

Hydrazinboran
als
Wasserstoffspeichermedium

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Thomas Hügler

Berlin 2011

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2007 bis Juni 2011 am Institut für Chemie und Biochemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Lentz angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. D. Lentz

Zweitgutachter: Prof. Dr. N. Graf

Tag der Dissertation: 21.07.2011

Veröffentlichungen

- T. Hügler, M. F. Kühnel, D. Lentz, „Hydrazine Borane: A Promising Hydrogen Storage Material“, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131(21)**, 7444-7446.
- T. Hügler, M. Hartl, D. Lentz, „The route to a feasible hydrogen storage material: MOFs vs. Ammonia Borane“, *Chem. Eur. J.*, accepted.

Vorträge

- T. Hügler, D. Lentz, *Hydrazine Borane as a Hydrogen Storage Material*, 1st International Symposium on Chemistry of Energy Conversion and Storage, 27. Feb. - 02. März 2011, Berlin.
- T. Hügler, M. Hartl, G. Muhrer, *New Moderator Materials: Hydrazine on Surfaces*, Dec. 2008, SPUGMeeting Taos.

Poster

- T. Hügler, M. Hartl, A. Acatrinei, L. Daemen, D. Lentz, *Structural and Dynamical Properties of Hydrazine Boranes and Their Use as Hydrogen Storage Materials*, International Conference on Neutron Scattering, May 3-7, 2009, Knoxville, Tennessee, USA.
- T. Hügler, M. A. Hartl, G. Muhrer, A. Acatrinei, L. Daemen, R. Kickbusch, D. Lentz, *Hydrazine Compounds for Use in Hydrogen Storage and Moderators*, LANSCE Poster Session 2008.

Danksagung

Ich danke meinem Betreuer Prof. Dr. Dieter Lentz für die Anregung zur Anfertigung dieser Arbeit und die hervorragende Unterstützung bei allen Fragen. Ihm verdanke ich auch die Möglichkeit zu vielfältigen Auslandsaufenthalten

Ich danke Prof. Dr. Nora Graf für die freundlich Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein besonderer Dank gilt allen früheren und gegenwärtigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lentz: Floris Akkerman, Christian Ehm, Stefanie Fritz, Rainer Kickbusch, Juliane Krüger, Annika Meyer, Denis Petri, Bernd Schmidt, Małgorzata Swak und Berit Topolinski, für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft; ein spezieller Dank gebührt an dieser Stelle meinem jahrelangen Laborkollegen Moritz Kühnel.

Ein weiterer Dank gilt den Mitarbeitern aller Serviceabteilungen des Instituts für Chemie und Biochemie.

Monika Hartl, Günter Muhrer und Luke Daemen möchte ich für ihre Unterstützung während meiner Zeit in Los Alamos danken; Tom Baker für anregende Diskussionen und die Möglichkeit, in seinen Laboratorien zu arbeiten; Igor Moudrakovski, Andreas Brinkmann und Chris Ratcliffe für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren; Heike Michael-Schulz und Bianca Fourier für die Durchführung der Fallhammer tests und die Aufnahme der DSC-Spektren; Sebastian Fiechter und Gerald Zehl für die Hilfe mit DSC-TG und TGA-MS-Spektren; Denis Petri für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme und William Wright für seine Hilfe in Ottawa.

Ich danke der deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung innerhalb des Schwerpunktprogramms „Experimentelle Elektronendichte als Schlüssel zum Verständnis chemischer Wechselwirkungen“.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meiner Familie für die Geduld und Unterstützung während meines Studiums und der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt zwei Personen: Katharina Rolfs, ohne deren Unterstützung und Motivation seit Beginn des Studiums die vorliegende Arbeit nicht hätte entstehen können, und meiner Freundin Morgan Colonna, die viel Anteilnahme und Verständnis für meine Arbeit gezeigt hat.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Allgemeiner Teil und Grundlagen.....	5
2.1 Wasserstoffspeicherung in Stickstoff-Bor-Verbindungen.....	5
2.1.1 Thermische Zersetzung.....	5
2.1.1.1 Vergleich verschiedener Thermolysemethoden.....	13
2.1.2 Hydrolyse.....	14
2.1.3 Katalytische Dehydrokupplung.....	15
2.1.3.1 Vergleich verschiedener Kupplungsreaktionen.....	18
2.1.4 Recycling.....	20
2.1.5 Zusammenfassung und Vergleich der Wasserstoffabgabemethoden.....	21
2.2 Hydrazinboran.....	22
3 Ergebnisse und Diskussion.....	25
3.1 Thermische Zersetzung von Hydrazinboran.....	25
3.1.1 Wasserstoffabgabe.....	25
3.1.2 DSC/DSC-TG-Messungen.....	26
3.1.3 TGA-MS-Messungen.....	29
3.1.4 Untersuchung des Feststoffs.....	31
3.1.4.1 NMR in Lösung.....	31
3.1.4.2 Massenspektrometrie.....	32
3.1.4.3 Festkörper-MAS-NMR.....	32
3.1.4.4 Fallhammertest.....	34
3.1.4.5 Pulverdiffraktometrie.....	35
3.1.4.6 Infrarot-Spektroskopie.....	36
3.1.4.6.1 Bereich der N-H-Valenzschwingungen (3500-2500 cm ⁻¹).....	36
3.1.4.6.2 Bereich der B-H-Valenzschwingungen (2600-1700 cm ⁻¹).....	37
3.1.4.7 Zusammenfassung der Thermolyse von Hydrazinboran.....	38
3.2 Verbesserung der Wasserstoffabgabeeigenschaften von Hydrazinboran.....	41
3.2.1 Mischungen von Hydrazinboran und Metallhydriden.....	41
3.2.1.1 HB/LiH.....	42
3.2.1.2 HB/NaH.....	45
3.2.1.3 HB/0,5 MgH ₂	46
3.2.1.4 HB/2 LiH.....	48

3.2.2 Vergleich der Metallhydrid-Mischungen.....	50
3.2.2.1 Vergleich 70°C.....	50
3.2.2.1 Vergleich 90°C.....	51
3.2.2.2 Vergleich 110°C.....	52
3.2.2.3 Vergleich 130°C.....	53
3.2.2.4 Vergleich 150°C.....	54
3.2.3 Zusammenfassung Metallhydride.....	55
3.3 Katalysierte Zersetzung von Hydrazinboran.....	56
3.3.1.1 Titan metallisch.....	56
3.3.1.2 Zink metallisch.....	57
3.3.2 Vergleich der Metalle.....	58
3.3.3 Metallsalze als Katalysatoren.....	58
3.3.3.1 Zink(II)chlorid.....	59
3.3.4 Metallchloride der 1. Übergangsmetallreihe.....	63
3.3.4.1 Kupfer(I)chlorid.....	63
3.3.4.2 Nickel(II)chlorid.....	65
3.3.4.3 Cobalt(II)chlorid.....	66
3.3.4.4 Eisen(II)chlorid.....	67
3.3.4.5 Mangan(II)chlorid.....	68
3.3.4.6 Chrom(III)chlorid.....	70
3.3.4.7 Titanocendichlorid.....	71
3.3.5 Vergleich der Metallsalze.....	72
3.3.5.1 Farbänderungen	72
3.3.5.2 Verunreinigungen.....	72
3.3.5.3 Einfluss auf die verfügbare Wasserstoffmenge.....	75
3.3.5.4 Einfluss auf die abgegebene Wasserstoffmenge.....	76
3.3.5.5 Zusammenfassung der Metallchloride.....	76
3.4 Fazit.....	78
3.5 Summary.....	80
4 Experimenteller Teil.....	81
4.1 Allgemeines.....	81
4.1.1 Arbeitstechniken.....	81
4.1.2 Chemikalien.....	81
4.1.3 Instrumente.....	81

4.1.4 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Wasserstoffabgabe.....	82
4.2 Experimente.....	83
4.2.1 Synthese von Hydrazinboran	83
4.2.2 Allgemeine Versuchsvorschrift zur Wasserstoffabgabe.....	84
4.2.3 Daten im digitalen Anhang.....	86
5 Abkürzungsverzeichnis.....	88
6 Literatur.....	89

1 Einleitung

Die Bedeutung von Erdöl für die moderne Gesellschaft kann kaum hoch genug eingeschätzt werden. So gut wie alle Wirtschaftszweige sind entweder direkt oder indirekt von Öllieferungen abhängig. Um so drängender sind viele Fragen, die sich im Verlauf der letzten Jahrzehnte herauskristallisiert haben: „Peak oil“, der Punkt, an dem die Nachfrage erstmalig stärker steigt als die Produktion, ist selbst nach optimistischen Schätzungen nicht mehr fern. Die in den optimistischen Schätzungen mit einbezogenen noch unerschlossenen Ölvorkommen sind zu einem großen Teil nur unter erheblichem technischen Aufwand nutzbar (z.B. auf hoher See oder als Ölsand gebunden). Abgesehen vom finanziellen Mehraufwand spielen hier auch schwer kalkulierbare Risiken eine Rolle.

Eine andere Problematik, die im Zusammenhang mit Öl besteht, ist die des Klimawandels. Da bei der Verbrennung fossiler Energieträger CO₂ entsteht, welches für einen großen Teil des Treibhauseffekts verantwortlich gemacht wird, werden weltweit Bemühungen unternommen, den Verbrauch derselben einzudämmen.

Die Hauptproblematik der Reduzierung des Ölverbrauchs liegt darin, dass dieses sowohl als Energiequelle als auch als Energieträger genutzt wird. Aus diesem Grund muss das Problem von zwei Richtungen angegangen werden: auf der einen Seite muss eine langfristig zuverlässige Energiequelle gefunden werden, auf der anderen Seite ein sicherer Energieträger speziell für den Straßenverkehr, da dieser den größten Anteil am Ölverbrauch hat. Als einer der erfolversprechendsten Ersatzstoffe wird im allgemeinen Wasserstoff angesehen, da dieser in Form von Wasser weltweit verfügbar ist, eine verhältnismäßig hohe Energie beim Verbrennen freisetzt und als Produkt lediglich Wasser entsteht.

Da die Herstellung von Wasserstoff per Elektrolyse energetisch nicht sinnvoll ist und die Gewinnung aus Kohlenwasserstoffen letztendlich nichts an der ursprünglichen Problematik des Ölverbrauchs ändert, wird intensiv an Möglichkeiten zur Wasserspaltung mittels Sonnenlicht geforscht.¹

Am anderen Ende des Wasserstoffkreislaufs steht der Verbrauch, wobei die Umsetzung mit Luftsauerstoff in einer Brennstoffzelle der explosionsartigen Verbrennung in einem

umgerüsteten Ottomotor eindeutig vorzuziehen ist.²

Obwohl die effiziente Gewinnung des Wasserstoffs ein noch ungelöstes Problem darstellt und die Brennstoffzellenforschung sich erst langsam den Spezifikationen für eine weit verbreitete Anwendung annähert, ist der Engpass der Wasserstofftechnologie die Speicherung desselben. Da die Lagerung in Stahlruckzylindern keine ausreichende Energiedichte liefert und die Verflüssigung von Wasserstoff zu energie- und kostenintensiv wäre, um jemals auf breiter Basis im Straßenverkehr eingesetzt zu werden, muss ein neues Konzept zur Wasserstoffspeicherung entwickelt werden.³

Das US-amerikanische Department of Energy (DOE) veröffentlichte im Jahr 2002 in Zusammenarbeit mit der FreedomCAR-Initiative die Spezifikationen, die ein Wasserstoffspeichersystem erfüllen müsste, um im alltäglichen Straßenverkehr sinnvoll eingesetzt zu werden (Tabelle 1).⁴ Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Energiedichte in Bezug auf Masse und Volumen des Systems (im allgemeinen beschrieben durch den prozentualen Gewichts- und Volumenanteil des Wasserstoffs am Gesamtsystem), da der Tank weder zu schwer noch zu groß sein darf. Da die Veröffentlichung der Spezifikationen mit der Bewilligung von 1,2 Milliarden US-\$ von Seiten der Bush-Administration zur Erforschung eines solchen Systems einherging, ist die Anzahl an Publikationen zur Wasserstoffspeicherung seitdem sprunghaft in die Höhe geschneilt.

Tabelle 1: Vom DOE festgelegte Spezifikationen für ein Wasserstoffspeichermaterial

	2010	2015	langfristig
Gewichtsanteil (Gew.-% H ₂)	4,5	5,5	7,5
Volumenanteil (g H ₂ /L _{System})	28	40	70
Temperaturbereich (°C)	-40 – 85		

Es haben sich zwei grundsätzliche Methoden zur Wasserstoffspeicherung etabliert: die reversible Physisorption molekularen Wasserstoffs an großen Oberflächen einerseits und die Zersetzung von wasserstoffreichen Verbindungen unter Abspaltung von Wasserstoff andererseits.

Während sich die Forschung bezüglich der Physisorption mittlerweile größtenteils auf Metal Organic Frameworks (MOFs) mit ihrer schier unüberschaubaren Vielfalt an

möglichen Verbindungen konzentriert,⁵ ist die Auswahl der Verbindungen zur chemischen Wasserstoffspeicherung insbesondere durch die gravimetrischen Kriterien stark eingeschränkt. Nach Abzug aller zu schweren (alle Elemente schwerer als Aluminium), zu giftigen (Beryllium und Fluor) und zu stabilen (z.B. Kohlenwasserstoffe und Wasser) Verbindungen bleiben lediglich komplexe Bor- und Aluminiumhydride (z.B. NaBH_4) sowie Stickstoff-Bor-Verbindungen (z.B. Amminboran) als erfolgversprechende Kandidaten. Nachdem Rechnungen allerdings zeigten, dass komplexe Hydride aus energetischer Sicht unvorteilhaft sind,⁶ werden die Stickstoff-Bor-Verbindungen als hoffnungsvollster Kandidat der chemischen Wasserstoffspeicherung angesehen.^{7,8}

Anmerkung

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Maßeinheiten zur Angabe des Wasserstoffgehalts bzw. der Wasserstoffabgabe eines Systems verwendet: Einerseits die Äquivalente an molekularem Wasserstoff, die pro Formelumsatz entstehen (Äq. H₂), andererseits der gravimetrische Anteil, den diese Menge Wasserstoff am Gesamtsystem hat (Gew.-% H₂). Während die Anzahl der Äquivalente Rückschlüsse über die ablaufenden Reaktion zulässt und somit chemisch gesehen interessanter für den Einzelfall ist, stellt die Menge der Gewichtsprozent die Richtgröße für die praktische Anwendung dar und ist somit besser geeignet, um Systeme bezüglich ihrer Tauglichkeit miteinander zu vergleichen.

2 Allgemeiner Teil und Grundlagen

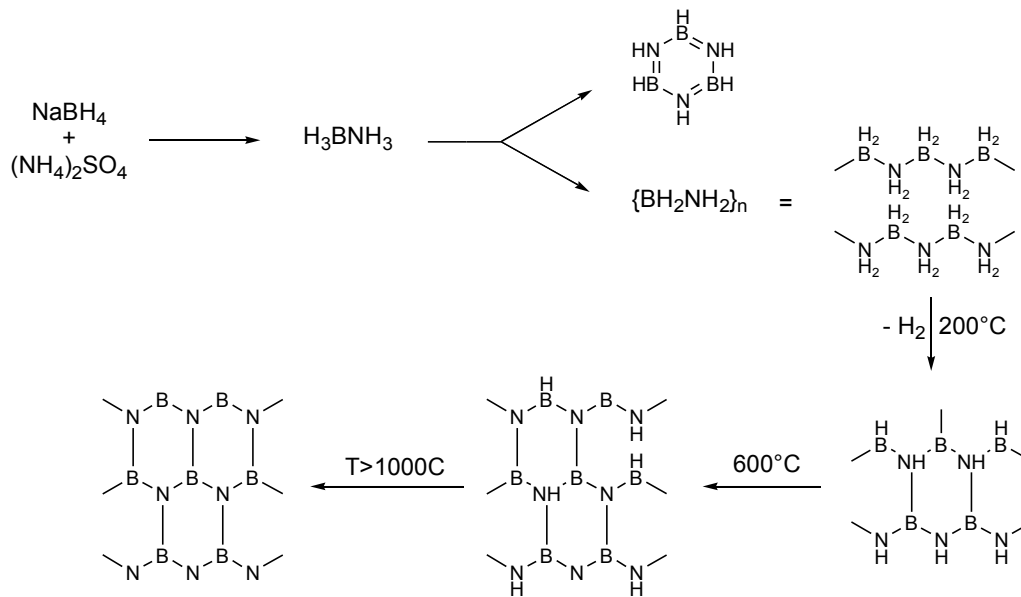
2.1 Wasserstoffspeicherung in Stickstoff-Bor-Verbindungen

Amminboran (NH_3BH_3 , AB) besteht aus einer NH_3 -Gruppe, die als Lewis-Base mit drei protischen Wasserstoffatomen fungiert, sowie einer Lewis-sauren BH_3 -Gruppe mit drei hydridischen Wasserstoffatomen. Es existieren drei verschiedene Möglichkeiten, um aus diesem Molekül H_2 freizusetzen:

- Thermolyse
- Hydrolyse
- Dehydrokupplung

2.1.1 Thermische Zersetzung

Bei dieser Methode wird die das Speichermedium in Substanz erhitzt, woraufhin sie sich unter Wasserstoffabspaltung in mehreren Stufen zersetzt. Die Identifizierung der Zersetzungsprodukte gestaltet sich schwierig, jedoch entwickelten Kim et al. ausgehend von ^{11}B -Feststoff-NMR-Spektren eine Theorie, die sich rasch durchsetzte: In einem ersten Reaktionsschritt bilden sich lineare B-N-Polymere, welche sich bei erhöhten Temperaturen zunehmend vernetzen.⁹ Das Endprodukt nach Abspaltung sämtlichen Wasserstoffs ist sp^2 -hybridisiertes Bornitrid (Schema 1). Da Bornitrid jedoch als Produkt aus thermodynamischer Sicht unvorteilhaft ist, spielt dieser Reaktionsschritt keine bedeutende Rolle.



Schema 1: Thermische Zersetzung von AB nach Kim et al.⁹

Mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) konnten die ursprünglich nur grob ermittelten Temperaturen der einzelnen Zersetzungsschritte später genauer spezifiziert werden, wobei sich auch herausstellte, dass diese stark von den verwendeten Heizraten abhängen (Abbildung 1).¹⁰

Nachteilig wirkt sich bei dieser Methode aus, dass die erforderlichen Temperaturen von mehr als 100°C insbesondere des zweiten Abgabeschritts noch deutlich über den vom DOE gewünschten Spezifikationen liegen, und dass im Verlauf der Zersetzung Borazin als Nebenprodukt entsteht, welches eine Brennstoffzelle nachhaltig schädigen kann. Des weiteren benötigt die Zersetzung der Reinsubstanz eine verhältnismäßig lange

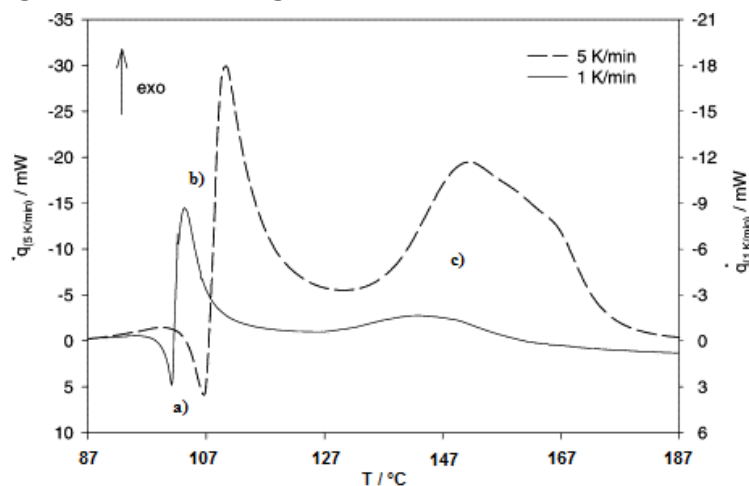


Abbildung 1: DSC-Messungen an AB mit verschiedenen Heizraten nach Baitalow et al.¹⁰: a) Schmelzpunkt, b) 1. Zersetzungsschritt, c) 2. Zersetzungsschritt.

Induktionsperiode, während derer keine nennenswerten Mengen Wasserstoff produziert werden (Abbildung 2a). Ein eher technisches Problem ist, dass die Substanz bei der Zersetzung stark schäumt und dieser Schaum nach kurzer Zeit verhärtet, wodurch beispielsweise Leitungen und Ventile blockiert werden können.

Eine der ersten Publikationen, die sich mit der Frage beschäftigt, wie die Materialeigenschaften von AB verbessert werden könnten, wurde im Jahr 2005 von Benedetto et al. veröffentlicht.¹¹ Die Autoren verfolgten dabei zwei Ansätze: Einerseits eine Oberflächenvergrößerung, erreicht durch Herstellung eines feinen Pulvers mittels einer Kugelmühle, andererseits durch Zugabe eines Platinkatalysators, welcher ebenfalls mit Hilfe einer Kugelmühle fein im Feststoff verteilt wird. Dies führt zu einer drastischen Verkürzung der Induktionsperiode sowie einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit und der Abgabe einer größeren Wasserstoffmenge (Abbildung 2).

