivität, sowie Durchführung kalorimetrischer Messungen.

- Herstellung verschiedener Referenzspeicherlösungen (SL 1-3) unterschiedlicher Konzentration.
- Untersuchung der Reaktion der Speicherlösungen 1, 2 bzw. 3 mit 99 %iger Ameisensäure bei RT (25 °C) sowie Temperieren der Speicherlösungen bei Temperaturen unter 0 °C und Analyse des ausgefallenen Feststoffes generiert bei der Umsetzung der Speicherlösungen mit Ameisensäure.
- Bestimmung von **Lösungsenthalpien** von NaBH_4 in H_2O und NaBH_4 in wässriger NaOH-Lösung gemäß den vorgegebenen Konzentrationen SL 1-3,

Neutralisationsenthalpien von Ameisensäure und wässriger NaOH-Lösung,
Reaktionsenthalpien von Ameisensäure und Speicherlösung 1-3.

1.3 Projektphase 3: Entwicklung eines Diboranfilters auf der Basis metall-organischer Gerüstverbindungen (MOFs)

Entsprechend der Vorgabe sich in der letzten Projektphase mit der Kompatibilität des chemischen Systems mit dem Demonstrator zu befassen, widmete sich die Arbeitsgruppe an der TUBAF der Fragestellung der Gasaufbereitung des freigesetzten Wasserstoffs des Generators. Massenspektrometrische Messungen ergaben, dass ein gewisser Anteil des freigesetzten Gases die Masse 28 besitzt, die sowohl von molekularem Stickstoff, Kohlenmonoxid aber auch Diboran stammen kann. Da unsere Partner Stickstoff als mögliche Ursache für das Masse 28 Signal ausschließen konnte und das gewählte Hydridsystem keinen Kohlenstoff enthält, deuten wir die dieses Signal als Diboran. Aufgrund der Verwendung von BH_4^- Spezies, die bei der Zersetzung von Wasserstoff leicht Diboran bilden können, erscheint die Interpretation als Diboran gleichsam zwingend. Das Vorkommen von Diboran im gelieferten Gas stellt in sofern ein großes Problem dar, als dass es ein starkes Katalysatorgift für Platinmetallkatalysatoren ist und somit auch schon relativ kleine Spuren von ihm für den „downstream“ Einsatz einer PEM-Brennstoffzelle problematisch sein könnten. Hieraus folgt, dass das Wasserstoffgas durch einen sehr effektiven Diboranfilter gereinigt werden sollte.

Das von uns gewählte Lösungskonzept besteht in der Verwendung eines hochporösen Materials, eines Metal-Organic-Frameworks (MOF), mit eingebauten Lewis-basischen Gruppen, die dem Abfangen des Diborans entsprechend des folgenden Schemas (Abb 1.3.1.) dienen sollen:

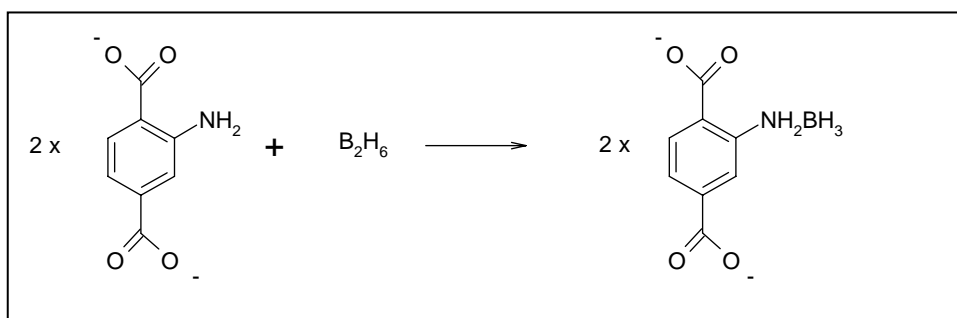


Abb. 1.3.1.

Hierbei ist besonders interessant, dass die Mikroporosität des Materials (Porengröße 1 nm) eine sehr hohe Gas – Material – Wechselwirkungsfläche bereitstellt und somit von dieser Seite von einer hohen Reinigungseffektivität ausgegangen werden kann.

Im idealen Fall könnte sich das Material durch thermische Behandlung nach dem oberen Reaktionsweg in Schema 2 wieder aufbereiten lassen. Alternativ ist auch die Abspaltung von Wasserstoff denkbar.

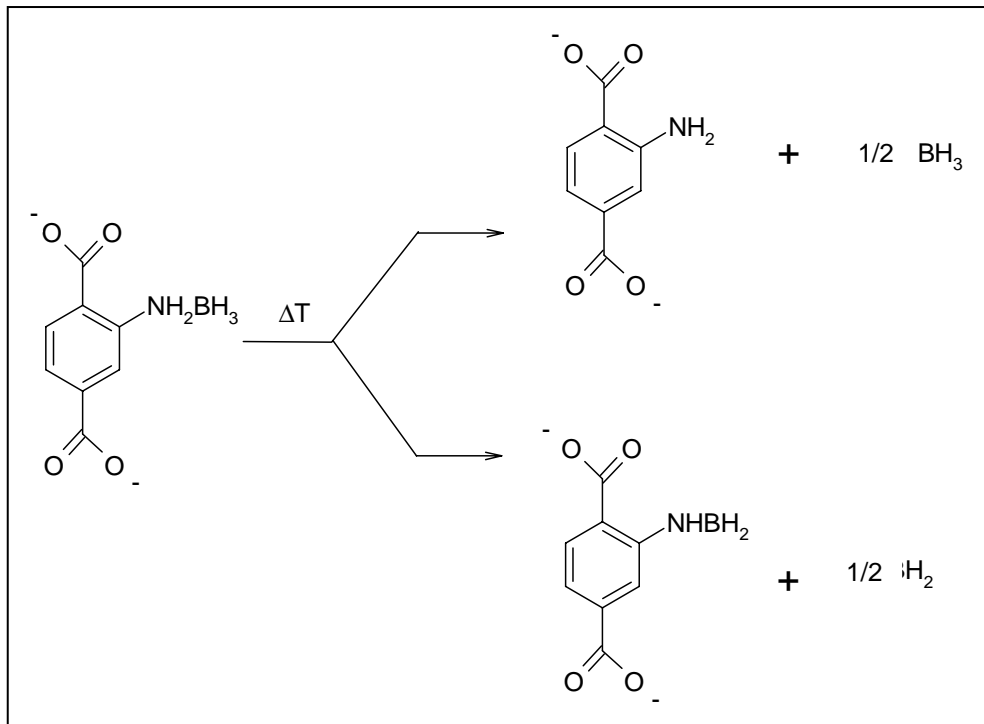


Abb. 1.3.1.

2. Experimentelle Vorgehensweise

2.1 Projektphase 1: Wasserstofffreisetzung aus Borazan in Glymen und Borazanrecycling

Wasserstofffreisetzung aus Borazan in Glymen

Es wurde die Wasserstofffreisetzung durch Thermolyse bei einer Temperatur von 70°C bei einer Vielzahl unterschiedlicher Konzentrationen von $[AB]_0=0.1$ M bis $[AB]_0=23.0$ M untersucht.

Die Zersetzung des Borazans wurde in Abhängigkeit der Konzentration mittels ^{11}B -NMR und ^1H -NMR untersucht. Die NMR-Daten dienen als Basis für die Ableitung möglicher Reaktionsmechanismen, bzw. für die Ableitung möglicher Teilschritte. Um diese Teilschritte mit den NMR-Daten korrelieren zu können, wurden die vermuteten Zerfallsprodukte gesondert hergestellt und deren Zerfälle bzw. Reaktionen untereinander NMR-spektroskopisch untersucht. Die so gewonnenen Erkenntnisse wurden, dann zur Deutung der zeitabhängigen NMR-Spektren der Borazan-Dehydrierung herangezogen.

Borazanrecycling

In Bezug auf den Aufschluss des abreagierten Borazans (es wurde die Konversion zu BCl_3 gewählt) wurde BNH-Abfall mit Schwefelkohlenstoff in einen Autoklaven verbracht und unter Zugabe von AlCl_3 mit einem zu bestimmenden Druck HCl beaufschlagt.

Die geleisteten Untersuchungen betrafen die Aufschlusskinetik, das Verhalten verschiedener BNH-Abfälle, die Reaktionskinetik sowie das zu verwendende Autoklavenmaterial.

Die Untersuchung der Rehydrierung des BCL_3 zu (Di)Boran beinhaltete die Identifikation geeigneter Hydrierkatalysatoren, hierbei wurden unter anderen Pt/C, Raney-Nickel und sogenanntes amorphes Nickelborid getestet. Desweiteren wurde ein großes Portfolio von Et_3N , Et_2PhN , Ph_2EtN , Ph_3N , $p-MePhEt_2N$, $p-MePh_2EtN$, $p-MePh_3N$, $p-BrPhEt_2N$ als thermodynamische Treiber verwendet.

Zentrales Element der Neusynthese von Borazan mit Boran und Ammoniak war die Bewerkstelligung der Verdrängung der BH_3 Komponente aus dem Aminaddukt. Hierzu wurde untersucht, in wie weit das Amin durch Ammoniak aus dem Addukt verdrängt werden kann.

2.2 Projektphase 2: Wasserstofffreisetzung und kalorimetrische Untersuchungen der säureinduzierte Natriumborhydridzerersetzung

In dieser Projektphase, in der im Wesentlichen Basisdaten für das säureinduzierte Dehydrierungsverhaltens für das System $NaBH_4/HCOOH$ zur Reaktorauslegung gewonnen werden sollte, teilen sich die experimentellen Arbeiten in die folgenden Schritte auf.

2.2.1 Präparation der Speicherlösungen SL1 – SL3

Um eine gewisse Standardisierung zu erhalten, wurden drei verschiedene Lösungszusammensetzungen als Standardlösungen definiert und präpariert. Diese SL1-SL3 genannten Lösungen setzten sich wie folgt zusammen:

SL1: 6 mol H_2O pro Mol $NaBH_4$ und **2.5 g** NaOH/100 g Lösung

SL2: 6 mol H_2O pro Mol $NaBH_4$ und **5.0 g** NaOH/100 g Lösung

SL3: 6 mol H_2O pro Mol $NaBH_4$ und **10 g** NaOH/100 g Lösung

Es wurde ein Messplatz zur Durchführung der Reaktion, ständiger Überwachung von Temperatur und pH-Wert sowie Auffangen des entstehenden Gases wurde aufgebaut und mit Speicherlösung 1 getestet:

2.2.2 Reaktion der 99 %igen Ameisensäure mit den Speicherlösungen

In einem typischen Experiment wurde 99%ige Ameisensäure (0.67 mol) in einem 250 mL Dreihalsrundkolben vorgelegt und 100 g Speicherlösung vorsichtig und unter ständigem Rühren mittels Spritze über ein Septum schrittweise zugegeben (Zugabe in 0.1 mL Schritten). Nach jeder Zugabe wurde gewartet, bis das Reaktionsgemisch wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war und erst dann wurde weitere Speicherlösung zugegeben. Die Verfolgung von Temperatur und pH-Wert des Reaktionsgemisches erfolgte mittels einer in die Ameisensäure eingetauchten pH-Elektrode (HI 221, HANNA INSTRUMENTS) und zugehörigem Temperaturfühler. Der bei der Reaktion entstehende Feststoff wird nach der Reaktion gewogen und für Analysezwecke aufbewahrt. Untersucht wurde ebenfalls das Reaktionsverhalten bei der doppelten Menge an Ameisensäure, um zusätzlich zur Umsetzung von $NaBH_4$ auch die Natronlauge vollständig zu neutralisieren. *Anmerkung:* Die Bestimmung

der zugetropften Masse zusätzlich zum Volumen ist genauer und erfolgt durch Zurückwiegen der Spritze nach jedem Zutropfen von ca. 0.1 mL Speicherlösung.

Das bei der Reaktion entstandene Gas wird durch eine Waschflasche, gefüllt mit wässriger Bariumhydroxidlösung (gefärbt mit Phenolphthalein), geleitet und in einen mit Wasser gefüllten, 1 L Messzylinder aufgefangen. Das entstehende Gas verdrängt das Wasser im Messzylinder und kann volumetrisch bestimmt werden. Die Bariumhydroxidlösung dient zur Identifikation von Kohlendioxid.

2.2.3. *Temperieren der Speicherlösungen bei Temperaturen unter 0 °C*

Die Speicherlösungen wurden in einem verschlossenen Gefäß bei 4 °C und -30 °C (Kühlschrank bzw. Gefrierschrank) 24 h gelagert.

2.2.4 *Feststoffanalyse*

Der bei der Reaktion von Speicherlösung und Ameisensäure ausgefallene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und anschließend mittels XRD, IR; ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-NMR untersucht.

2.2.5 *Kalorimetrische Untersuchungen*

2.2.5.1 *Bestimmung von Lösungsenthalpien*

Eine definierte Menge NaBH₄ wird in eine Glasampulle eingewogen, mit Wachs verschlossen und in den Kalorimeteraufsatz des Lösungskalorimeters *TAM 2277, Fa. THERMOMETRIC* installiert. In der Messzelle des Kalorimeters werden 100 g Wasser bzw. wässrige Natriumhydroxidlösung (NaOH-Konzentration entsprechend SL1-3) vorgelegt und mit dem Kalorimeteraufsatz verbunden. Nach Anschalten des Goldrührers wird die Vorperiode zum Erreichen der Temperaturkonstanz abgewartet. Danach erfolgt durch manuelles Zerstören der Glasampulle und dem daraus resultierenden Vermischen von NaBH₄ mit Wasser oder wässriger NaOH-Lösung das Einleiten der Hauptperiode. Die Aufzeichnung des Temperaturprofils erfolgt dabei rechnergestützt mit der Software *SolCal*. Nach Abkühlen des Gemisches und Erreichen der Temperaturkonstanz während der Nachperiode wird die Messung beendet.

2.2.5.2 *Bestimmung von Neutralisationsenthalpien*

Eine definierte Menge 99%ige Ameisensäure wird in die Ampulle eingewogen und 100 g der Natriumhydroxidlösung (Konzentration NaOH entsprechend Speicherlösungen 1-3, jedoch ohne NaBH₄) in die Messzelle vorgelegt. Die weitere experimentelle Vorgehensweise erfolgt, wie bereits oben beschrieben.

2.2.5.3 *Bestimmung von Reaktionsenthalpien*

Eine definierte Menge 99%ige Ameisensäure wird in die Ampulle eingewogen und 100 g der Speicherlösungen 1, 2 bzw. 3 (mit NaBH₄) in die Messzelle vorgelegt. Die weitere experimentelle Vorgehensweise erfolgt, wie bereits oben beschrieben.

2.3 Projektphase 3: Adsorptionsexperimente und Experimente zur röntgen-induzierten Photoelektron-Emissionsspektroskopie (XPS) von Diboran an verschiedenen metall-organischen Gerüstverbindungen

Um Diboran aus einem Abgasstrom zu filtern, soll ein poröses metall-organisches Netzwerk (MOF) Einsatz finden. Die Filterwirkung des MOFs soll dabei auf einer koordinativen Atombindung beruhen. Um dies zu erreichen, sollte ein funktionalisierter MOF eingesetzt werden. Die funktionelle Gruppe muss dabei die Voraussetzung aufweisen, mit Diboran sehr leicht eine entsprechende Bindung zu bilden. Als viel versprechend erwies sich dabei der IRMOF-3 [1] mit einer Amino-Gruppe.

Der Nachweis der erfolgreichen Filterwirkung erfolgte unter anderem mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).

Die experimentelle Durchführung umfasst folgende Schritte:

- Synthese IRMOF-3, MOF-5, MIL101(Fe)
- Charakterisierung der MOFs mittels XPS und XRD
- Darstellung von Diboran
- Begasung der MOFs mit Diboran
- Analyse des entstandenen Reaktionsproduktes aus MOF und Diboran mittels XPS und XRD

Es ist anzumerken, dass die Lieferung und der Aufbau des XPS-Gerätes erst während des Berichtszeitraums erfolgten, so dass ein gewisser Verzug durch den Erwerb der nötigen Expertise eintrat.

3. Ergebnisse

3.1 Ergebnisse zu Projektphase 1:

3.1.1 Wasserstofffreisetzung aus Borazan in Glymen

Wie Abb. 3.1.1. entnommen werden kann, liegt die notwendige Zeit, um 1 Mol Wasserstoff freizusetzen ($AB(t_{1/2}(H_2))$) bei 70 °C und einer Konzentration von bei $[AB]_0=6.0\text{ M}$ bei 51 Minuten. Stärker angereicherte Systeme, die dann nur als Suspensionen vorliegen $AB > AB_{\text{Sat}} = 7.5\text{ M}$, zeigen abfallende Wasserstofffreisetzungsraten bei weiterer Zunahme der Konzentration. Hieraus kann geschlossen werden, dass gelöste Anteil einen besondere Rolle in der Freisetzungskinetik und des Reaktionsmechanismus spielt.

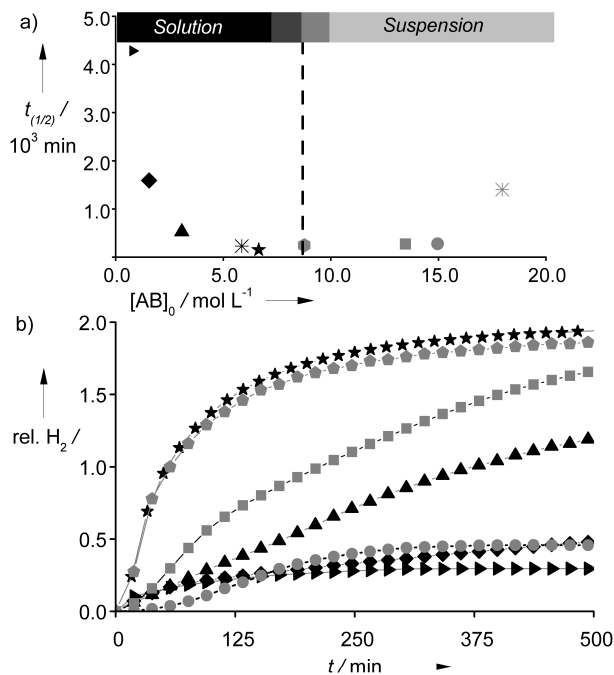


Abb 3.1.1. Wasserstofffreisetzungskarakteristik von AB in Triglym bei $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Lösungen(Suspensionen) mit Konzentrationen zwischen 1.5 M und 18 M. a) Darstellung des Zeitintervalls bis zur Freisetzung des ersten Moläquivalents H_2 gegenüber der Konzentration von AB in TG; b) Die Zeitabhängigkeit der Wasserstofffreisetzung zeigt Feststoffcharakteristik. Die Kurven sind im Falle der Suspensionen als typische Nukleations- und Wachstumskinetikverläufe deutbar. Von Bedeutung für die Verwendbarkeit des Systems ist, dass bei Suspensionen keine unvollständige Wasserstofffreisetzung erfolgt.

Genauere Untersuchung der Wasserstofffreisetzung wie auch der entstehenden Produkte, letztere mittels ^{11}B -NMR, weisen darauf hin, dass sich der Zersetzungsmechanismus in verdünnten Lösungen von dem in Suspensionen unterscheidet. Einerseits findet ein Wechsel der Reaktionsordnung statt, zum anderen kann bei hochkonzentrierten Lösungen ($[\text{AB}] > 1.5\text{ M}$) neben dem entstandenen Cyclodiborazan (CDB, $c\text{-B}_2\text{N}_2\text{H}_8$) (^{11}B -NMR $\delta = -10.5\text{ ppm}$) das Auftreten einer weiteren Verbindung, dem DADB ($\delta = -36\text{-}37\text{ ppm}$), beobachtet werden. Dieser Verbindung kommt eventuell eine katalytische Wirkung zu, zumindest ist ihr Auftreten mit einer Reaktionsbeschleunigung verbunden. Die weiteren mechanistischen Vorstellungen, die entwickelt worden sind, sind für die hiesige Darstellung zu komplex. Da sie aufgrund des Hydridwechsels letztendlich nicht zur weiteren Optimierung des Reaktors eingesetzt werden konnte, soll hier nur auf die bereits erschienene Veröffentlichung der Ergebnisse im *European Journal of Inorganic Chemistry* (2012), 49-54 verwiesen werden. Der abgeleitete Mechanismus kann jedoch zusammenfassend Abb. 3.1.3. entnommen werden.

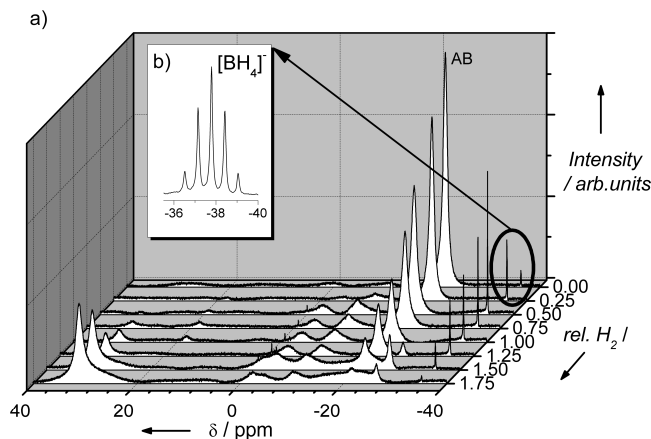


Abb. 3.1.2. a) Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die zeitabhängige Wasserstofffreisetzungsreaktion von AB ($[\text{AB}]_0 = 6.0 \text{ M}$) in Triglym bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$. b) Das Quintett-Signal um $\delta = -37 \text{ ppm}$ im entkoppelten Spektrum wird als die BH_4 -Resonanz von DADB identifiziert und kann über einen langen Zeitraum der Dehydrogenierung verfolgt werden.

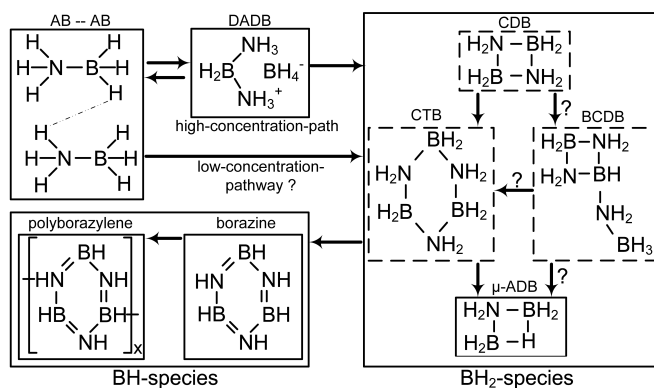


Abb. 3.1.3. Vorgeschlagener Dehydrierungsmechanismus von AB in TG bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ basierend auf NMR-spektroskopischen Daten. Die durchgezogenen Rahmen entsprechen beobachteten Signalen; gestrichelte Rahmen korrespondieren mit den vermuteten Spezies nach Shaw et al.^[5]. Das Vorhandensein von DADB wurde nur bei Konzentrationen $[\text{AB}] > 1.5 \text{ M}$ beobachtet. Es scheint, die Bildung von BCDB zu begünstigen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das Vorhandensein von DADB bei der Zersetzung von Borazan darauf hindeutet, dass entweder in schwach polaren Lösungsmitteln anscheinend nicht wie behauptet das Ionenpaar $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+ [\text{BH}_4]$ destabilisiert wird oder konzentrierte AB Lösungen weisen eine stärkere Polarität auf, die DADB stabilisiert. In jedem Fall konnte gezeigt werden, dass DADB eine wichtige Rolle im Borazan-Zerfall von hochkonzentrierten Glym-Lösungen spielt. Es wurde nachgewiesen, dass die Anwesenheit von DADB die Dehydrierungskinetik von Borazan entscheidend verbessert. Dies geschieht nicht nur durch die Förderung des ersten Dehydrierungsschrittes, sondern auch durch die Bildung von BCDB, einem Stoff, der anschließend die Freisetzung von Wasserstoff bei der Umwandlung von H_2NBH_2 zu HNBH fördert. Insgesamt liegt nun ein gutes Verständnis der Wasserstofffreisetzungskinetik von Borazan-Glym-Lösungen vor. Jedoch zeigten die Ergebnisse, dass die Zersetzung von Borazan in Lösung nicht die Polymerisation, das heißt die Bildung langer BN-Ketten unterbinden kann. Mit der Feststellung dieser Eigenschaft des Borazans, wurde, zu mindest bei diesem Stand, leider auch seine Unbrauchbarkeit für den Wasserstoffreaktor belegt, da sie keine einfache Entfernung des dehydrierten Hydrids erlaubt. Aus diesem Grund, wurde nach ca. 1/3 der Projektlaufzeit das Hydrid gewechselt, und es

schlossen sich die Untersuchungen zur 2. Projektphase, d.h. zum System $\text{NaBH}_4/\text{HCOOH}$ an. Die mechanistischen Erkenntnisse zur Wasserstoffabgabe von Borazan aus Glymen führte jedoch noch zur Erstellung einer Publikation in einem „peer reviewed“-Journal.

3.1.1 Borazanrecycling

Wie im Abschnitt „Experimentelle Vorgehensweise“ dargestellt wurden zuerst verschiedene BNH-Abfall Aufschlussverfahren erprobt. Da je nach Dehydrierungsprozess die Art des BNH-Abfalls sehr unterschiedlich ausfallen kann, wurde der Säureaufschluss sowohl mit Polyborazylenen, $-(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x-$ und Borazin getestet. Es zeigte sich, dass reine Halogensäuren nicht zu vollständigem Aufschluss führen, jedoch die Erzeugung sogenannter Supersäuren durch die Zugabe der Lewis-Säure AlCl_3 hier vollständigen Aufschluss ermöglicht. Man siehe hierzu die ^{11}B -NMR-Spektren in Abb. 3.1.4. Wie bereits beschrieben wurde hierzu abreagiertes Borazans (es wurde die Konversion zu BCl_3 gewählt) als BNH-Abfall mit Schwefelkohlenstoff in einen Autoklaven verbracht und unter Zugabe von AlCl_3 mit einem Druck von 30 bar HCl beaufschlagt. Es zeigte sich, dass fast alle gängigen Autoklavenmaterialien diesen Bedingungen nicht standhalten, sogar Teflon wird zersetzt, jedoch werden Autoklaven aus der Legierung 59 praktisch nicht angegriffen.

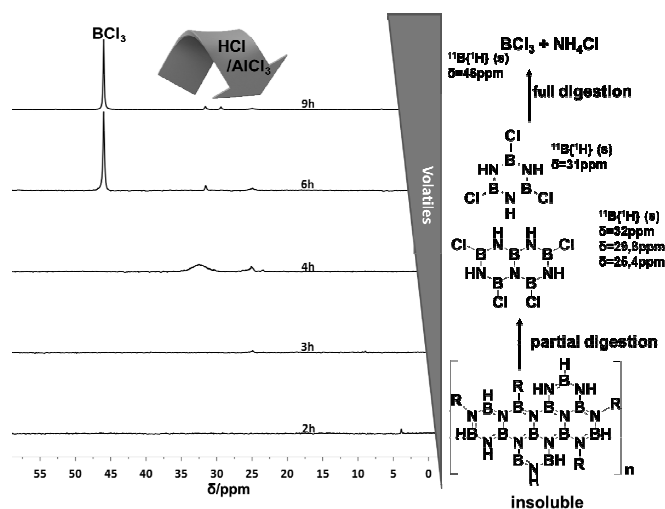


Abb. 3.1.4. Zeitliche Entwicklung des Aufschlusses von “cross-linked”-polyborazylen durch das Supersäurensystem $\text{HCl}/\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$ verfolgt durch ^{11}B NMR.

In Bezug auf die Hydrierung des erlangten BCl_3 , oder genauer dessen Hydrodechlorierung, ist zu sagen, dass neben dem Wasserstoff und dem Katalysator ein Amin als thermodynamischer Treiber eingesetzt werden muss, damit die Reaktion in die gewünschte Richtung abläuft. Die untersuchten aromatischen Aminen erwiesen sich als nicht stabil und gingen Nebenreaktionen ein, die zur Halogenierung der aromatischen Ringe führten. Am Schluss erwies sich das einfache und preiswerte Net_3 als das beste System, da es keinerlei Nebenreaktionen einging und gleichzeitig eine starke Wirkung als thermodynamischer Treiber für die Reaktion durch das Abfangen des entstehenden HCl aufwies. Insgesamt ist festzustellen, dass die Umsetzung zu Diboran möglich ist. Ein Darstellung des zeitlichen Verlauf der Umsetzung ist in Abb. 3.1.5 zu finden. Von den getesteten Katalysatoren erwies sich amorphes Nickelborid beste Katalysator, d.h. als der Katalysator mit der schnellsten Kinetik. .

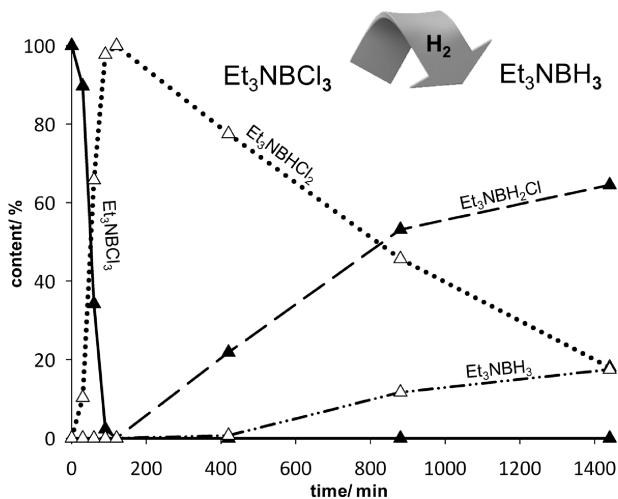


Abb. 3.1.5. Zeitliche Entwicklung der schrittweisen Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 unter Verwendung von Ni_3B als Katalysator $T=130\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2)=60\text{ bar}$.

Zentrales Element der Neusynthese von Borazan mit Boran und Ammoniak war die Bewerkstelligung der Verdrängung der BH_3 Komponente aus dem Aminaddukt durch Ammoniak. Es zeigte sich, dass dieser Reaktionsschritt ohne Probleme durchführbar war (siehe Abb. 3.1.6), so dass das Produkt Borazan erhalten werden konnte.

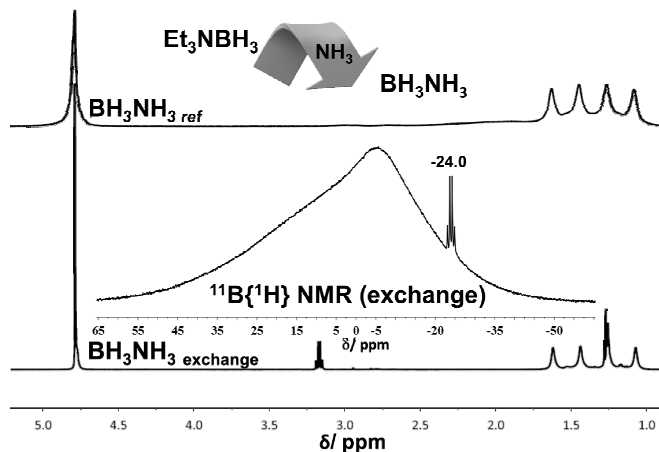


Abb. 3.1.6. Vergleich der entkoppelten ^1H NMR (D_2O) Spektren von BH_3NH_3 erhalten durch den beschriebenen Recyclingprozess und denen des durch die klassische Salzmetathese erhaltenen Borazans.

Zu dem gesamten Recyclingverfahren sei angemerkt, dass einerseits eine Patenteinreichung erfolgt ist, andererseits wurde eine Publikation erstellt und bei einem „peer reviewed journal“ eingereicht, die sich gegenwärtig noch im „Review“-Prozess befindet.

3.2 Ergebnisse zu Projektphase 2:

3.2.1 Wasserstofffreisetzung im System $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ mit Ameisensäure

Die Reaktion von Speicherlösung und Ameisensäure bei Raumtemperatur verläuft allgemein sehr heftig unter starker Gasentwicklung, einhergehend mit starkem Schäumen, Erwärmung sowie Bildung eines weißen Feststoffes mit hohem Volumenanteil. Die Feststoffbildung beginnt bei der bereits beschriebenen Experimentauslegung bei ca. 4 mL zugetropfter Speicherlösung. Ab 8 mL lässt die Gasbildung leicht nach. Die Reaktivität nimmt jedoch erst bei der Zugabe der letzten 5 mL der Speicherlösung ab. Der Inhalt des Reaktionskolbens enthält bei guter Durchmischung nach vollständiger Zugabe der Speicherlösung nur noch Feststoff.



Abb. 3.2.1. Festes Reaktionsprodukt generiert aus der hydrolytischen Spaltung einer wässrigen, basenstabilisierten NaBH_4 -Lösung mit Ameisensäure.

Während der Messung wurde der pH-Wert (Abb. 3.2.2), die Temperatur (Abb. 3.2.3) sowie das generierte Gasvolumen (Abb. 3.2.4 und 3.2.5) detektiert.

Abb. 3.2.2 zeigt den Anstieg des während der Reaktion gemessenen pH-Wertes der vorgelegten Ameisensäure.

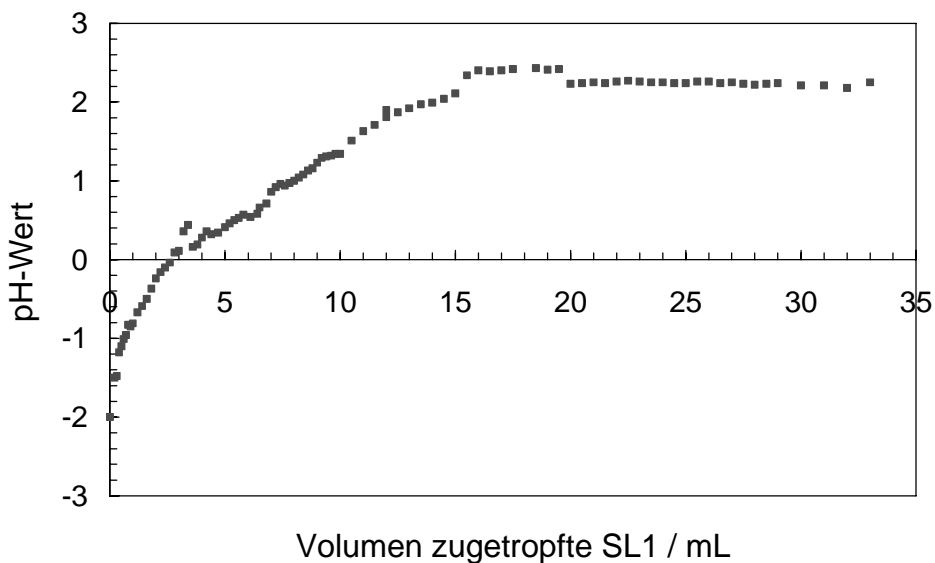


Abb. 3.2.2. Veränderung des pH-Wertes der vorgelegten 99%igen Ameisensäure in Abhängigkeit von der Zugabe der Speicherlösung 1. $m_{\text{HCOOH}} = 30,78 \text{ g}$, SL1: $m_{\text{NaOH}} = 2,50 \text{ g}$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 72,23 \text{ g}$, $m_{\text{NaBH}_4} = 25,32 \text{ g}$, $n_{\text{HCOOH}}:n_{\text{NaBH}_4} = 1:1$, Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur.

Der pH-Wert des Reaktionsgemisches steigt wie erwartet mit fortschreitender Reaktion an. Jedoch sei erwähnt, dass bei der Angabe absoluter Werte bedacht werden muss, dass die pH-Elektrode in eine 99%ige Ameisensäure eintauchte und es sich somit nicht von Anfang an um eine verdünnte Lösung handelte. Die Aufzeichnung des pH-Wertes konnte auch nicht bis zur vollständigen Zugabe der Speicherlösung erfolgen, da mit fortschreitender Reaktion die pH-Elektrode komplett im Feststoff steckte.

Abb. 3.2.3 zeigt den zur pH-Messung zugehörigen Temperaturverlauf in der Ameisensäurevorlage bei jeder Volumenzugabe Speicherlösung. Wie zu erkennen ist, steigt die Temperatur besonders bei niedrigen Umsätzen stärker an. Bei weiteren Zugaben der Speicherlösung ist solch ein Temperaturanstieg nicht mehr zu beobachten. Die Reaktivität sinkt, wie erwartet.

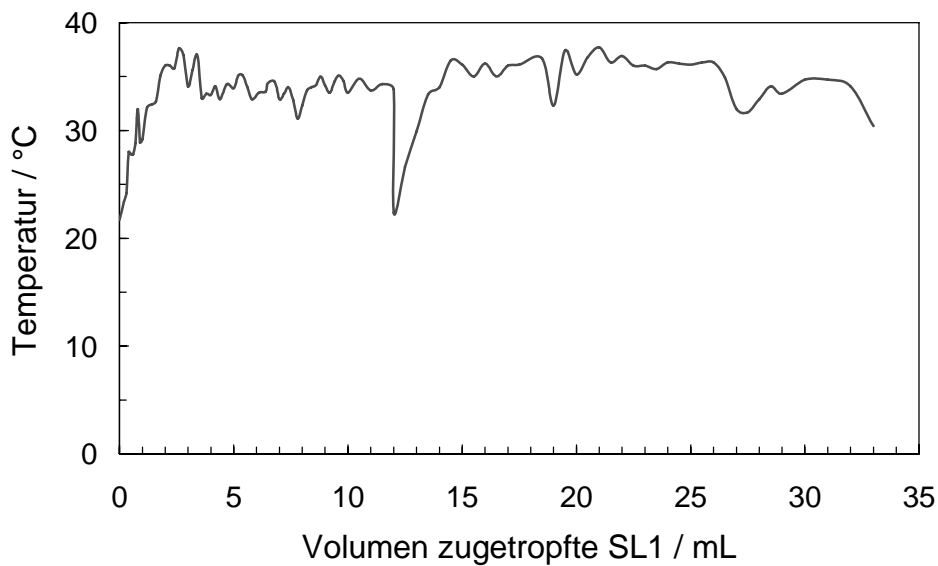


Abb. 3.2.3. Veränderung der Temperatur einer vorgelegten 99%igen Ameisensäure in Abhängigkeit von der Zugabe der Speicherlösung 1. $m_{\text{HCOOH}} = 30,78 \text{ g}$, SL1: $m_{\text{NaOH}} = 2,50 \text{ g}$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 72,23 \text{ g}$, $m_{\text{NaBH}_4} = 25,32 \text{ g}$, $n_{\text{HCOOH}}:n_{\text{NaBH}_4} = 1:1$, Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur.

Abb. 3.2.4 zeigt die bei der hydrolytischen Spaltung der Speicherlösungen 1 bis 3 entstandene Gasmenge in Abhängigkeit von der zugetropften Masse Speicherlösung bei Raumtemperatur für eine 99%ige Ameisensäure.

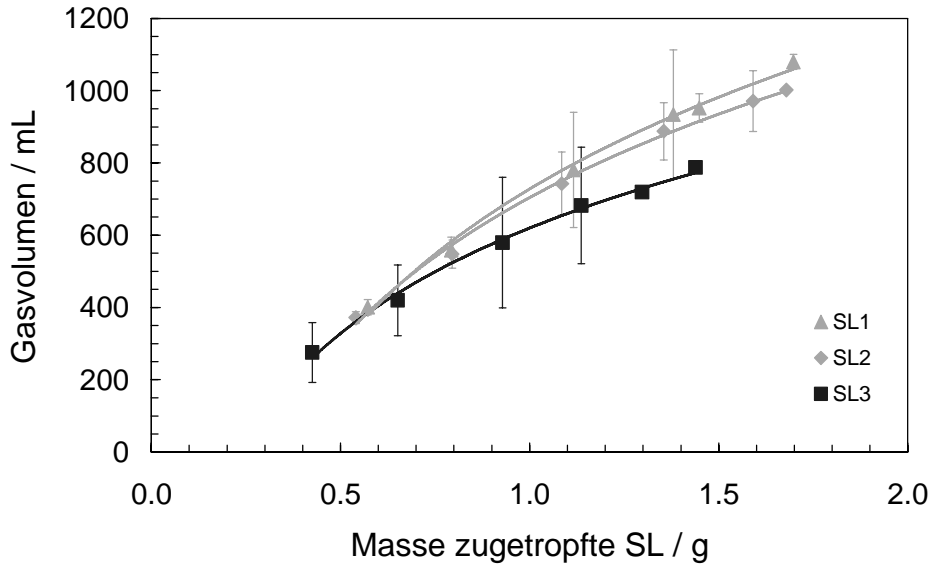


Abb. 3.2.4. Gasentwicklung während der Zugabe der Speicherlösungen 1 bis 3 zu 99%iger Ameisensäure bei Raumtemperatur.

Abb. 3.2.5 zeigt die bei der hydrolytischen Spaltung der Speicherlösungen 1 bis 3 entstandenen Gasmengen in Abhängigkeit von der zugetropften Masse Speicherlösung bei Raumtemperatur für eine 84%ige Ameisensäure.

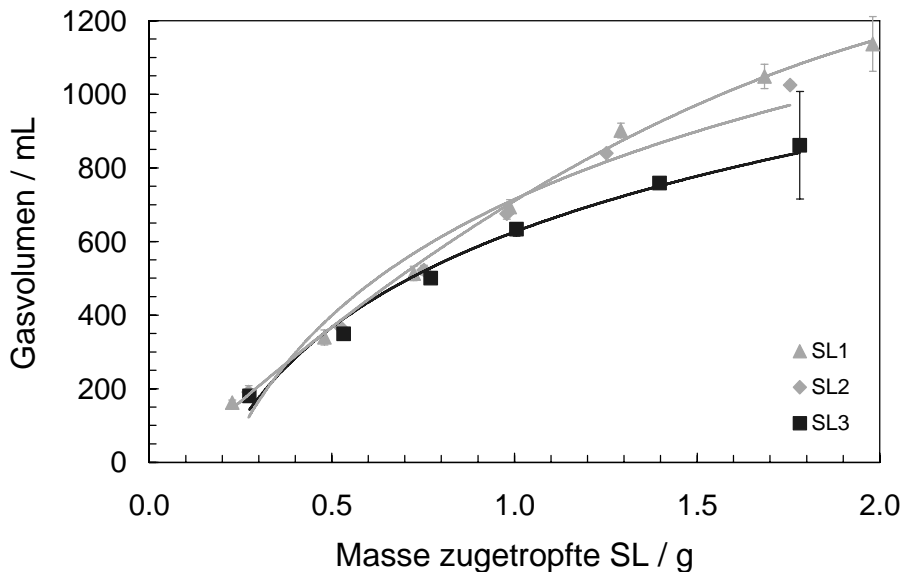


Abb. 3.2.5. Gasentwicklung während der Zugabe der Speicherlösungen 1 bis 3 zu 84%iger Ameisensäure bei Raumtemperatur.

Abb. 3.2.4 und 3.2.5 zeigen einen leicht nichtlinearen Verlauf der Gasentwicklung zur zugetropften Menge Speicherlösung. Dabei nimmt aufgrund der steigenden Basenkonzentration der Speicherlösungen und einem damit verbundenen Stabilitätsanstieg die Gasausbeute von SL1 zu SL3 für beide Säurekonzentrationen ab.

Generell ist jedoch kein Unterschied in der Gasausbeute bezüglich der Ameisensäurekonzentration festzustellen. Diese Erkenntnis ist sehr wichtig, da die Verwendung von 84%iger Ameisensäure für eine praktische Anwendung bei Temperaturen < 100°C besonders geeignet ist. In den ersten Untersuchungen zufolge kein CO₂ zu enthalten, da die Bariumhydroxidlösung weder entfärbt wurde noch Bariumcarbonat ausfiel. Aufgrund der

niedrigen Reaktionstemperatur von maximal 40 °C, die im Reaktionsgemisch erhalten wurde, erscheint dieses Ergebnis plausibel.

3.2.2 Ergebnisse der Kalorimetrischen Untersuchungen

Ziel der kalorimetrischen Untersuchungen ist es, die Reaktionsenthalpie der hydrolytischen Natriumborhydridspaltung mit Ameisensäure zu ermitteln, um die Kühlung eines entsprechenden Reaktors zur Wasserstoffgenerierung optimal auszulegen.

Da bei der Vermischung der verwendeten Eduktlösungen (Speicherlösung, Ameisensäure) zusätzlich Lösungs- und Vermischungseffekte in die Gesamtwärmetönung mit eingehen, ist es interessant, diese durch separate Bestimmung von Lösungs- und Mischungsenthalpien herauszufiltern.

3.2.2.1 Lösungsenthalpien

Die Bestimmung der Lösungsenthalpie von Natriumborhydrid in Wasser bzw. wässriger NaOH-Lösung unterschiedlicher Konzentration ergänzt die Stabilitätsuntersuchungen der Speicherlösungen bei Raumtemperatur. So kann z.B. herausgefunden werden, inwieweit die Zersetzung von NaBH_4 im basischen oder neutralen Medium stattfindet.

Lösungsenthalpie von Natriumborhydrid in Wasser

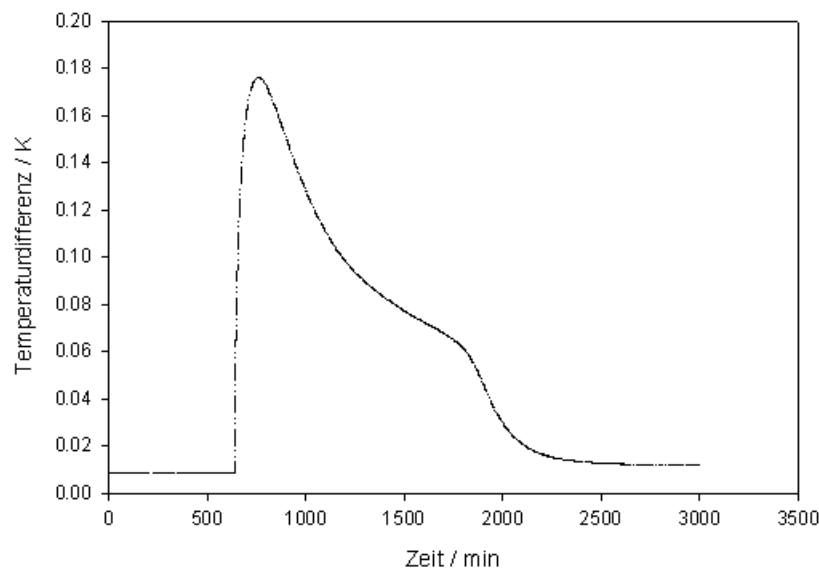


Abb. 3.2.6. Kalorimetrische Messwertkurve zur Auflösung von NaBH_4 in Wasser, $m_{\text{NaBH}_4} = 34,270$ g (Einwaage Ampulle), $m_{\text{H}_2\text{O}} = 100,027$ g (Einwaage Messzelle).

Wie in Abb. 3.2.6 zu sehen ist, steigt die Temperatur nach dem Vermischen von Natriumborhydrid und Wasser sehr schnell um mehr als 0,1 K an und sinkt nach Erreichen eines Maximums innerhalb mehrerer Stunden wieder ab. Charakteristisch ist hier der Verlauf der Abkühlkurve, denn diese weist eine „Schulter“ und eine anschließende schnellere Abkühlung des Gemisches auf. Praktisch sind solche Messwertkurven nur sehr schlecht auswertbar, da die Fläche unter der Messwertkurve zur Berechnung der Lösungsenthalpie herangezogen wird und in diesem Falle der Lösevorgang nicht eindeutig von der

Wasserstofffreisetzung unterschieden werden kann. Die Reaktion von Natriumborhydrid mit Wasser erfolgt in mehreren Stufen, da jedes Hydridion nacheinander abgespalten wird, wobei die Abspaltung langsamer verläuft, je mehr Hydridionen abgespalten werden. Das letzte Hydridion wird am langsamsten abgespalten, daher resultiert die Schulter in der Messwertkurve.

Im Mittel wurde eine Enthalpie von $-109,475 \text{ kJ/mol}$ erhalten. Diese Zahl erscheint sehr groß für eine Lösungsenthalpie und deutet wiederum auf die Überlagerung der Zersetzungsreaktion mit dem Lösevorgang hin.

Natriumborhydrid in wässriger Natriumhydroxidlösung (NaOH-Konzentrationen entsprechend Speicherlösungen 1-3)

Abb. 3.2.7 zeigt den typischen Kurvenverlauf der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit, der beim Lösen von Natriumborhydrid in einer wässrigen Natriumhydroxidlösung, d.h. beim Herstellen einer sogenannten Speicherlösung, auftritt.

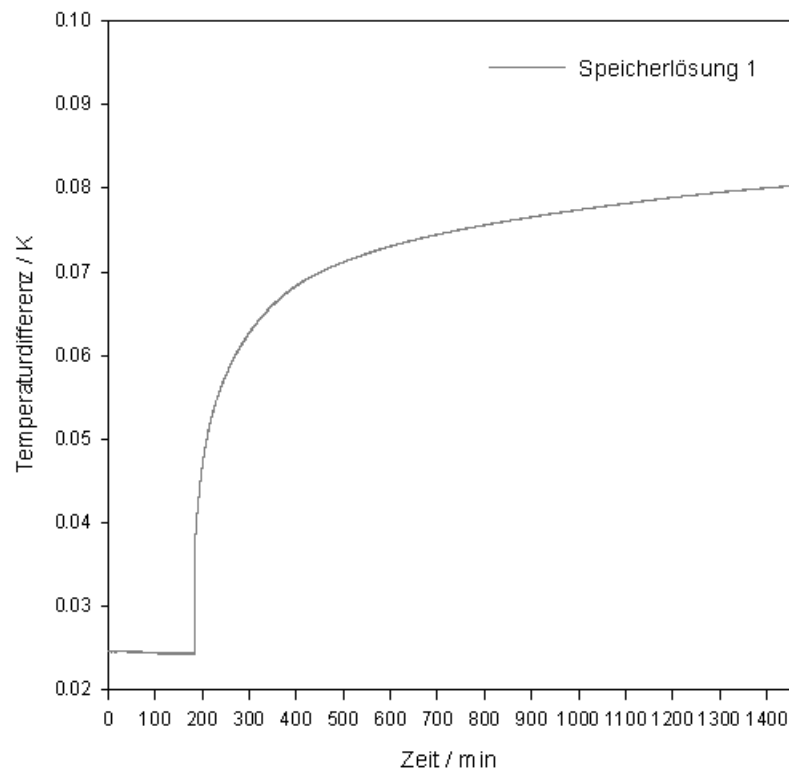


Abb. 3.2.7. Kalorimetrische Messwertkurve zur Auflösung von NaBH_4 in wässriger NaOH-Lösung (Konzentration entsprechend Speicherlösung 1), $m_{\text{NaBH}_4} = 31,380 \text{ g}$ (Einwaage Ampulle), $m_{\text{aq,NaOH}} = 100,0143 \text{ g}$ (Einwaage Messzelle).

Der Temperaturverlauf, der aus dem Lösen von Natriumborhydrid in wässriger NaOH-Lösung entsprechend Abb. 3.2.7 für alle Speicherlösungen resultiert, ist sehr bemerkenswert. In diesem Fall ist überhaupt keine Abkühlung des Systems zu beobachten, sodass geschlussfolgert werden kann, dass ein ständiger Vorgang, bei dem Wärme frei wird, stattfindet. Es handelt sich hier ebenfalls um den zusätzlichen Einfluss der Wasserstofffreisetzung, die jedoch aufgrund des erhöhten pH-Wertes sehr viel langsamer als im System $\text{NaBH}_4/\text{Wasser}$ abläuft. Dies spricht wiederum für einen hohen Anteil der Reaktionswärme an der Gesamtwärme im System $\text{NaBH}_4/\text{Wasser}$, zumal dort die Temperaturdifferenz der Folgebäder aus den Messwertkurven erfolgt mittels einer Software, die zur Auswertung die Fläche unter der Kurve heranzieht. Da dies in diesem Fall nicht möglich ist, muss eine manuelle Auswertung über den Temperaturanstieg erfolgen. Dies wurde bisher

nur für zwei Messwertkurven vorgenommen, woraus eine Enthalpie von -23,270 kJ/mol für Speicherlösung 1 und -3,980 kJ/mol für Speicherlösung 3 resultierte. Weitere Reproduktionsmessungen wurden vorgenommen, müssen jedoch noch ausgewertet werden.

3.2.2.2 Neutralisationsenthalpien

Ameisensäure in wässriger Natriumhydroxidlösung (NaOH-Konzentrationen entsprechend Speicherlösungen 1-3)

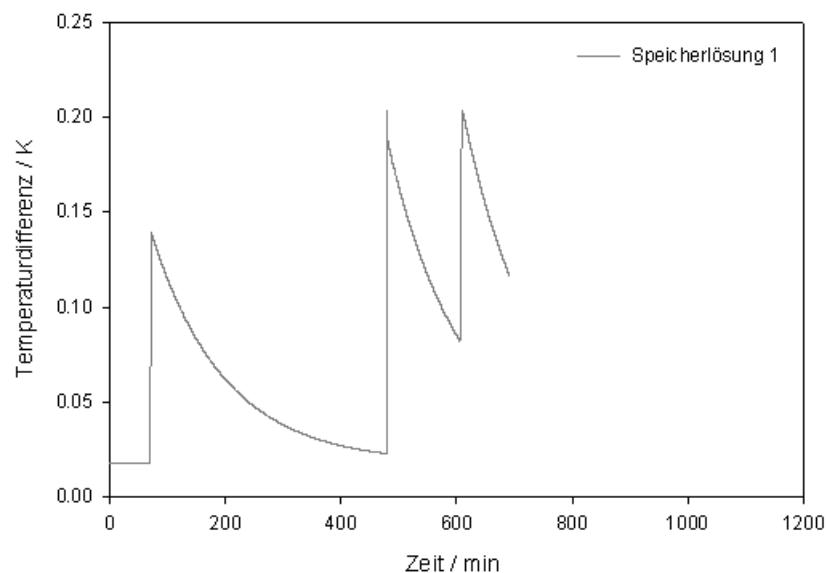


Abb. 3.2.8. Kalorimetrische Messwertkurve zur Neutralisation von 99%iger HCOOH in wässriger NaOH-Lösung (Konzentration entsprechend Speicherlösung 1), $m_{\text{HCOOH}} = 56.360 \text{ g}$ (Einwaage Ampulle), $m_{\text{aq.NaOH}} = 100.0094 \text{ g}$ (Einwaage Messzelle).