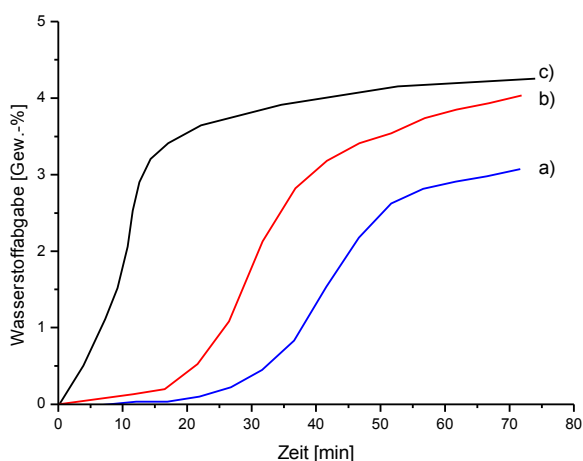


Abbildung 2: Thermische Zersetzung von AB nach Benedetto et al.¹¹: a) kommerziell erworben (96°C); b) nach Zerkleinern mittels Kugelmühle (96°C); mit Pt Katalysator (93°C).

Eine andere Idee wurde von der Arbeitsgruppe Tom Autreys verfolgt: Indem AB in ein mesoporöses Grundgerüst eingelagert wird (in diesem Fall das Silikat SBA-15), erhält man AB in einem Größenbereich von wenigen Nanometern.¹² Mit Hilfe von DSC-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich dadurch die Energiebarriere der Zersetzungsreaktion um fast zwei Drittel von 184 kJ/mol auf 67 kJ/mol verringert, und dass bei der Reaktion kein störendes Borazin als Nebenprodukt mehr entsteht. Eine Frage, die sich hierbei jedoch stellt, ist, ob diese Verbesserungen tatsächlich von einer Nanostrukturierung der Substanz herrühren oder ob eine Reaktion mit der

Porenoberfläche des Silikats (z.B. O-H-Gruppen) stattfindet. Weiterführende Untersuchungen lassen darauf schließen, dass im Fall des eingeschlossenen ABs die tetragonale Hochtemperaturphase stabilisiert wird.¹³ Dies deutet darauf hin, dass die Strukturierung zumindest anteilig für die Verbesserung der Materialeigenschaften verantwortlich ist.

Da Silikate im Verhältnis zu AB ein zu hohes spezifisches Gewicht besitzen, um brauchbare gravimetrische Wasserstoffdichten zu erhalten, begann bald darauf die Gruppe um Cao, Carbon Cryogels (CCs) als einschließendes Gerüst zu verwenden.¹⁴ Hierbei handelt es sich um Resorcinol-Formaldehyd-basierte Hydrogele, die zunächst gefriergetrocknet und anschließend pyrolysiert werden.¹⁵ Durch die Wahl geeigneter Reaktionsparameter können Eigenschaften wie z.B. die Porosität der resultierenden CCs modifiziert werden, was wiederum in einer großen Anzahl möglicher Zersetzungsbedingungen für das eingeschlossene AB resultiert.

AB in CC ist in der Lage, schon bei 90°C 1,4 Äquivalente Wasserstoff ohne Borazin als störendes Nebenprodukt freizusetzen. Da sich auch in diesem Fall wieder die Frage stellt, ob die verbesserten Materialeigenschaften durch nano-Effekte zustande kommen, oder ob es zu einer Reaktion mit der Trägersubstanz kommt, wurde der Zersetzungsprozess mittels IR- und NMR-Spektroskopie eingehend untersucht.¹⁴ Es konnte hierbei gezeigt werden, dass tatsächlich eine Reaktion zwischen AB und OH-Gruppen auf der Oberfläche des CC stattfindet (Abbildung 3).

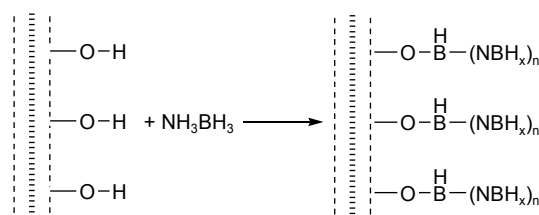


Abbildung 3: Reaktion zwischen AB und Porenoberflächen mesoporöser Materialien wie z.B. Silikaten und CCs.

In darauf folgenden Studien konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Porengröße, Zersetzungstemperatur und Aktivierungsenergie hergestellt werden.¹⁶

Ein anderer Weg, die thermische Zersetzung von AB zu beschleunigen, wurde 2008 von Heldebrant et al. veröffentlicht. Da Untersuchungen mittels ¹¹B-Feststoff-NMR gezeigt

hatten, dass unmittelbar vor dem Beginn der Wasserstoffabgabe das Diammoniat von Diboran ($[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+\text{BH}_4^-$, DADB) gebildet wird, wurde getestet, inwiefern eine gezielte Zugabe von DADB zu AB die Reaktion beeinflusst.^{17,18} Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe des DADB den Zersetzungsprozeß startet und die H_2 -Abgabe ohne Zeitverzögerung beginnt. Auch katalytische Mengen Ammoniumchlorid waren in der Lage, die Reaktion zu beeinflussen, eine abschließende Erklärung dafür konnte jedoch nicht gefunden werden.

Eine weitere Methode, AB kontrolliert zu destabilisieren, wurde 2008 fast gleichzeitig von Xiong et al. und Kang et al. veröffentlicht.^{19,20} Hierzu werden Lithiumhydrid (LiH) und AB im Verhältnis 1:1 in einer Kugelmühle vermahlen, wobei in einer Festkörperreaktion unter Abspaltung eines Äquivalents Wasserstoff Lithiumamidoboran (LiH_2NBH_3 , LiAB) entsteht. Dieses verfügt über bemerkenswert verbesserte Materialeigenschaften. So werden schon bei 90°C unter Bildung von $(\text{LiNBH})_n$ 10,9 Gew.-% H_2 abgegeben. Werden LiH und AB in THF zur Reaktion gebracht, entstehen schon bei 50°C fast 3 Äquivalente Wasserstoff (Abbildung 3).²¹

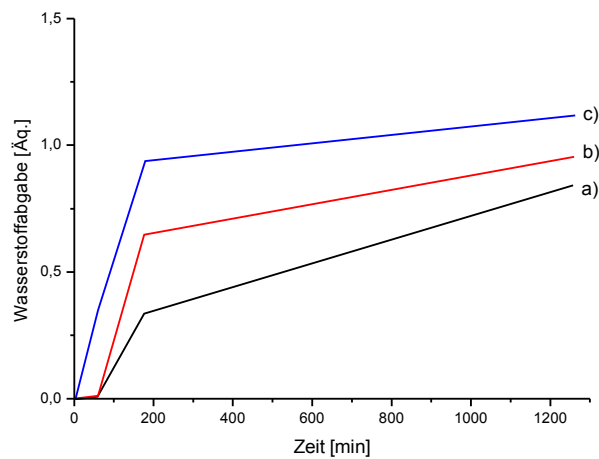


Abbildung 4: Wasserstoffabgabe a) einer Lösung von AB (0,27 M) in THF; b) einer Suspension von AB und LiH in THF (Konzentration von AB: 0,27 M).²¹

Auf diesen Ergebnissen aufbauend entwickelte sich im Folgenden eine neue Untergruppe der BN-basierten Wasserstoffspeicherung, die sogenannten Amidoborane. Diese werden im Allgemeinen aus AB und einem Metallhydrid durch eine Feststoffreaktion in einer Kugelmühle unter Wasserstoffabspaltung gewonnen. Da

hierbei jedoch formal ein Wasserstoffatom durch ein Metallatom ersetzt wird, besitzen Amidoborane im Vergleich zu reinem AB einen deutlich reduzierten Wasserstoffgehalt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Wasserstoffgehalt einiger Amidoborane

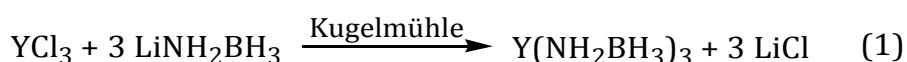
Amidoboran	Wasserstoffgehalt (Gew.-%)
LiNH_2BH_3 ¹⁹⁻²¹	13.7
NaNH_2BH_3 ^{19,22}	9.6
$\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ ²³	10.1
$\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ ²⁴	8.4
$\text{Li}(\text{NH}_2\text{BH}_3) \cdot \text{NH}_3\text{BH}_3$ ²⁵	16.4

Um diesen Verlust an Wasserstoffkapazität zu verringern untersuchten Wu et al., wie sich eine Mischung aus AB mit lediglich einem halben Äquivalent LiH verhält.²⁵ Beim Vermahlen des Substanzgemisches in der Kugelmühle bildet sich eine Verbindung mit definierter Kristallstruktur, in der sich AB und LiAB in einer Schichtstruktur abwechseln. Das so gewonnene Material schmilzt bereits bei 58°C (LiAB: 85°C, AB: 95°C) unter Wasserstoffabspaltung und erreicht bei erhöhten Temperaturen beachtliche Abgabewerte (228°C: 14 Gew.-%). Eine ähnliche Verbindung wurde von derselben Arbeitsgruppe beim Versuch, Calciumamidoboran aus Calciumamid herzustellen, entdeckt: Das Diammoniat des Calciumamidoborans ($\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$) entwickelt 8,2 Gew.-% H_2 bei 150°C,²⁶ das später auf analogem Weg hergestellte Monoammoniat des Magnesiumamidoborans ($\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$) bei derselben Temperatur 8,4 Gew.-% H_2 .²⁷ Ein Nachteil der Calciumverbindung gegenüber der Magnesiumverbindung ist, dass in einem offenen System bereits bei Temperaturen unterhalb von 100°C sämtlicher Ammoniak aus der Substanz entweicht.

Aufgrund der Tatsache, dass durch Mischen mittels einer Kugelmühle aus AB und MgH_2 kein Magnesiumamidoboran gewonnen werden kann, untersuchten Wang et al. die so erzeugte Mischung der beiden Substanzen und fanden heraus, dass diese bereits bei 100°C schnell 5,6 Gew.-% H_2 verliert.^{23,28}

In einer Publikation eher theoretischen Nutzens berichtete die Gruppe Wojciech

Grochals von der Synthese trivalenten Yttriumamidoborans.²⁴ Zwar ist der gravimetrische Wasserstoffgehalt der Verbindung aufgrund der großen Masse des Yttrium-Atoms gering (Tabelle 2), jedoch wurde hier erstmals eine Salzmetathesereaktion zur Herstellung eines Amidoborans verwendet (Gleichung 1), was einen völlig neuen Ansatz zur Synthese dieser Verbindungsklasse liefert. Einen weiteren Nachteil des Systems $Y(NH_2BH_3)_3$ stellt dessen langsame Zersetzung bereits bei Raumtemperatur dar.



Beim Versuch, einige der oben genannten Ansätze zu kombinieren, stellten Li et al. 2009 ein mit Lithiumionen dotiertes mesoporöses Kohlenstoffgitter her, welches mit AB beladen wurde.²⁹ Aus diesem Material entweicht schon bei 60°C ein Äquivalent H_2 . Noch niedrigere Zersetzungstemperaturen wurden von einer anderen Arbeitsgruppe durch Verwendung eines MOFs auf Yttrium-Basis erzielt: Bereits bei 50°C setzt die Wasserstoffentwicklung ein.³⁰ Trotz dieser herausragenden Ergebnisse in thermodynamischer Hinsicht büßt dieses System durch die Verwendung eines Yttriumhaltigen Templats so viel an gravimetrischer Wasserstoffkapazität ein, dass das Erreichen der Ziele des DOE nicht mehr möglich ist (maximal verfügbarer Wasserstoffgehalt: 3 Gew.-%). In einer späteren Publikation wird beschrieben, wie sowohl diese Problematik als auch der verhältnismäßig große Aufwand der Herstellung und Beladung der dreidimensionalen Netzwerke umgangen werden kann: Durch einfaches Co-Kristallisieren von AB und Polymethylacrylat kann die Starttemperatur der Zersetzung auf 70°C gesenkt werden (maximal verfügbarer Wasserstoffgehalt: 7,8 Gew.-%).³¹ Ein entscheidender Nachteil dieser Methode ist jedoch die Freisetzung beträchtlicher Mengen an Ammoniak oberhalb von 90°C.

Ein äußerst vielversprechender Ansatz wurde kürzlich von Himmelberger et al. publiziert. Die Autoren beschreiben die thermische Zersetzung von AB in ionischen Flüssigkeiten.³² Diese sind nicht nur in der Lage, teils beträchtliche Mengen an AB zu lösen (z.B. 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (bmimCl): 50 Gew.-%), sondern sind ebenfalls dafür bekannt, ionische Übergangszustände zu stabilisieren. Durch verstärkte Bildung von DADB aus AB wird in diesem Fall die Induktionsperiode auf beinahe Null verkürzt und gleichzeitig die abgegebene Menge Wasserstoff auf ca. 2,2 Äq. bei 85°C gesteigert. Durch die bereits erwähnte hohe Löslichkeit von AB in bmimCl entspricht

dies immer noch 7,3 Gew.-%. Weiterführende Versuche zeigten, dass analog zu den Amidoboranen durch die Verwendung katalytischer Mengen „Protonenschwamm“ (1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, PS), einer starken nicht-nucleophilen Base, das Wasserstoffabgabeverhalten von AB sowohl als Feststoff als auch in Lösung in ionischen Flüssigkeiten signifikant verbessert werden kann (Abbildung 5).³³

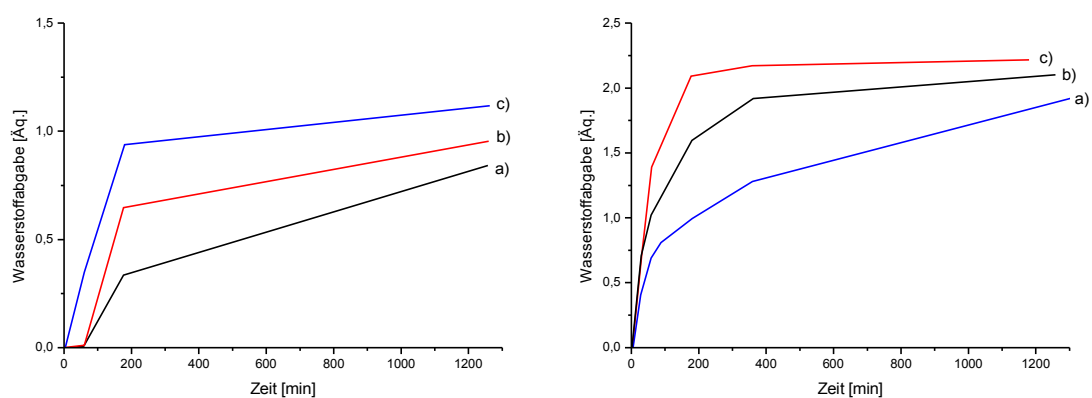


Abbildung 5: Wasserstofffreisetzung aus AB (links: festes AB, rechts: in *bmimCl*): a) ohne PS, b) 1 mol-% PS, c) 5 mol-% PS.³³

2.1.1.1 Vergleich verschiedener Thermolysemethoden

Beim Vergleich der Graphen der Wasserstoffentwicklung untereinander fällt eine deutliche Diskrepanz zwischen den Auftragungen gegen eine „Gewichtsprozent“-Skala und ihrer „Äquivalente H₂“-Entsprechungen auf (Abbildung 6).

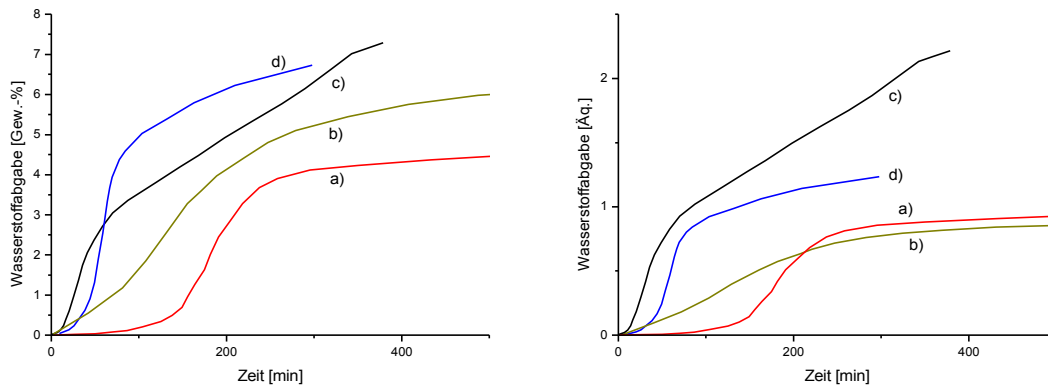
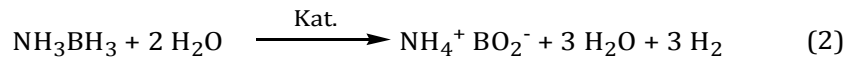


Abbildung 6: Vergleich einiger Methoden zur Verbesserung der thermischen Zersetzung von AB: a) Protonen-schwamm (5,2 mol-%)³³, b) NH₄Cl (5 mol-%)¹⁸, c) bmimCl (50 Gew.-%)³², d) LiAB^{19,20}.

Diese Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass in vielen Fällen Additive verwendet wurden, um die Eigenschaften der Systeme zu verbessern, sich diese jedoch nachteilig auf den gravimetrischen Wasserstoffgehalt auswirken. Am auffälligsten ist dies bei der Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel: Während die freigesetzten 2,2 Äquivalente H₂ bei reinem AB 14,5 Gew.-% H₂ entsprechen würden, sinkt dieser Wert bei einer 50%igen Lösung in bmimCl auf 7,3 Gew.-%. Bemerkenswert ist, dass dieses System trotz dieser Beschränkung noch einen der höchsten erzielten Werte aufweist.

2.1.2 Hydrolyse

Obwohl AB in wässriger Lösung unbegrenzt stabil ist, kann mittels Katalysatoren eine Hydrolysereaktion induziert werden (Gleichung 2).



Die grundsätzliche Problematik hierbei besteht darin, dass bei dieser Reaktion unweigerlich das Borat-Anion gebildet wird. Dieses stellt eine „thermodynamische Sackgasse“ dar und kann nur unter erheblichem Energieaufwand wieder in eine nutzbare Form des Bors transformiert werden. Daraus folgt zwangsläufig, dass diese Methode der Wasserstofffreisetzung aus AB für einen flächendeckenden Einsatz als Automobiltreibstoff ungeeignet ist. Weitere Einschränkungen dieses Systems ergeben sich einerseits durch die Tatsache, dass Wasser ein aktiver Reaktand ist und dadurch die Gesamtmenge des theoretisch verfügbaren Wasserstoffs auf 9,1 Gew.-% sinkt, und andererseits durch die Löslichkeit von AB in Wasser (336 g/L).³⁴

Nichtsdestotrotz wurde auch in diesem Bereich intensiv Forschung betrieben, da dieses System einige Vorzüge besitzt, die in bestimmten Bereichen von Bedeutung sind: Die katalysierte Hydrolyse läuft bei Raumtemperatur zuverlässig innerhalb weniger Minuten vollständig ab und benötigt somit nur einen minimalen apparativen Aufwand. Mögliche Anwendungsgebiete, die sich daraus ergeben wären beispielsweise Notstromaggregate oder leicht zu entsorgende Batterien, da Ammoniumborat als Reaktionsprodukt vergleichsweise umweltfreundlich ist.

Die untersuchten Katalysatorsysteme basieren bis auf wenige Ausnahmen³⁵ auf Metallen: Wurden anfänglich noch hauptsächlich Edelmetalle eingesetzt,³⁶ konzentrierte sich die Forschung bald darauf, vergleichbar gute Ergebnisse mit erheblich billigeren Metallen wie Eisen und Nickel zu erzielen (Abbildung 7).³⁷⁻³⁹ Insbesondere die Verwendung von Nanopartikeln verbessert die katalytischen Eigenschaften dieser Metalle entscheidend.⁴⁰⁻⁴² Da diese jedoch schnell agglomerieren und dabei ihre katalytische Aktivität einbüßen, wurden verstärkt Bemühungen unternommen, dies durch Stabilisierung der Partikel zu unterbinden.⁴³

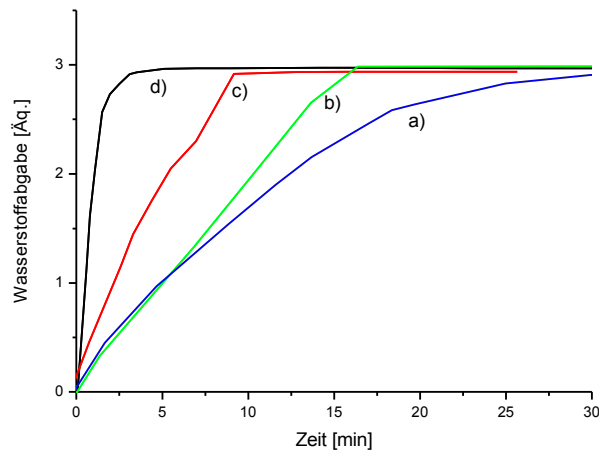
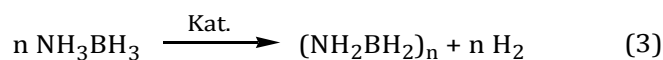


Abbildung 7: Vergleich einiger Hydrolyse-Methoden: a) Ni/Pt-Legierung³⁷, b) Ni-Nanopartikel mit Stärke stabilisiert⁴³, c) Pt³⁶, d) feste Säure³⁵.

Eine Publikation, die in diesem Zusammenhang besondere Beachtung verdient, wurde 2009 von Li et al. veröffentlicht.⁴⁴ Indem ein MOF zunächst mit einem Nickel-Präkursor beladen wird, aus dem sich durch Reduktion mittels AB Ni(0)-Nanostrukturen innerhalb der Poren des MOFs ausbilden, wird ein langfristig stabiles, hochgradig katalytisch aktives System geschaffen. Ein weiterer Vorteil dieses Systems ist, dass sich Katalysator und verbrauchte AB-Lösung leicht voneinander trennen lassen, was ein kontinuierlich arbeitendes Wasserstofferzeugungssystem auf Durchflußbasis ermöglicht.