Abb. 3.2.8 zeigt den typischen Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit beim Vermischen von Ameisensäure und wässriger NaOH-Lösung für die Konzentrationen SL1 und anschließender Kalibrierung. Dieser Kurvenverlauf entspricht einer typischen Neutralisationsreaktion. Die gemittelte Neutralisationsenthalpie beträgt -55,62 kJ/mol für Speicherlösung 1, -51,82 kJ/mol für Speicherlösung 2 und -51,48 kJ/mol für Speicherlösung 3. Dies sind übliche Größen für die Neutralisationsreaktion einer starken Base und einer starken Säure.

3.2.2.3 Reaktionsenthalpien

Die Enthalpie der Reaktion zwischen 99%iger Ameisensäure mit natriumborhydridhaltiger Speicherlösung beträgt im Mittel für:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{R}}\text{H}(\text{SL1}) &= -144,98 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_{\text{R}}\text{H}(\text{SL2}) &= -158,43 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_{\text{R}}\text{H}(\text{SL3}) &= -123,06 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Abb. 3.2.9 zeigt beispielhaft den Temperaturverlauf für die Speicherlösung 2.

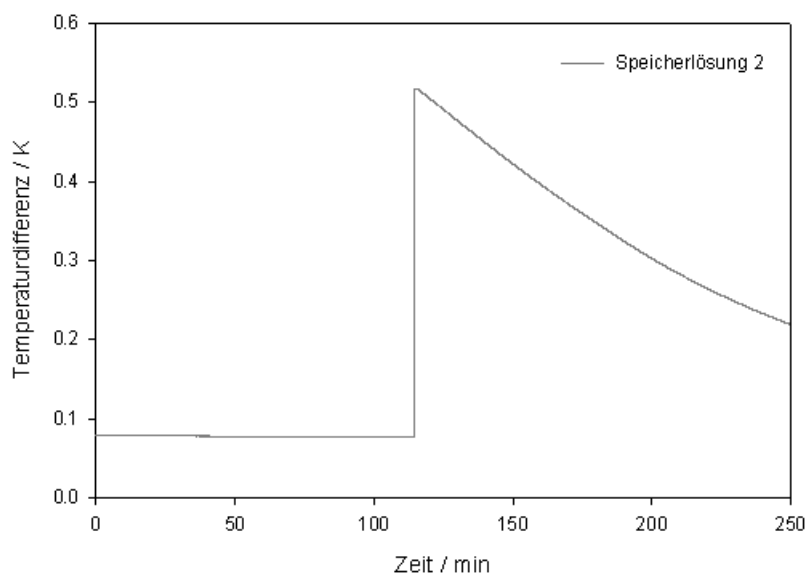


Abb. 3.2.9. Kalorimetrische Messwertkurve zur Reaktion von 99%iger HCOOH mit Speicherlösung 2, $m_{\text{HCOOH}} = 58,850 \text{ g}$ (Einwaage Ampulle), $m_{\text{SL2}} = 100,0045 \text{ g}$ (Einwaage Messzelle).

Unter Einbeziehung weiterer Kalorimetrieversuche unter Benutzung eines TAMs lassen sich folgende Aussagen gewinnen:

Lösungsenthalpie von NaBH_4 in wässriger NaOH-Lsg.:	$\Delta H < -20 \text{ kJ/mol}$
Neutralisationsenthalpie HCO_2H und wässr. NaOH:	$\Delta H \approx -55 \text{ kJ/mol}$
Lösungs/Reaktionsenthalpie NaBH_4 in H_2O :	$\Delta H \approx -110 \text{ kJ/mol}$
Reaktionsenthalpie HCO_2H mit Speicherlösung:	$\Delta H \approx -120 - -160 \text{ kJ/mol}$

Dies bedeutet, dass sich die Gesamtreaktionsenthalpie aus der Neutralisationsenthalpie von Ameisensäure und Natronlauge sowie der Reaktionsenthalpie von Hydridionen mit Protonen zusammensetzt. Wobei die Quelle der Protonen eine untergeordnete Rolle zu spielen, scheint.

Die Lösungsenthalpie von Natriumborhydrid in wässriger NaOH-Lösung ist vernachlässigbar, da diese der eigentlichen Reaktion vorausgeht und bei Zusammenführung von Speicherlösung und Ameisensäure keine Rolle mehr spielt.

3.2.3 Analyse der festen Reaktionsprodukte

Die Untersuchung der bei der hydrolytischen Spaltung von Natriumborhydrid entstehenden festen Produkte soll Aufschluss über den Reaktionsmechanismus geben und zur Aufklärung der vollständigen Reaktionsgleichung dienen. Gleichzeitig ist es möglich, Reaktionsprodukte hinsichtlich ihres Gefahrenpotentials zu charakterisieren.

Allgemein ist die Analyse erschwert dadurch, dass ein Stoffgemisch vorliegt und keine reine Einzelkomponente. Dadurch ergeben sich bei vielen Analysemethoden Veränderungen in Spektren oder Diffraktogrammen, was zu langwierigen Auswerteprozeduren führt.

Allgemein kann festgestellt werden, dass alle drei Feststoffe, generiert aus SL 1 bis 3, sehr gut löslich in Wasser sind, im basischen, neutralen, wie auch im sauren Milieu. Ansonsten ist Feststoff 1 sehr langsam in Ethanol aber sehr gut in Ameisensäure löslich. Die wässrigen Lösungen der Feststoffe reagieren basisch.

Mittels IR- und NMR-Spektroskopie lässt sich definitiv Natriumformiat nachweisen. Borsäure kann mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie detektiert werden. Aus der

Röntgeneinkristallstrukturanalyse (Abb. 3.2.10) ergibt sich, dass sich bei dem Experiment ein Mischkristall, bestehend aus drei Komponenten und Wasser vorliegt. Dabei handelt es sich um Formiat, Borsäure und eine Spezies, bei der ein Natriumion von sechs Sauerstoffionen oktaedrisch umgeben ist (das Natriumatom sitzt in einer Oktaederlücke vergleichbar mit dem Natriumchloridgitter). Ausserdem finden sich Wasserstoffbrückenbindungen.

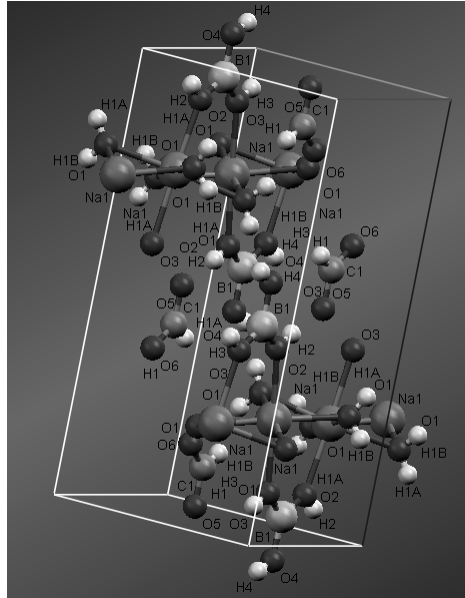


Abb. 3.2.10. Kristallstruktur der Elementarzelle eines Mischkristalles, generiert aus der hydrolytischen Spaltung von Natriumborhydrid mit Ameisensäure bei Raumtemperatur.

3.3 Stabilitätsuntersuchungen an Speicherlösungen

Die Lagerung der wässrigen Speicherlösungen bei 4 und -30 °C hat ergeben, dass diese sich in Abhängigkeit von der Basenkonzentration mehr oder minder stark zersetzen. Das ist z.B. durch Blasenbildung in der Speicherlösung zu erkennen. Ein Langzeitexperiment mit verschlossenen Probengläschen über 6 Monate bei 4 und -30 °C zeigte die Instabilität der Speicherlösungen anhand von gewölbten Deckeln und Gasentweichen beim Öffnen.

Zusätzlich zu diesen rein phänomenologischen Beobachtungen ist eine quantitative Wasserstoffgehaltsbestimmung in der Speicherlösung über einen bestimmten Zeitraum denkbar. Da jedoch die Voruntersuchungen die Instabilität der Lösungen selbst bei sehr niedrigen Temperaturen bestätigen, scheint es sinnvoller, Alternativen für das bisher verwendete System zu finden oder Stabilisatoren einzusetzen.

Der Auslöser für den Zerfall von NaBH_4 in wässriger Lösung können z.B. geringe Spuren von Metallen sein, die selbst durch Deionisation nicht vollständig entfernt werden. Durch den Zusatz von Komplexbildnern (z.B. EDTA) könnten diese Metalle maskieren. Andererseits könnte NaBH_4 an seiner Dissoziation durch stabilisierende Lösungsmittelmoleküle, wie Diglyme oder ionische Flüssigkeiten gehindert werden.

3.2.4 Zusammenfassung und Ausblick bzgl. Der Projektphase 2

In Bezug auf die Projektphase 2 wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Die hydrolytische Spaltung einer wässrigen, basenstabilisierten Natriumborhydridlösung mit Ameisensäure konnte mit vollständigem Umsatz durchgeführt werden. Dabei nimmt die Wasserstoffausbeute mit zunehmender

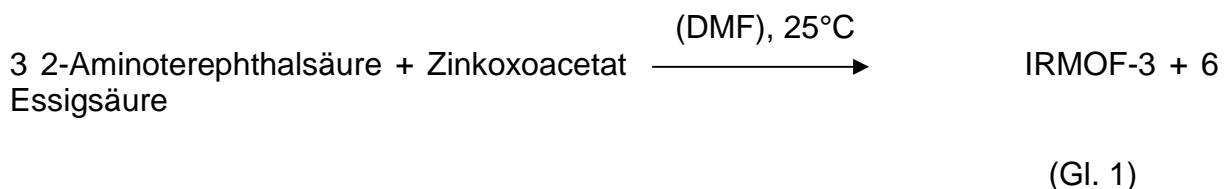
Basenkonzentration leicht ab. Die Reaktion läuft allgemein sehr heftig (Schäumen, Gasentwicklung) und unter Feststoffbildung ab. Rühren verbessert die Durchmischung, jedoch auch nur bis zur vollständigen Kristallisation des festen Reaktionsproduktes. Ab diesem Zeitpunkt wird die Reaktion infolge schlechter Durchmischung verlangsamt. Es gibt keinen Unterschied in den Ergebnissen bzgl. der Ameisensäurekonzentration.

- Reaktionsenthalpien für SL1 bis 3 wurden ermittelt.
- Als feste Reaktionsprodukte wurden Natriumformiat, Borsäure und ein noch ungeklärtes Borat identifiziert.
- Die Speicherlösungen erwiesen sich auch bei Temperaturen $< 0\text{ °C}$ als instabil. Es ist notwendig, Stabilisatoren einzusetzen oder eine alternative Wasserstoffquelle zu finden.

3.3 Ergebnisse zu Projektphase 3

3.3.1.1 Herstellen des Filtermaterials – Synthese von IRMOF-3

Die Synthese von IRMOF-3 erfolgte mit der Methode des „Controlled SBU-Approach“. Hierbei wird der Precursor für den IRMOF-3 in einem separaten Reaktionsschritt hergestellt. Im konkreten Fall erfolgte dies durch Sublimation von Zinkacetat. Das entstandene basische Zinkacetat (bzw. Zinkoxoacetat) wird in DMF gelöst. Eine Lösung aus 2-Aminoterephthalsäure in DMF wird bei Raumtemperatur langsam zum basischen Zinkacetat zugegeben. Dabei fällt IRMOF-3 als weißer kristalliner Niederschlag aus.



Der entstandene IRMOF-3 enthält in den Poren das verwendete Lösungsmittel Dimethylformamid. Um dieses zu entfernen, ist mit der Desolvatisierung ein weiterer Reaktionsschritt notwendig. Die Desolvatisierung erfolgt mit Dichlormethan über einen Zeitraum von etwa 24 h. Das Dichlormethan kann danach unter Vakuum aus dem IRMOF-3 entfernt werden. Die Abb. 3.3.1 zeigt das aufgenommene Pulverdiffraktogramm des hergestellten IRMOF-3 im Vergleich zu den aus Kristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm.

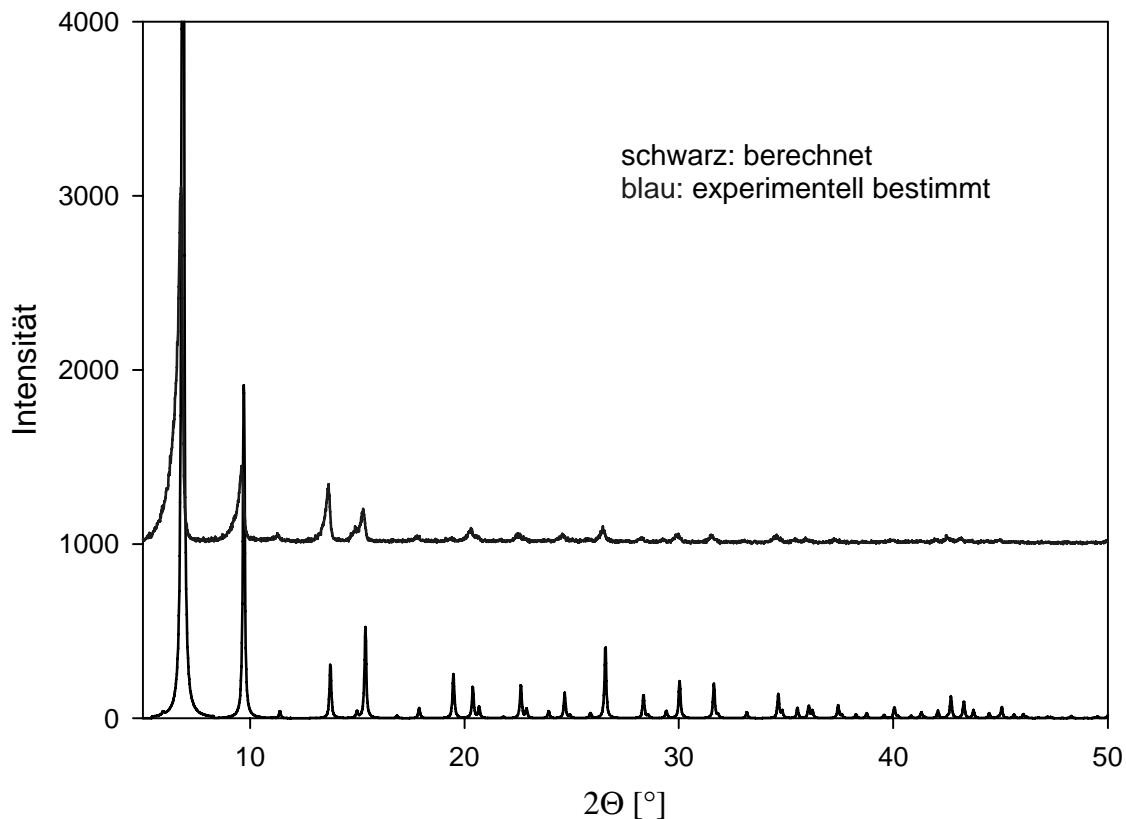


Abb. 3.3.1: aus kristallographischen Daten berechnetes XRD (schwarz) und experimentell bestimmtes XRD (blau) von IRMOF-3

Das Pulverdiffraktogramm bestätigt die Struktur von IRMOF-3 und zeigt keine weiteren Reflexe, die auf Verunreinigungen hindeuten würden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem hergestellten weißen Pulver um IRMOF-3 handelt.

3.3.1.2 Charakterisierung von IRMOF-3 mittels XPS

Für die XPS-Messung wurde IRMOF-3 auf Carbon-Tape aufgestäubt, da ein Pressen des Materials nicht ohne Verlust der Struktur möglich ist. Aufgrund der Vielzahl der benötigten XP Spektren, welche bereits im letzten Zwischenberichten zu finden sind, und der hier gebotenen Kürze der Darstellung werden die Spektren für IRMOF_3 hier nicht mehr aufgeführt, sondern nur noch einmal die methodische Vorgehensweise und das Endergebnis ~~Dargelegt~~ ~~Das~~ schlechte Leitfähigkeit der MOF-Proben war ein Einsatz einer Flood-Gun notwendig, um die Aufladung bei der XPS-Messung zu kompensieren. Die Korrektur der Bindungsenergien erfolgte mit C1s als Referenz auf 284,5 eV. Da Vergleichsdaten aus der Literatur fehlten, war es notwendig, die einzelnen Ausgangsmaterialien für die Synthese von IRMOF-3 zu vermessen, um eine Zuordnung der Signale zu erleichtern. Das gemessene XPS-Gesamtspektrum von IRMOF-3 setzt sich im Wesentlichen aus drei Teilspektren zusammen:

- C1s und O1s Spektrum des Carbon-Tapes
- C1s , O1s und N1s Spektrum von 2-Aminoterephthalsäure
- Zn2p und O1s Spektrum von den Precursor Zinkoxoacetat

Die Berücksichtigung des Carbon-Tapes ist notwendig, da das Material aufgestäubt wurde und es nicht ausgeschlossen werden kann, dass der Träger mit analysiert wird. Der Precursor Zinkoxoacetat wurde ebenfalls aufgestäubt, wodurch auch hier eine Berücksichtigung des Carbon-Tapes erfolgen muss. Die genaue Zusammensetzung des Carbon-Tapes ist unbekannt. Es sind insgesamt drei Kohlenstoffsignale sichtbar, von denen das Signal bei 284.5 eV als Graphit klassifiziert werden kann und als Energiereferenz diente [2]. Zusätzlich sind Signale bei 285,8 eV und 288,5 eV vermutlich vom Kleber stammend vorhanden. Von dem verwendeten Kleber stammen aller Wahrscheinlichkeit nach auch die zwei Sauerstoffsignale bei 531,7 eV und 533,1 eV.

Die verwendeten Ausgangsmaterialien für die IRMOF-3 Synthese wurde ebenfalls mittels XPS untersucht. Die Abb. 3.3.2 und 3.3.3 zeigen die Strukturen von 2-Aminoterephthalsäure und Zinkoxoacetat. Die entsprechenden Detailspektren sind in den Abbildungen 3.3.4 bis 3.3.9 zu finden.

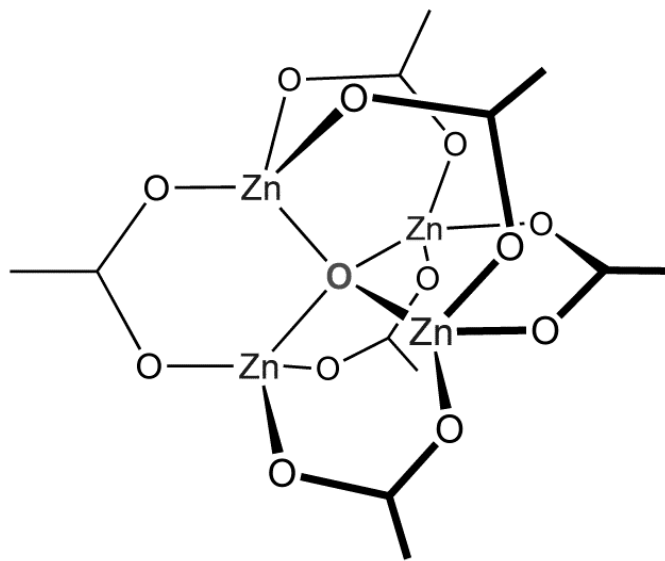


Abb. 3.3.2: Zinkoxoacetat, SBU für IRMOF-3 Synthese

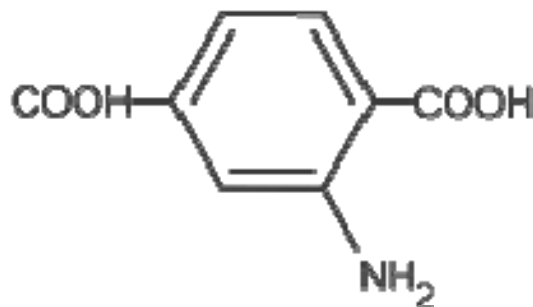


Abb. 3.3.3: 2-Aminoterephthalsäure, organischer Linker für IRMOF-3 Synthese

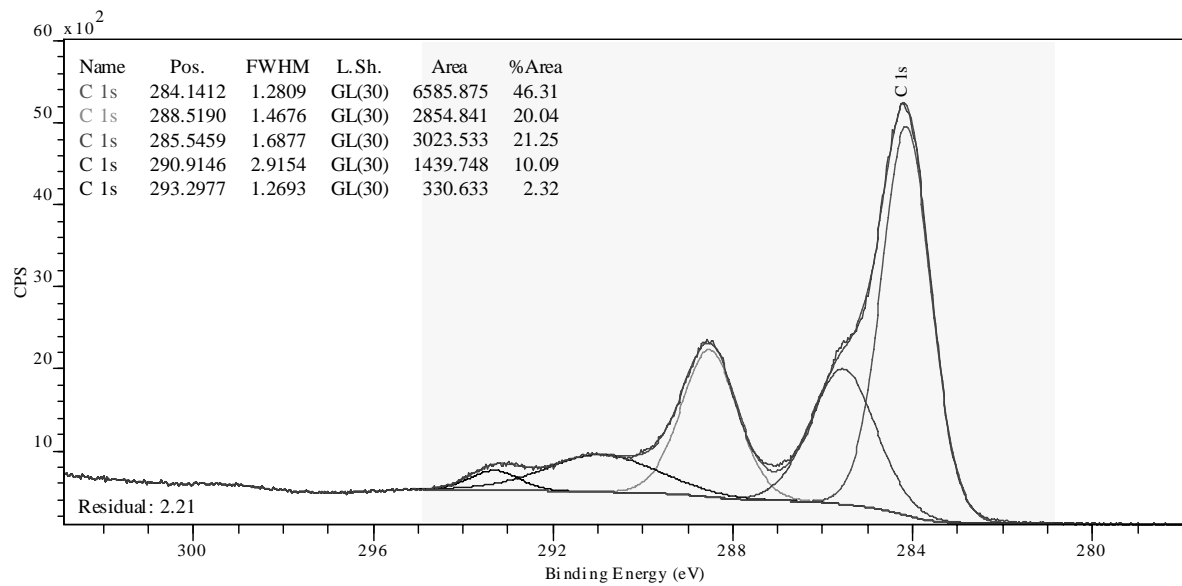


Abb. 3.3.4: Detailspektrum des C1s-Überganges von 2-Aminoterephthalsäure (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10 \text{ eV}$, $E_{\text{step}} = 0,05 \text{ eV}$, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 10)

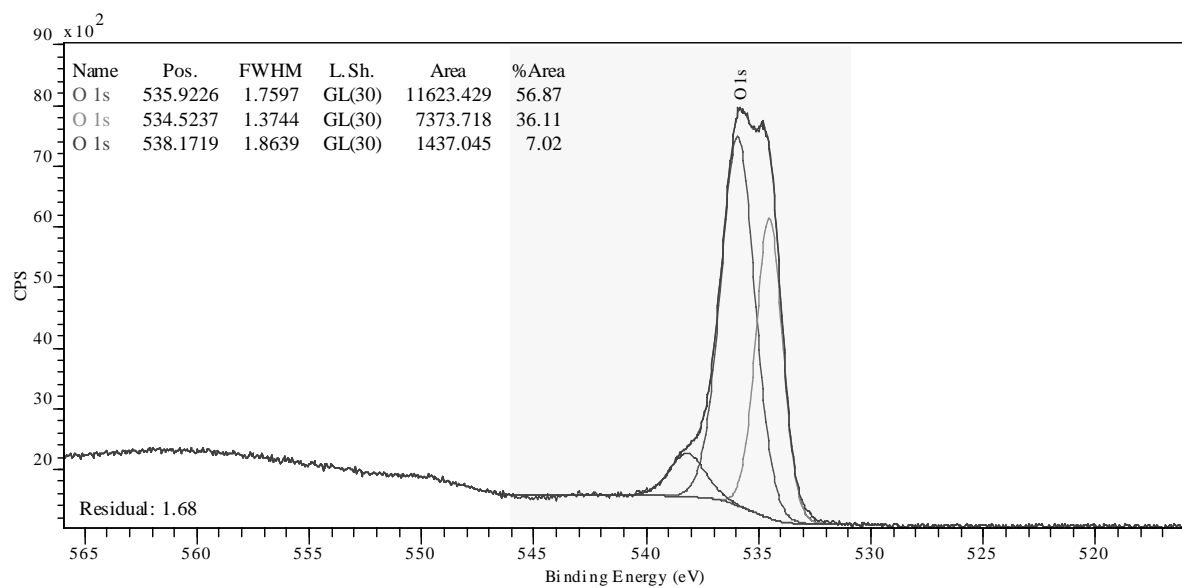


Abb. 3.3.5: Detailspektrum des O1s-Überganges von 2-Aminoterephthalsäure (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10 \text{ eV}$, $E_{\text{step}} = 0,05 \text{ eV}$, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 7)

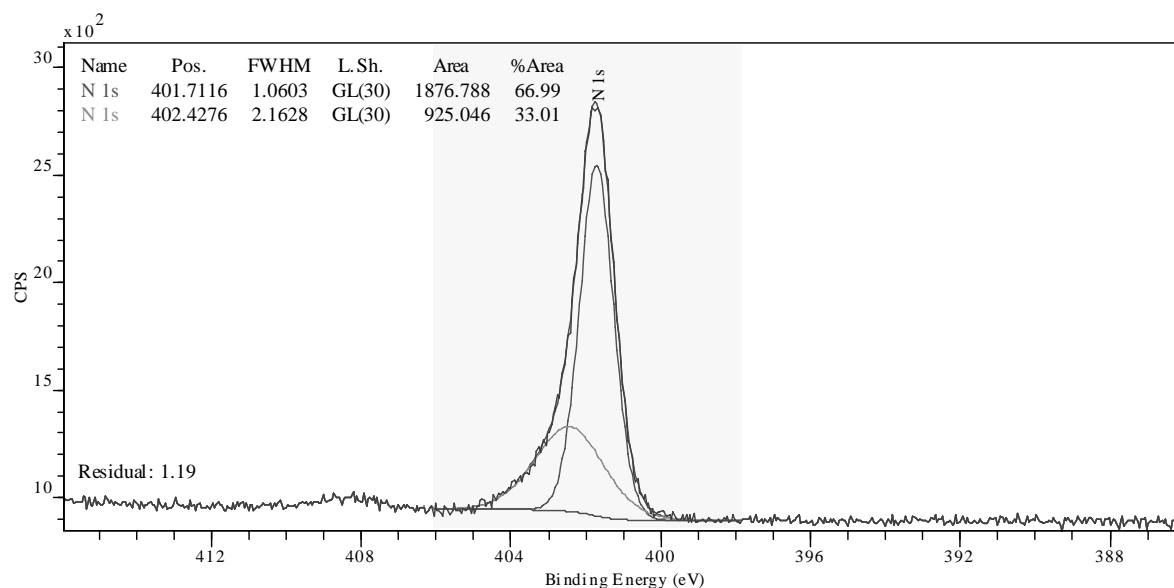


Abb. 3.3.6: Detailspektrum des N1s-Überganges von 2-Aminoterephthalsäure (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10 \text{ eV}$, $E_{\text{step}} = 0,05 \text{ eV}$, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 10)

Die Detailspektren von 2-Aminoterephthalsäure zeigen die erwarteten Signale. Im C1s-Spektrum sind insgesamt 5 Signale erkennbar. Das Signal bei 284,1 eV ist auf die aromatischen C-Atome zurückzuführen. Das Signal bei 285,5 eV gehört zum aromatischen C-Atom, an dem die Aminogruppe bindet. Der Peak bei 288,5 eV lässt sich dem Carbonyl-Kohlenstoff Atom zuordnen. Das Signal bei 293,3 eV stammt wahrscheinlich von dem $\pi-\pi^*$ -Übergang des aromatischen Systems. Das Signal bei 290,9 eV kann nicht näher zugeordnet werden, wird in der Literatur aber ebenfalls beobachtet. Das O1s-Spektrum zeigt zwei sehr dicht beieinander liegende Signale (534,5 eV bzw. 535,9 eV). Da die 2-Aminoterephthalsäure im festen Zustand vermessen wurde, ist davon auszugehen, dass hier die beiden Carbonyl-Sauerstoff-Atome sichtbar sind. Der Peak bei 538,2 eV könnte von adsorbierten Sauerstoff auf der Oberfläche stammen. Dies würde sich mit dem N1s-Spektrum decken, in dem der Peak der Amino-Gruppe bei 401,7 eV liegt und ein etwas breiterer Peak bei 402,4 eV. Dieser könnte durch die vermutete Sauerstoffadsorption entstehen.