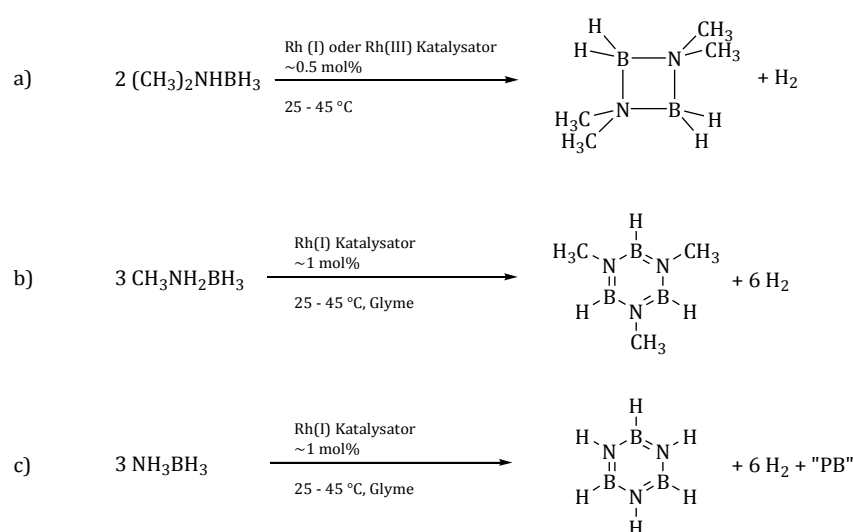
2.1.3 Katalytische Dehydrokupplung

Frühe Arbeiten, die sich der katalytischen Dehydrierung von AB widmen, beschäftigen sich mit der Frage, ob man auf diesem Weg leicht anorganische Polymere auf Bor-Stickstoff-Basis aufbauen könnte (Gleichung 3).



Obwohl die erste Publikation im Hinblick auf diese Forschung ein Patent aus dem Jahr 1989 ist,⁴⁵ war die Arbeitsgruppe von Ian Manners ab dem Jahr 2001 die erste, die sich detailliert mit diesem Thema beschäftigte.⁴⁶ Aufgrund der Tatsache, dass sich bei der Kupplung unsubstituierter ABs oftmals lineares Polyaminboran $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ bildet, welches unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist, wird stattdessen häufig

Methylamin- oder Dimethylaminboran eingesetzt, um die Löslichkeit zu erhöhen. Hierbei ändern sich jedoch die erhaltenen Produkte oftmals: Setzt man beispielsweise Dimethylaminboran mit einem Rhodium-Katalysator um, so wird ein zyklisches Dimer erhalten (Schema 2a), führt man dieselbe Reaktion jedoch mit Methylaminboran durch, erhält man substituiertes Borazin (Schema 2b). Im Fall von AB selbst bilden sich sowohl Borazin als auch ein lösliches Polymer, das im allgemeinen als „Polyborazylen“ (PB) beschrieben wird und das als Polymerisationsprodukt von Borazin angesehen werden kann (Schema 2c).

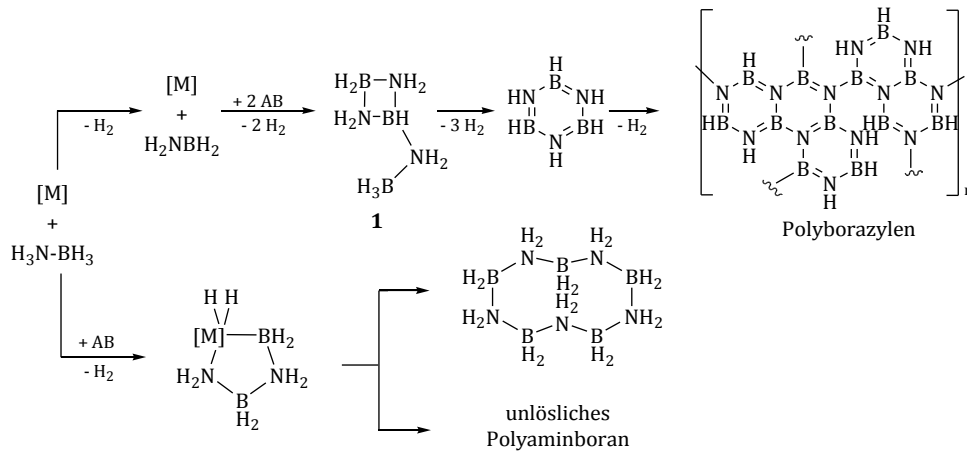


Schema 2: Rhodium-katalysierte Polymerisation von a) Dimethylaminboran, b) Methylaminboran, c) AB.

Aufgrund seiner Löslichkeit und der Tatsache, dass bei seiner Bildung mehr als zwei Äquivalente Wasserstoff entstehen, stellt PB gegenüber Polyaminboran das eindeutig bevorzugte Polymerisationsprodukt von AB dar. Um ein besseres Verständnis für die Vorgänge während der Polymerisation zu erlangen und insbesondere, um herauszufinden, warum aus AB teils das lineare Polyaminboran, teils das vernetzte Polyborazylen gebildet wird, stellten Pons et al. 2008 theoretische Berechnungen an.⁴⁷ Ihre Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die intermediäre Bildung von freiem H₂NBH₂ zu Borazin und damit letztendlich auch zu PB führt, wohingegen durch Additionsreaktionen am Metallzentrum des Katalysators Oligo- und Polymere der Form (NH₂BH₂)_n gebildet werden.

Wie schon im Fall der katalysierten Hydrolyse wurden zunächst Edelmetallkatalysatoren

auf ihre Aktivität getestet.^{46,48-51} In vielen Fällen bilden sich aus diesen durch Reduktion kolloidale Partikel, an deren Oberflächen AB dehydrogeniert wird, um anschließend zu polymerisieren.



Schema 3: Bildungsrouten verschiedener AB-Polymere. Verbindung **1** wird oft als „zyklolines Trimer“ beschrieben.⁴⁷

Recht bald etablierten sich jedoch ausgefeiltere Systeme, wobei insbesondere eine theoretische Studie von Paul und Musgrave richtungswesend war, in der die Autoren zum Schluss kommen, dass die naheliegende Analogie zwischen AB und Ethan, die sich aufgrund der Lewis-Formel aufdrängt, nicht zutreffend ist.⁵² Durch die Elektronegativitätsunterschiede zwischen Bor, Stickstoff und Wasserstoff ist ein Vergleich mit Methanol weitaus akkurater. Darauf aufbauend testeten beispielsweise Blaquiere et al. Ruthenium-basierte Katalysatoren, die in Redox-Prozessen von Alkoholen eingesetzt werden, sehr erfolgreich auf ihre Eignung zur Dehydrogenierung von AB.⁵³

Um die Kosten der Katalysatoren zu verringern, untersuchte die Manners-Arbeitsgruppe die katalytische Aktivität eines dimeren Eisenkomplexes $[(CpFe(CO)_2)_2]$ unter Bestrahlung mittels einer Quecksilberlampe und fand heraus, dass dieser AB quantitativ umsetzt.⁵⁴ Die erhaltene Zusammensetzung von 65% zyklolinem Trimer und 35% Borazin lässt darauf schließen, dass durch eine geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen eine vollständige Umsetzung zum Borazin möglich ist (Schema 3).

Nachdem im Fall der thermischen Zersetzung von AB signifikante Verbesserungen durch die Verwendung ionischer Flüssigkeiten erzielt werden konnten, wurden diese auch im Bereich der katalytischen Kupplungsreaktionen desselben verwendet. Wright et al.

verglichen in einer detaillierten Studie eine Reihe verschiedener Kombinationen aus ionischen Lösungsmitteln mit unterschiedlichsten Katalysatoren und berichten, dass selbst die „wenig erfolgreichen“ Kombinationen mindestens ein Äq. H₂ ergeben, wohingegen die erfolgreichste ([emim][O₃SOEt]/RuCl₂(PMe₃)₄) mehr als 2 Äquivalente Wasserstoff freisetzt.⁵⁵ Eine entscheidende Rolle spielen einige ionische Lösungsmittel dabei insbesondere bei der Stabilisierung des zyklolinen Übergangszustandes (Schema 3), was eine völlig neue Methode zur Produktkontrolle bietet. Dies konnte in einer Arbeit derselben Gruppe eindrucksvoll bestätigt werden: Wird ein flüssiges AB-Derivat (*sec*-butyl-AB) als Lösungsmittel für die Ruthenium-katalysierte AB-Polymerisation eingesetzt, wird Polyaminboran erhalten. Durch Beimischung des ionischen Lösungsmittels [emim][O₃SOEt] ergibt die Reaktion quantitativ Borazin und PB.⁵⁶

Eine Publikation, die wegen ihres unüblichen Reaktionsprodukts nicht unerwähnt bleiben sollte, erschien 2010: Durch Verwendung eines Pd(II)-Katalysators erzielten Kim et al. eine H₂-Ausbeute von 2 Äq., jedoch werden hierbei nicht - wie in allen anderen Fällen - neue B-N-Bindungen geknüpft, sondern stattdessen neue B-B-Bindungen.⁵⁷ Obwohl erste theoretische Berechnungen vorliegen, ist der genaue Reaktionsmechanismus zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht vollständig geklärt.

2.1.3.1 Vergleich verschiedener Kupplungsreaktionen

Der Vergleich der Ergebnisse der katalysierten Kupplungsreaktionen unter Wasserstoffabgabe kann ausschließlich in Bezug auf die Anzahl der pro Formelumsatz abgegebenen Äquivalente an Wasserstoff geschehen, da sämtliche Reaktionen in Lösung stattfinden. Ein Vergleich der gravimetrischen Werte *ohne* Berücksichtigung der Lösungsmittel (wie dies leider in einer Vielzahl an Veröffentlichungen geschieht) wäre realitätsfern, ein Vergleich *mit* Berücksichtigung der Lösungsmittel hingegen würde zu stark von den verwendeten Konzentrationen abhängen und oftmals die tatsächlich erreichten Werte verzerren.

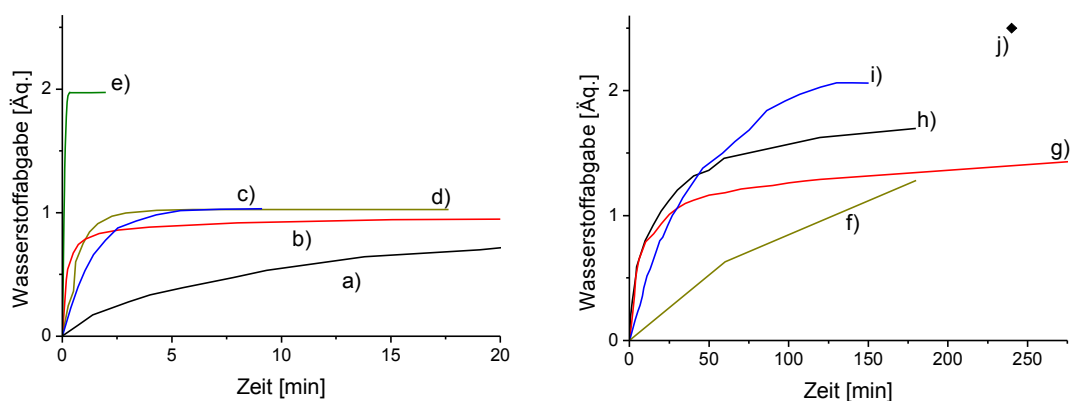


Abbildung 8: Vergleich einiger Katalysatoren zur Kupplung von AB unter Wasserstoffabspaltung: a) $Pt(0)^{58}$, b) $[Ru]^{53}$, c) Ru/PNP^{59} , d) $[Ir]^{60}$, e) $[Pd]^{57}$, f) $[Fe]/hv^{54}$, g) $[emim][O_3SOEt]/[Ru]^{55}$, h) *sec*-butyl-AB/ $[emim][O_3SOEt]/[Ru]^{56}$, i) Shvo's Katalysator⁶¹, j) Ni/NHC⁶².

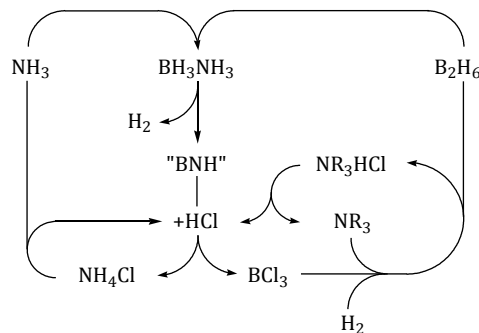
Beim graphischen Vergleich der freigesetzten Äquivalente fällt auf, dass die Ergebnisse in zwei Gruppen unterteilt werden können: Einerseits eine Gruppe, in der innerhalb weniger Minuten ein Äquivalent H_2 freigesetzt wird, wonach die Reaktion beendet ist und Polyaminoboran das alleinige Produkt darstellt, und andererseits eine Gruppe, in der die Wasserstoffabgabe sich teils mehrere Stunden hinzieht, jedoch deutlich mehr als ein Äquivalent H_2 erzielt wird und die Produkte im Allgemeinen Mischungen aus Borazin und Polyborazylen sind. Eine Sonderstellung nehmen die schon oben erwähnten Ergebnissen der Pd(II)-Katalyse ein (2 Äq. H_2 / 1 min), die jedoch nach einem gänzlich anderen Mechanismus verläuft. Wie schon im Fall der thermischen Zersetzung spielen ionische Flüssigkeiten eine wichtige Rolle bei einigen der vielversprechendsten Methoden, die bislang entwickelt wurden.

2.1.4 Recycling

Eine der dringlichsten Fragen, die sich trotz aller erreichten Erfolge bezüglich der Wasserstoffabgabe aus AB stellt, ist die des Recyclings des verbrauchten Materials. Insbesondere die Wiedergewinnung des BH_3 -Fragments stellt eine große Herausforderung dar, da hierzu hydridische Wasserstoffatome in ein Molekül eingeführt werden müssen. Eine einfache Umsetzung mit beispielsweise Natriumhydrid wäre möglich, würde jedoch das Problem nur verlagern, da die Regeneration des verbrauchten Natriumhydrids ungeklärt bliebe.

Wie weiter oben schon angedeutet, sind Bor-Sauerstoff-Bindungen zu stabil, um ökonomisch sinnvoll in Bor-Wasserstoff-Bindungen überführt zu werden, weshalb die Hydrolyseprodukte von AB gemeinhin als nicht regenerierbar angesehen werden.

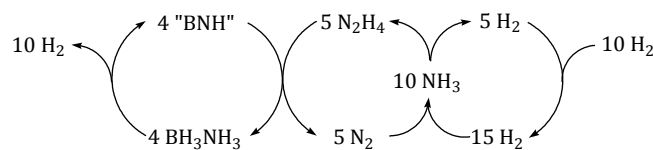
Verschiedene Ansätze zum Recycling von Polyborazylen wurden entwickelt, darunter die Aufarbeitung mit wasserfreier Salzsäure und anschließender Umsetzung zu Diboran⁶³ (Schema 4) sowie eine Methode, die Benzoldithiol zur Aufspaltung des PB nutzt, um das entstandene Produkt anschließend mit einem Stannan zu reduzieren.^{64,65}



Schema 4: Recycling von AB mittels HCl.

Eine der erfolgversprechenderen Methoden wurde 2011 von Sutton et al. veröffentlicht.⁶⁶ Die Autoren berichten, dass mittels Hydrazin eine vollständige Rehydrierung von verbrauchtem PB gelingt. Hierbei wird ausgenutzt, dass Hydrazin nominell in N_2 , H^+ und H^- zerfallen kann und somit genau die benötigten Bestandteile zur Regenerierung von verbrauchtem AB liefert. Bei der Umsetzung von PB mit Hydrazin entsteht in einem ersten Schritt Hydrazinboran (HB), welches mit einem Überschuss

Ammoniak bei erhöhten Temperaturen zu AB reagiert. In einer einfachen Ein-Topf-Reaktion von PB mit Hydrazin in flüssigem Ammoniak bei 40°C werden quantitativ BH_3 -Verbindungen gewonnen (92% AB, 8% HB). Die Autoren formulieren einen kompletten Recycling-Kreislauf, der jedoch nicht beinhaltet, dass die Herstellung von wasserfreiem Hydrazin aus den Elementen eine energie- und materialaufwändige Prozedur darstellt. Sollte dieser Regenerationsprozess zur großflächigen Anwendung kommen, wird zwangsläufig die Entwicklung einer neuartigen Methode zur Hydrazin-Synthese vonnöten sein.



Schema 5: Recycling von AB mittels Hydrazin.

2.1.5 Zusammenfassung und Vergleich der Wasserstoffabgabemethoden

Tabelle 3: Qualitativer Vergleich der verschiedenen Möglichkeiten zur Wasserstofffreisetzung aus AB.

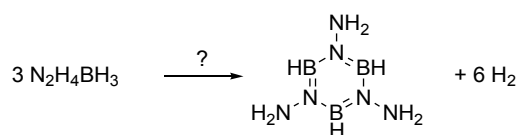
	Wasserstoffabgabe		Temperatur	Zeit	Recycling
	Gew.-%	Äq. H_2			
thermisch	++	+	-	-	0
hydrolytisch	-	++	++	++	--
katalytisch	0	+	+	+	0

Eine Bewertung der unterschiedlichen Methoden zur Wasserstofffreisetzung aus AB mit Hinblick auf die vom DOE gesetzten Ziele findet sich in Tabelle 3. Es zeigt sich, dass die Hydrolyse trotz exzellenter Werte bezüglich der Abgabe in Äq. H_2 , Betriebstemperatur und Geschwindigkeit der Reaktion letztlich aufgrund des Mangels an Möglichkeiten zur Rehydrierung des Zersetzungsprodukts ausscheidet. Auch im Fall der thermischen Zersetzung und der katalysierten Polymerisation existiert noch kein schlüssiges Gesamtkonzept zur Regeneration der Abfallprodukte, jedoch ist ein solches zumindest vorstellbar.

Vergleicht man diese beiden Systeme weiter, so fällt auf, dass im Fall der thermischen Zersetzung insbesondere die zu hohe Betriebstemperatur problematisch ist, wohingegen bei der Polymerisation in Lösung die anteilmäßig hohe Masse des Lösungsmittels ein Problem darstellt. Interessanterweise scheint es, als ob beide Probleme durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel teilweise gelöst werden können.

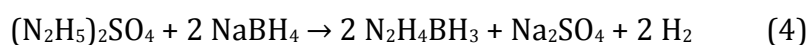
2.2 Hydrazinboran

Hydrazinboran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) besteht aus einer Hydrazin- und einer Boraneinheit und ist somit nach AB die zweit einfachste molekular vorliegende Bor-Stickstoff-Verbindung. HB wurde erstmalig 1961 von Goubeau und Ricker in der Publikation „Borinhydrazin und seine Pyrolyseprodukte“ ausführlich beschrieben.⁶⁷ Das ursprüngliche Ziel dieser Forschung war es, in Analogie zur Herstellung von Borazin aus AB, durch Pyrolyse von HB substituierte Borazine (z.B. N,N,N-Triamidoborazin) zu erhalten (Schema 6).



Schema 6: Versuchte Synthese von N,N,N-Triamidoborazin nach Goubeau und Ricker.⁶⁷

Zwar wurden schon früher Versuche unternommen, Hydrazinboran herzustellen (z.B. durch Umsetzung von Hydrazin mit Diboran), jedoch wurden die erhaltenen Substanzen stets unzureichend charakterisiert und es ist nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens anzunehmen, dass es sich dabei um Gemische aus Hydrazin-*mono*-boran und Hydrazin-*bis*-boran ($\text{H}_3\text{B}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{BH}_3$) handelte. Goubeau und Ricker entwickelten eine Synthese, die von Dihydrazinsulfat und Natriumborhydrid ausgeht und in zyklischen Ethern konsistent hohe Ausbeuten und Reinheiten liefert (Gleichung 4).

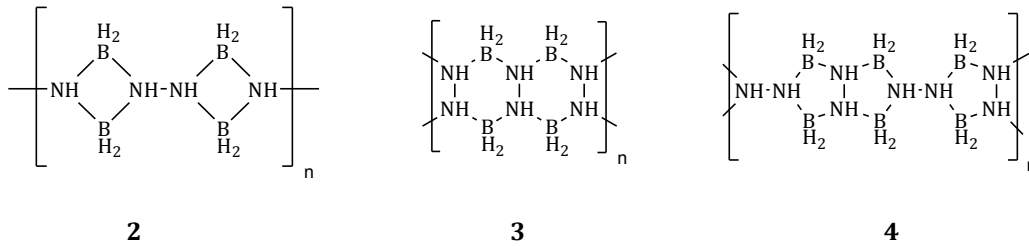


Beim Erhitzen schmilzt HB bei 61°C und beginnt unmittelbar darauf, sich zu zersetzen. Hierbei werden sowohl Wasserstoff als auch Hydrazin freigesetzt, die erhofften

Borazinderivate konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Versuche wurden bei Temperaturen von 70°C, 80°C, 85°C, 100°C und 200°C in Zeitrahmen von 1,5 min bis 200 h durchgeführt, wobei Wasserstoffabgabewerte zwischen einem Äquivalent (41 h bei 70°C) und 2,4 Äquivalenten (36 h bei 200°C) erzielt wurden. Da jedoch der Fokus der Studie nicht auf dem Wasserstoffabgabeverhalten der Substanz lag, sind diese Werte (sofern vorhanden) punktuell und wenig systematisch. Die ermittelten Werte der Mengen an abgespaltenem Hydrazin variieren stark ohne erkennbare Tendenzen (0,23 Äq. – 0,47 Äq.), der Durchschnittswert beträgt jedoch 0,33 Äquivalente. Eine Elementaranalyse des erhaltenen Feststoffs gestaltete sich schwierig und aufwändig, da dieser selbst unter extremen Bedingungen wie beispielsweise in Flußsäure oder einer KHSO₄-Schmelze nicht aufzuschließen ist. Einzig durch tagelanges Erhitzen in hochkonzentrierter Natronlauge wurde erreicht, dass sich die Substanz auflöst. Die bei der anschließenden Elementaranalyse ermittelten Anteile von Bor und Stickstoff schwanken jedoch auch hier ohne Erkennbare Systematik. All dies steht in einem Widerspruch zu den Ergebnissen der Untersuchungen sowohl mittels IR-Spektroskopie als auch mittels Pulverdiffraktometrie, die übereinstimmend auf ein einheitliches Produkt schließen lassen. Behandelt man den Feststoff zunächst mit Wasser und verdünnter Salzsäure, um nicht zersetztes HB und Hydrazin auszuwaschen, nähert sich die Zusammensetzung einer Verbindung der Summenformel BH₂NH an. Die Autoren schließen daraus, dass ein Polymer der Form (BH₂N₂H₂BH₂)_n vorliegt (Gleichung 5).