Die nachfolgenden drei Abbildungen zeigen die Detailspektren des verwendeten SBU Zinkoxoacetat für die IRMOF-3 Synthese.

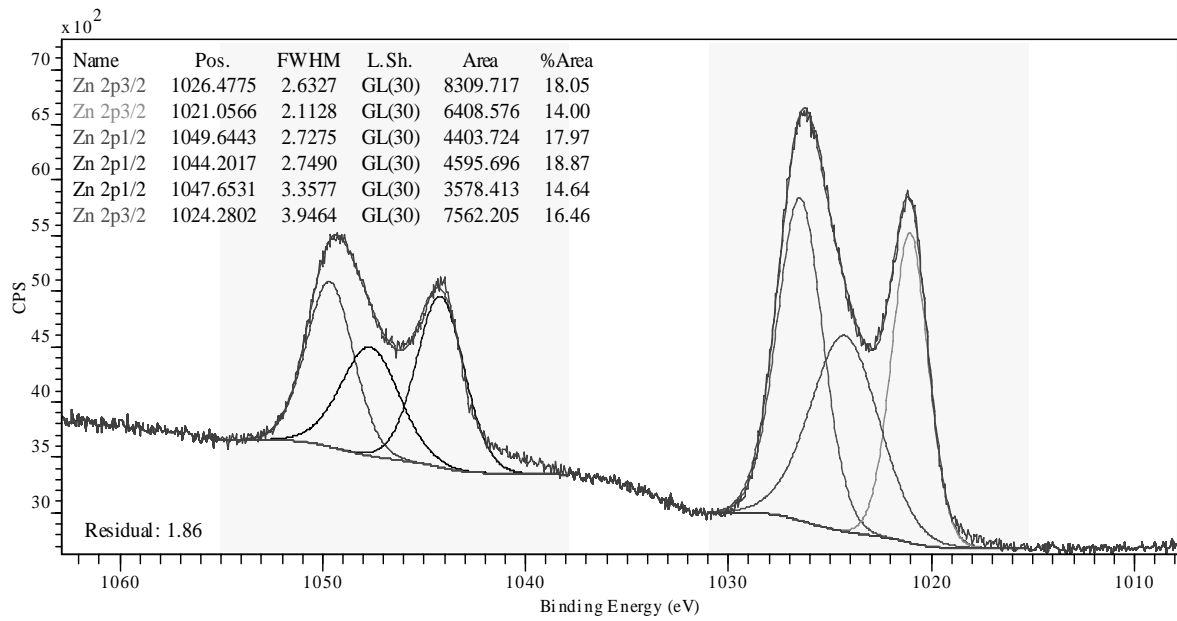


Abb. 3.3.7: Detailspektrum des Zn2p-Überganges von Zinkoxoacetat (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 7)

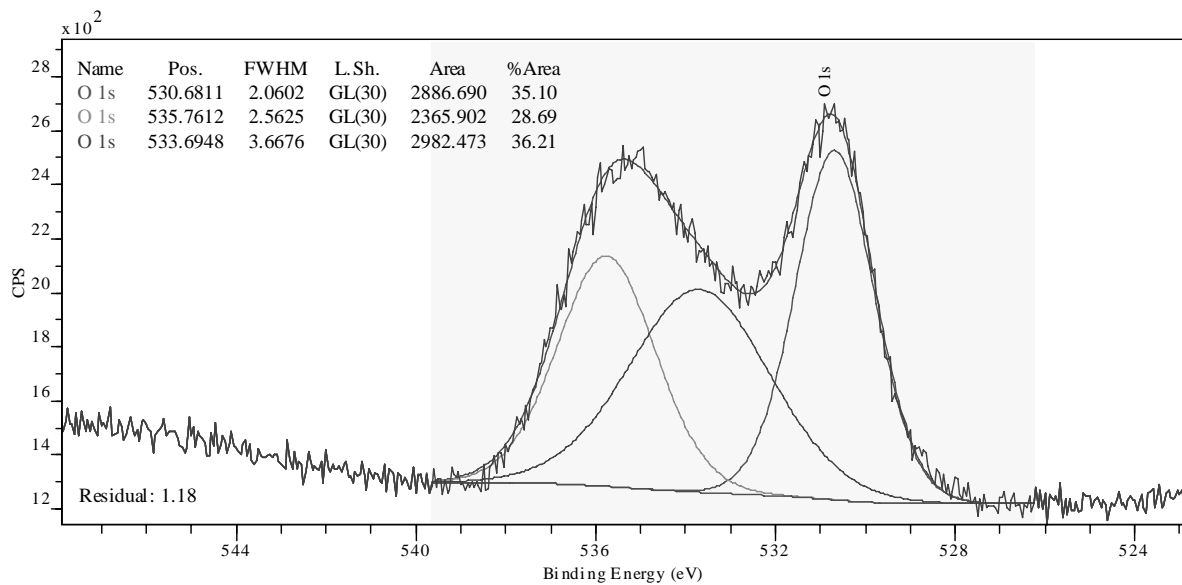


Abb. 3.3.8: Detailspektrum des O1s-Überganges von Zinkoxoacetat (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 3)

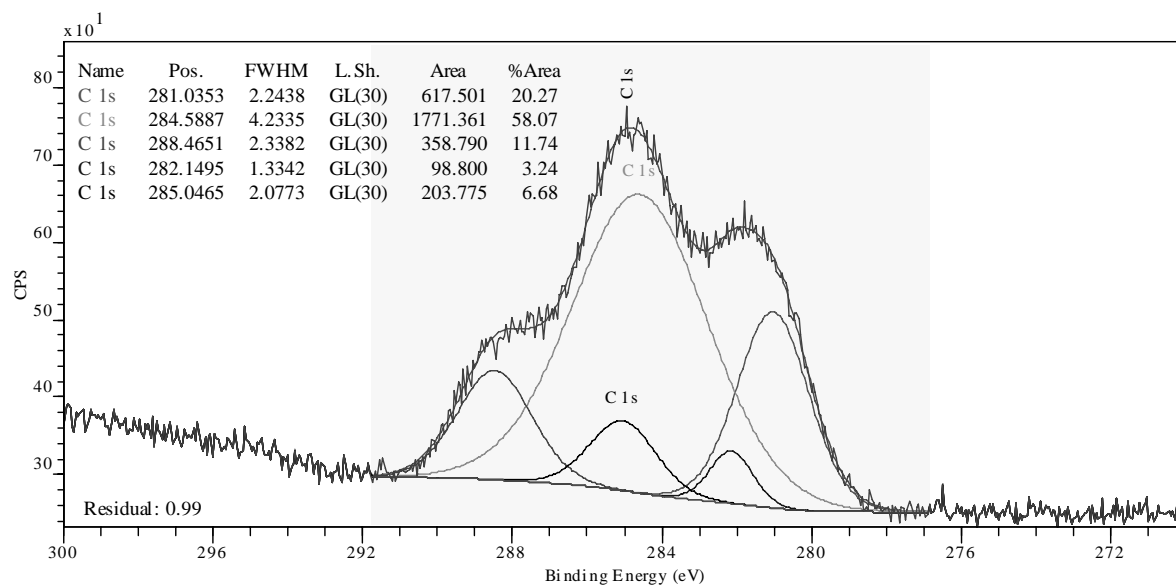


Abb. 3.3.9: Detailspektrum des C1s-Überganges von Zinkoxoacetat (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 7)

Die Detailspektren von Zinkoxoacetat entsprechen nicht vollständig den Erwartungen, die man aus der Struktur (Abb. 3.3.2) vermuten würde. Auf der Grundlage der Struktur wäre nur ein $\text{Zn}2p_{3/2}$ Signal zu erwarten gewesen. Die Abb. 3.3.7 zeigt allerdings mindestens zwei gut ausgeprägte Signale, wobei das Signal bei höheren Bindungsenergien eine Überlagerung von zwei Gauß-Lorentz-Kurven ist.

Das Sauerstoff 1s Signal sollte theoretisch aus der Struktur zwei verschiedene Sauerstoffsignale zeigen. Die Messung ergab drei gefittete Peaks. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass das Zinkoxoacetat auf Carbon-Tape aufgebracht wurde. Dieses wiederum liefert Sauerstoffsignale bei 533 eV bzw. 531,7 eV. Dies könnte den sehr breiten Peak bei 533,7 eV verursachen. Damit wären die die restlichen zwei Sauerstoffsignale dem Zinkoxoacetat zuzuordnen (530,68 eV \rightarrow zentrales O mit vier Zn-Nachbarn, 535,7 eV \rightarrow Carbonylsauerstoff). Das Kohlenstoff 1s-Spektrum zeigt ein sehr komplexes Signal. Die Übergänge bei 281,0 eV, 282,1 eV und 285,0 eV sind dem Carbon-Tape zuzuordnen. Der Peak bei 284,6 eV könnte zur CH_3 -Gruppe des Acetatrestes gehören. Der Peak bei 288,5 eV lässt sich dem Carbonyl-C-Atom zuordnen.

Die Basis der Auswertung der IRMOF-3 Spektren liefern die Spektren von Zinkoxoacetat, 2-Aminoterephthalsäure und Carbon-Tape. Das erhaltene Spektrum sollte eine Mischung ergeben, wobei berücksichtigt werden muss, dass Essigsäure bei der Synthese (Gl. 1) abgespalten wird. Dementsprechend ergibt sich ein sehr komplexes C1s-Spektrum, in dem die Signale vom Carbon-Tape (284,5 eV, 285,8 eV, 288,5 eV) und die Signale von der eingebauten 2-Aminoterephthalsäure (285,4 eV, 286,9 eV, 288,4 eV, 290,9 eV, 292,3 eV) erkennbar sind.

Das $\text{Zn}2p$ -Signal zeigt ein ähnliches Bild wie in Zinkoxoacetat, nur das sich die Verhältnis geändert haben. Das Auftauchen eines zweiten Signals im N1s-Spektrum kann nicht ohne weitere Untersuchungen erklärt werden. Der Übergang im O1s-Spektrum bei 532,6 eV gehört wahrscheinlich zum Carbon-Tape. Der breite Peak bei 535,6 eV umfasst die Carbonyl-Sauerstoff-Atome.

3.3.1.3 Darstellung von Diboran und IRMOF-3 Begasung mit Diboran

Die Herstellung von Diboran im Labor erfolgte nach einer Versuchsvorschrift von S.G.Shore. Hierbei wurden in einem 100 ml 3-Halskolben 0,016 mol (0,606 g) LiAlH_4 in 30 ml Diglyme vorgelegt. Über ein Septum erfolgte die Zugabe von 0,0213 mol (2,68 ml) BF_3OEt_2 unter starkem Rühren. Das entstandene Diboran wurde während der Reaktion mit einem Argongasstrom aus der Reaktionszone abgeführt und über eine mit Glasperlen gefüllte Kapillare (-78°C) geleitet, um den Ether auszufrieren.

3.3.1.4 Begasungsexperimente von IRMOF-3 mit Diboran

Das vom Ether befreite Diboran-Argon-Gemisch wurde über den IRMOF-3 geleitet, der sich auf einer Filterplatte befand. Die Filterplatte wurde von unten mit dem Gasstrom durchspült. Das nicht umgesetzte Diboran wurde in eine Sicherheitsflasche mit Triethylamin-Toluol geleitet. Die gesamte Synthese erfolgte unter Inertgas und mit einem sehr großen Überschuss an Diboran.

Nach der Zugabe von BF_3OEt_2 kam es zur starken Erwärmung des Reaktionsansatzes. Der weiß gefärbte IRMOF-3 färbte sich im Verlauf der Synthese gelblich. Nach einer gewissen Zeit entstand ein weißer Nebel über der Triethylamin-Lösung, was auf ein Durchbrechen des Diboran hinweist. Die Zeitverzögerung der Nebelerscheinnug sowie die Verfärbung des IRMOF weisen auf eine starke Reaktion hin. Vom entstandenen gelblich gefärbten Produkt wurde ebenfalls ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen.

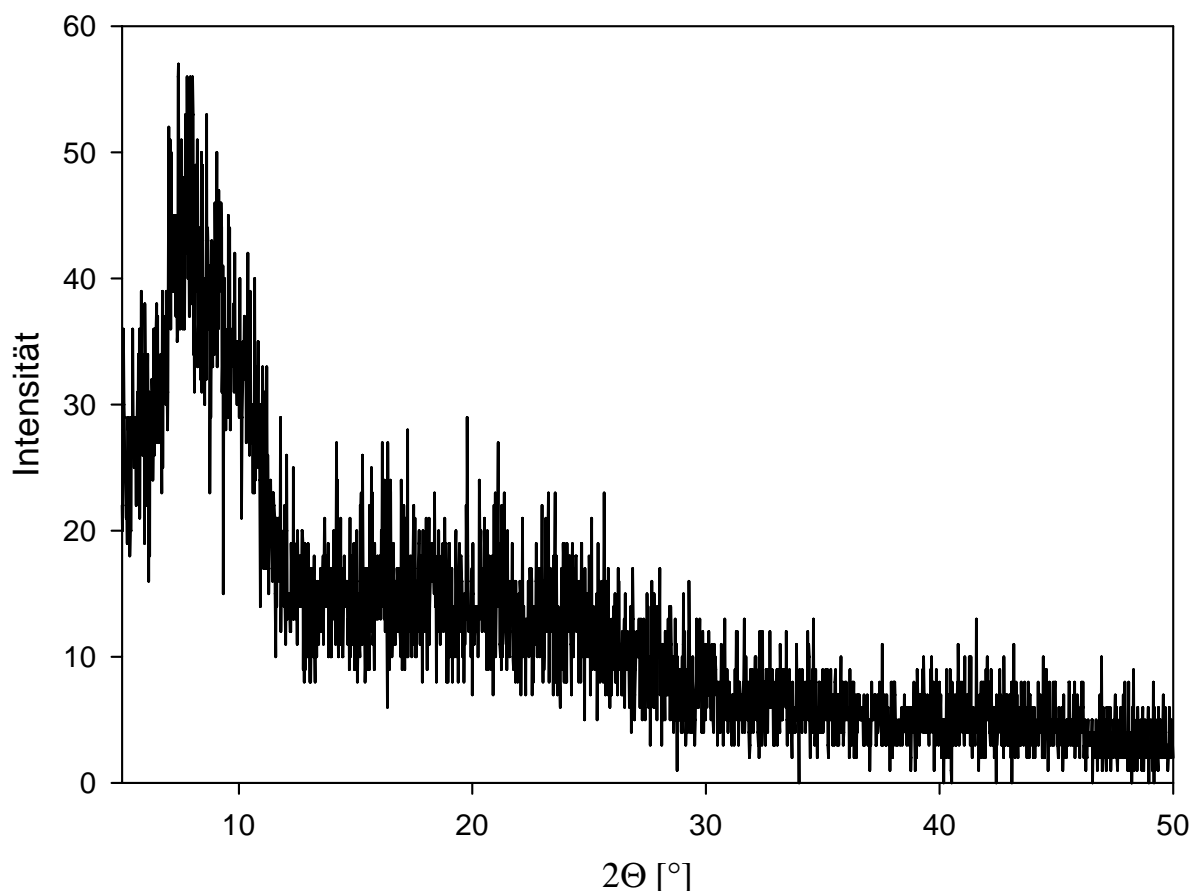


Abb. 3.3.10: Pulverdiffraktogramm von IRMOF-3 nach der Begasung mit Diboran

Die XRD-Messung des entstandenen Pulvers zeigt keine Reflexe mehr vom ursprünglichen Ausgangsmaterial IRMOF-3. Es ist davon auszugehen, dass die Struktur bei der Begasung zerstört wurde.

Um den Nachweis einer Filterwirkung von Diboran zu erbringen, wurde das Material nach der Begasung nochmals mittels XPS untersucht. Eine auffällige Veränderung im Übersichtsspektrum von IRMOF-3 nach der Diboran-Begasung im Vergleich zum Übersichtsspektrum von IRMOF-3 vor der Begasung ist das Auftauchen des B1s Signals. Das Detailspektrum von B1s zeigt eine Bor-Spezies bei einer Bindungsenergie von 195,4 eV. Das N1s und C1s Detailspektrum) ähnelt qualitativ sehr stark den Spektren von reiner 2-Aminoterephthalsäure. Eine auffällige Veränderung im Übersichtsspektrum von IRMOF-3 nach der Diboran-Begasung im Vergleich zum Übersichtsspektrum von IRMOF-3 vor der Begasung ist das Auftauchen des B1s Signals. Das Detailspektrum von B1s zeigt eine Bor-Spezies bei einer Bindungsenergie von 195,4 eV. Das N1s und C1s Detailspektrum ähnelt qualitativ sehr stark den Spektren von reiner 2-Aminoterephthalsäure.

Im Zn2p-Detailspektrum tauchen wiederum zwei getrennte Peaks auf, wobei sich im Vergleich zum IRMOF-3 vor der Begasung die Flächenverhältnisse der beiden Peaks umgekehrt haben.

Es ist anzunehmen, dass sich bei der Begasung der IRMOF-3 zersetzt hat und teilweise wieder die Ausgangsstoffe entstanden sind. Die Entstehung von 2-Aminoterephthalsäure würde auch die gelbliche Färbung erklären, die während der Synthese entstanden ist.

Die Bindungsenergie des B1s ist mit 195,4 eV deutlich höher als reines B (188,4 eV). Der Wert liegt auch über den Werte einer BN-Bindung (192,2 eV [6]). Es ist also davon auszugehen, dass sich eine BO-Spezies gebildet hat, die eine Verschiebung zu noch höheren E_B -Werten aufweist als BN.

3.3.2 Begasungsexperimente von MOF-5 mit Diboran

Da im Gegensatz zu den Ergebnissen zu IRMOF-3 die Messungen zu MOF-5 und MIL-101 noch nicht in Zwischenberichten dargelegt worden sind, werden in den zwei folgenden Abschnitten diese Messungen mit entsprechenden Graphen präsentiert und erklärt. Für den an den Endergebnissen interessierten Leser, folgt am Ende der Beschreibung der Projektphase 3 eine gemeinsame Bewertung aller 3 untersuchten MOFs.

Wenn IRMOF-3 eine Filterwirkung besitzt, die nicht in einer Koordination des Borans mit der Aminogruppe mündet, so liegt es nahe anzunehmen, dass die Filterwirkung genauso gut von dem einfacher herzustellenden MOF-5 (MOF-5 ist IRMOF-3 mit einem Wasserstoffatom an der Stelle der Aminogruppe) ausgeübt werden kann. Zu diesem Zweck wurde MOF-5 entsprechend der IRMOF-3-Synthese, allerdings mit Terephthalsäure statt mit Amino-Terephthalsäure hergestellt, und den vorigen Experimenten analoge durchgeführt.

3.3.2.1 Begasung MOF-5 mit Diboran

In Abb. 3.3.21 und 3.3.22 sind die XRD-Diffratogramme vor und nach der Diboran-Begasung dargestellt.

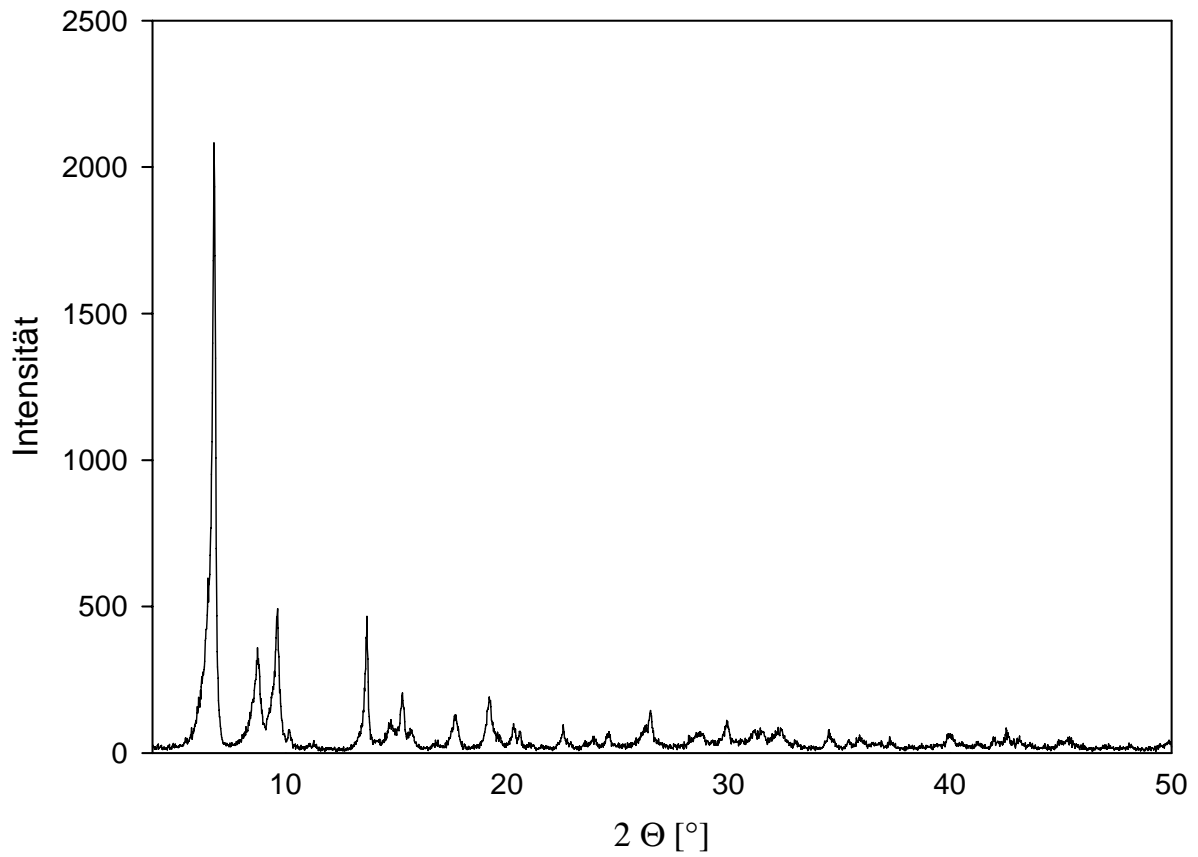


Abb. 3.3.21: XRD-Diffratogramm von MOF-5 vor der Begasung mit Diboran

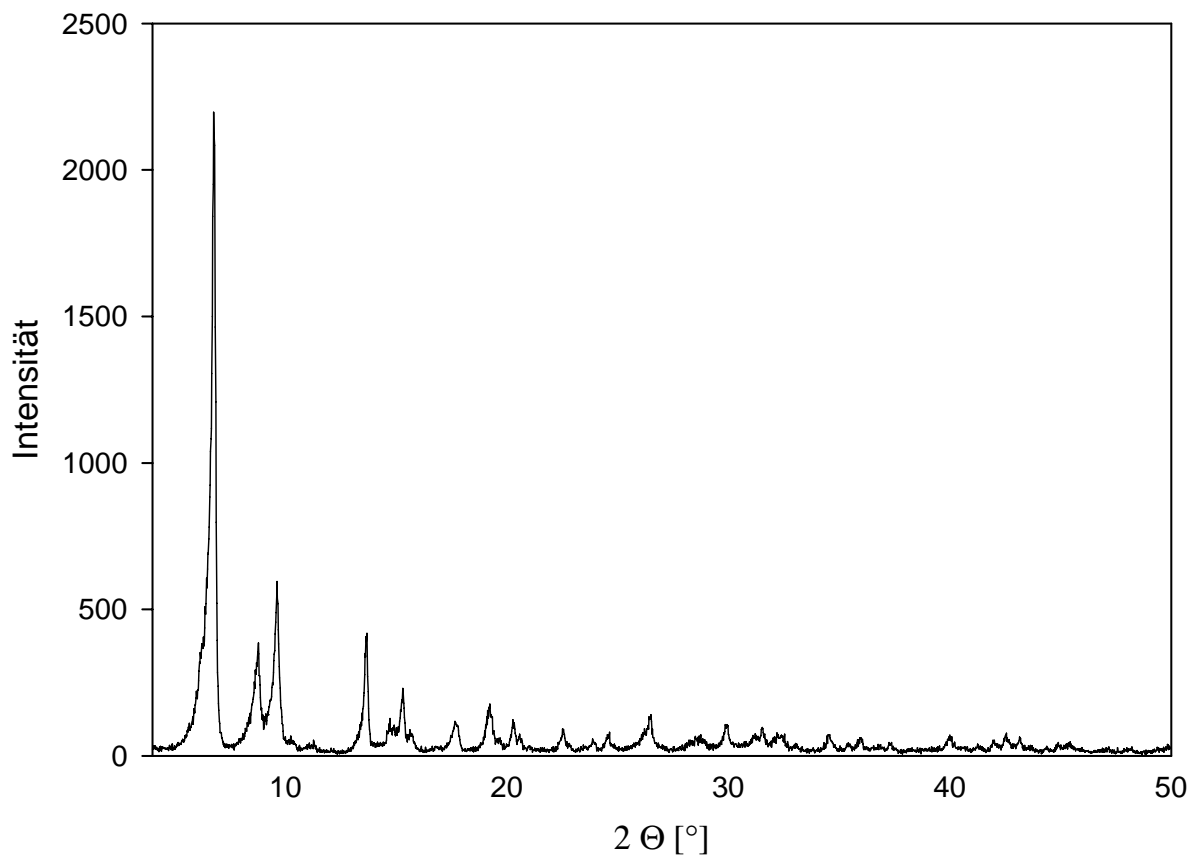


Abb. 3.3.22: XRD-Diffratogramm von MOF-5 nach der Begasung mit Diboran

Die XRD-Diffratogramme zeigen keine Veränderung der Kristallstruktur von MOF-5. Demnach kam es nicht zu einer Zerstörung der Kristallstruktur durch die Diboran-Begasung wie bei IRMOF-3.