Drei Strukturvorschläge für ein solches Polymer wurden entwickelt (Schema 7), wobei der Struktur **3** aufgrund von Symmetrie- und Stabilitätsüberlegungen die höchste Wahrscheinlichkeit zugestanden wurde.



Schema 7: Strukturvorschläge für das Pyrolyseprodukt von HB.⁶⁷

Zehn Jahre später versuchten Zighach et al., durch extrem langsame Zersetzung von HB bei Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt (z.B. 350 h bei 57°C) eine kontrollierte Reaktion zu einem möglicherweise leichter zu charakterisierbaren Produkt zu erreichen, konnten jedoch keine neuen Erkenntnisse gewinnen und schlossen sich der Meinung an, dass **3** die wahrscheinlichste Struktur des entstehenden Polymers darstellt.⁷²

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Wasserstoffabgabe aus Hydrazinboran systematisch zu quantifizieren und mit modernen Analysemethoden Einblicke in die Struktur des dabei entstehenden festen Reaktionsprodukts zu gewinnen. Weiterhin soll untersucht werden, inwiefern die Wasserstoffabgabe von Hydrazinboran verbessert werden kann.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Thermische Zersetzung von Hydrazinboran

3.1.1 Wasserstoffabgabe

In einer ersten Versuchsreihe wurde zunächst das Wasserstoffabgabeverhalten von reinem Hydrazinboran unter isothermen Bedingungen untersucht. Da die Zersetzung beim Erreichen des Schmelzpunktes von ca. 60°C sehr langsam einsetzt, wurde 70°C als erste Temperatur gewählt und im folgenden in 20 K-Schritten bis 150°C weitere Versuchsreihen durchgeführt.

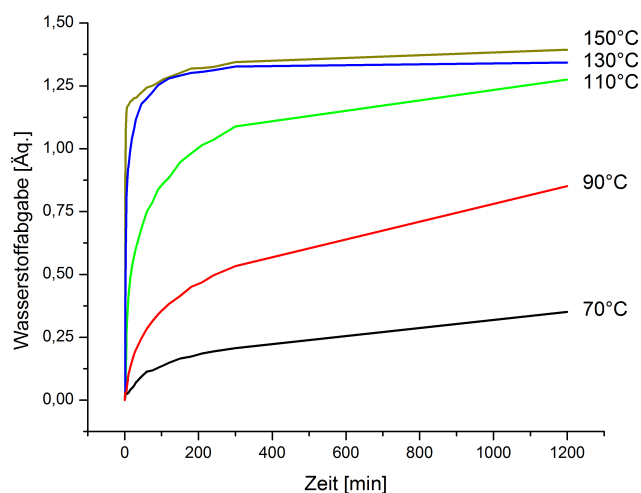


Abbildung 9: Wasserstoffabgabe bei der thermischen Zersetzung von Hydrazinboran.

Wie in Abbildung 9 zu sehen, ist die Wasserstoffabgabe auch bei 70°C noch sehr langsam und selbst nach 20 h (1200 min) wird lediglich ein Wert von 0,3 Äquivalenten Wasserstoff erreicht. Sowohl Geschwindigkeit als auch Ausmaß der H₂-Abgabe werden bei 90°C schon deutlich gesteigert (0,8 Äq. H₂ in 20 h). Bei Temperaturen oberhalb von 90°C fällt auf, dass sich die Werte (wenn auch unterschiedlich schnell) im Laufe der Zeit ungefähr 1,3 Äquivalenten H₂ annähern (6,2 Gew.-%). Eine Untersuchung des entstandenen Gases per Gas-IR-Spektroskopie zeigt, dass dieses mit Ammoniak verunreinigt ist. Mittels einer kalibrierten Gas-IR-Küvette konnte der durchschnittliche

Grad der Verunreinigung bei allen Temperaturen auf deutlich unter 1 Vol.-% bestimmt werden (Abbildung 10). Eine Regelmäßigkeit ist nicht zu erkennen. Eine Verunreinigung der Gasphase wird weder von Goubeau noch von Zhigach erwähnt.

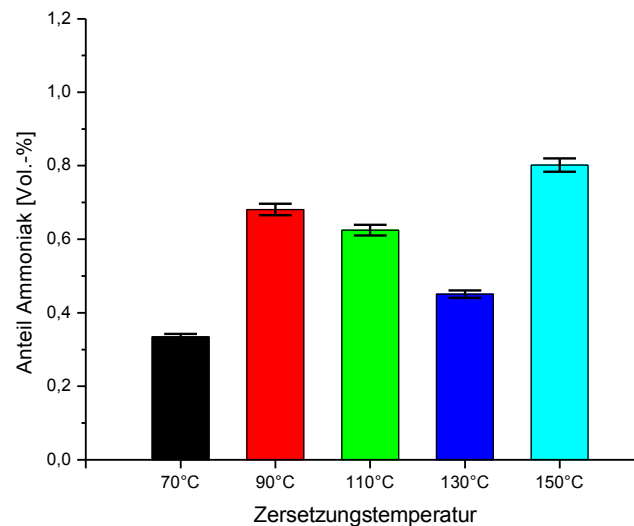


Abbildung 10: Prozentualer Anteil der NH₃-Verunreinigung an der Gesamtmenge des abgegebenen Gases bei der thermischen Zersetzung von HB bei verschiedenen Temperaturen.

Ein weiteres Produkt der Reaktion ist eine schwer flüchtige Flüssigkeit, die sich direkt ausserhalb der beheizten Zone des Reaktionsgefäßes niederschlägt. Eine Untersuchung dieser Flüssigkeit per IR-Spektroskopie ergibt, dass es sich hierbei um Hydrazin handelt. Mittels Massenspektrometrie konnte dies bestätigt werden. Selbst bei der Verwendung großer Substanzmengen schwanken die ermittelten Mengen an Hydrazin sehr stark, bewegen sich jedoch in dem Bereich der von Goubeau und Ricker ermittelten Werte.

3.1.2 DSC/DSC-TG-Messungen

Um detailliertere Einblicke in die thermodynamischen Vorgänge während der Zersetzung zu erhalten, wurden DSC-Messungen durchgeführt. In einer ersten Versuchsreihe wurden an der Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung Messungen in einem geschlossenen Stahltiegel vorgenommen (Abbildung 11).

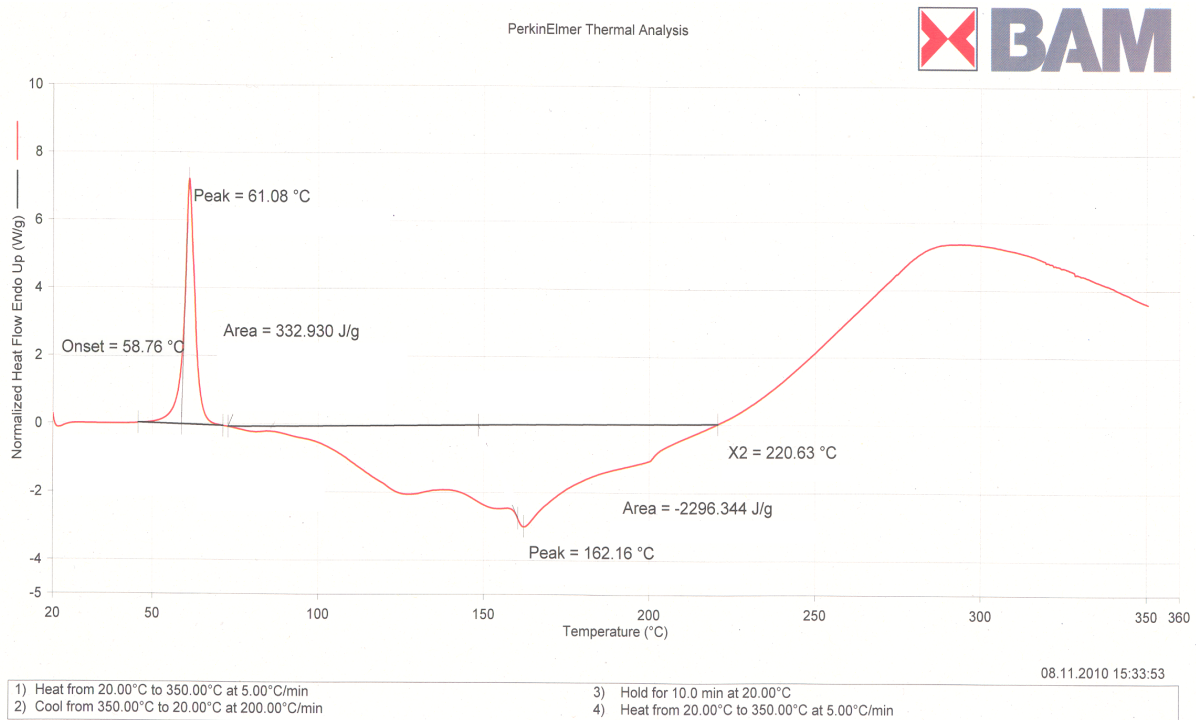


Abbildung 11: DSC-Messung von HB im geschlossenen Stahltiegel von 20°C bis 350°C, Heizrate 5 K/min.

Bei 58°C tritt ein endothermes Ereignis ein, welches dem Schmelzpunkt der Substanz entspricht. Unmittelbar darauf beginnt bei ca. 70°C ein exothermer Prozess, der sich über einen weiten Temperaturbereich erstreckt und nur wenige identifizierbare Signale liefert. Hierbei handelt es sich um die Zersetzung des Materials, welche in diesem Fall bei 162°C am stärksten ausgeprägt ist. Ab 220°C wird ein stark endothermes Ereignis gemessen, was darauf zurückzuführen ist, dass bei dieser Temperatur der durch die Zersetzung aufgebaute Wasserstoffdruck so groß wird, dass undichte Stellen am Tiegel auftreten. Bei Wiederholungsmessungen trat in allen Fällen im Temperaturbereich von 200°C bis 250°C derselbe Effekt auf.

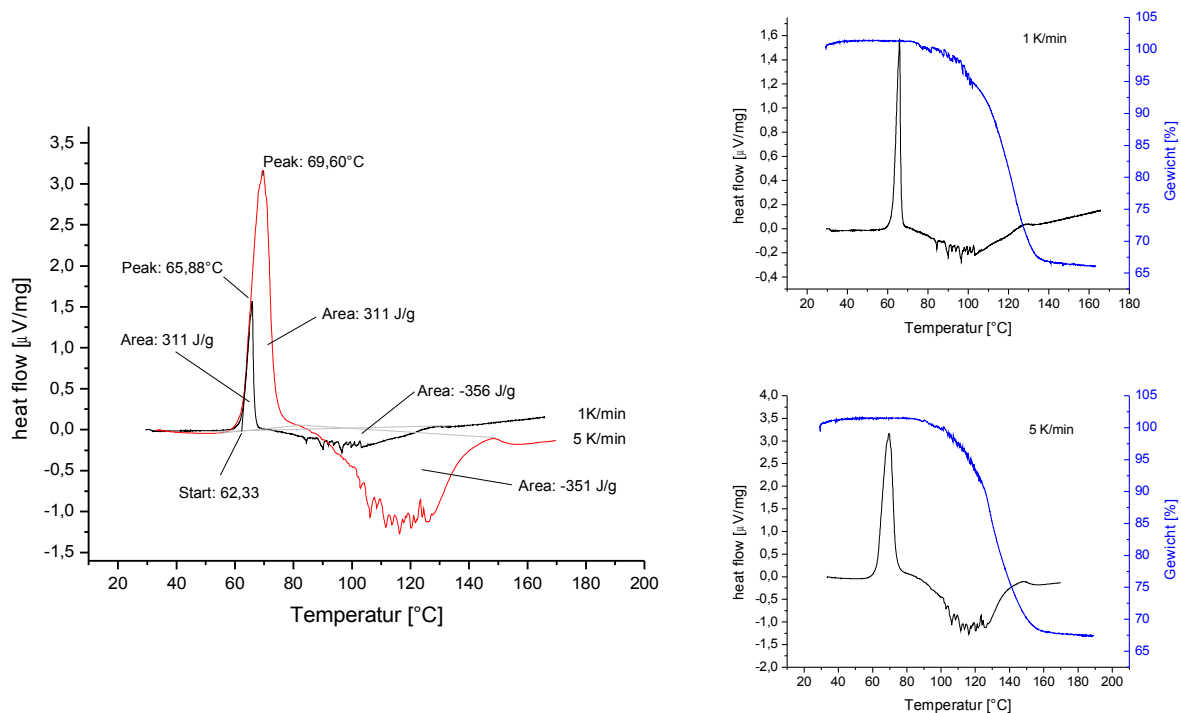


Abbildung 12: links: DSC-Messung im offenen Korund-Tiegel von 20°C bis 180°C, Heizrate: 1 K/min (schwarz), 5 K/min (rot); rechts: DSC-TG-Messungen bei Heizraten von 1 K/min (oben) und 5 K/min (unten).

In Zusammenarbeit mit dem Helmholtz-Zentrum Berlin wurden DSC-TG-Messungen mit verschiedenen Heizraten (5 K/min und 1 K/min) in einem offenen Tiegel durchgeführt. In diesem Fall wird bei 62°C das Schmelzen der Substanz beobachtet, was bei den unterschiedlichen Heizraten zwar gleichzeitig einsetzt, sich jedoch unterschiedlich lang hinzieht. Derselbe Effekt wird bei dem anschließend langsam einsetzenden exothermen Zersetzungsprozeß beobachtet. Die Wärmeflüsse, die aus einer Integration der Werte nach der Zeit erhalten werden, sind jedoch in beiden Fällen fast identisch (Schmelzenthalpie: 311 J/g, Zersetzungsenthalpie: -353 J/g, siehe Abbildung 12). Die Werte unterliegen während der Zersetzung teils starken Schwankungen, was mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen ist, dass die geschmolzene Substanz im offenen Tiegel bei der Gasbildung Blasen wirft und schäumt. In beiden Fällen verliert die Probensubstanz ca. 35% ihrer Masse, was weitaus mehr ist, als durch die Abgabe reinen Wasserstoffs aus HB zu erreichen wäre (maximale H₂-Kapazität HB: 15,4 Gew.-%). Der Gewichtsverlust stimmt jedoch sehr gut mit der von Goubeau und Ricker formulierten Zersetzungsgleichung überein, wobei der Verlust eines halben Äquivalents Hydrazin pro Formelumsatz 35 Gew.-% entspricht.

Beim Vergleich zwischen den Messungen bei Heizraten von 5 K/min im offenen und geschlossenen System fällt auf, dass zwar die Schmelzenthalpien vergleichbar hoch sind, die Zersetzungsenthalpie im geschlossenen System (-2296 J/g) jedoch fast zehn Mal exothermer ist als im offenen (-351 J/g). Dies lässt sich mit der bei hohen Temperaturen und Drücken stattfindende Zersetzung von Hydrazin erklären.⁶⁸

3.1.3 TGA-MS-Messungen

Des Weiteren wurden TGA-MS-Messungen durchgeführt, um durch eine Analyse der bei verschiedenen Temperaturen abgespaltenen Fragmente Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen zu erhalten.

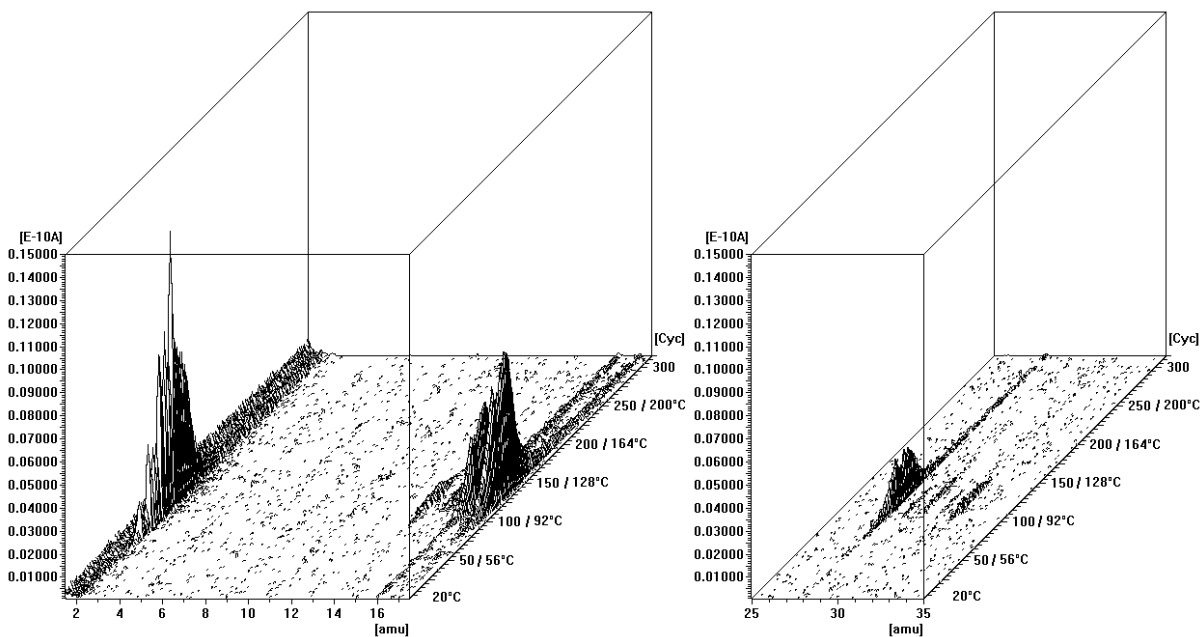


Abbildung 13: Überblick der Zeit- bzw. Temperaturabhängigen Massenspektren der TGA-MS; 100 Messzyklen [Cyc] entsprechen 72 min, Heizrate: 1K/min

Hierbei wurde festgestellt, dass während der Reaktion abgesehen von Wasserstoff lediglich Fragmente mit Massen zwischen 14 und 17 als auch zwischen 28 und 32 auftreten (Abbildung 13). Zwar kann die Mehrzahl dieser Massen den Molekülen Hydrazin und Ammoniak bzw. ihren Bruchstücken ($m/z = 17$: NH_3^{+} ; 16 : NH_2^{+} ; 14 : N^+) zugeordnet werden, jedoch stellt sich im Fall der Peaks bei $m/z = 14$ und $m/z = 28$ die Frage, ob es sich hierbei um N^+ bzw. N_2^{+} handelt oder ob bei der Zersetzung des Hydrazinborans außer Hydrazin auch Boran und Diboran entstehen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die in einem solchen Fall zu erwartenden Signale durch Fragmentierung und Isotopenverteilungen (z.B. $^{11}\text{B}_2\text{H}_5^{+}$: $m/z = 27$; $^{11}\text{BH}_2^{+}/^{10}\text{BH}_3^{+}$: $m/z =$

13) nicht vorhanden sind. Flüchtige Borverbindungen entstehen demzufolge bestenfalls in Spuren. Dies deckt sich mit aus Elementaranalysen stammende Ergebnissen von Goubeau und Ricker und bestätigt ihre Annahme der oben erwähnten Reaktionsgleichung.

Beim Vergleich der temperaturabhängigen Entwicklung von Wasserstoff, Ammoniak, Stickstoff und Hydrazin zeigt sich, dass die Wasserstoffentwicklung deutlich früher einsetzt (76°C) als die der Verunreinigungen (~90°C) (Abbildung 14). Es ist dabei jedoch zu berücksichtigen, dass die Zersetzung HBs insbesondere bei niedrigen Temperaturen ein langsam ablaufender Prozess ist und die ermittelten absoluten Werte deshalb mit einer großen Ungenauigkeit behaftet sind. Das fast gleichzeitige Auftreten aller drei Verunreinigungen gepaart mit der großen Diskrepanz zur Entstehungstemperatur des Wasserstoffs lässt dennoch darauf schließen, dass zwei getrennte Reaktionsschritte vorliegen: eine Wasserstoffabspaltung (inter- oder intramolekular) sowie eine darauf folgende Abspaltung von Hydrazin, welches im Massenspektrometer stark fragmentiert (Schema 8).

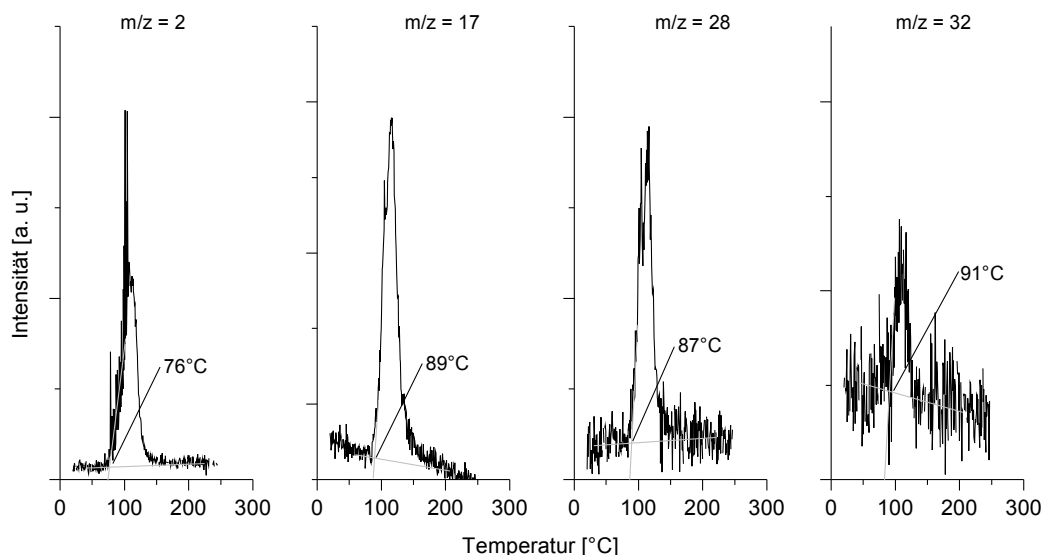
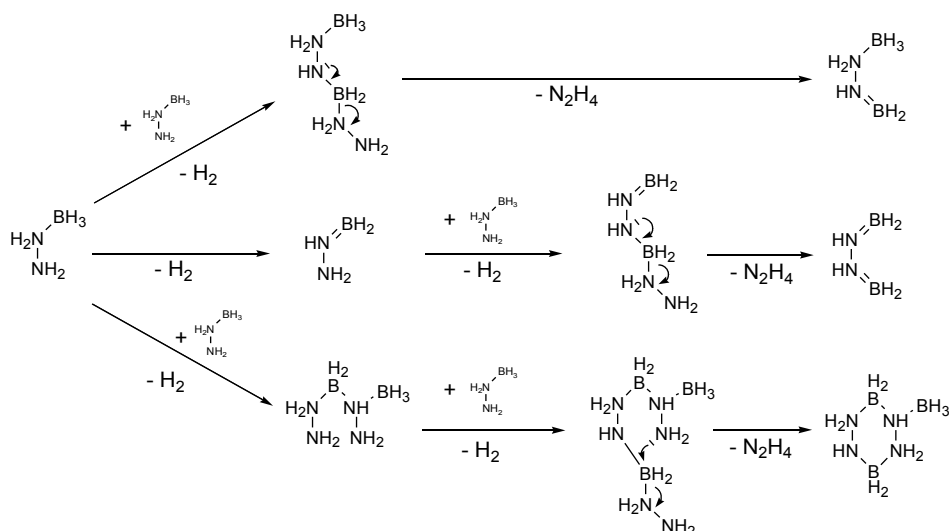


Abbildung 14: Entwicklung einiger ausgewählter Signale der TGA-MS (Heizrate: 1K/min): $m/z = 2$ (H_2^{++}); 17 (NH_3^{++}); 28 (N_2^{++}); 32 ($N_2H_4^{++}$)



Schema 8: Mögliche Reaktionswege und -produkte der inter- bzw. intramolekularen Freisetzung von Wasserstoff und anschließender Abspaltung von Hydrazin.

3.1.4 Untersuchung des Feststoffs

Um aufzuklären, welche Vorgänge bei der Wasserstoffabspaltung aus Hydrazinboran eine Rolle spielen, war eine detaillierte Untersuchung des entstehenden Feststoffs vonnöten. Sämtliche vorangegangenen Messungen bestätigten Goubeaus Erkenntnis, dass es sich hierbei um einen Stoff handelt, in dem Bor- und Stickstoffatome in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen.

3.1.4.1 NMR in Lösung

Eine Untersuchung der Substanz mittels ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektroskopie ergab in allen Fällen lediglich schwache Signale unzersetzten Hydrazinborans. Es muss also davon ausgegangen werden, dass sich die zersetzte Substanz nicht in handelsüblichen Lösungsmitteln löst. Da selbst Salzsäure keinerlei Effekt zeigt, obwohl beim Vorhandensein hydridischer Wasserstoffatome eine Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung zu erwarten gewesen wäre, scheint eine äußerst stabile Verbindung vorzuliegen. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen von Goubeau.

3.1.4.2 Massenspektrometrie

Da Massenspektrometrie wesentlich empfindlicher ist als NMR-Spektroskopie und es hierbei ausreicht, wenn sich die Substanz nur in Spuren löst, wurde das Zersetzungsprodukt massenspektrometrisch untersucht. Leider reichte die Löslichkeit der Substanz selbst hierzu nicht aus, und es konnten keine aussagekräftigen Spektren erhalten werden.

3.1.4.3 Festkörper-MAS-NMR

Da „konventionelle“ NMR-Spektroskopie in Lösung nicht möglich war, wurde ^{15}N -markiertes Hydrazinboran hergestellt und dieses bei 90°C und 130°C zersetzt. Von den erhaltenen Feststoffen wurden am National Research Council Canada in Ottawa ^{15}N - und ^{11}B -Festkörper-MAS-Spektren aufgenommen.

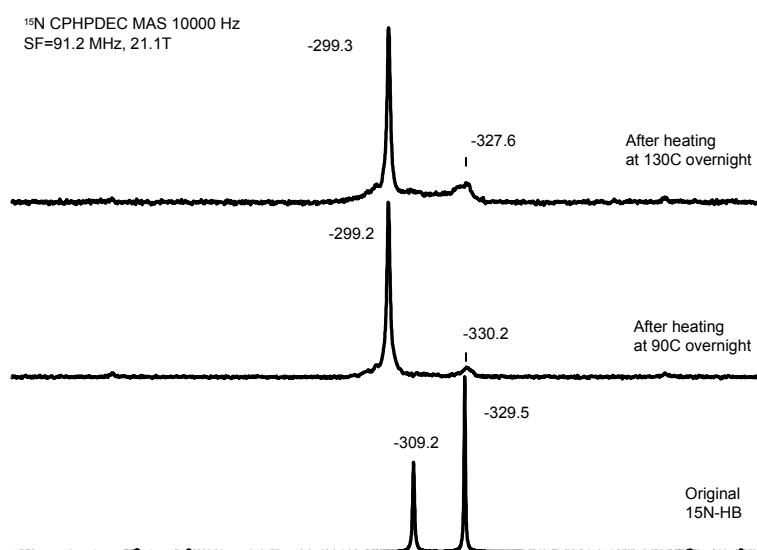


Abbildung 15: ^{15}N -Feststoff-MAS-NMR von ^{15}N -markiertem Hydrazinboran ($\text{CH}_3\text{NO}_2 = 0 \text{ ppm}$) a.) unzersetztes Hydrazinboran, b) bei 90°C über Nacht zersetztes HB, c) bei 130°C über Nacht zersetztes HB.

In Abbildung 15 ist zunächst das ^{15}N -Spektrum der unzersetzten Substanz zu sehen, in dem erwartungsgemäß zwei Sorten Stickstoffatome zu erkennen sind ($-309,2$ bzw. $-329,5 \text{ ppm}$). Nachdem diese Probe über Nacht auf 90°C erhitzt wurde (Abspaltung von ca. $0,5 \text{ \AA}q. \text{ H}_2$), ist ein Produkt entstanden, in dem der überwiegende Teil der Stickstoffatome chemisch äquivalent ist ($-299,2 \text{ ppm}$). An der Basis ist dieser Peak unregelmäßig verbreitert, was darauf hinweist, dass im geringeren Maßstab ein zweites

Produkt entsteht. Abgesehen davon ist in dem Spektrum noch ein schwaches Signal zu erkennen, bei dem es sich entweder um Überreste unzersetzten HBs oder um eine neue Verbindung, die im geringen Maßstab entsteht, handelt (-330,2 ppm). Im Spektrum des bei 130°C über Nacht pyrolysierten Feststoffs (Abspaltung von ca. 1,3 Äq. H₂) zeigt sich das selbe Hauptsignal (-299,3 ppm), jedoch zeigt sich das zuvor schwach ausgeprägte Signal an der Basis nun deutlicher. Bei -327,6 ppm ist ein Peak zu erkennen, der mit hoher Wahrscheinlichkeit einem neu entstandenen Produkt zuzuordnen ist, da bei dieser Temperatur unzersetztes HB nur noch in Spuren vorhanden ist (siehe auch Kapitel 3.1.4.6: IR-Spektroskopie). Es ist daher davon auszugehen, dass neben dem Hauptprodukt entweder zwei unterschiedliche Nebenprodukte oder ein Nebenprodukt mit zwei chemisch unterschiedlichen Stickstoffatomen entsteht.

Besser zu erkennen ist der Sachverhalt am ¹¹B-Spektrum, da hier die Signale etwas weiter auseinander liegen (Abbildung 16). Auch hier ist bei 90°C ein Produkt zu erkennen, in dem ein Großteil der Boratome chemisch äquivalent ist (-7,4 ppm). Abgesehen von Überresten nicht pyrolysierten Hydrazinborans (-18,4 ppm) sind in diesem Fall jedoch auch etwas deutlicher als im ¹⁵N-Spektrum einige Nebenprodukte zu erkennen, wobei insbesondere ein breites Signal bei -4,2 ppm auffällt. Im Spektrum der bei 150°C pyrolysierten Substanz ist dieses Signal deutlich stärker ausgeprägt, und es bildet sich ein weiteres Zersetzungsprodukt (23,6 ppm).

Aus einem Vergleich mit Literaturdaten wird klar, dass der Peak bei -7,5 ppm einer vierfach koordinierten Spezies der Form N-BH₂-N zuzuordnen ist (z. B. chemische Verschiebung von ¹¹B in (H₂BNH₂)₃: -11,3 ppm)⁶⁹, wohingegen das Signal bei 23,6 ppm durch ein dreifach koordiniertes Boratom (N-BH-N) hervorgerufen wird (z. B. $\delta^{11}\text{B}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6) = 29,1 \text{ ppm}$)⁷⁰.

Aufgrund der relativen Intensitätsverteilungen bei beiden Temperaturen (und der dabei entwickelten Wasserstoffmengen) kann darauf geschlossen werden, dass das Signal bei -7,4 ppm durch das „einfache“ Dehydrierungsprodukt (Abspaltung eines Äquivalents H₂) hervorgerufen wird, wohingegen die Nebenprodukte (-4,2 ppm, 2,2 ppm und 23,6 ppm) aus diesem durch weitere H₂-Abspaltung gebildet werden. Aufgrund der chemischen Verschiebungen kann vermutet werden, dass der Peak bei 23,6 ppm aus einer intramolekularen Wasserstoffabspaltung zwischen einer benachbarten BH₂- und NH-Gruppierung resultiert. Die Signale bei -4,2 ppm und 2,2 ppm könnten demnach aus einer intermolekularen Wasserstoffabspaltung unter Bildung einer quartären H-BN₃-

Spezies resultieren, jedoch kann dies zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht bewiesen werden.

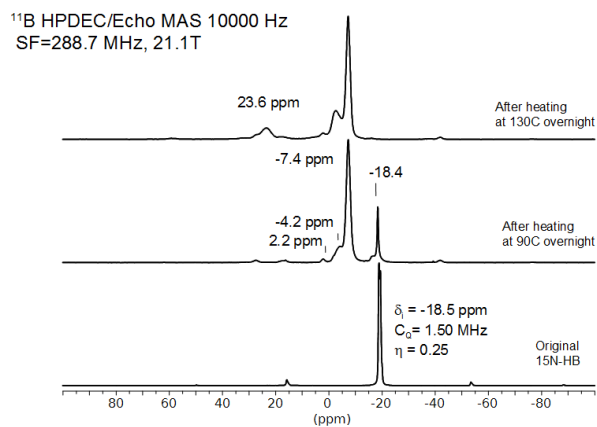


Abbildung 16: ^{11}B -Feststoff-MAS-NMR von ^{15}N -markiertem Hydrazinboran ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} = 0$ ppm): a.) unzersetztes Hydrazinboran, b) bei 90°C über Nacht zersetztes HB, c) bei 130°C über Nacht zersetztes HB.

3.1.4.4 Fallhammertest

Da die Substanz einerseits im Festkörper-NMR-Spektrometer hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt ist und andererseits die Stabilität eines Materials mit einem derart hohen Stickstoffgehalt bei praktischen Anwendungen von sicherheitstechnischer Relevanz ist, wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung standardisierte Fallhammertests durchgeführt. Hierzu wurden die Pyrolyseprodukte von 90°C und 150°C untersucht. Die mechanischen Belastungen, denen die Proben ausgesetzt wurden, waren die eines 5 kg schweren Stahlblocks, der aus wahlweise 15 cm oder 60 cm Höhe fallen gelassen wird, was einer Schlagenergie von 7,5 J bzw. 30 J entspricht.

Beide Proben explodieren bei einer Belastung von 30 J mit einem hörbaren Knall, einer sichtbaren grünen Flamme und Rauchentwicklung. Der Rückprall (die Strecke, um die der Stahlblock wieder nach oben beschleunigt wird) beträgt im Fall der 150°C -Probe 60 cm (ohne Explosion: 38 cm), was angesichts einer Probenmenge von nur wenigen mg auf einen hohen Energieinhalt hinweist.

Bei einer Belastung von 7,5 J sind dagegen beide Proben stabil, womit ihre

Schlagempfindlichkeit deutlich niedriger liegt als die von Pikrinsäure (7,5 J) und vermutlich im Bereich von Ammoniumperchlorat (25 J) einzuordnen ist.⁷¹

Während dieser Wert nach Einschätzung des Instrumentverantwortlichen des Festkörper-NMR-Spektrometers als ausreichend stabil eingestuft wurde, stellt dies praktische Anwendungen grundsätzlich in Frage, sofern nicht eine Möglichkeit zur Stabilisierung des Reaktionsprodukts gefunden wird, beispielsweise durch Einlagerung von HB in mesoporösen Materialien.

3.1.4.5 Pulverdiffraktometrie

In Pulverdiffraktogrammen des Feststoffs zeigt sich, dass die Substanz überwiegend amorph ist. Lediglich ein sehr starker Reflex bei $2\theta = 16,5^\circ$ wird durchgehend erhalten. Eine Langzeitaufnahme der bei 110°C pyrolysierten Probe zeigt eine gute Übereinstimmung mit einem von Goubeau und Ricker beschriebenen Debyeogramm zersetzten HBs (ohne Temperaturangabe). Einem Kristallsystem konnten die Reflexe nicht zugeordnet werden.

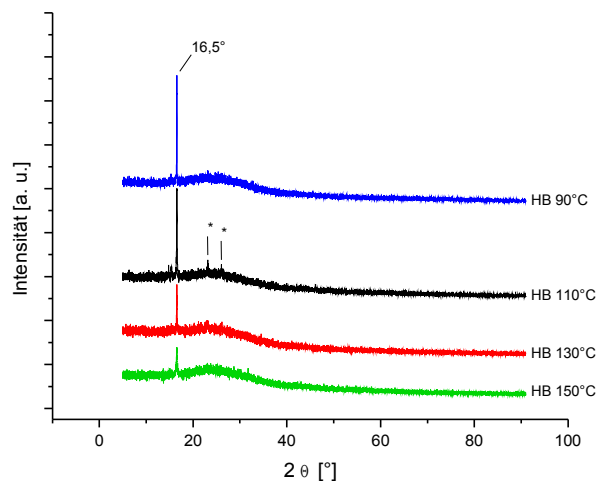


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramme von bei verschiedenen Temperaturen zersetztem HB. Die mit einem * gekennzeichneten Reflexe werden von Goubeau und Ricker erwähnt.

Beim Vergleich der Diffraktogramme zeigt sich, dass sich das Verhältnis zwischen amorphem Untergrund und klar definiertem Signal bei erhöhten Temperaturen zugunsten des amorphen Anteils ändert (Abbildung 17). Eine mögliche Deutung dieses Sachverhalts ist, dass sich bei niedrigen Temperaturen zunächst eine teilweise geordnete Struktur bildet, welche sich bei hohen Temperaturen zunehmend in eine amorphe

Verbindung umwandelt.

3.1.4.6 Infrarot-Spektroskopie

Der Übersichtlichkeit halber werden der Bereich der N-H- und B-H-Valenzschwingungen in getrennten Teilen diskutiert. Eine zufriedenstellende Auswertung des Bereichs der Deformations- und Gerüstschwingungen ist aufgrund der hohen Komplexität des Spektrums nicht möglich.

3.1.4.6.1 Bereich der N-H-Valenzschwingungen ($3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$)

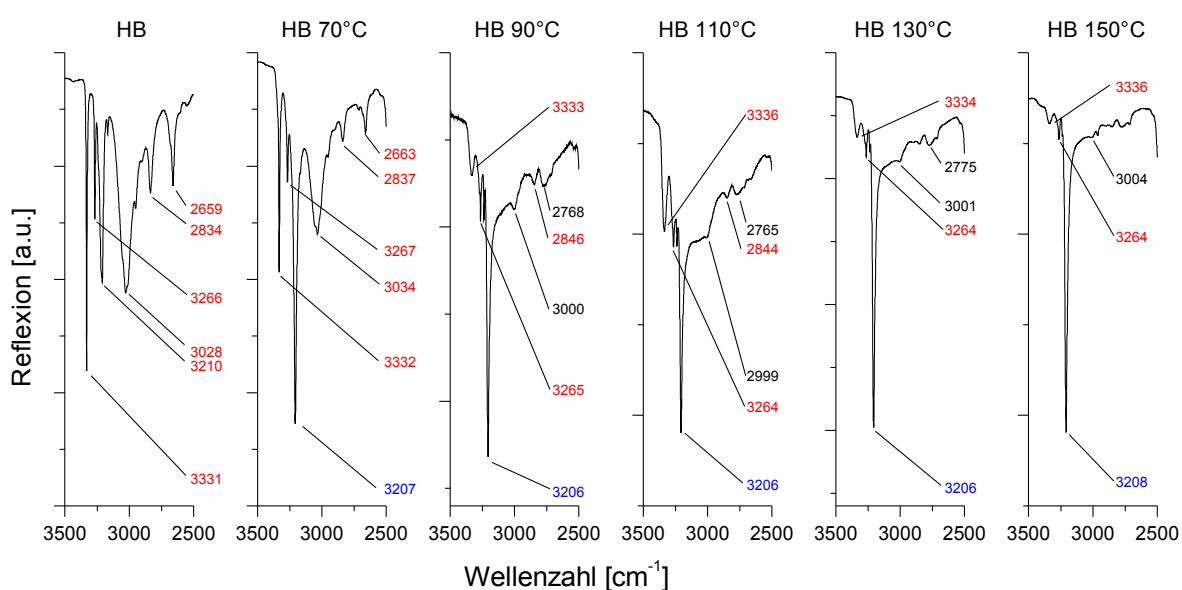


Abbildung 18: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von bei verschiedenen Temperaturen zersetztem Hydrazinboran. Rot: unzersetztes Hydrazinboran; blau: Zersetzungsprodukt; schwarz: Zwischenprodukt.

Beim Betrachten der Bandenlagen um 3000 cm^{-1} , die den N-H-Streckschwingungen zugeordnet werden können, fällt auf, dass sich das Spektrum beim Übergang zu hohen Zersetzungstemperaturen zunehmend vereinfacht (Abbildung 18). So sind im reinen Hydrazinboran noch diverse Banden zu erkennen, insbesondere eine stark ausgeprägte bei 3331 cm^{-1} sowie eine verhältnismäßig Breite bei 3028 cm^{-1} . Es kann davon ausgegangen werden, dass diese durch die Streckschwingungen der „starren“ zentralen NH_2 -Gruppe bzw. der frei drehbaren terminalen NH_2 -Gruppe hervorgerufen werden. Im Spektrum des bei 70°C zersetzten HBs ist erkennbar, dass noch Ausgangssubstanz vorhanden ist, die Zersetzungsreaktion also nicht vollständig verlaufen ist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Wasserstoffabgabe, wo bei 70°C lediglich $0,3\text{ Äq. H}_2$

freigesetzt werden. Gleichzeitig entsteht ein neuer Peak bei 3207 cm^{-1} , welcher dem Pyrolyseprodukt zuzuordnen ist. Da dieser Peak tatsächlich „einzeln“ auftritt und nicht wie im Fall einer NH_2 -Gruppe sowohl eine symmetrische als auch eine antisymmetrische Schwingung vorliegt, ist von einer sekundären NH-Gruppe auszugehen.

Auch nach der Reaktion bei 90°C sind noch geringe Mengen an Hydrazinboran zu erkennen, was wiederum mit den Wasserstoffabgabewerten von 0,8 Äq. im Einklang steht. Gleichzeitig bilden sich zwei neue Banden heraus (3000 cm^{-1} und 2768 cm^{-1}), die zuvor nicht zu erkennen waren.

Interessanterweise zeigt sich im IR-Spektrum bei 110°C in diesem Wellenlängenbereich fast keine Veränderung zu jenem bei 90°C , obwohl gleichzeitig bezüglich der Wasserstoffabgabe eine Steigerung von über 0,7 Äquivalenten stattfindet. Lediglich eine Verbreiterung des Untergrundes ist bemerkbar.