Die folgenden Abbildungen zeigen die XP-Spektren von MOF-5. Da MOF-5 nicht elektrisch leitfähig ist, musste die entstehende positive Aufladung durch den äußeren Photoprozess mittels einer Flood-Gun kompensiert werden. Die rechnerische Ladungskorrektur erfolgte anschließend im CasaXPS mit dem C1s-Peak, welcher auf einen Wert von 284,7 eV versetzt wurde.

Die Pulverproben von MOF-5 wurden in einen speziellen Pulverprobenträger aus Titan vermessen, der es ermöglicht, auf Carbondape zur Fixierung des Pulvers zu verzichten.

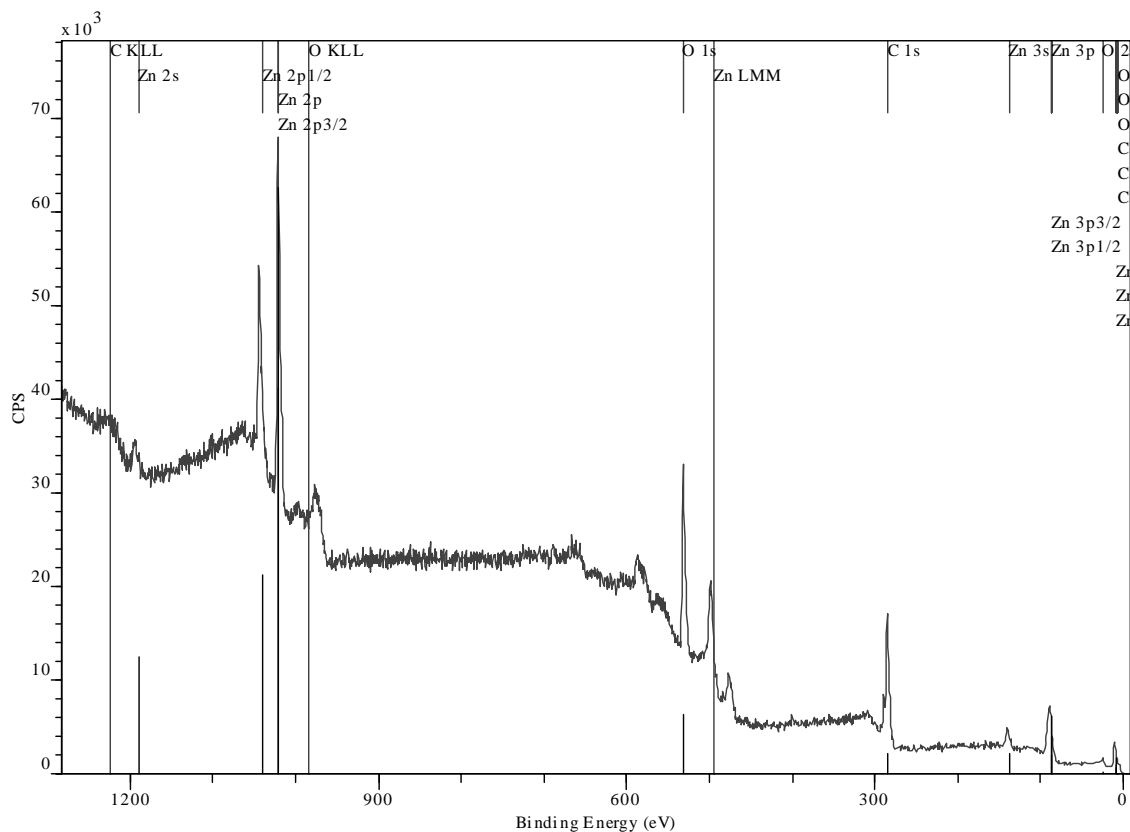


Abb. 3.3.23: Übersichtsspektrum von MOF-5 (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 50$ eV, $E_{\text{step}} = 0,5$ eV, Dwell-Time: 0,1 s, Scanzahl: 1)

Das Übersichtsspektrum in Abb 3.3.23 zeigt die vermuteten Signale von Zink, Sauerstoff und Kohlenstoff. In Abb. 3.3.24 bis 3.3.26 sind die entsprechenden Detailspektren dargestellt.

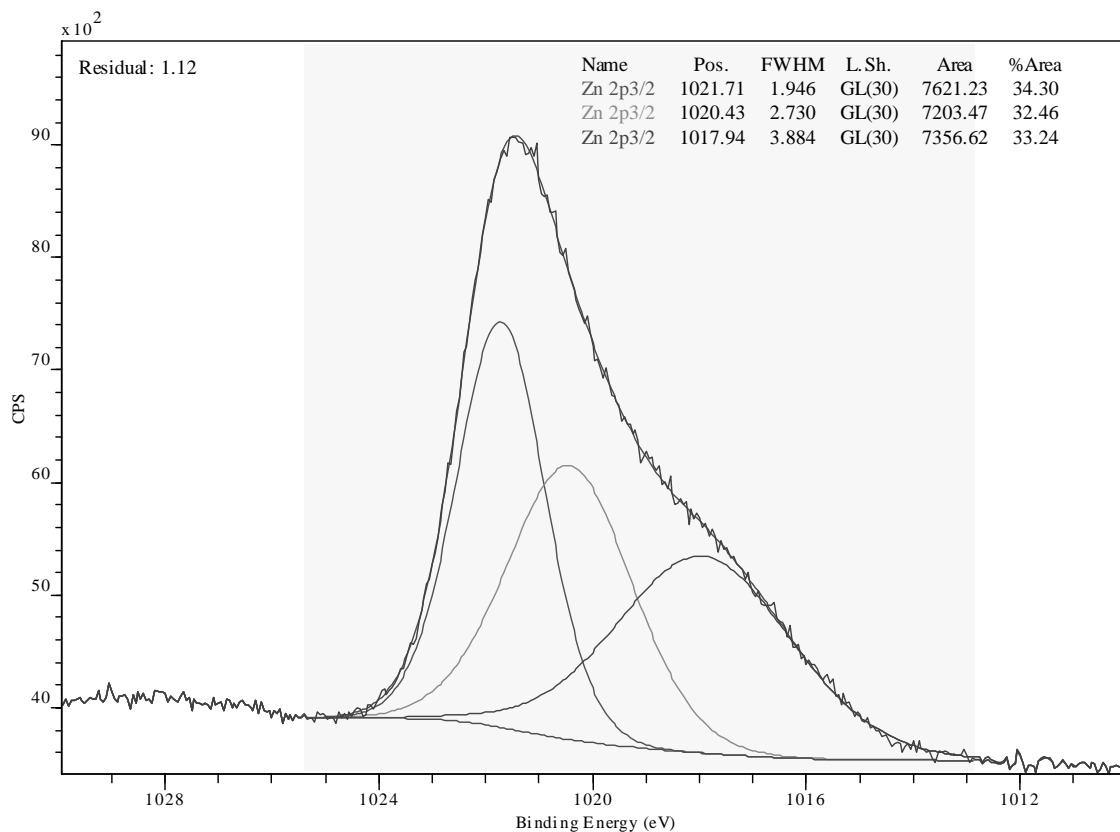


Abb. 3.3.24: Detailspektrum des Zn_{2p_{3/2}}-Überganges von MOF-5 (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

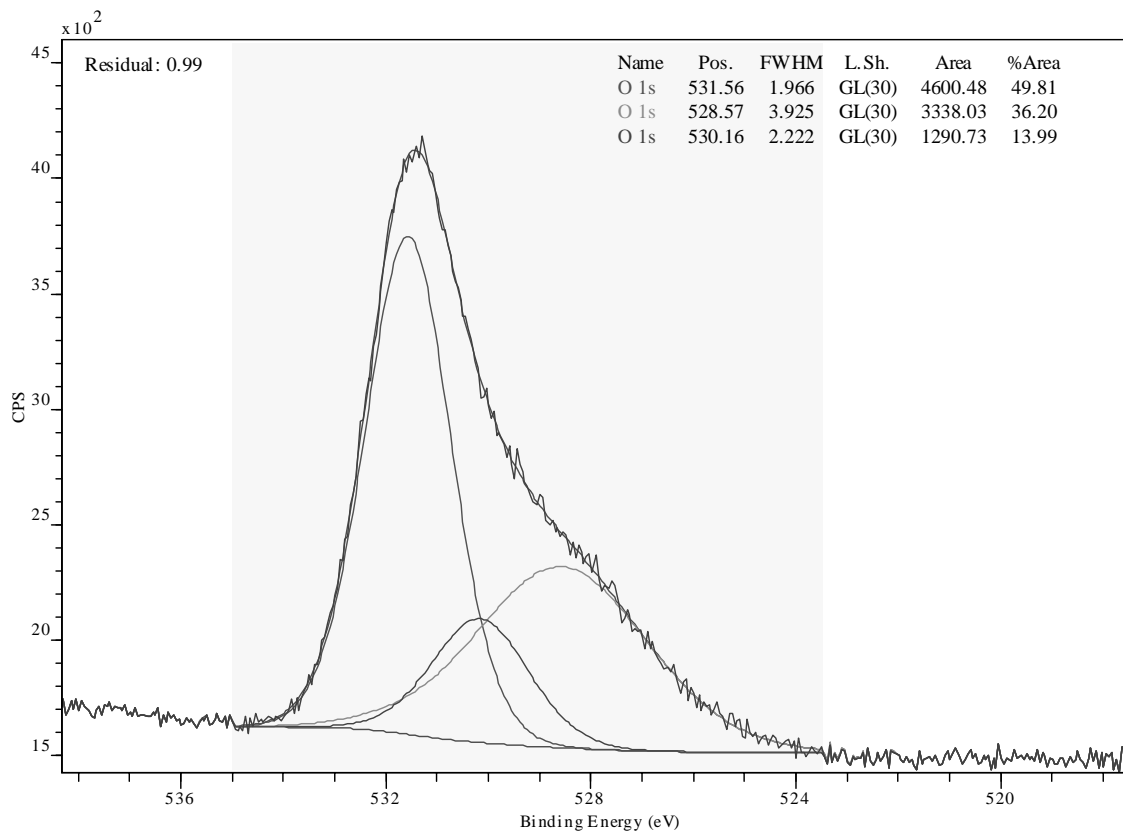


Abb. 3.3.25: Detailspektrum des O1s-Überganges von MOF-5 (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

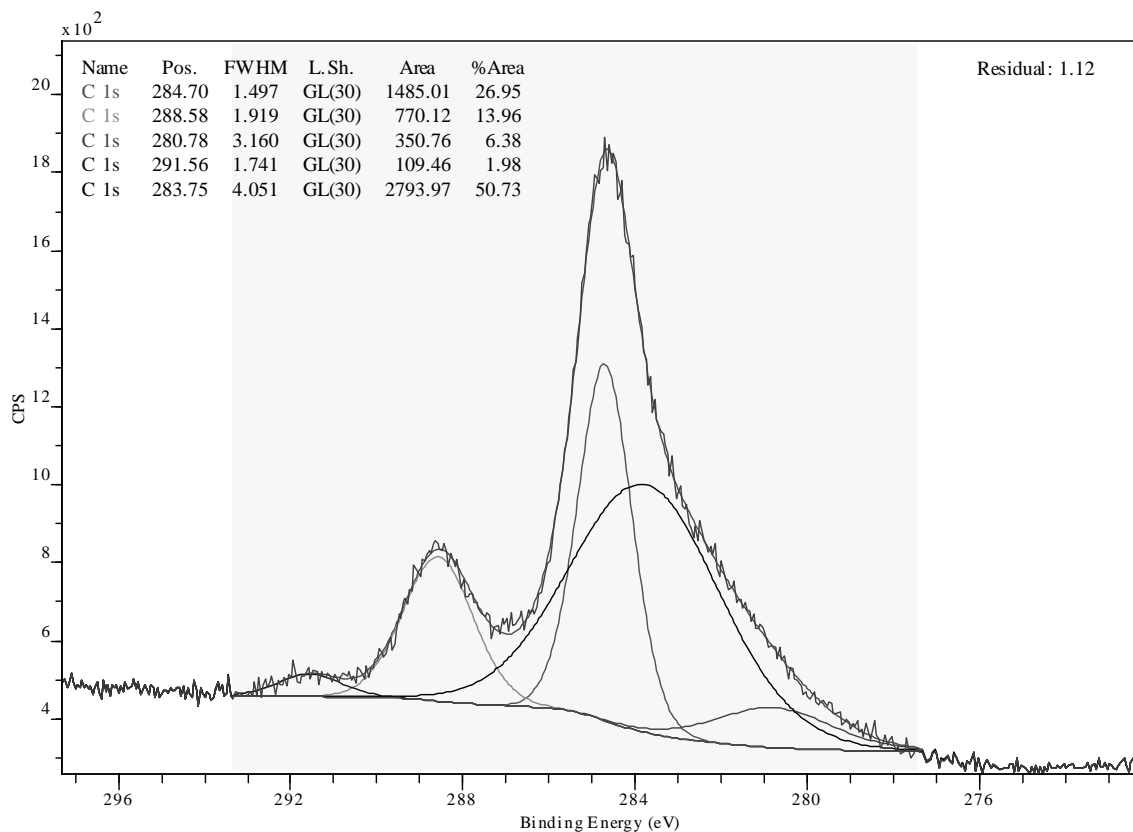


Abb. 3.3.26: Detailspektrum des C1s-Überganges von MOF-5 (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10 \text{ eV}$, $E_{\text{step}} = 0,05 \text{ eV}$, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

Aufgrund der Aufladung und der nicht perfekten Ladungskompensation, erkennt man bei allen Detailspektren ein ausgeprägtes Fronting. Dieses verschwand auch nicht, bei verschiedenen Flood-Gun-Einstellungen. Nichtsdestotrotz ist die Auswertung der Spektren möglich. Das $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Signal in Abb. 3.3.24 liegt bei 1021,7 eV und damit sehr genau in dem Bereich, wo auch Zinkoxoacetat (der verwendete Linker für die MOF-5-Synthese) liegt. Das O1s-Spektrum in Abb. 3.3.25 zeigt ein Hauptsignal bei 531,6 eV. Die Ursache für die Signale bei tieferen Bindungsenergien ist wahrscheinlich die zu hohe Einstellung der verwendeten Flood-Gun. Theoretisch sollte das O1s-Spektrum von MOF-5 zwei Signale zeigen, eins für die Carboxylgruppe und eins für die Oxid-Ionen der SBU. Der Unterschied zwischen beiden Signalen liegt aber nur bei 0,5 eV und könnte hier durch die Problematik der Ladungskompensation verdeckt werden. Messungen von MOF-5 auf Cu haben gezeigt, dass die zwei Sauerstoffsignale sichtbar sind.

Die Abb. 3.3.26 zeigt das C1s-Spektrum von MOF-5 mit den aromatischen C-Atomen bei 284,7 eV und den Carbonyl-C-Atomen bei 288,6 eV. Die Bindungsenergie des Signals bei 291,6 eV deutet auf einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang hin, welcher durch den aromatischen Ring der Terephthalsäure verursacht wird.

Die Begasung mit Diboran führte optisch zu keiner Veränderung des MOF-5 Pulvers. Das begaste MOF-5-Pulver wurde wie das nicht begaste Pulver in einem Titan-Pulverträger mit XPS vermessen. Nachfolgend sind die Detailspektren von $\text{Zn}2p_{3/2}$, O1s, C1s und B1s dargestellt.

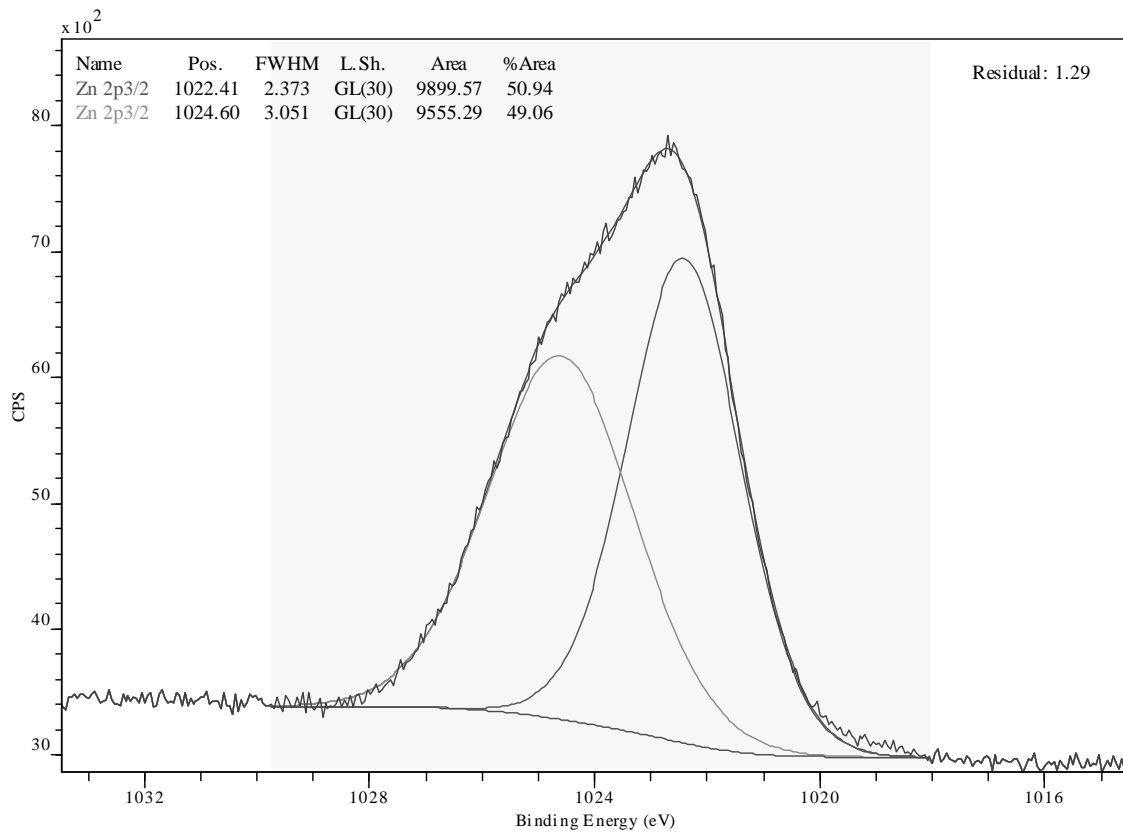


Abb. 3.3.27: Detailspektrum des Zn2p_{3/2}-Überganges von MOF-5 nach Diboran-Begasung (Al-Anode, E_{pass} = 10 eV, E_{step} = 0,05 eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

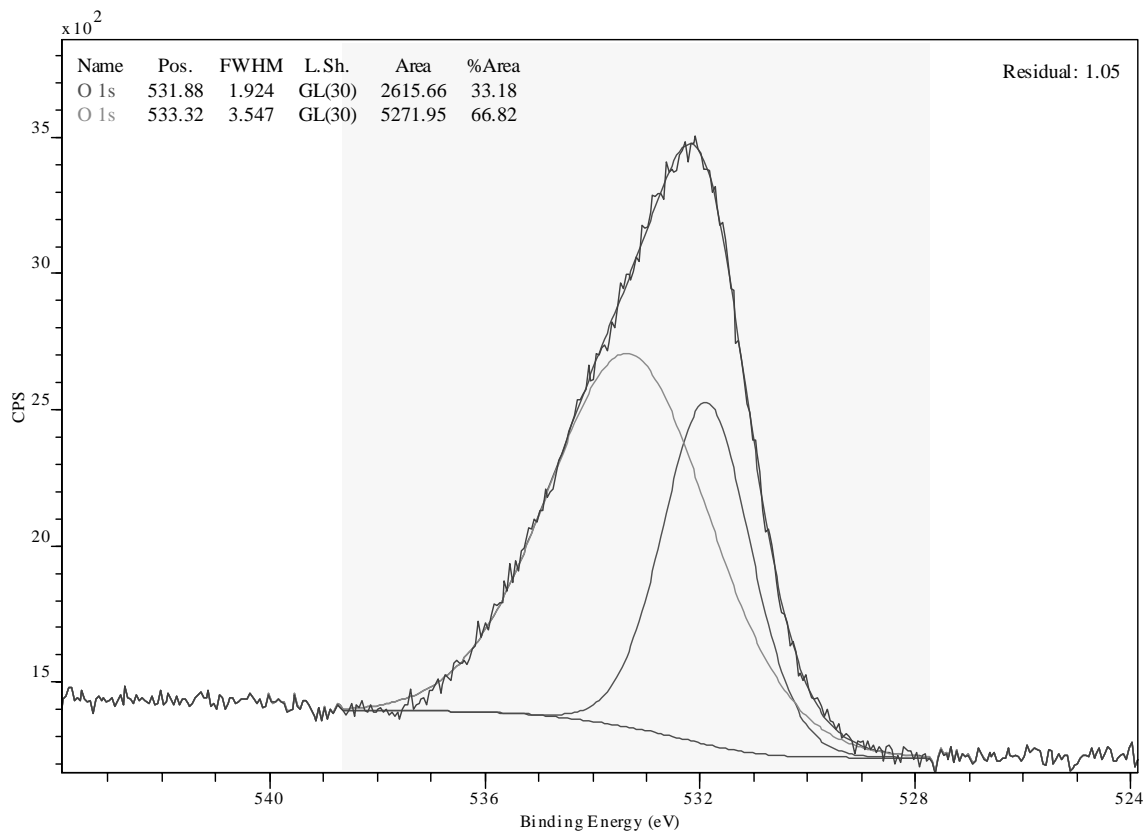


Abb. 3.3.28: Detailspektrum des O1s-Überganges von MOF-5 (Al-Anode, E_{pass} = 10 eV, E_{step} = 0,05 eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

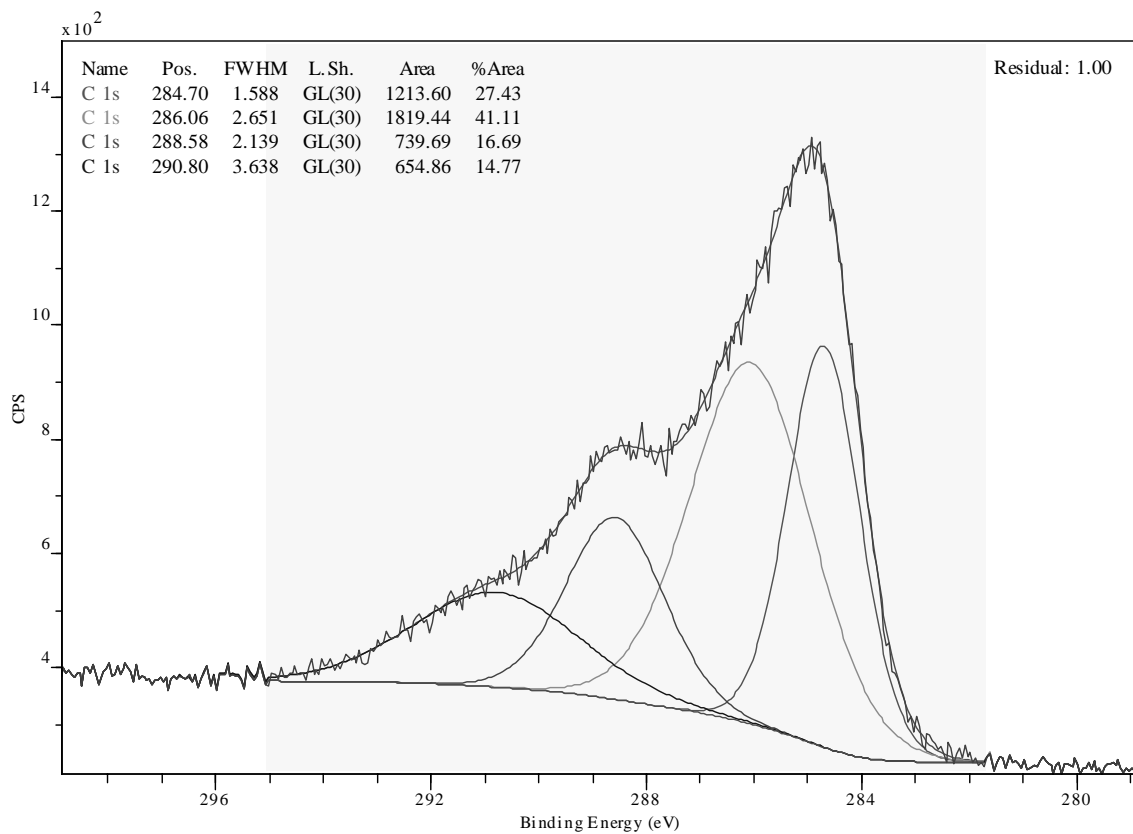


Abb. 3.3.29: Detailspektrum des C1s-Überganges von MOF-5 (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10 \text{ eV}$, $E_{\text{step}} = 0,05 \text{ eV}$, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

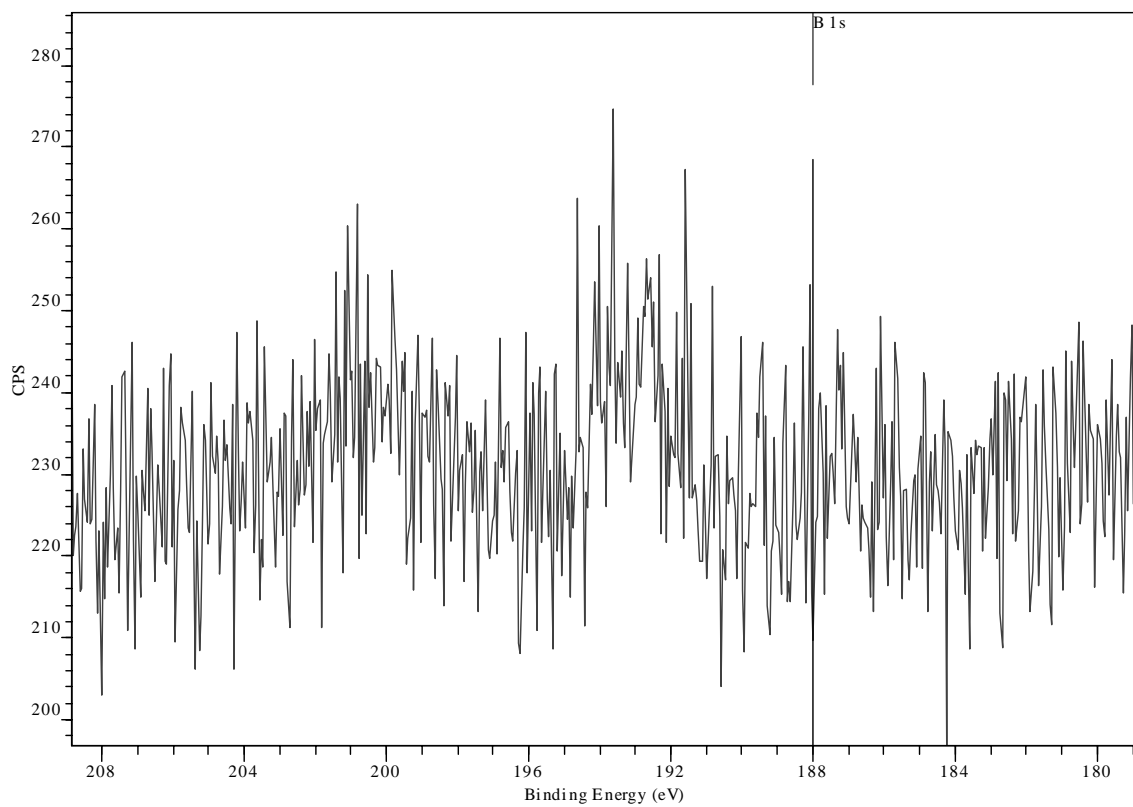


Abb. 3.3.30: Detailspektrum der B1s-Region (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10 \text{ eV}$, $E_{\text{step}} = 0,05 \text{ eV}$, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

Die Abb. 3.3.30 zeigt kein eindeutiges B1s-Signal. Demnach erfolgte keine Filterwirkung durch den eingesetzten MOF-5. Das Zn2p_{3/2}-Signal aus Abb. 3.3.27 zeigt kaum eine Veränderung zu dem Zink-Signal vor der Diboran-Begasung. Lediglich die Ladungskompensation ist hier etwas anders und verhindert ein starkes Fronting. Eine 100%ig perfekte Ladungskompensation ist aber auch bei diesen Spektren nicht gegeben, weil man bei allen Signalen ein Tailing sieht, was im Beispiel des Zn2p_{3/2}-Übergangs zu einem scheinbar zweiten Zn-Signal führt, welches aber vermutlich nur ein Effekt der Aufladung darstellt. Ein ähnliches Bild zeigt sich im O1s-Spektrum in Abb. 3.3.28. Auch hier treten zwei Signale auf, wobei das Signal mit der niedrigeren Bindungsenergie bei 531,9 eV mit dem Signal bei 531,6 eV aus Abb. 3.3.25 übereinstimmt. Dies verdeutlichen auch die sehr vergleichbaren Halbwertsbreiten (FWHM). Das C1s-Signal aus Abb. 3.3.29 zeigt wieder die Aufspaltung in aromatische C-Atome und Carboxyl-C-Atome mit dem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang bei 290,8 eV.

Schlussfolgernd lässt sich feststellen, dass MOF-5 nicht als Diboran-Filter geeignet ist, da kein B1s-Signal nach der Begasung im XP-Spektrum sichtbar war. Weshalb es bei MOF-5 im Gegensatz zum IRMOF-3 zu keiner Zerstörung der Kristallstruktur kam, ist unklar. Eventuell besitzt die Aminogruppe des Linkers doch einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion und die Zerstörung der Kristallstruktur ist erst eine Folgeprozess durch die Reaktion des Diborans mit der Aminogruppe.

3.3.3 Begasungsexperimente von MOF-101-Fe-NH₂ mit Diboran

Der Einsatz des aminofunktionalisierten IRMOF-3 zur Diboran-Filterung zeigte eine Zersetzung der Kristallstruktur. IRMOF-3 ist relativ empfindlich gegenüber Hydrolyse und Luftsauerstoff, sodass sich der Versuch des Einsatzes eines stabileren aminofunktionalisierten MOF für die Entfernung von Diboran aus dem Abgasstrom eignen würde.

Diese Bedingung erfüllt der MOF MIL-101, welcher mit Wasser und Luftsauerstoff kaum eine Reaktion eingeht. Der MIL-101 wurde ursprünglich von Férey als Cr(III)-MOF synthetisiert. Mittlerweile erfolgte aber ebenfalls die erfolgreiche Synthese von MIL-101-Fe und MIL-101-Al. Die prinzipielle Struktur des MIL-101 ist in Abb. 3.31 dargestellt.

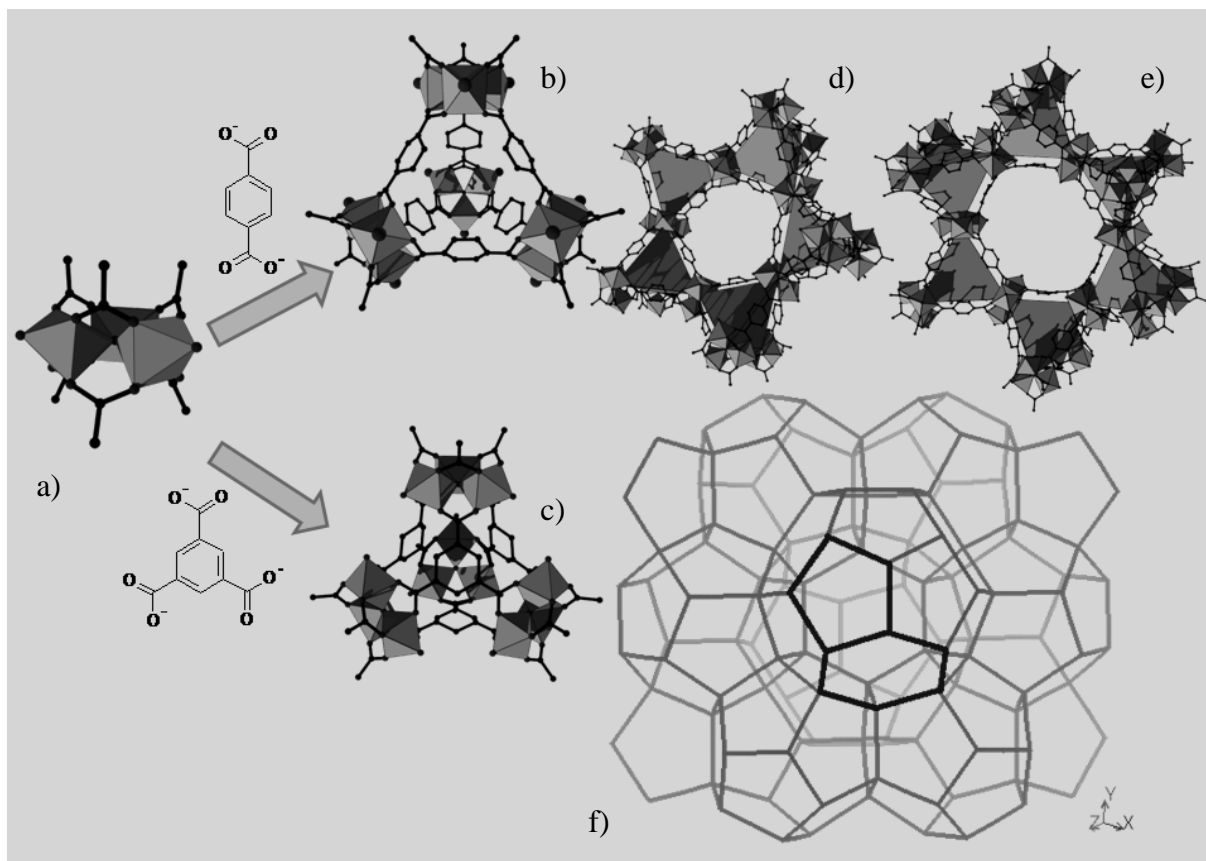


Abb. 3.3.31: Hierarchischer Aufbau der Strukturen von MIL-100 und MIL-101. **a)** SBU bestehend aus einem μ_3 -Oxidion, drei Cr^{3+} -Ionen, sechs Carboxylatgruppen und drei einzähligen Liganden; **b)** Supertetraeder des MIL-101 bestehend aus vier SBUs und sechs Terephthalationen; **c)** Supertetraeder des MIL-100 bestehend aus vier SBUs und vier 1,3,5-Benzentricarboxylationen; **d)** Fünfring aus Supertetraedern (ideale Tetraeder grau ausgezeichnet); **e)** Sechsring aus Supertetraedern; **f)** Gerüst des Zeolithen MTN mit je einem rot hervorgehobenen Fünf- und Sechsring, sowohl MIL-100 als auch MIL-101 bilden diesen Gerüsttyp aus.

Der Einsatz von Aminoterephthalsäure anstelle von Terephthalsäure funktionalisiert den MIL-101 mit einer Aminogruppe. Diese ist prinzipiell in der Lage mit Diboran eine Lewis-Säure-Base Reaktion einzugehen und eine B-N-Bindung zu bilden. Durch die höhere Stabilität des MIL-101 ist zu vermuten, dass dieser MOF eine Möglichkeit zur reversiblen Diboran-Filterung darstellt.

3.3.3.1 Synthese MIL-101-Fe-NH₂

In einem Glasreaktor, wurden 0,25 g (1,4 mmol) of 2-amino-1,4-benzenedicarboxysäure (99 %, Aldrich) in 15 mL dimethylformamid (DMF, p.a., Acros Organics) gelöst. Zu dieser klaren Lösung wurden 0,746 g (2,7 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) hinzugegeben und die Lösung im dicht verschlossenen Reaktor für einen Tag bei 150°C gehalten. Darauf konnte nach Abkühlung auf Raumtemperatur das kristalline Produkt MIL-101-Fe-NH₂ abfiltriert werden.

3.3.3.2 Diboran-Begasung : XRD- und XPS-Untersuchungen

Der braune Feststoff von MIL-101-Fe-NH₂ wurde analog des IRMOF-3 mit Diboran begast. XPS- und XRD-Messungen vor und nach der Begasung sollten Aufschluss über die Einsatzfähigkeit des MOF für einen Diboranfilter geben.

In Abb. 3.3.32 ist das XRD-Spektrum von MIL-101-Fe-NH₂ vor der Diboran-Begasung dargestellt. Die Abb. 3.3.33 zeigt das XRD-Spektrum nach der Diboran-Begasung.

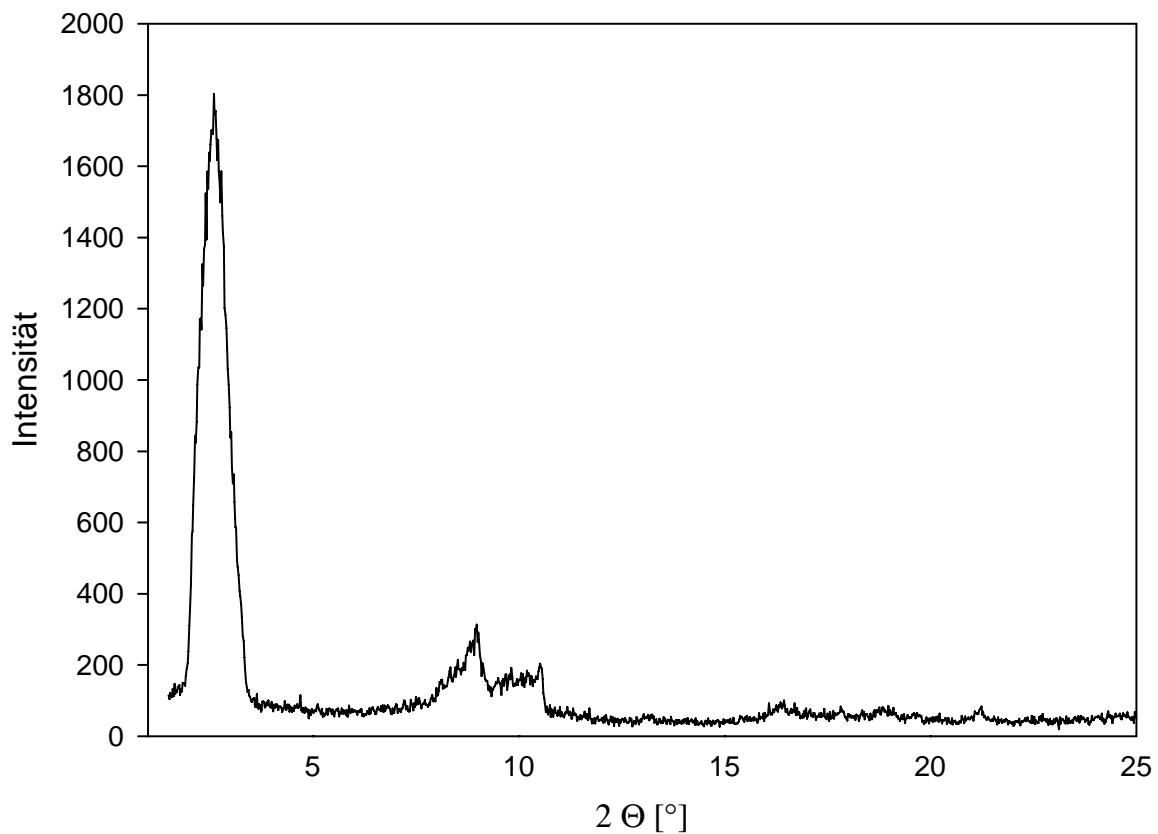


Abb. 3.3.32: XR-Diffraktogramm von MIL-101-Fe-NH₂ vor der Begasung mit Diboran

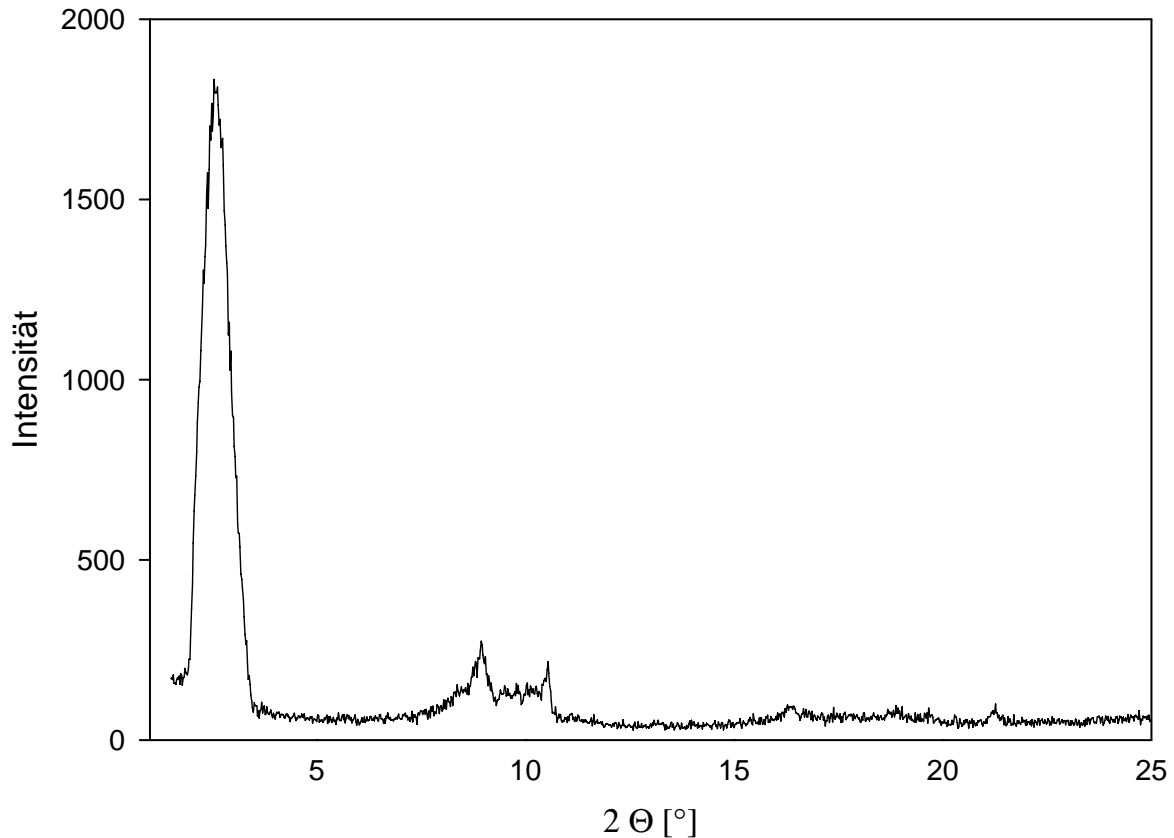


Abb. 3.3.33: XRD-Diffraktogramm von MIL-101-Fe-NH₂ nach der Begasung mit Diboran

Es zeigt sich, dass die Diboran-Begasung zu keiner Zerstörung der Kristallstruktur führt, eine grundlegend andere Beobachtung als beim IRMOF-3. Die XRD-Spektren sind identisch. Demnach kann man davon ausgehen, dass der MIL-101-Fe-NH₂ durch Diboran nicht zerstört wird.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das XP-Übersichtsspektrum von MIL-101-Fe-NH₂ vor der Diboranbegasung. Bei allen hier gezeigten XP-Spektren erfolgte eine rechnerische Ladungskorrektur mit dem C1s-Signal, welches auf einen Wert von 284,7 eV gesetzt wurde. Die MIL-101-Fe-NH₂-Pulverproben wurden auf Carbon-Tape aufgestäubt und eingeschleust. Da das verwendete Carbon-Tape ebenfalls C1s und O1s-Signale im XP-Spektrum liefert, ist davon auszugehen, dass es bei diesen beiden Energieniveaus zu Überlagerungen zwischen Carbon-Tape und MIL-101-Fe-NH₂-Probe kommt.

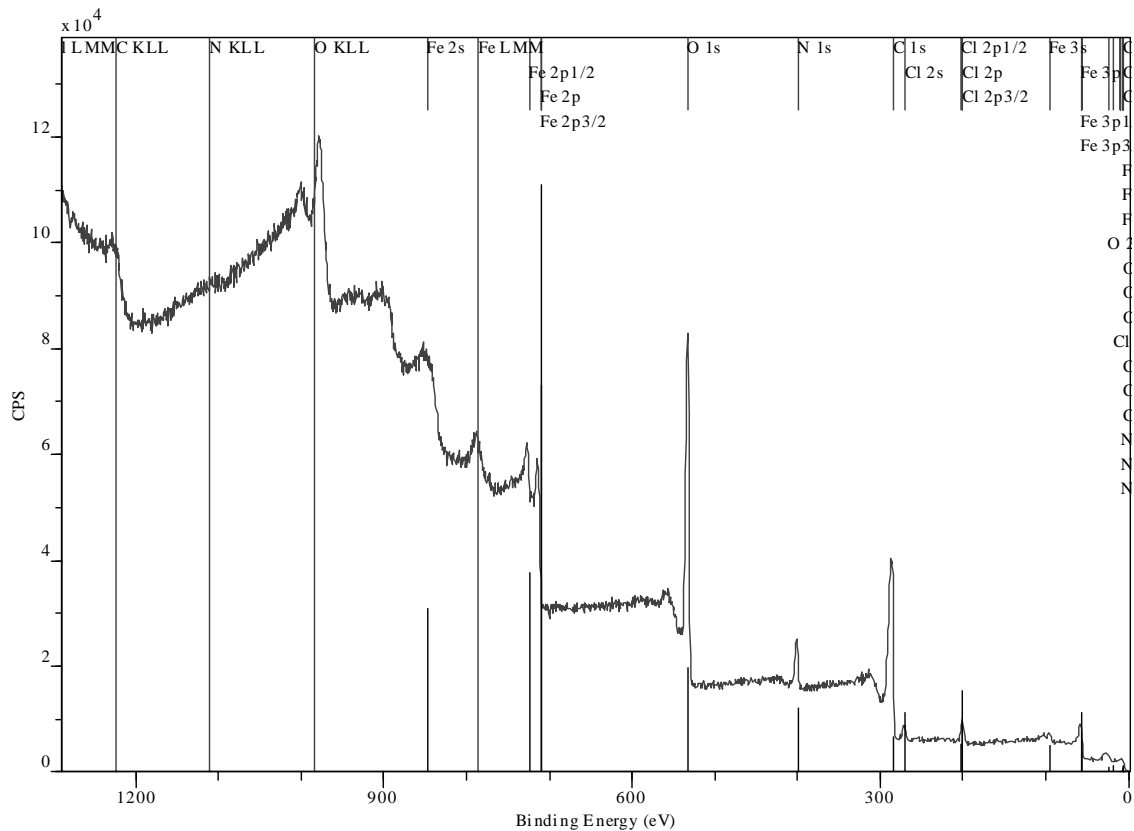


Abb. 3.3.34: Übersichtsspektrum von MIL-101-Fe-NH₂ (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 50$ eV, $E_{\text{step}} = 0,5$ eV, Dwell-Time: 0,1 s, Scanzahl: 1)

Das Übersichtsspektrum zeigt die erwarteten Elemente Eisen, Kohlenstoff und Stickstoff. Chlor ist ebenfalls im Übersichtsspektrum sichtbar und resultiert aus der Tatsache, dass MIL-101 nur ladungsneutral ist, wenn eine der drei äußeren Ecken der FeO₆-Oktaeder SBU mit einem einzähnigen Liganden besetzt ist. In diesem Fall übernimmt Chlorid diese Aufgabe.

Die Detailspektren von Fe2p, Fe2s, O1s, N1s, C1s und Cl2p sind in den Abb. 3.3.35 bis Abb. 3.3.41 dargestellt.

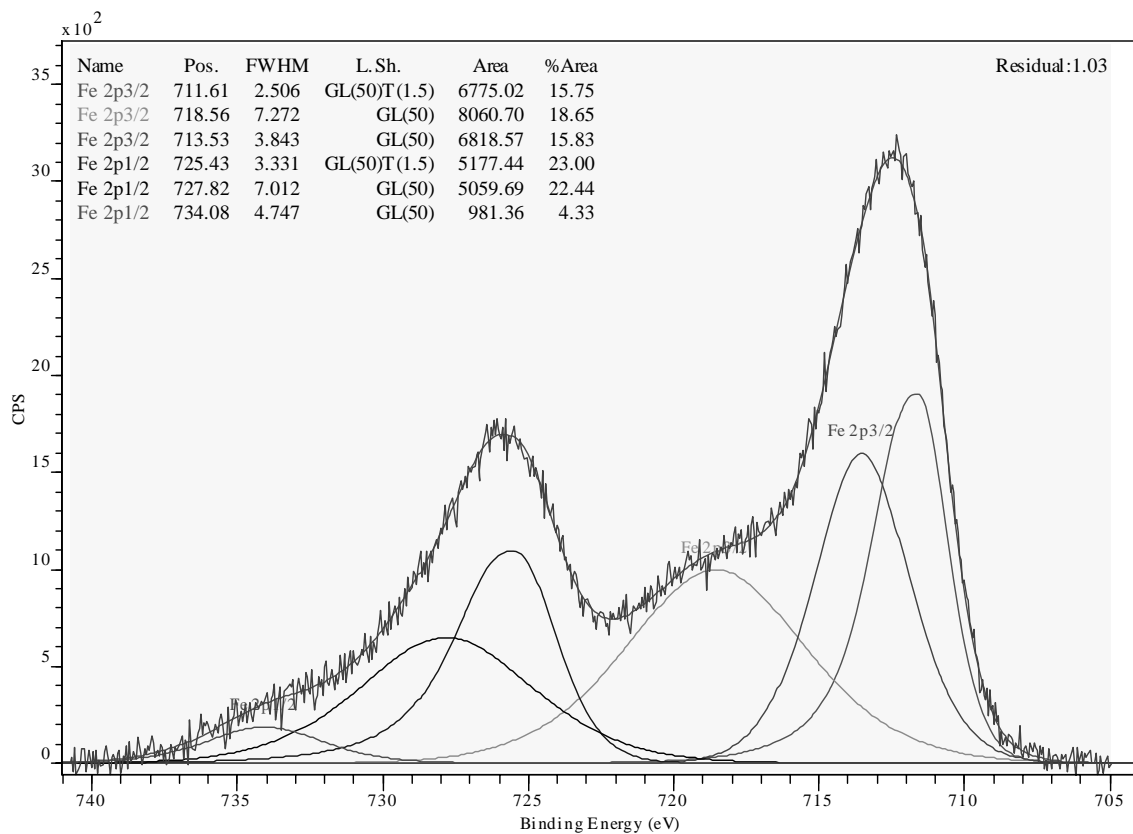


Abb. 3.3.35: Detailspektrum des Fe2p-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

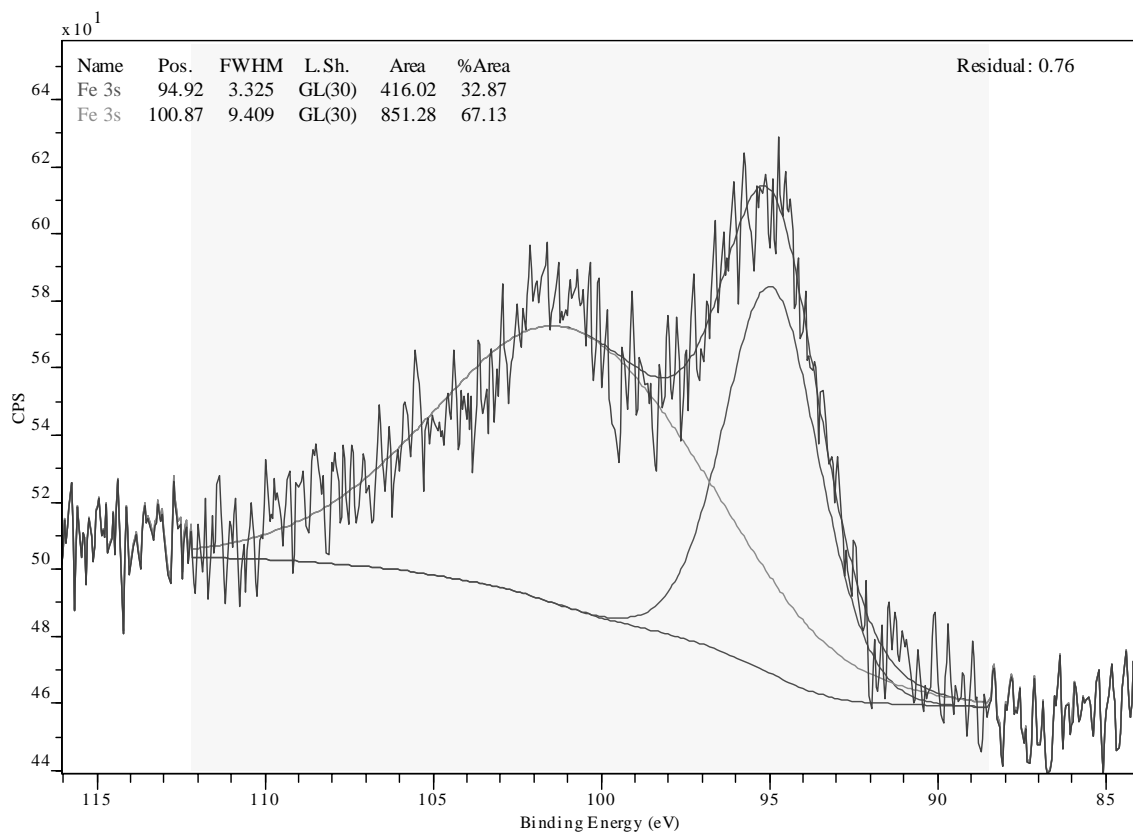


Abb. 3.3.36: Detailspektrum des Fe3s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