Im Spektrum des bei 130°C zersetzten Produkts ist der Peak bei 3206 cm^{-1} der einzig klar definierte, jedoch sitzt dieser auf einem breiten Peak, der unter anderem durch die beiden bei 90°C neu entstandenen Banden hervorgerufen wird, die jedoch im Vergleich zu 110°C deutlich an Intensität verlieren. Bei der Zersetzung bei 150°C scheinen diese Verbindungen seltener aufzutreten, da das Produkt fast ausschließlich eine einzelne Sorte N-H-Gruppierungen enthält.

3.1.4.6.2 Bereich der B-H-Valenzschwingungen ($2600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$)

Auch beim Vergleich der IR-Spektren im Bereich der B-H-Banden ist zu sehen, dass die Zersetzung bei 70°C nicht vollständig verlaufen ist (Abbildung 18). Der Peak bei 2450 cm^{-1} ist dem neu entstehenden Produkt zuzuordnen, wohingegen der Rest der Banden von unzersetztem HB stammt. Bei 90°C ist die Zersetzung schon erheblich weiter vorangeschritten, und der Peak des Ausgangsmaterials ist nur noch als Schulter an der Seite des Produkt-Peaks zu erkennen.

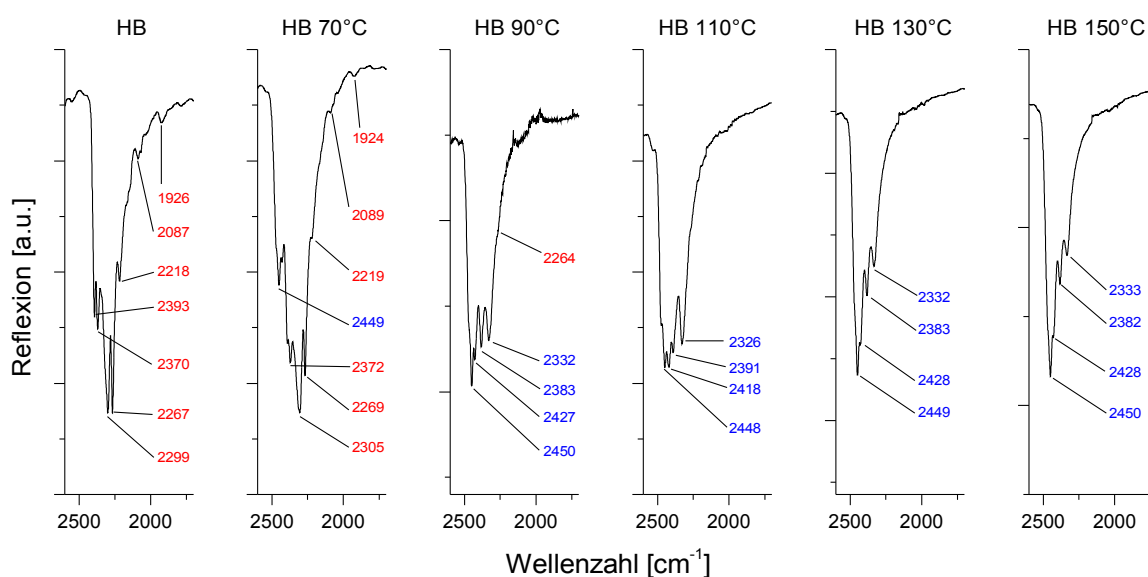


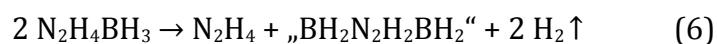
Abbildung 19: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von bei verschiedenen Temperaturen zersetztem Hydrazinboran. Rot: unzersetztes Hydrazinboran; blau: Zersetzungsprodukt.

Bei höheren Zersetzungstemperaturen ändern sich lediglich die relativen Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden leicht, die Lage der Banden bleibt unverändert. Die Form der Banden lässt sich teilweise durch eine BH_2 -Gruppe erklären,⁷² jedoch kann angesichts der Breite des Peaks nicht ausgeschlossen werden, dass beispielsweise eine einzelne B-H-Bande überdeckt wird.

3.1.4.7 Zusammenfassung der Thermolyse von Hydrazinboran

Fasst man all diese Ergebnisse zusammen, können folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

Aus den DSC-TG-Messungen ergibt sich, dass die von Goubeau formulierte Reaktionsgleichung für die Abspaltung eines Äquivalents H_2 aus HB höchstwahrscheinlich zutrifft (Gleichung 6).



Durch TGA-MS konnte gezeigt werden, dass zuerst die Wasserstoffentwicklung einsetzt, und das Hydrazin erst mit Verzögerung abgespalten wird. Vorschläge zu drei möglichen

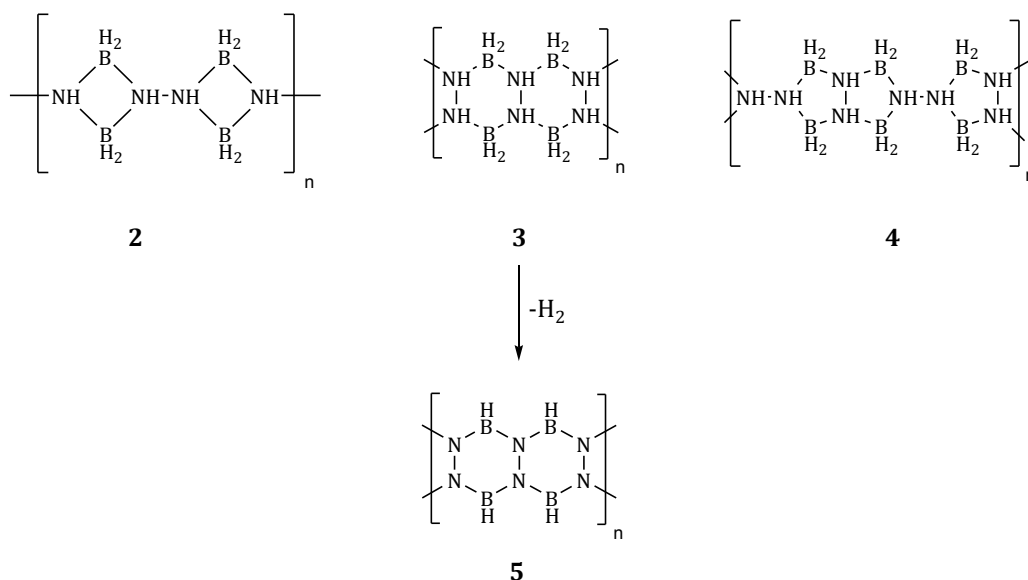
Reaktionsmechanismen wurden gemacht, jedoch wurden weder in Lösung (NMR und MS) noch in der Gasphase (IR und TGA-MS) Hinweise auf die dabei theoretisch entstehenden Moleküle gefunden, es findet also höchstwahrscheinlich eine schnelle Oligo- oder Polymerisation statt.

Sowohl Festkörper-NMR-Spektroskopie als auch Pulverdiffraktometrie kommen zu dem Ergebnis, dass bei niedrigen Temperaturen zunächst eine größtenteils einheitliche Verbindung entsteht, die sich bei höheren Temperaturen zusehends in eine andere Substanz umwandelt.

Im ^{15}N -Festkörper-NMR konnte dabei gezeigt werden, dass die zunächst entstehende Verbindung nur eine Sorte Stickstoffatome aufweist. Im ^{11}B -Festkörper-NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass hierbei N-BH₂-N-Gruppen vorliegen, die im Verlauf der weiteren Wasserstoffabgabe zumindest teilweise N-BH-N-Gruppen bilden.

Die Auswertung der Feststoff-IR-Spektren zeigt, dass insbesondere bei erhöhten Temperaturen die NH₂-Gruppen der Ausgangsverbindung vollständig in NH-Gruppen umgewandelt werden, wohingegen die BH₃-Gruppen zu BH₂-Gruppen werden.

Angesichts der Ergebnisse der Fallhammertests kann davon ausgegangen werden, dass die N-N-Bindung der Hydrazineinheit während der Zersetzung erhalten bleibt.



Schema 9: Strukturvorschläge für das Pyrolyseprodukt von HB.

Vergleicht man die Erkenntnisse mit den Strukturvorschlägen Goubeaus, so kann Struktur **4** mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da eine Äquivalenz der

Stickstoffatome nicht gegeben ist. Struktur **2** kann zwar nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass eine Verbindung, die einen gespannten Vierring aufweist, erheblich reaktionsfreudiger ist als das erhaltene Zersetzungsprodukt. Somit bleibt Struktur **3** als wahrscheinlichste Verbindung.

Die Abspaltung von mehr als einem Äquivalent Wasserstoff aus diesem Polymer kann sowohl innerhalb der Kette zwischen einer benachbarten NH- und BH₂-Gruppe stattfinden als auch durch die Quervernetzung zweier Polymerketten zustande kommen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ¹¹B-Festkörper-NMR-Spektroskopie könnte sich durch intramolekulare Wasserstoffabspaltung Verbindung **5** bilden, jedoch ist davon auszugehen, dass beide Vorgänge parallel ablaufen.

3.2 Verbesserung der Wasserstoffabgabeeigenschaften von Hydrazinboran

Es wurden zwei grundsätzlich verschiedene Wege zur Verbesserung der Materialeigenschaften Hydrazinborans im Hinblick auf Wasserstoffspeicherung untersucht. Einerseits wurde geprüft, inwiefern sich die stöchiometrische Zugabe von Metallhydriden auswirkt, andererseits wurden einfache Katalysatorsysteme eingesetzt.

3.2.1 Mischungen von Hydrazinboran und Metallhydriden

Hydrazinboran besitzt vier protische und drei hydridische Wasserstoffatome. Da anzunehmen ist, dass sich jeweils ein protisches und ein hydridisches Wasserstoffatom zu einem insgesamt neutralen Wasserstoffmolekül zusammenfügen, liegt die Idee nahe, dieses Verhältnis auszugleichen. Eine Möglichkeit hierzu wäre die Zugabe einer starken Base zur Protonenabstraktion. Zwar wurden Versuche hierzu im Falle von AB mit einigem Erfolg durchgeführt,³³ jedoch wird hierbei der Wasserstoffgehalt des Materials verringert. Durch Zugabe eines hydridischen Wasserstoffatoms (z.B. in Form von Metallhydriden) andererseits wird der Wasserstoffgehalt in Äquivalenten pro Formelumsatz erhöht, wenngleich der gravimetrische Wasserstoffgehalt durch das zugehörige Kation erniedrigt wird. Eine Auflistung der Eigenschaften einiger Mischungen findet sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Wasserstoffgehalt einiger ausgesuchter Mischungen von HB und Metallhydriden.

Mischung	Wasserstoffgehalt in Gew.-%
HB	15,26
HB/LiH	15,01
HB/NaH	13,68
HB/KH	9,40
HB/0,5 MgH ₂	13,69
HB/0,5 CaH ₂	12,07
HB/2 LiH	14,71

3.2.1.1 HB/LiH

Als Mischung mit dem höchsten gravimetrischen Wasserstoffgehalt wurde zunächst HB/LiH untersucht. Auch hier wurden zwecks optimaler Vergleichbarkeit mit reinem Hydrazinboran Zersetzungstemperaturen zwischen 70°C und 150°C in 20 K-Intervallen gewählt.

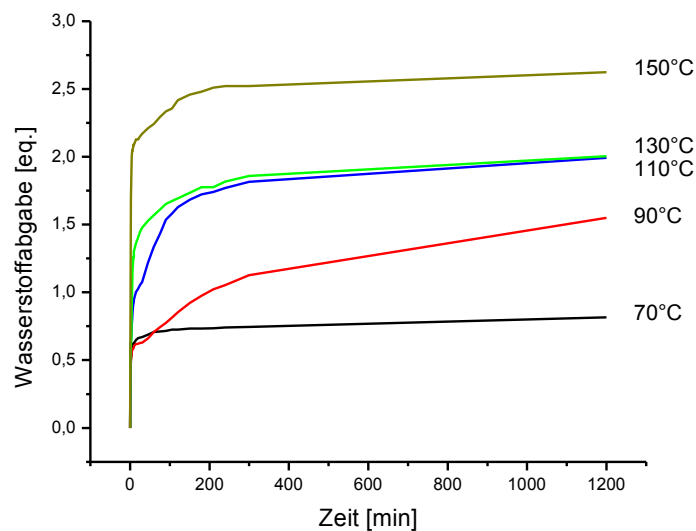


Abbildung 20: Wasserstoffabgabe der 1 : 1 Mischung von HB und LiH bei Temperaturen zwischen 70°C und 150°C.

Wie in Abbildung 20 ersichtlich, verändert sich das Wasserstoffabgabeverhalten entscheidend: Selbst bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 70°C werden 0,8 Äquivalente H_2 innerhalb kürzester Zeit abgegeben. Wird die Temperatur auf 90°C erhöht, gibt das Material zunächst dieselbe Menge H_2 ab, um anschließend deutlich langsamer einen Wert von 1,5 Äquivalenten anzustreben. Die Kurven der Wasserstoffabgaben bei 110°C und 130°C verlaufen ab ca. 150 min fast deckungsgleich, zeigen jedoch in der Anfangsphase deutliche Abweichungen: Bei 110°C wird zunächst schnell der Wert von ca. einem Äquivalent H_2 erreicht, wonach die Zersetzung etwas langsamer voranschreitet, wohingegen bei 130°C die abgegebene Menge an Wasserstoff stetig und ohne Unterbrechung steigt. Bei beiden Temperaturen werden letztendlich 2,0 Äq. H_2 erreicht. Bei 150°C schließlich werden innerhalb kurzer Zeit 2,6 Äq. H_2 abgegeben. Eine Auflistung der ungefähren Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte ist in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Theoretische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte von HB/LiH.

Temperatur	70°C	90°C	110°C	130°C	150°C
Zusammensetzung	LiBN ₂ H _{6,4}	LiBN ₂ H ₅	LiBN ₂ H ₄	LiBN ₂ H ₄	LiBN ₂ H _{2,8}

Insbesondere die Kurvenverläufe bei niedrigeren Temperaturen lassen darauf schließen, dass ein zweistufiger Prozess abläuft: In einem ersten Schritt findet eine schnelle Reaktion zwischen HB und LiH statt, wobei höchstwahrscheinlich ein protisches Wasserstoffatom der Hydrazin-Gruppe mit dem hydridischen des Lithiumhydrids reagiert. Die dabei entstandene Verbindung Li[N₂H₃BH₃] zersetzt sich daraufhin bei Temperaturen über 70°C im zweiten Reaktionsschritt.

Eine Analyse der entstandenen Gase mittels IR-Spektroskopie ergab in allen Fällen eine vernachlässigbar geringe Verunreinigung mit Ammoniak (<<1 Vol.-%). Kondensierbare Nebenprodukte der Zersetzung wie z. B. Hydrazin wurden nicht gefunden. Der erhaltene Feststoff ist eine graue bis rötliche, poröse Substanz, die sich bei mechanischer Belastung teilweise explosiv zersetzt. Zwar löst sich ein Großteil des Materials nicht in handelsüblichen Lösungsmitteln, jedoch sind im ¹¹B-NMR-Spektrum abgesehen von unzersetztem Hydrazinboran schwache Signale zu erkennen, die auf eine BH₄⁻-Gruppe zurückzuführen sind. Es ist demzufolge davon auszugehen, dass wie schon im Fall des reinen HBs bei der thermischen Zersetzung in Gegenwart von Lithiumhydrid B-N-Bindungsspaltungen auftreten, und das dabei gebildete BH₃ als Lewis-Säure zumindest teilweise mit der starken Base LiH reagiert. Das dabei entstehende freie Hydrazin wiederum kann mit LiH zu Lithiumhydrazid (LiN₂H₃) reagieren.⁷³ Zu Alkalimetallhydraziden existiert wenig Fachliteratur, jedoch wird im allgemeinen die mit steigender Ordnungszahl zunehmend hohe Instabilität und Explosivität der Verbindungen ausdrücklich betont.⁷⁴ Eine exakte Beschreibung aller Teilreaktionen der schnell ablaufenden thermischen Zersetzung einer HB/LiH-Mischung ist schwer möglich. Zusätzlich erschwert würde dieses durch den Faktor, dass durch bloßes Verreiben der beiden Substanzen in einem Mörser eine für einheitliche Reaktionsbedingungen nur unzureichende Durchmischung erreicht werden kann. In einer Kugelmühle könnte zwar eine bessere Durchmischung erzielt werden, jedoch wurde aufgrund der dabei auftretenden mechanischen Belastungen potentiell explosiver Substanzen davon abgesehen.

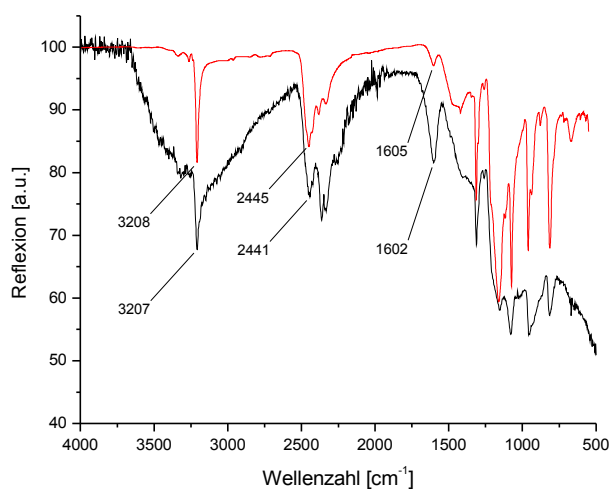


Abbildung 21: Vergleich IR-Spektren HB/LiH und HB nach einem Tag bei 150°C.

Im IR-Spektrum des Feststoffs zeigt sich, dass im Unterschied zum Zersetzungsprodukt reinen Hydrazinborans zu großen Teilen eine weitaus weniger definierte Verbindung entsteht (Abbildung 21). So ist beispielsweise der sehr klar definierte Peak der N-H-Schwingung aus dem Spektrum der zersetzten Reinsubstanz auch in dem der HB/LiH-Mischung vorhanden (3207 cm^{-1}), jedoch wird er hier fast verdeckt von einem ungleich größeren und breiteren Signal, das sich von ca. 3700 cm^{-1} bis 2600 cm^{-1} erstreckt. Im Bereich der B-H-Schwingungen (ca. 2400 cm^{-1}) sind Unterschiede zwar vorhanden, jedoch nicht annähernd so ausgeprägt wie im Fall der N-H Schwingungen, wohingegen auch im Bereich der Deformationsschwingungen ein stark ausgeprägter, nicht klar definierter Untergrund gemessen wird. Von Interesse ist hier insbesondere, dass im Spektrum von HB/LiH eine Bande bei 1600 cm^{-1} zu erkennen ist, die von einer NH_2 -Scherschwingung hervorgerufen wird. Diese ist im Spektrum des Zersetzungsprodukts reinen Hydrazinborans weitaus weniger intensiv. Dies spricht dafür, dass die zentrale NH_2 -Gruppe des Hydrazinborans bei einer Reaktion mit LiH weitgehend erhalten bleibt. Aufgrund der angesprochenen mechanischen Instabilität wurde von weiteren Untersuchungen des Feststoffs abgesehen.

Die Verunreinigung der Gasphase liegt bei allen Temperaturen mit 1-1,5 Vol.-% durchgehend niedrig (Abbildung 22). Rückschlüsse auf Änderungen im

Reaktionsmechanismus können aufgrund der vergleichsweise geringen Veränderungen nicht gezogen werden.

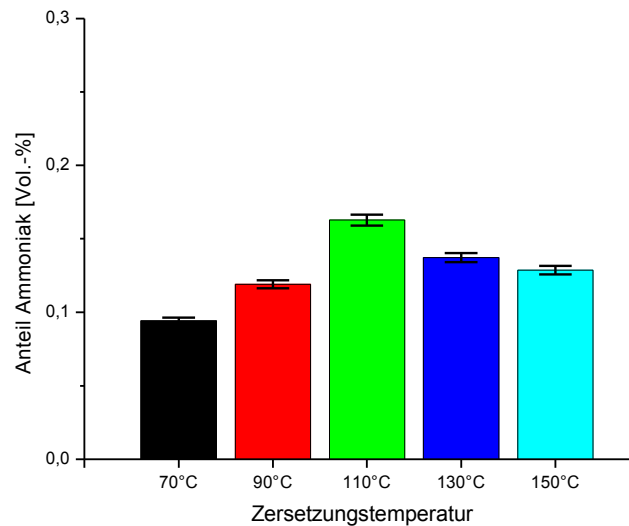


Abbildung 22: Prozentualer
Volumenanteil der NH_3 -Verunreinigung an der Gesamtmenge des abgegebenen Gases bei der thermischen Zersetzung von HB / LiH bei verschiedenen Temperaturen.

3.2.1.2 HB/NaH

Eine Versuchsreihe mit einer Mischung aus Hydrazinboran und Natriumhydrid wurde angedacht, jedoch nicht weiter verfolgt, nachdem beim Mischen der beiden Substanzen in einer mit Argon gefüllten Glove-Box eine heftige exotherme Reaktion einsetzte.

3.2.1.3 HB/0,5 MgH₂

Eine Mischung aus Hydrazinboran und 0,5 Äquivalenten Magnesiumhydrid besitzt zwar im Vergleich zur HB/LiH-Mischung einen um ca. 1,3 Gew.-% erniedrigten Wasserstoffgehalt, jedoch reichen die verbliebenen 13,7 Gew.-% H₂ theoretisch noch aus, die vom DOE langfristig angestrebten Ziele von 7,5 Gew.-% für das Gesamtsystem zu erreichen. Auch hier wurde auf die bei Hydrazinboran selbst untersuchten Zersetzungstemperaturen zurückgegriffen (Abbildung 23).