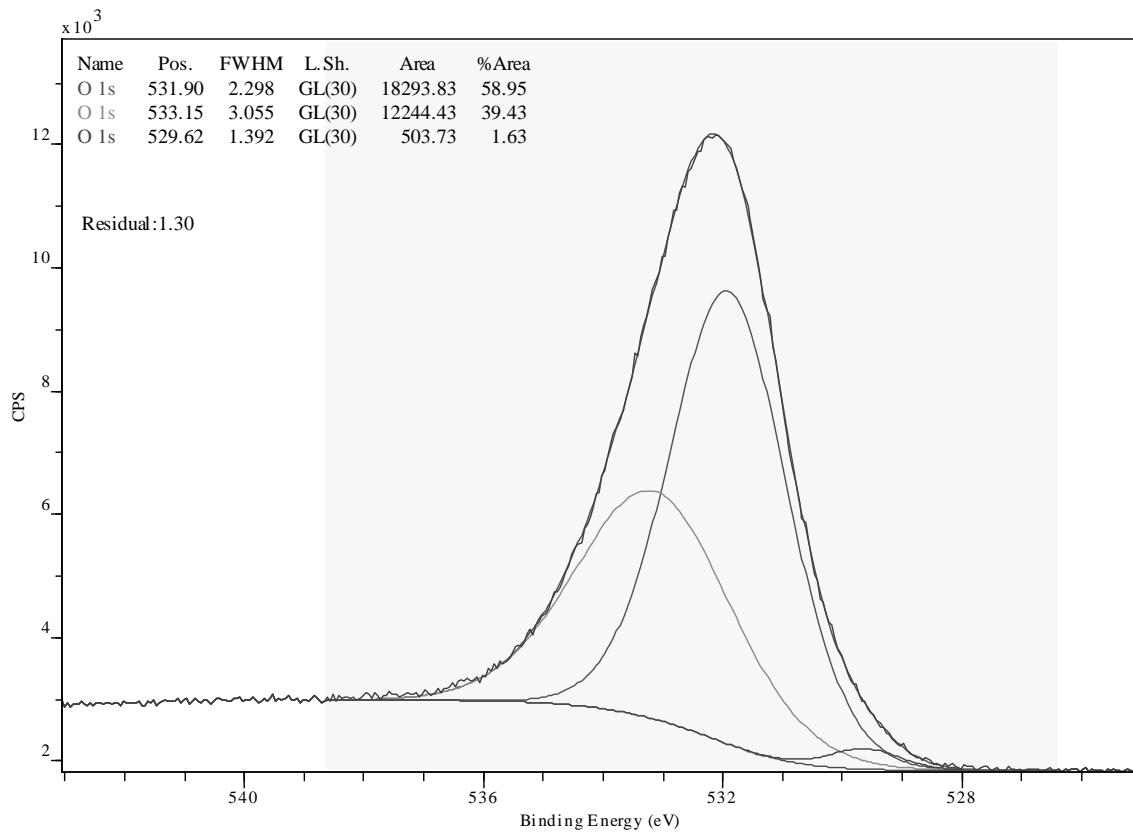


Abb. 3.3.37: Detailspektrum des O1s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

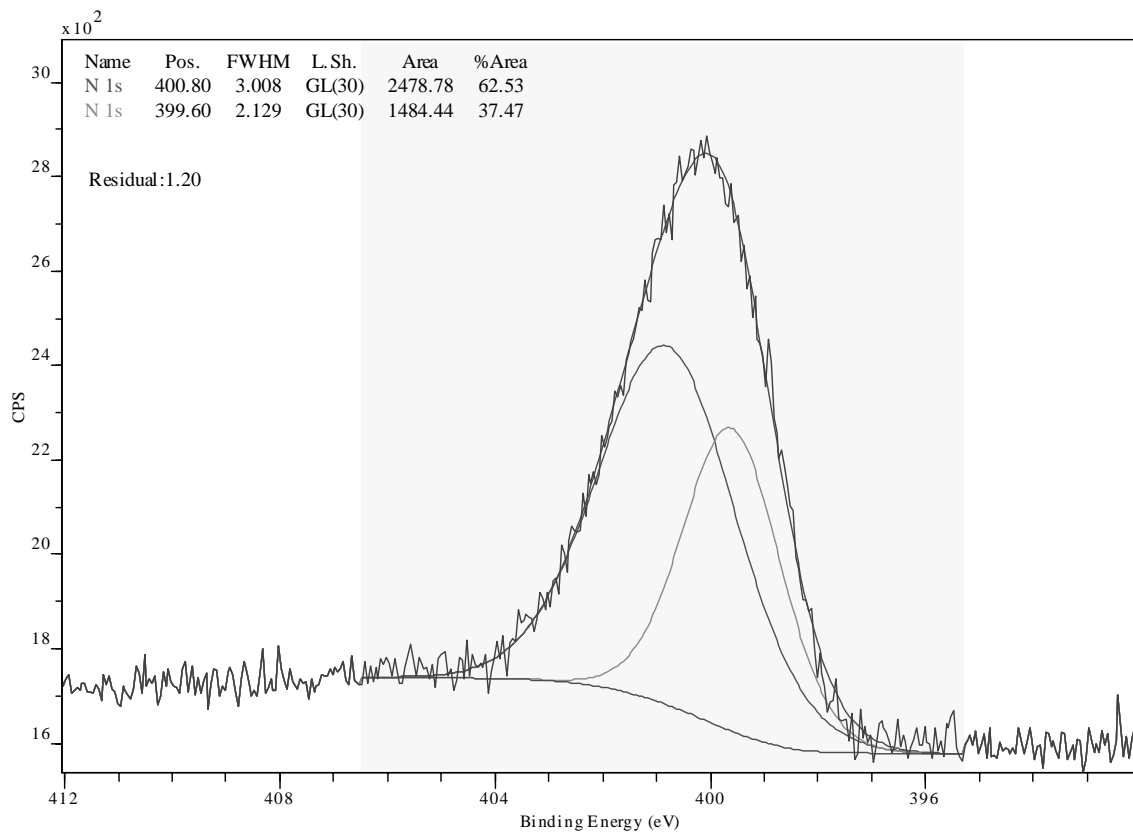


Abb. 3.3.38: Detailspektrum des N1s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

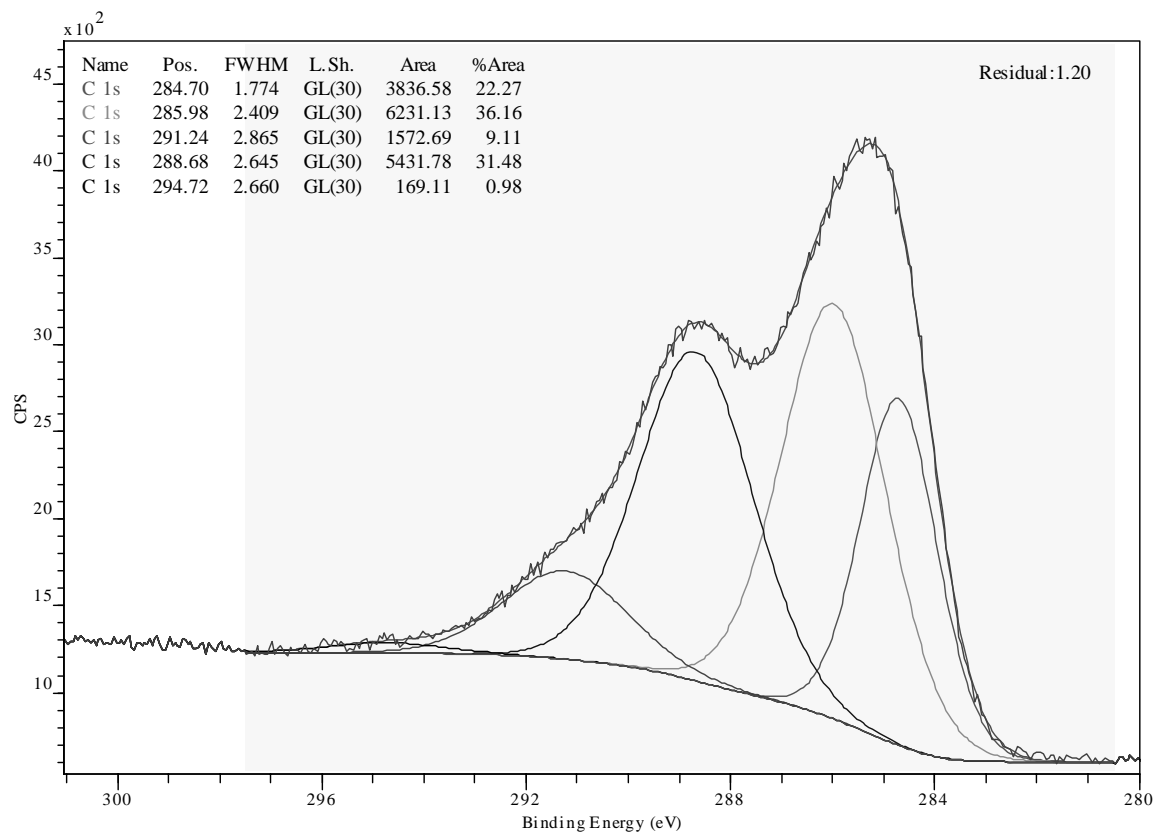


Abb. 3.3.39: Detailspektrum des C1s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

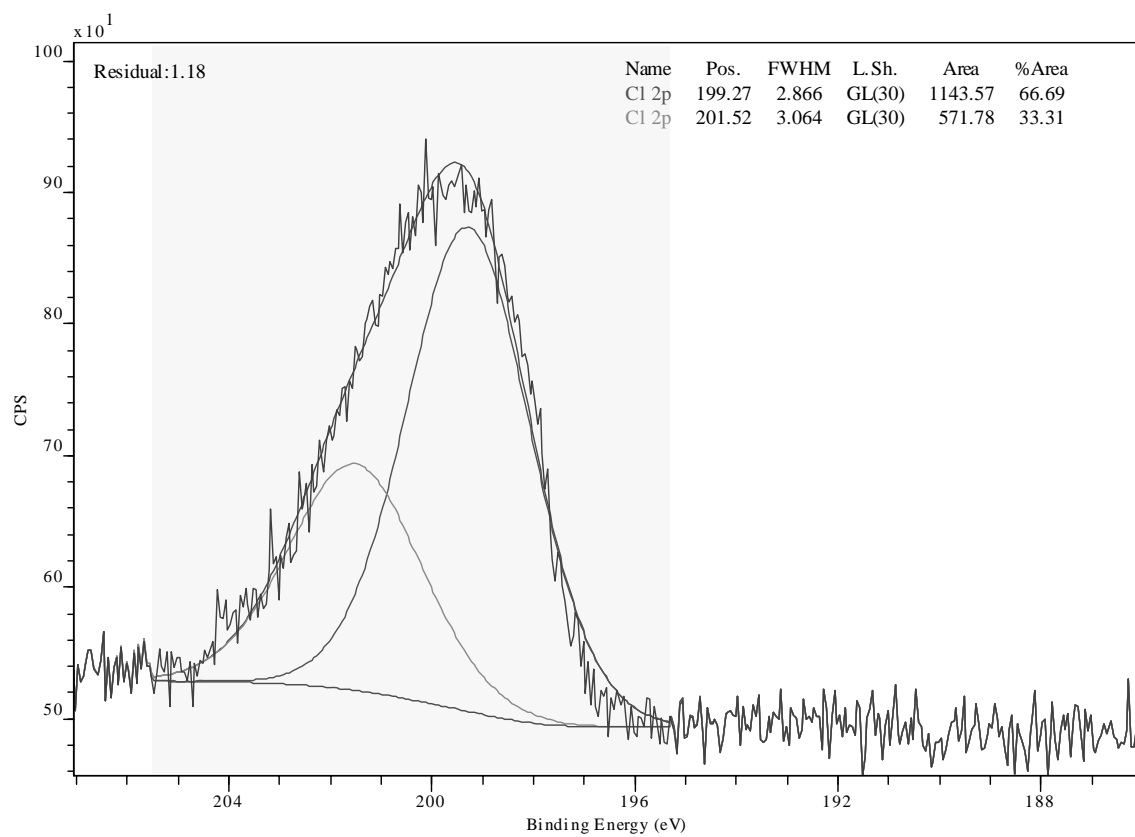


Abb. 3.3.40: Detailspektrum des C12p-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

Das Fe2p Spektrum aus Abb. 3.3.35 zeigt die typische Spin-Bahn-Aufspaltung eines p-Orbitals in $p_{3/2}$ und $p_{1/2}$. Die Bindungsenergie von 711,6 eV für Fe2p $_{3/2}$ entspricht einer dreifach oxidierten Eisenspezies. Dies wird vom Fe3s-Spektrum aus Abb. 3.3.36 bestätigt, denn der Abstand zwischen den Fe3s-Signal und dem dazugehörigen Satellitensignal ist mit rund 6 eV charakteristisch für Fe $^{3+}$ -Verbindungen. Die XP-Spektren von Eisenverbindungen sind relativ komplex und zeigen durch verschiedene „final-states“ eine komplexe Satellitenstruktur. Dies ist auch hier in Abb. 3.3.35 deutlich zu erkennen, da zwei weitere Satellitenpeaks bei 713,5 eV und 718,6 eV im Spektrum sichtbar sind.

Das O1s-Spektrum in Abb. 3.3.37 zeigt zwei Hauptpeaks, welche wahrscheinlich einerseits zur Carboxylgruppe der Aminoterephthalsäure und andererseits zu den Sauerstoffatomen der SBU zugeordnet werden können. Ein Einfluss des verwendeten Carbontapes zur Fixierung des MIL-101-Fe-NH $_2$ -Pulvers auf dem Probenträger kann nicht ausgeschlossen werden.

Das Stickstoffsignal in Abb. 3.3.38 zeigt zwei Signale. Die Aminoterephthalsäure sollte nur ein Signal zeigen. Ein zweites Signal könnte von Dimethylformamid (DMF) stammen, welches als Rest-Lösungsmittel in der Struktur vorhanden ist. Dimethylformamid würde ebenfalls ein Sauerstoffsignal liefern, welches allerdings sehr nahe an dem der Carboxyl-Signale liegt ebenfalls relativ komplex, wobei die Signale bei niedrigen Bindungsenergien (284,7 eV und 286 eV) als aromatische C-Atome der Aminoterephthalsäure identifiziert werden können. Die Gauß-Lorentz-Funktion bei 288,7 eV liegt im Bereich einer COOH -Gruppe. Der Peak bei 291,2 eV deutet auf einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang hin, welcher für aromatische Systeme wie die Aminoterephthalsäure typisch ist. Auch in dem C1s-Spektrum ist ein Einfluss des Carbontapes nicht auszuschließen.

Das Cl2p-Spektrum liefert eine chemische Spezies und zeigt die typische Spin-Bahn-Kopplung eines p-Orbitals.

Die Begasung mit Diboran führte optisch zu keiner Veränderung des MIL-101-Fe-NH $_2$. Auch die XRD Spektren zeigten keinerlei Veränderung. Nachfolgend sind die Detailspektren von MIL-101-Fe-NH $_2$ nach der Diboran-Begasung aufgezeigt.

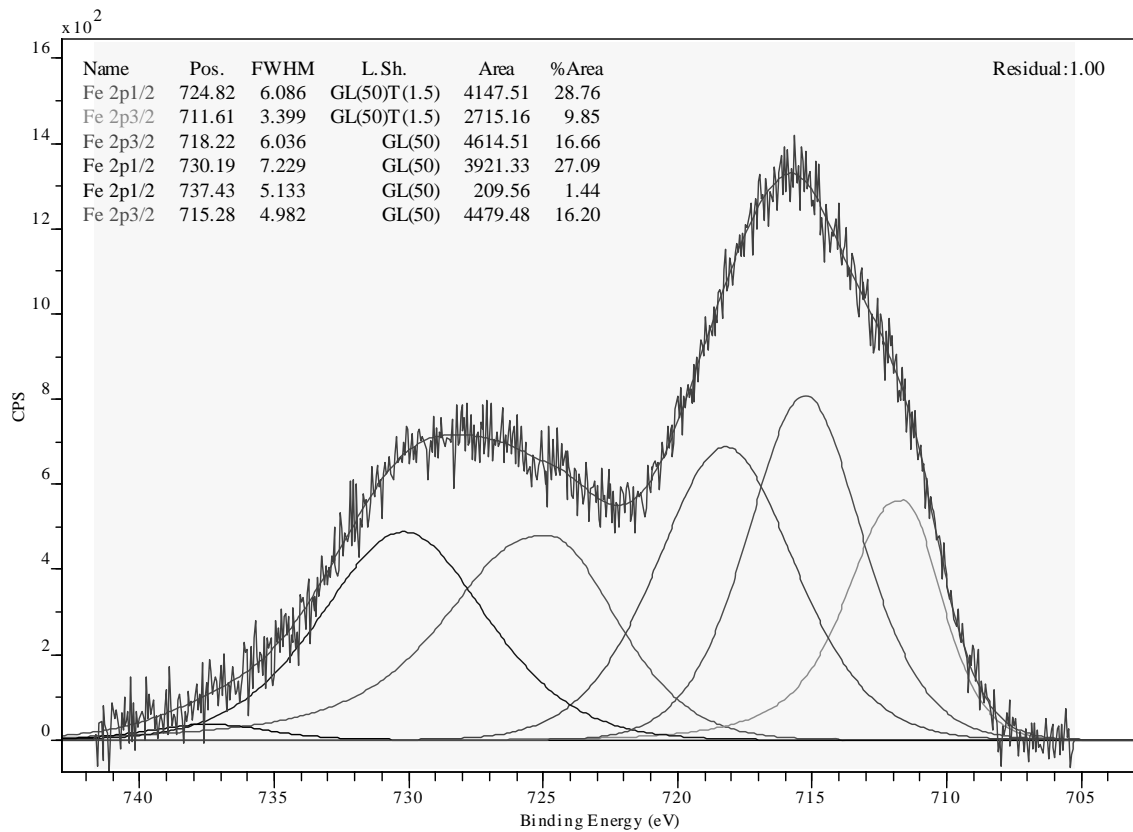


Abb. 3.3.41: Detailspektrum des Fe2p-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ nach Diboran-Begasung (Al-Anode, E_{pass} = 10 eV, E_{step} = 0,05 eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

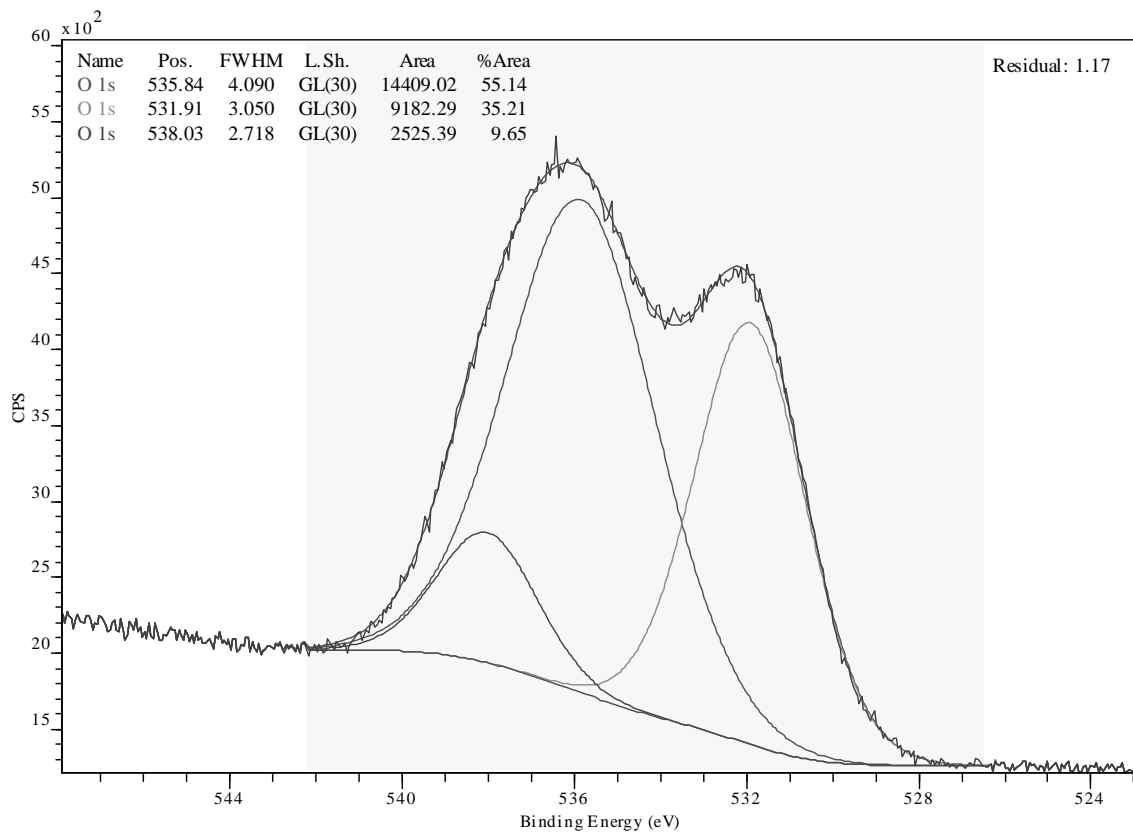


Abb. 3.3.42: Detailspektrum des O1s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ nach Diboran-Begasung (Al-Anode, E_{pass} = 10 eV, E_{step} = 0,05 eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

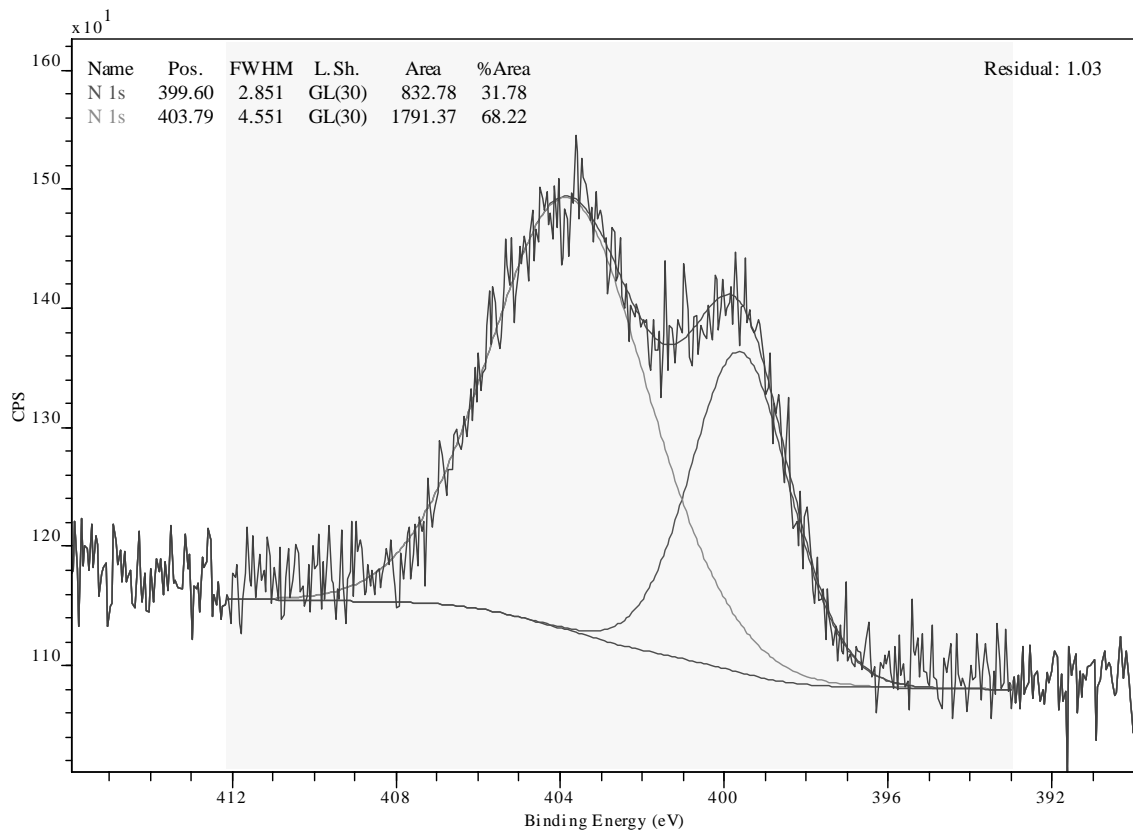


Abb. 3.3.43: Detailspektrum des N1s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ nach Diboran-Begasung (Al-Anode, E_{pass} = 10 eV, E_{step} = 0,05 eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

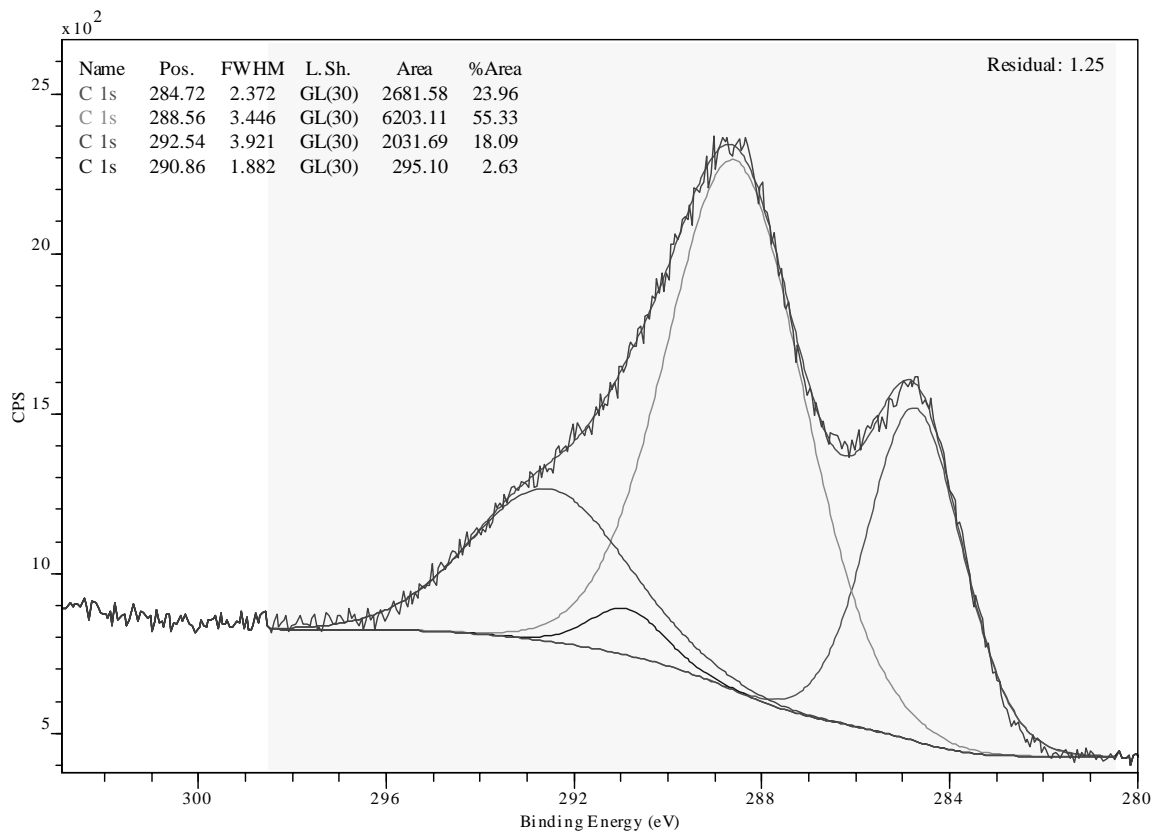


Abb. 3.3.44: Detailspektrum des C1s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ nach Diboran-Begasung (Al-Anode, E_{pass} = 10 eV, E_{step} = 0,05 eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

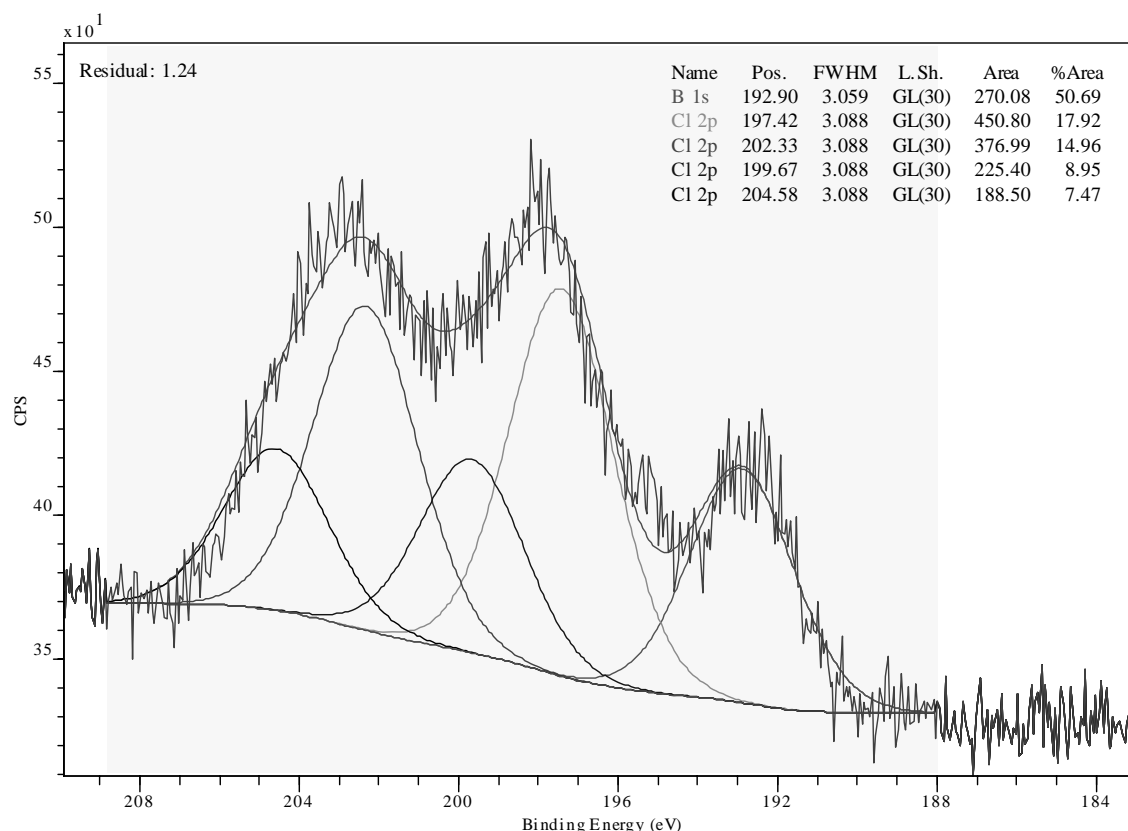


Abb. 3.3.45: Detailspektrum des Cl2p- und B1s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ nach Diboran-Begasung (Al-Anode, E_{pass} = 10 eV, E_{step} = 0,05 eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

Die Diboran-Begasung verändert nicht die Oxidationsstufe des Eisens, wie Abb. 3.3.41 zeigt. Die Bindungsenergie des Fe2p_{3/2}-Überganges ist mit 711,6 eV unverändert, zu der Bindungsenergie vor der Diboran-Begasung.