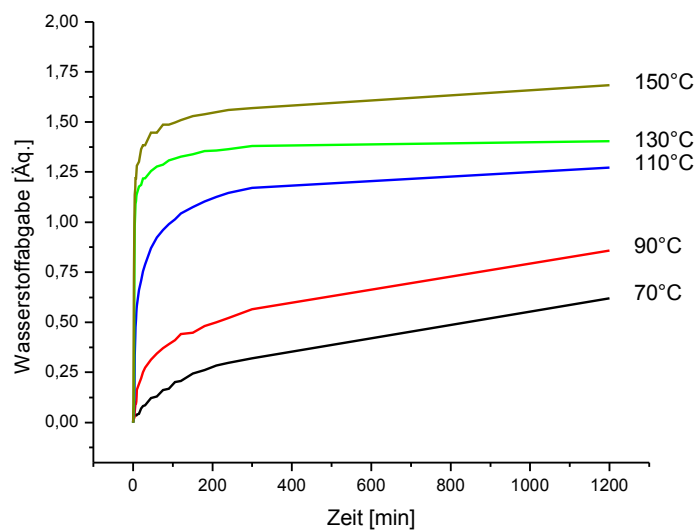


Abbildung 23: Wasserstoffabgabe der Mischung von HB und 0,5 MgH₂ bei Temperaturen zwischen 70°C und 150°C.

Auffällig hierbei ist, dass insbesondere im niedrigen Temperaturbereich (70°C und 90°C) die Wasserstoffentwicklung lange Zeit andauert und auch nach einem Tag noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Zweistufige Zersetzungen, wie sie im Fall der Mischung von HB mit LiH vorliegen, treten in diesem Fall nicht auf. Auch hier ist zu beobachten, dass die Menge des abgegebenen Wasserstoffs zwischen 130°C und 150°C beträchtlich steigt (1,3 Äq. → 1,6 Äq.). Eine Auflistung der ungefähren Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte ist in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Theoretische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte von HB / 0,5 MgH₂.

Temperatur	70°C	90°C	110°C	130°C	150°C
Zusammensetzung	Mg(BN ₂ H _{6,8}) ₂	Mg(BN ₂ H _{6,2}) ₂	Mg(BN ₂ H _{5,5}) ₂	Mg(BN ₂ H _{5,2}) ₂	Mg(BN ₂ H _{4,6}) ₂

Eine IR-Spektroskopische Analyse des entstandenen Gases liefert keine Hinweise auf andere Verunreinigungen als Ammoniak. Kondensierbare Nebenprodukte wie z. B. Hydrazin wurden ebenfalls nicht gefunden.

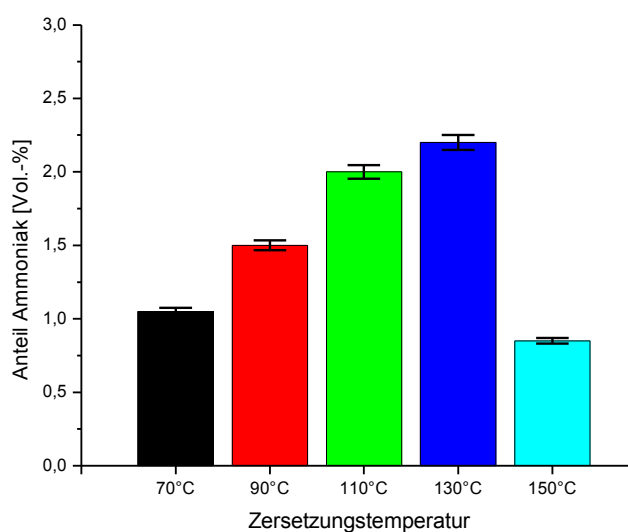


Abbildung 24: Prozentualer Volumenanteil der NH₃-Verunreinigung an der Gesamtmenge des abgegebenen Gases bei der thermischen Zersetzung von HB / 0,5 MgH₂ bei verschiedenen Temperaturen.

Die Menge der Verunreinigungen durch NH₃ ist mit 1-2 Vol.-% vergleichsweise hoch (Abbildung 24). Auffällig ist, dass auch bei dieser Messgröße eine Veränderung des Reaktionsverlaufs zwischen 130°C und 150°C zu sehen ist: während der NH₃-Anteil zwischen 70°C und 130°C beinahe linear von 1,0 Vol.-% auf 2,0 Vol.-% ansteigt, fällt er bei 150°C auf 0,9 Vol.-% ab.

3.2.1.4 HB/2 LiH

Die Ergebnisse der HB/LiH-Versuchsreihen deuten darauf hin, dass im ersten Schritt eines zweistufigen Prozesses zunächst HB und LiH schnell miteinander reagieren und dabei ein Äquivalent Wasserstoff entsteht. Daher wurden Versuchsreihen mit Mischungen aus HB und zwei Äquivalenten LiH durchgeführt, um zu überprüfen, ob diese Menge schnell verfügbaren Wasserstoffs erhöht werden kann.

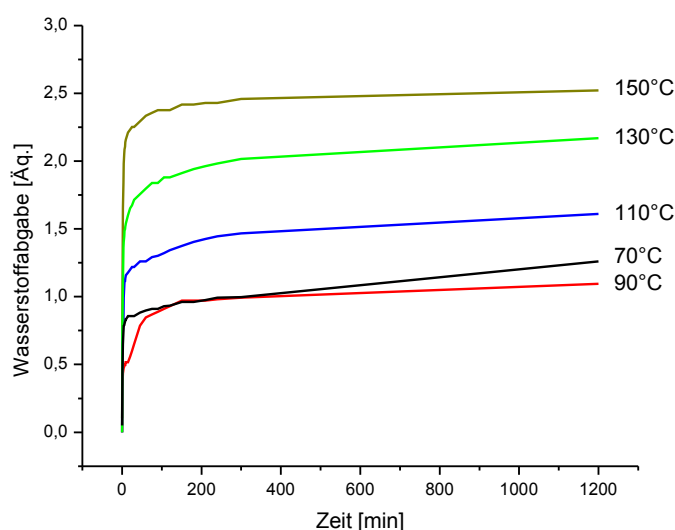


Abbildung 25: Wasserstoffabgabe der Mischung von HB und 2 LiH bei Temperaturen zwischen 70°C und 150°C.

Hierbei entstehen im gewählten Temperaturbereich von 70°C bis 150°C zwischen 1 und 2,5 Äq. Wasserstoff. Interessanterweise jedoch wird bei 90°C *weniger* Wasserstoff abgegeben als bei 70°C (Abbildung 24). Die aufgenommenen Werte lassen darauf schließen lassen, dass bei 90°C im Unterschied zu sämtlichen anderen untersuchten Temperaturen eine zweistufige Reaktion abläuft, bei der in einem ersten Schritt rasch 0,5 Äq. H₂ entstehen und die Gesamtmenge des entwickelten Wasserstoffs langsam auf 1,0 Äq. steigt. Eine Auflistung der ungefähren Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte ist in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Theoretische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte von HB/2 LiH.

Temperatur	70°C	90°C	110°C	130°C	150°C
Zusammensetzung	Li ₂ BN ₂ H _{6,8}	Li ₂ BN ₂ H _{6,4}	Li ₂ BN ₂ H _{5,8}	Li ₂ BN ₂ H _{4,6}	Li ₂ BN ₂ H ₄

Einen Hinweis darauf, dass zwischen 70°C und 90°C eine Änderung des Reaktionsmechanismus eintritt, gibt auch der Vergleich der Verunreinigungen der Gasphase (Abbildung 25). Bei 70°C ist der Grad der Verunreinigung verschwindend gering, wohingegen er bei 90°C mit 0,4 Vol.-% deutlich erhöht ist. Ein ähnlich hoher Wert wird bei 110°C beobachtet (0,5 Vol.-%), wonach er bei 130°C und 150°C wieder auf sehr niedrige Werte (<0,1 Vol.-%) abfällt.

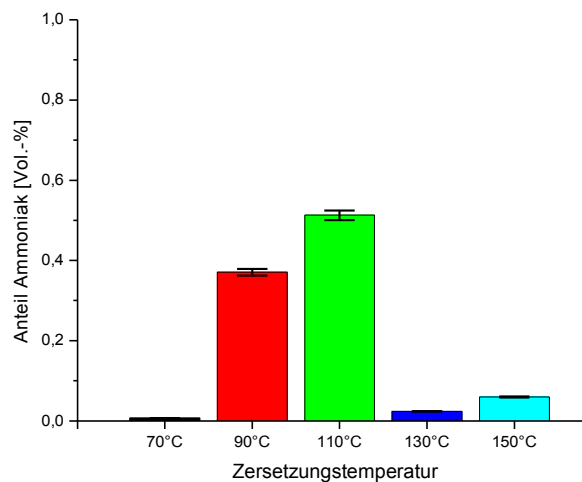


Abbildung 26: Prozentualer Volumenanteil der NH_3 -Verunreinigung an der Gesamtmenge des abgegebenen Gases bei der thermischen Zersetzung von $\text{HB} / 2\text{LiH}$ bei verschiedenen Temperaturen.

3.2.2 Vergleich der Metallhydrid-Mischungen

3.2.2.1 Vergleich 70°C

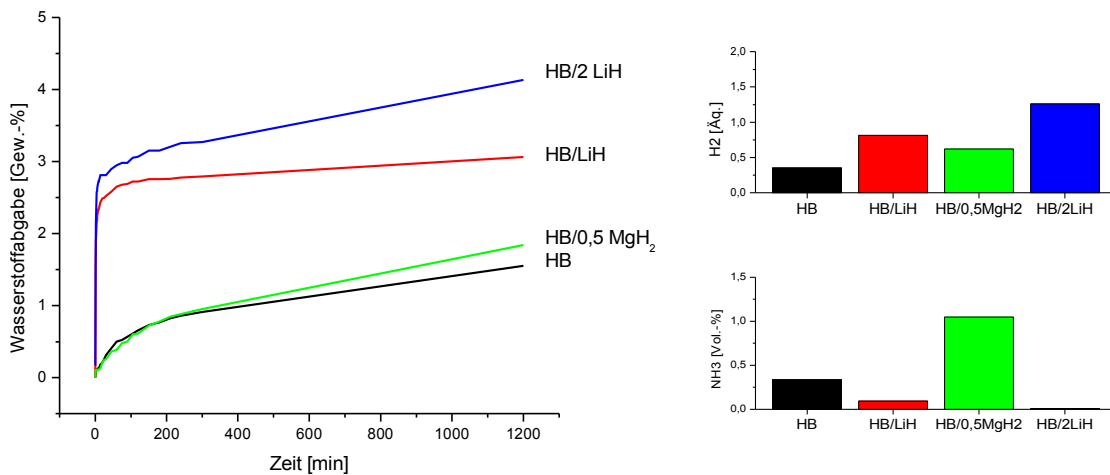


Abbildung 27: Vergleich der Wasserstoffabgaben bei 70°C von HB, HB/0,5 MgH₂, HB/LiH und HB/2 LiH.

Beim Vergleich der Werte der gravimetrischen Wasserstoffabgaben (Abbildung 27) fällt schnell auf, worin die Problematik der HB/0,5 MgH₂-Mischung liegt: Trotz einer gesteigerten Wasserstoffentwicklung im Bezug auf Äquivalente schneidet die Mischung nur unwesentlich besser ab, wenn die Gewichtsprozentage des abgegebenen Wasserstoffs mit denen des reinen HBs verglichen werden. Dies liegt in der verminderten gravimetrischen Gesamtkapazität des Systems begründet (Tabelle 4). Des weiteren fällt auf, dass bei allen Substanzen außer der HB/LiH-Mischung die Wasserstoffabgabe langsam aber stetig fortschreitet.

Auch beim Vergleich der Reinheit des entwickelten Gases schneidet die Mischung HB/0,5 MgH₂ schlecht ab: mit über einem Prozent Verunreinigung durch NH₃ liegt der Wert über dem des reinen HBs (0,3 Vol.-%). Sowohl die LiH- als auch die 2 LiH-Mischung erzielen hier Werte von unter 0,1 Vol.-%.

3.2.2.1 Vergleich 90°C

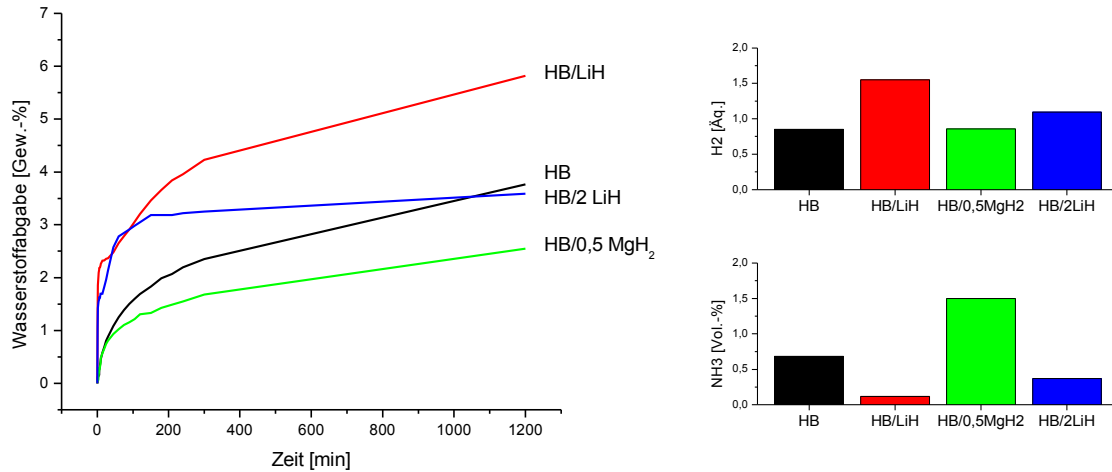


Abbildung 28: Vergleich der Wasserstoffabgaben bei 90°C von HB, HB/0,5 MgH₂, HB/LiH und HB/2 LiH.

Im Vergleich der Kurven bei 90°C bestätigt sich, dass die thermische Zersetzung von HB/0,5 MgH₂ deutlich weniger Wasserstoff im Bezug auf das Gesamtgewicht des Systems freisetzt als die anderen untersuchten Substanzgemische: Obwohl fast exakt die selbe Anzahl an Äquivalenten H₂ freigesetzt wird wie im Fall des reinen HBs, liegt der gravimetrische Anteil bei lediglich 2,5 Gew.-%, wohingegen reines HB unter gleichen Bedingungen 3,7 Gew.-% H₂ abgibt (Abbildung 28). Im Fall der LiH-Mischungen tritt eine Umkehrung der Verhältnisse bei 70°C ein: Die Wasserstoffentwicklung bei HB/2 LiH erreicht nach ca. 200 min ihren Maximalwert von 3,6 Gew.-%, wohingegen sie im Fall von HB/LiH innerhalb der 20 h auf 5,8 Gew.-% ansteigt. Wie HB/0,5 MgH₂ weist HB/2 LiH einen verringerten gravimetrischen Wasserstoffgehalt auf, weshalb reines HB trotz einer geringeren Anzahl freigesetzter Äquivalente H₂ mit 3,8 Gew.-% einen geringfügig höheren Wert erreicht.

Die Umkehrung der Verhältnisse der LiH-Mischungen zeigt sich auch bei Betrachtung der Verunreinigung der Gasphase durch Ammoniak: Während bei 70°C die HB/2 LiH-Mischung weniger NH₃ entwickelt (<<0,1 Vol.-% gegenüber 0,1 Vol.-%), ist es bei 90°C die HB/LiH-Mischung (0,1 Vol.-% gegenüber 0,4 Vol.-%). Wie schon bei 70°C weist HB/0,5 MgH₂ den mit Abstand höchsten Ammoniak-Anteil auf (1,5 Vol.-%).

3.2.2.2 Vergleich 110°C

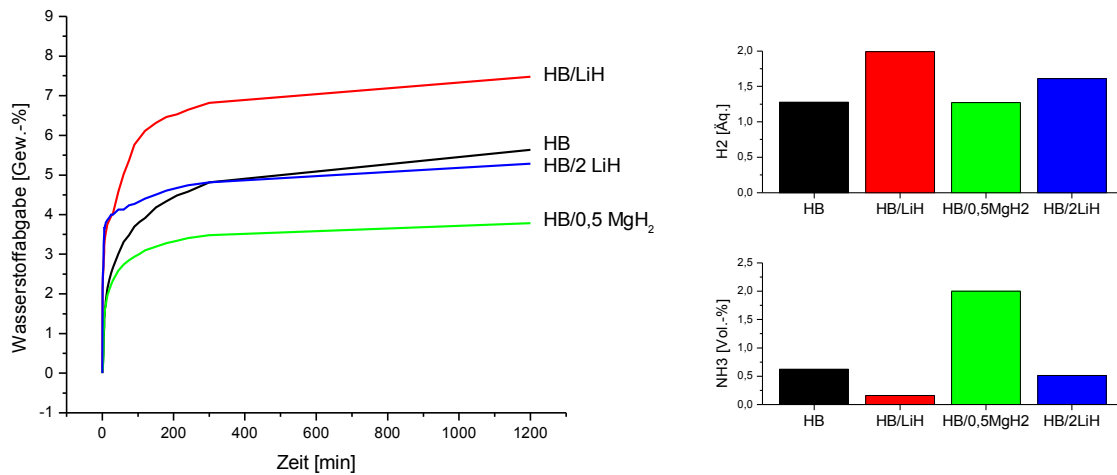


Abbildung 29: Vergleich der Wasserstoffabgaben bei 110°C von HB, HB/0,5 MgH₂, HB/LiH und HB/2 LiH.

Auch bei 110°C liegt die gravimetrische Wasserstoffabgabe der HB/0,5 MgH₂-Mischung mit 3,8 Gew.-% signifikant niedriger als bei reinem HB (5,6 Gew.-% H₂), obwohl die Anzahl abgegebener Äquivalente fast identisch ist (Abbildung 29). Auch bei der thermischen Zersetzung von HB/2 LiH werden trotz eines anfänglichen Wertes von ca. 4 Gew.-% innerhalb der ersten Minuten letztendlich nur 5,3 Gew.-% H₂ erhalten, was ebenfalls weniger ist als im Fall des reinen HBs. Im Unterschied zu den Reaktionsverläufen bei 90°C ist die Wasserstoffabgabe bei allen Mischungen nach ca. 300 min größtenteils abgeschlossen und es entwickeln sich in den darauf folgenden 900 min nur noch marginale Mengen an H₂.

Durch Erhitzen der HB/LiH-Mischung werden 7,5 Gew.-% H₂ erhalten, was exakt dem langfristigen Ziel des DOE entspricht (Tabelle 1). Da dieses jedoch für das gesamte Speichersystem und nicht nur für das Speichermaterial selbst gilt, kann dieses Ziel noch nicht als erreicht angesehen werden. Vergleicht man den erreichten Wert jedoch mit dem Ziel, das für 2015 gesetzt wurde (5,5 Gew.-%), so würde dies bedeuten, dass in einem kompletten System bereits über 25% des Gesamtgewichts für Bauteile wie z. B. Heizelemente und Ummantelung zur Verfügung stehen würden.

Auch im Bezug auf die Reinheit des entwickelten Gases liefert die HB/LiH-Mischung bei dieser Temperatur mit einem Anteil von lediglich 0,2 Vol.-% Ammoniak die mit Abstand

besten Ergebnisse, wohingegen HB/0,5 MgH₂ mit 2,0 Vol.-% die zehnfache Menge NH₃ abgibt.

3.2.2.3 Vergleich 130°C

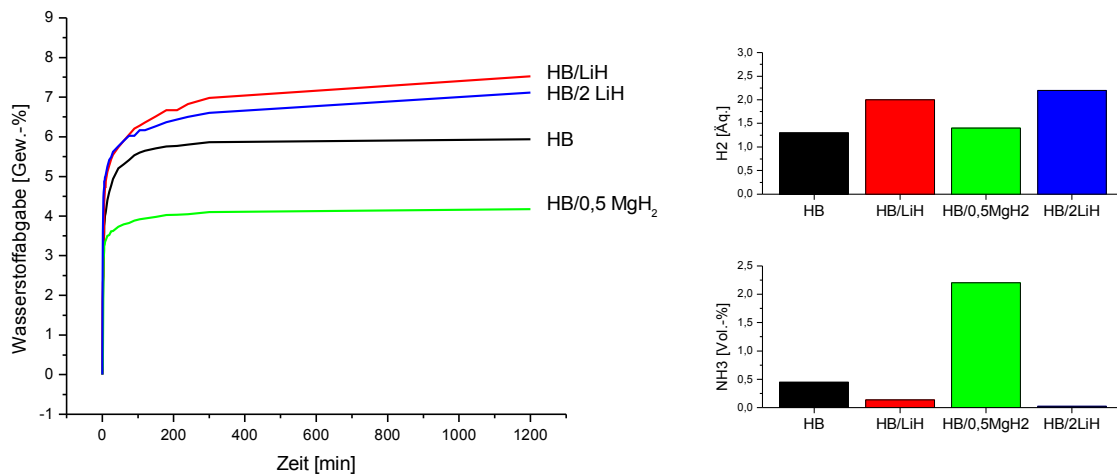


Abbildung 30: Vergleich der Wasserstoffabgaben bei 130°C von HB, HB/0,5 MgH₂, HB/LiH und HB/2 LiH.