Deutliche Unterschiede sind im N1s-Spektrum zu sehen. Vergleicht man Abb. 3.3.38 und Abb. 3.3.43, erkennt man jeweils zwei verschiedene N-Spezies, aber die Trennung beider ist stark verschieden. Vor der Begasung mit Diboran waren beide N1s-Signale ca. 1,2 eV voneinander getrennt. Nach der Diboran-Begasung ist diese Trennung auf 4,19 eV angestiegen, wobei der Peak bei 399,6 eV die Position behalten hat.

In Abb. 3.3.45 ist das Cl2p und B1s-Spektrum von MIL-101-Fe-NH₂ nach der Diboran-Begasung dargestellt. Man erkennt deutlich das Bor-Signal bei 192,9 eV. Die Position des Bor-Signals deutet auf eine B-O-Spezies hin. Eine B-N-Spezies würde eher bei tieferen Bindungsenergien um 191 eV auftauchen.

Zusätzlich zum neu auftretenden Bor-Signal, tritt ein zweites Cl2p-Signal auf. Abb. 3.3.40 zeigte lediglich eine Cl-Spezies, wohingegen nach der Diboran-Begasung anscheinend zwei Chlor-Spezies sichtbar sind.

Das O1s-Detailspektrum in Abb. 3.3.42 zeigt das Auftauchen einer neuen O-Spezies mit einer Bindungsenergie bei 535,8 eV.

Die XP-Spektren zeigen, dass MIL-101-Fe-NH₂ in der Lage ist, Diboran zu filtern und vermutlich zu binden. Über welche Atome die Bindung des Diborans erfolgt, lässt sich anhand der Spektren nicht eindeutig zuordnen, da sowohl O1s, N1s und Cl2p deutliche Änderungen zeigen. Zusätzlich besteht das Problem der Ladungskompensation bei nichtleitenden Proben, welche bei Pulverproben mit einer inhomogenen Oberfläche noch zusätzlich erschwert ist.

Für einen reversiblen Einsatz des MIL-101-Fe-NH₂ als Diboran Filter ist es notwendig, dass das abgefangene Diboran relativ leicht wieder entfernt werden kann. Um dies zu testen, wurde der MIL-101-Fe-NH₂ mit Diboran auf ca. 150 °C für 10 Minuten im Argon-Strom erhitzt und anschließend nochmals mittels XPS und XRD untersucht.

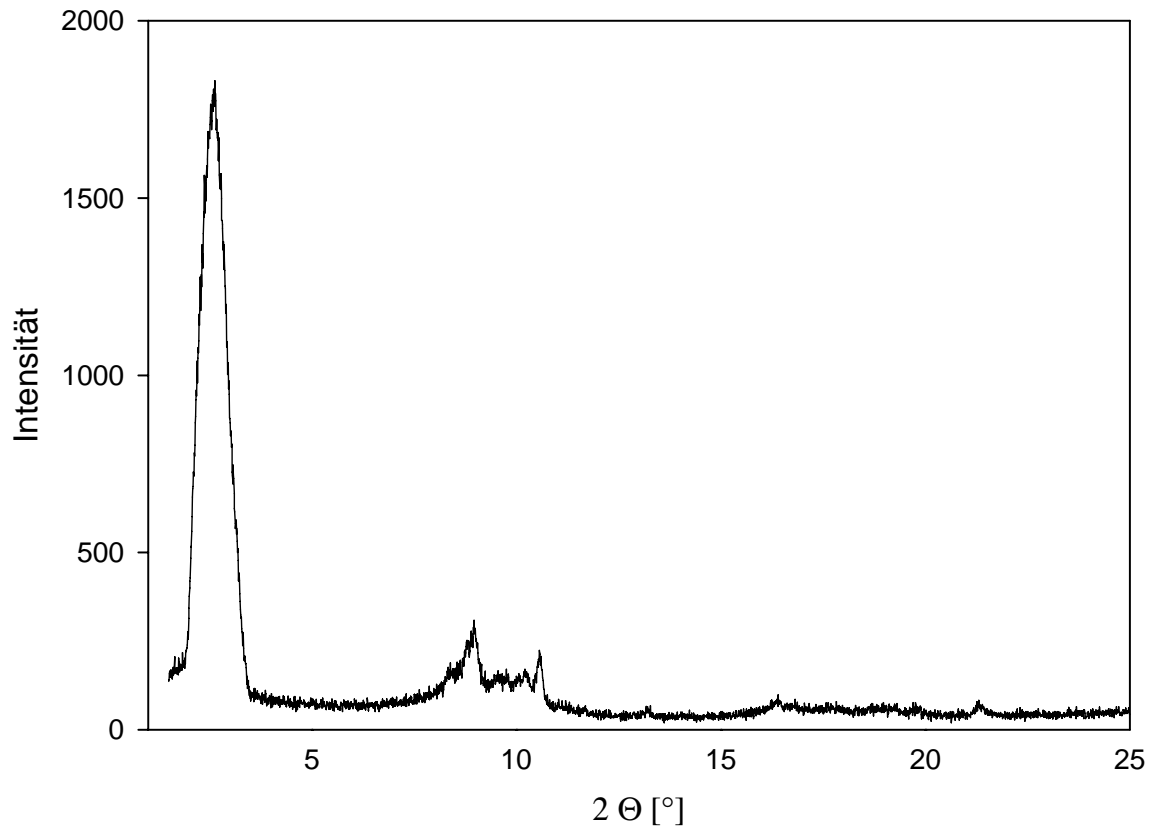


Abb. 3.3.46: XRD-Plot von MIL-101-Fe-NH₂ nach Diboran-Begasung und anschließender Erwärmung auf ca. 150 °C

Das XRD-Spektrum aus Abb. 3.3.46 ist identisch mit dem aus Abb. 3.3.32 und Abb. 3.3.43, wonach es nahe liegt, dass die Erwärmung die Struktur des MIL-101-Fe-NH₂ nicht zerstört hat.

Die nachfolgenden drei Abbildungen zeigen die O1s, N1s und Cl2p-Detailspektren des MIL-101-Fe-NH₂ nach der Diboran-Begasung und anschließendem Aufheizen.

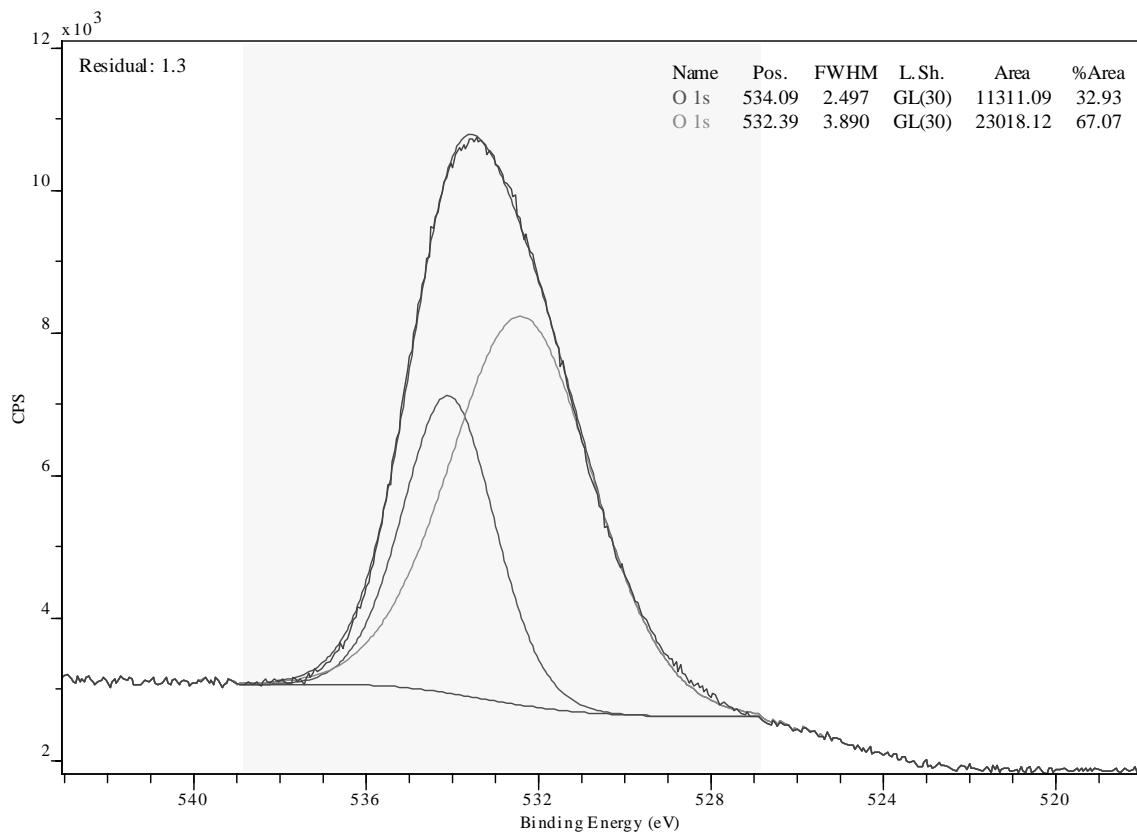


Abb. 3.3.47: Detailspektrum des O1s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ nach Diboran-Begasung und anschließender Erwärmung (Al-Anode, E_{pass} = 10 eV, E_{step} = 0,05 eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

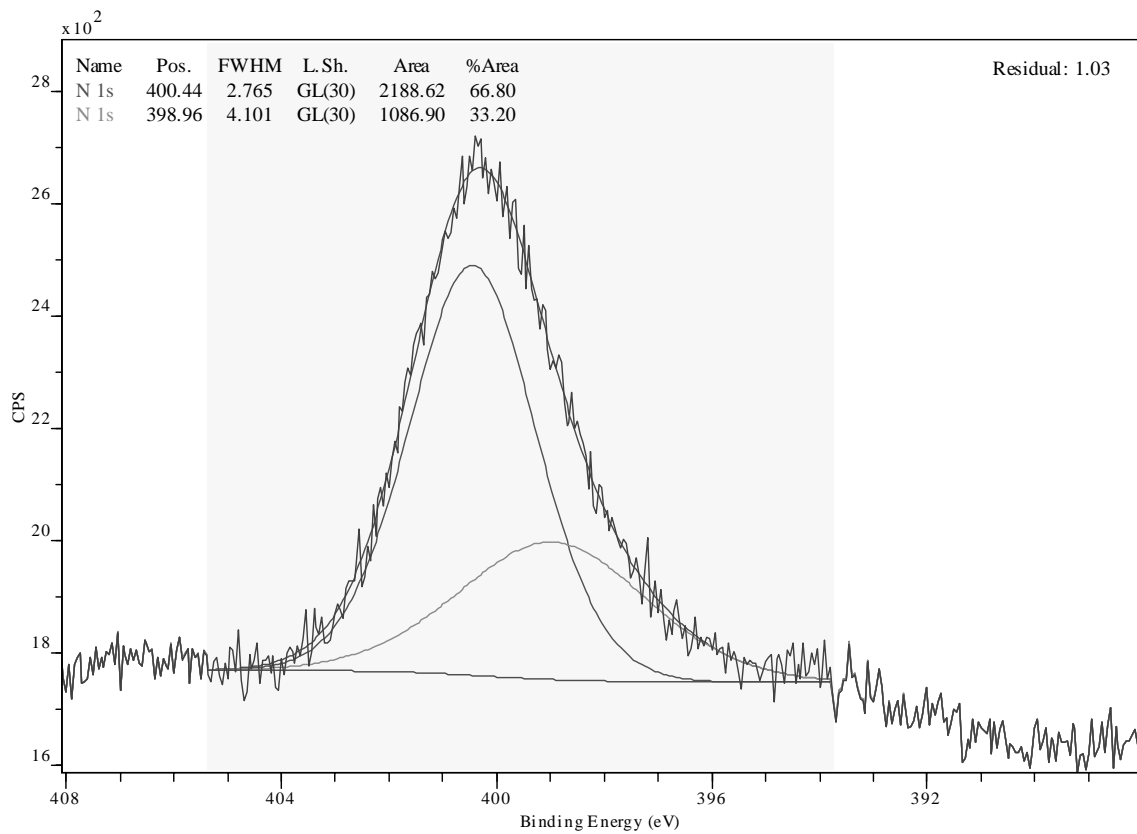


Abb. 3.3.48: Detailspektrum des N1s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ nach Diboran-Begasung und anschließender Erwärmung (Al-Anode, E_{pass} = 10 eV, E_{step} = 0,05 eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

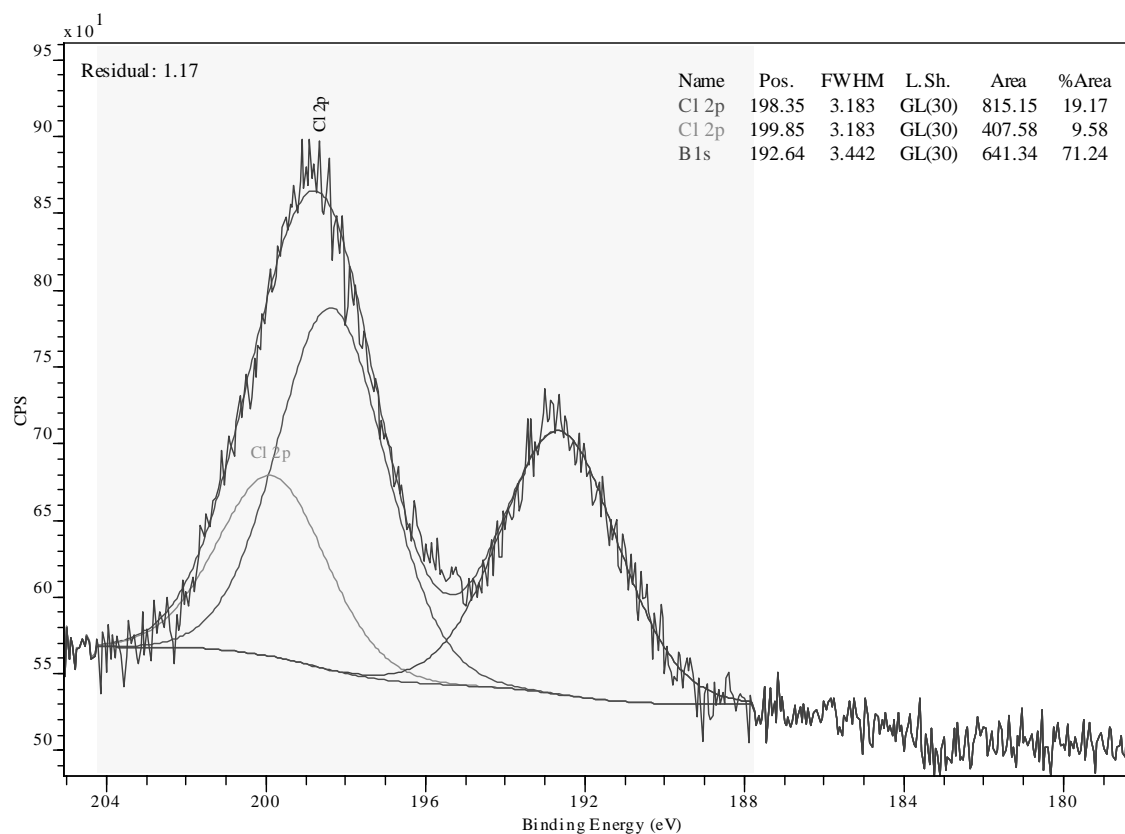


Abb. 3.3.49: Detailspektrum des Cl2p- und B1s-Überganges von MIL-101-Fe-NH₂ nach Diboran-Begasung und anschließender Erwärmung (Al-Anode, $E_{\text{pass}} = 10$ eV, $E_{\text{step}} = 0,05$ eV, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 5)

Die 3.3.49 zeigt auch nach der Erwärmung auf 150°C ein Bor-Signal. Bor konnte demnach nicht aus dem MIL-101-Fe-NH₂ entfernt werden. Der Vergleich der Abb. 3.3.49 mit Abb. 3.3.45 zeigt, dass nach der Erwärmung wieder lediglich eine Cl-Spezies vorliegt. Auch das N1s-Signal zeigt nach der Erwärmung ein anderes Bild. Der Abstand beider N1s-Signale ist in Abb. 3.3.48 ca. 1,5 eV und damit eher mit den Abstand vor der Diboran-Begasung vergleichbar (vgl. 1,2 eV in Abb. 3.3.38).

Vergleicht man die O1s Spektren vor der Begasung (Abb. 3.3.37), nach der Begasung (Abb. 3.3.42) und nach der anschließenden Erwärmung (Abb. 3.3.47), erkennt man, dass die Begasung dazu geführt hat, dass eine O-Spezies mit höherer Bindungsenergie auftaucht (535,8 eV) und diese auch nach dem erwärmen bei 534,1 eV zu erkennen ist. Es ist also vermuten, dass sich eine B-O-Spezies gebildet hat, die durch eine Erwärmung auf 150 °C für 10 Minuten nicht entfernbar ist.

3.3.3.2 Fazit der Versuche zur Entwicklung eines Diboran-Filters.

Die Funktion einer Filterwirkung, besser einer Absorptionswirkung, für Diboran konnte mittels Photoelektronenspektroskopie für das Material IRMOF-3 nachgewiesen werden, da im Spektrum nach der Diboran-Begasung deutliche Bor-Signale vorhanden waren. Allerdings ist die Reaktion mit dem IRMOF-Material nicht reversibel, da die Struktur des MOF zerstört wird. Es ist zu vermuten, dass keine Reaktion zwischen der Amino-Gruppe und dem Diboran stattfand, sondern eine Bildung einer BO-Spezies. Um diese Vermutung zu untermauern,

wurde auch die Diboran-Begasung mit MOF-5 durchgeführt werden, der keine funktionellen Gruppen aufweist. Für sehr geringe Mengen Diboran im Abgasstrom ist der Einsatz des untersuchten MOF zur Filterung bzw. Absorption möglich. MOF-5 hingegen ist nicht als Diboran-Filter geeignet, da kein B1s-Signal nach der Begasung im XP-Spektrum sichtbar war und somit keine Aufnahme der Borspezies Diboran vorlag. Weshalb es bei MOF-5 im Gegensatz zum IRMOF-3 zu keiner Zerstörung der Kristallstruktur kam, ist unklar. Eventuell besitzt die Aminogruppe des Linkers doch einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion und die Zerstörung der Kristallstruktur ist erst eine Folgeprozess durch die Reaktion des Diborans mit der Aminogruppe.

Der Einsatz des im Gegensatz zu MOF-5 und IRMOF-3 wesentlich stabileren MOF MIL-101-Fe-NH₂ als Diboran Filter ist vielversprechender, als der Einsatz von IRMOF-3. Die Struktur des MIL-101 wird von dem Diboran nicht zerstört und das XP-Spektrum zeigt nach der Begasung ein deutliches B1s-Signal, womit eine Filterwirkung nachgewiesen wurde. Die Reversibilität der Reaktion mit einem Heizprozess bis 150 °C konnte nicht realisiert werden. Möglicherweise sind höhere Temperaturen und Vakuumbedingungen notwendig, um eine Regeneration des Materials doch noch zu erreichen. Eine chemische Bindung zwischen dem Stickstoff der Aminogruppe und dem Bor ist wie beim IRMOF-3 wahrscheinlich auch beim MIL-101 nicht gegeben. Vermutlich liegt Bor als B-O-Spezies vor, allerdings ohne die Kristallstruktur des MIL-101 signifikant zu verändern. Aufgrund seiner Absorptionsneigung ist MIL-101(Fe)-NH₂ ebenfalls als Diboranfilter geeignet.

4. Publikationen

Es ist die folgende Publikation bereits erschienen:

Johannes F. Kostka, René Schellenberg, Felix Baitalow, Tom Smolinka, Florian Mertens,
Concentration-Dependent Dehydrogenation of Ammonia Borane-Triglyme Mixtures
European Journal of Inorganic Chemistry **2012**, 49-54

Eine weitere Veröffentlichung ist geplant:

Christian Reller, Florian Mertens
"A Self-Contained Regeneration Scheme of Spent Ammonia Borane"
Eingereicht bei *Angewandte Chemie* **2012**

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN ISSN 1434-1948 No. 1/2012	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung
3. Titel Concentration-dependent Dehydrogenation of Ammonia-Borane/Triglyme Mixtures	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Kostka, Johannes Schellenberg, Réne Baitalow, Felix Smolinka, Tom Mertens, Florian	5. Abschlussdatum des Vorhabens Dezember 2011
	6. Veröffentlichungsdatum Januar 2012
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Technische Universität Bergakademie Freiberg 09596 Freiberg Fraunhofer Institut ISE, 79110 Freiburg im Breisgau	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 16 SV3391
	11. Seitenzahl 6
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 31
	14. Tabellen 1
	15. Abbildungen 9
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung 1. Derzeitiger Stand von Wissenschaft und Technik: Bisher gab es nur eine Studie zur Zersetzung von Borazan in Lösung 2. Begründung/Zielsetzung der Untersuchung: Da hochverdünnte Borazan-Lösungen ein schlechtes Energieinhalt zu Volumenverhältnis mit sich bringen, sollte das Borazanzeretzungsverhalten in hochkonzentrierten Lösungen und Suspensionen untersucht werden. 3. Methode: Volumetrische Gasmengenmessungen und Nuclear Magnetic Resonance - NMMR 4. Ergebnis: Es wurde ein Zersetzungsprozess ähnlich dem des Feststoffs und Bedingungen, die die Zersetzung kinetisch beschleunigen, identifiziert 5. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten: Aufgrund der auch in Lösung erfolgenden Polymerisation ist die Zersetzung von Borazan, die nicht als Einmalquelle fungieren sollen, nicht möglich aufgrund der Probleme das Restmaterial aus dem Reaktor zu entfernen.	
19. Schlagwörter borazan, dehydrogenation kinetics	
20. Verlag European Journal of Inorganic Chemistry, Wiley-VCH Weinheim	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN ISSN 1434-1948 No. 1/2012	2. type of document (e.g. report, publication) Publication
3. title Concentration-dependent Dehydrogenation of Ammonia-Borane/Triglyme Mixtures	
4. author(s) (family name, first name(s)) Kostka, Johannes Schellenberg, Réne Baitalow, Felix Smolinka, Tom Mertens, Florian	5. end of project December 2011
	6. publication date January 2012
	7. form of publication Journal
8. performing organization(s) (name, address)	9. originator's report no.
	10. reference no. 16 SV3391
	11. no. of pages 6
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 31
	14. no. of tables
	15. no. of figures 9
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract State of the art: there is only one study in respect to the decomposition of borazane in solutions Goal of the project: Since highly diluted solutions possess a bad energy content to volume ratio, it was of interest to investigate highly concentrated borazane glyme solutions and suspensions. . 3. Method: Volumetric measurements of the gas release and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy - NMR 4. Result: A decomposition mechanism similar to the one in solids which includes species that accelerate the decomposition speed was determined. 5. Conclusions: Because of the occurrence of polymerization, of borazane in solution detected by additional investigations it must be concluded that borazane is not a suitable hydride if not used in a one-time-only reactor system since the spent hydride material cannot be easily removed. From the device.	
19. keywords borazan, dehydrogenation kinetics	
20. publisher European Journal of Inorganic Chemistry, Wiley-VCH Weinheim	21. price