Bei 130°C zeigt sich ein weiteres Mal, weshalb selbst kleine Unterschiede in der theoretisch verfügbaren Menge an Wasserstoff in den unterschiedlichen Substanzgemischen relevant sind (Abbildung 30): Obwohl HB/2 LiH bei dieser Temperatur in Äquivalenten rund 10% mehr Wasserstoff freisetzt als HB/LiH, liegt der gravimetrische Anteil mit 7,1 Gew.-% niedriger (HB/LiH: 7,5 Gew.-%). Der Grund dafür ist ein Unterschied von lediglich 0,3 Gew.-% in der theoretisch verfügbaren Gesamtwasserstoffmenge (Tabelle 4).

Das selbe trifft auch hier wieder auf den Unterschied zwischen reinem HB (5,9 Gew.-%) und HB/0,5 MgH₂ (4,2 Gew.-%) zu. Wie schon in Kapitel 3.2.1.1 („HB/LiH“) angemerkt, ändert sich im Fall von HB/LiH die Menge an abgegebenem Wasserstoff zwischen 110°C und 130°C nur geringfügig, jedoch werden mit dieser Mischung nach wie vor die besten Ergebnisse erzielt.

Während die Menge an freigesetztem Ammoniak bei HB, HB/LiH und HB/2 LiH im Vergleich zu den Werten bei 110°C sinkt, steigt sie für HB/0,5 MgH₂ und erreicht 2,2 Vol.-%.

3.2.2.4 Vergleich 150°C

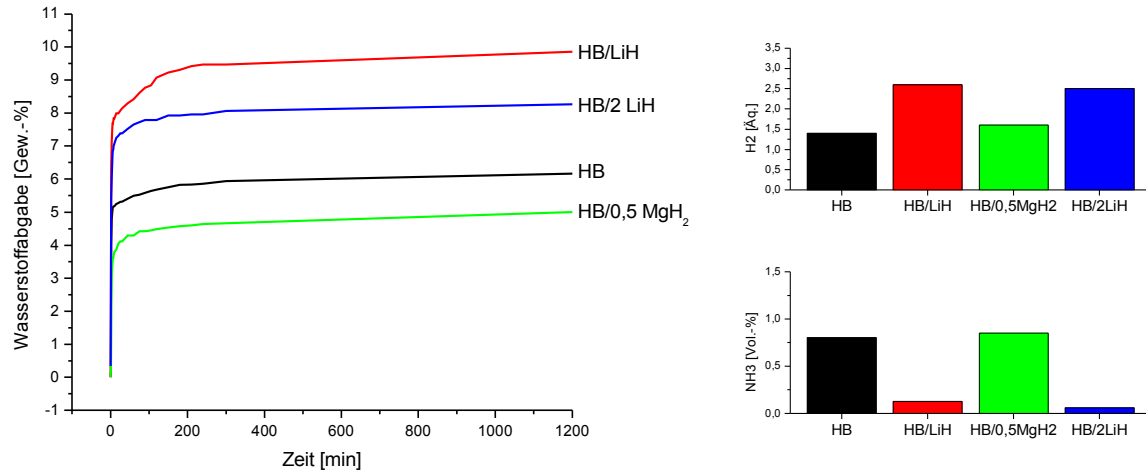


Abbildung 31: Vergleich der Wasserstoffabgaben bei 150°C von HB, HB/0,5 MgH₂, HB/LiH und HB/2 LiH.

Bei 150°C, der höchsten in dieser Arbeit untersuchten Zersetzungstemperatur entstehen im Fall von HB/LiH 9,9 Gew.-% H₂, was knapp 2,5 Gew.-% über dem vom DOE langfristig vorgegebenen Ziel liegt (Abbildung 31). Somit stünden in einem kompletten Wasserstoffspeichersystem fast 25% des Gewichts für Hilfssysteme zur Verfügung. Auch HB/2 LiH liegt mit 8,3 Gew.-% noch oberhalb der Ziele des DOE. Durch die thermische Zersetzung von reinem HB werden immerhin 6,2 Gew.-% H₂ erhalten, was über dem Ziel für 2015 liegt, wohingegen die HB/0,5 MgH₂-Mischung mit 5,0 Gew.-% dieses nicht erreicht.

Überraschenderweise sinkt bei dieser Temperatur die Menge an NH₃ als Nebenprodukt im Fall von HB/0,5 MgH₂ deutlich ab und erreicht dabei ungefähr das Niveau des reinen HBs, was jedoch immer noch deutlich über den Werten der beiden LiH-Mischungen liegt.

3.2.3 Zusammenfassung Metallhydride

Beim Vergleich der gravimetrischen Wasserstoffabgaben der vier Systeme HB, HB/0,5 MgH₂, HB/LiH und HB/2 LiH zeigt sich schnell, dass die Zugabe von Magnesiumhydrid dem System eher schadet als nutzt: Einerseits wird die gravimetrische Wasserstoffabgabe stark reduziert, und andererseits scheint durch MgH₂ die Entwicklung störenden Ammoniaks begünstigt zu werden. Im Vergleich der beiden Mischungen mit LiH schneidet HB/LiH fast durchgehend besser ab als HB/2 LiH. Jedoch darf trotz der Fokussierung auf eine möglichst hohe Wasserstoffabgabe nicht vernachlässigt werden, dass die Ziele des DOE auch einige andere Parameter beinhalten: Die gewünschte Betriebstemperatur des Wasserstoffspeichersystems sollte möglichst unter 85°C liegen, was genau der Bereich ist, in dem mit HB/2 LiH die besseren Ergebnisse erzielt wurden. Diese Beschränkung auf einen verhältnismäßig niedrigen Temperaturbereich bedeutet gleichzeitig, dass nach Wegen gesucht werden muss, die Reaktionstemperaturen weiter zu senken.

3.3 Katalysierte Zersetzung von Hydrazinboran

Da die Anzahl der einsetzbaren Metallhydride durch den damit einhergehenden Verlust an gravimetrischer Wasserstoffkapazität begrenzt ist und gute Ergebnisse erst bei erhöhten Temperaturen erzielt werden konnten, wurde versucht, das Wasserstoffabgabeverhalten von Hydrazinboran mittels Katalysatoren zu beeinflussen. Da bezweifelt werden darf, ob komplexe Katalysatoren den aggressiven Bedingungen einer Hydrazinboran-Schmelze mit ihren stark reduzierenden Eigenschaften der Boran-Gruppe einerseits und den gut koordinierenden Hydrazin-Resten andererseits standhalten können, wurden größtenteils einfache und preisgünstige Katalysatoren wie Metalle und Metallsalze verwendet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden sämtliche Versuche mit 5 mol-% Katalysator bei 70°C durchgeführt.

3.3.1.1 Titan metallisch

In einem ersten Versuch wurde Titanpulver als Katalysator eingesetzt. Wie in Abbildung 32 ersichtlich, konnte hierdurch die Menge entstandenen Wasserstoffs bei 70°C bereits mehr als verdoppelt werden. So gibt reines HB bei dieser Temperatur innerhalb von 20h 0,35 Äquivalente H_2 ab, wohingegen durch Ti-Katalyse ein Wert von 0,75 Äquivalenten erreicht wird.

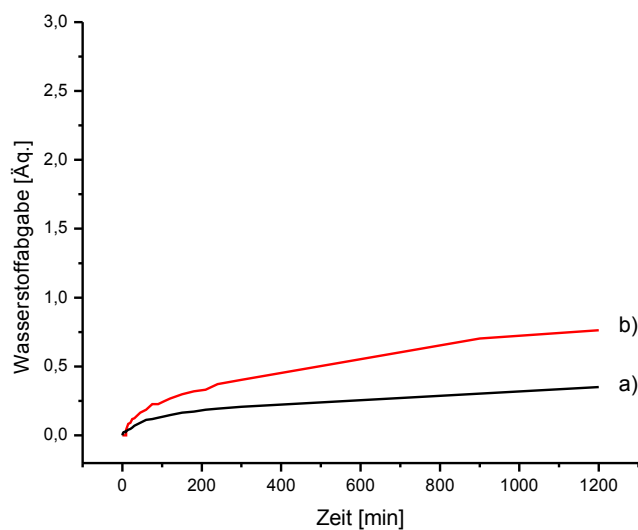


Abbildung 32: Wasserstoffabgabe von a) reinem HB, b) HB vermischt mit 5 mol-%

Vergleich der Ti (Pulver).

Da es sich bei Titan um ein verhältnismäßig leichtes Metall handelt, wird hierbei die gravimetrische Wasserstoffkapazität nur geringfügig verringert. Ein Mischung von HB und 5 mol-% Ti enthält immer noch 14,5 Gew.-% H_2 , was bedeutet, dass der erreichte Abgabewert nach 20 h 3,2 Gew.-% entspricht. Während die Gasphase nur Spuren an NH_3 aufwies, entstanden auch nicht vernachlässigbare Mengen Hydrazins (6,9 mol-%).

3.3.1.2 Zink metallisch

Da die titankatalysierte Zersetzung von HB trotz einer Verdoppelung der Wasserstoffabgabe die Ziele des DOE weit verfehlt, wurde mit Zinkpulver ein weiteres Metall auf seine Eignung als Katalysator untersucht. Hierbei zeigte sich eine deutliche Steigerung der Menge freigesetzten Wasserstoffs. Bereits bei 70°C wurden Werte von fast genau einem Äquivalent Wasserstoff erreicht (Abbildung 33).

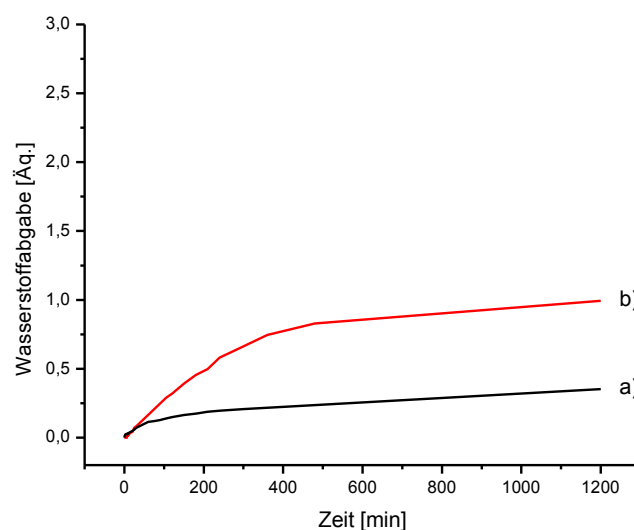


Abbildung 33: Vergleich der Wasserstoffabgabe von a) reinem HB, b) HB vermischt mit 5 mol-% Zn (Pulver).

Dies entspricht in etwa einem Wert, der bei rein-HB erst zwischen 90°C und 100°C erreicht wird. Durch die im Vergleich zu Titan leicht erhöhte Masse von Zink sinkt die Menge des verfügbaren Wasserstoffs der Mischung auf 14,3 Gew.-%, dies wird jedoch durch ein verbessertes Abgabeverhalten ausgeglichen.

3.3.2 Vergleich der Metalle

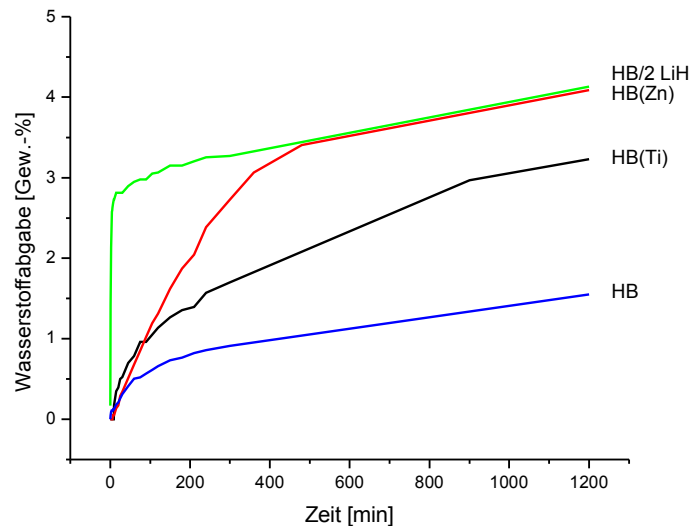


Abbildung 34: Vergleich der Wasserstoffabgabe von a) HB, b) HB/LiH, c) HB/2 LiH, d) HB(Zn), e) HB(Ti).

Vergleicht man nun die Titan- und Zinkkatalyse mit der Zugabe von Lithiumhydrid zu HB bezüglich der jeweiligen gravimetrischen Wasserstoffabgabe bei 70°C, so zeigt sich, dass insbesondere die Beimischung katalytischer Mengen Zink einen signifikanten Anstieg der Menge an (Abbildung 34). Weiterhin fällt auf, dass sich im Fall der Katalysen die Abgabe wesentlich länger hinzieht als bei den Hydriden, bei denen ein Großteil der Reaktion innerhalb der ersten wenigen Minuten abläuft. Die durch Zink katalysierte Reaktion erreicht mit ca. 4 Gew.-% freigesetzten Wasserstoffs schon beinahe die durch das DOE für 2005 vorgegebene Grenze von 4,5 Gew.-%.

3.3.3 Metallsalze als Katalysatoren

Da nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, dass die Oberfläche des Zinkpulvers, welches in den oben beschriebenen Experimenten verwendet wurde, komplett frei von Verunreinigungen wie z.B. Zinkchlorid war, wurde eine Versuchsreihe mit genau diesem durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass Zinkchlorid einen exzellenten Katalysator für die thermische Zersetzung von Hydrazinboran darstellt. Im weiteren wurden diverse Übergangsmetallchloride auf ihre Eignung getestet.

3.3.3.1 Zink(II)chlorid

5 mol-% wasserfreien Zink(II)chlorids bewirken eine drastische Steigerung der entstehenden Wasserstoffmengen: Innerhalb von ca. 2 Minuten werden bei 70°C 1,5 Äquivalente Gas (6,0 Gew.-% H₂) gebildet, wonach die Reaktion näherungsweise vollständig abgelaufen ist (Abbildung 35).

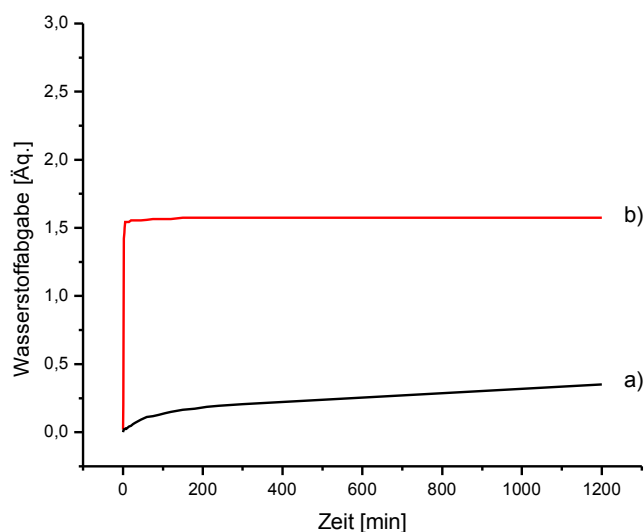


Abbildung 35: Vergleich der Wasserstoffabgabe bei 70°C von a) reinem HB, b) HB vermischt mit 5 mol-% ZnCl₂.

Der Vergleich mit HB selbst zeigt, dass bei diesem in dieser Zeitspanne noch keine nennenswerte Reaktion stattgefunden hat. Eine Analyse der Gasphase mittels Gas-IR-Spektroskopie zeigt eine leichte Verunreinigung mit Ammoniak (0,3 Vol.-%). Als kondensierbares Nebenprodukt wird Hydrazin (10 mol-%) gefunden. Des weiteren ist der resultierende Feststoff farblos, wodurch ausgeschlossen werden kann, dass sich im Verlauf der Reaktion durch Reduktion des Zinkchlorids elementares Zink bildet.

Auch ein Vergleich der Feststoff-IR-Spektren liefert Hinweise darauf, dass die Zersetzung anders abläuft als im Fall von reinem HB: Während bei letzterem klar unterscheidbare Banden insbesondere im Bereich der N-H- und B-H-Schwingungen zu sehen sind, erscheint im IR-Spektrum der katalysierten Zersetzung eine sehr breite Bande zwischen 3000 cm⁻¹ und 3400 cm⁻¹, die durch NH-Schwingungen zustande kommt, sowie eine ähnlich breite Bande um 2300 cm⁻¹, die im Bereich der B-H-Schwingungen liegt (Abbildung 35). Des weiteren sind schwache Peaks zu erkennen, die teilweise in sehr

guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten von $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ stehen.⁷⁵ Dieses kann laut Ferrari et al. aus Zinkchlorid und wasserfreiem Hydrazin gewonnen werden und ist farblos.⁷⁶

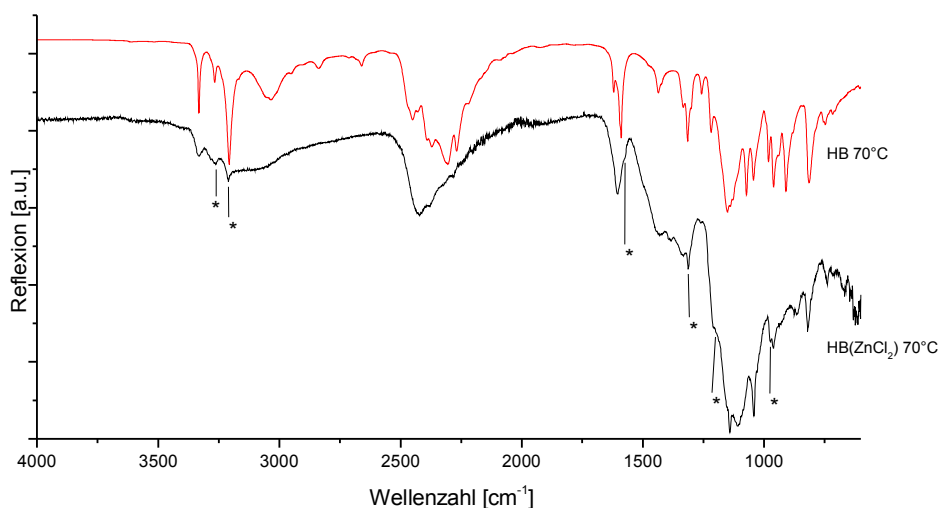


Abbildung 36: Vergleich der IR-Spektren von a) unkatylysiert zersetztem HB (rot), b) mit 5 mol-% ZnCl_2 -Katalysator versetztem HB (schwarz). Die mit einem * gekennzeichneten Banden stimmen mit den Literaturdaten von $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ überein.

Auch in einem aufgenommenen Pulverdiffraktogramm deutet sich dies an (Abbildung 36). Zwar sind im stark amorphen Untergrund nur schwache Reflexe erkennbar, jedoch stimmen einige mit den Literaturdaten von $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ überein. Eine Übereinstimmung mit den Literaturdaten von ZnCl_2 ist nicht zu erkennen. Die Bildung des Zink-Hydrazin-Komplexes kann entweder durch eine Spaltung von HB mit anschließender Koordination des freien Hydrazins an ZnCl_2 oder durch eine Anlagerung von HB an das Salz mit anschließender Abspaltung der BH_3 -Gruppe zustande kommen. Eine Aussage über den Reaktionsmechanismus zu treffen ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich, jedoch steht zu vermuten, dass die Koordination in einem Zusammenhang mit der Beschleunigung der Zersetzungsreaktion steht.

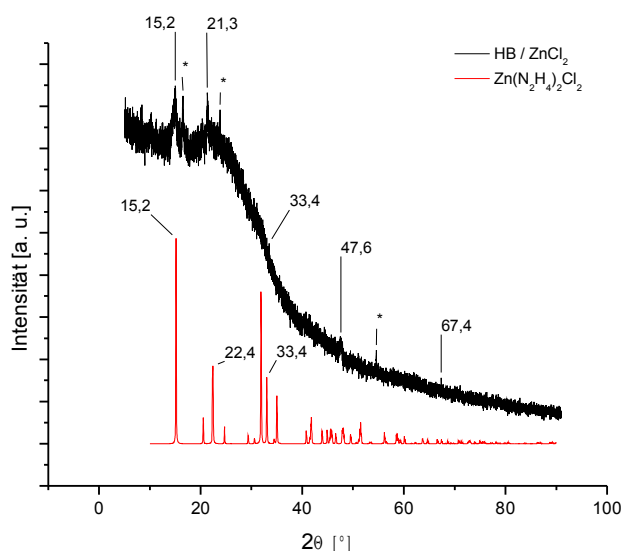


Abbildung 37: Vergleich der Pulverdiffraktogramme a) HB(ZnCl₂) zersetzt bei 70°C über Nacht (schwarz), b) Zn(N₂H₄)₂Cl₂. Die mit einem * gekennzeichneten Reflexe sind unkatalysiert zersetztem HB zuzuordnen.

Auch die MAS-NMR-Spektrum (¹⁵N und ¹¹B) zeigt deutlich, dass es sich in diesem Fall um kein einheitliches Reaktionsprodukt handelt (Abbildung 37). Das Signal bei -298,9 ppm im ¹⁵N-Spektrum fällt zusammen mit dem Hauptsignal der nichtkatalysierten Zersetzung (-299,2 ppm), jedoch sind bei der katalysierten Zersetzung zusätzlich mindestens zwei Verbindungen in ähnlichen Mengen entstanden (-316,2 und -329,2 ppm). Auch im ¹¹B-Spektrum ist das stärkste Signal des unkatalysierten Zersetzungsprodukts (-7,4 ppm) noch gut zu erkennen (-6,8 ppm), jedoch ist das auf eine N-BH-N-Gruppe zurückzuführende Nebensignal, welches zuvor erst bei 150°C klar zu erkennen war, in diesem Fall schon bei 70°C ungleich stärker ausgeprägt. Desweiteren zeigt sich an der Seite des Hauptsignals eine Schulter (1,6 bis -6,8 ppm), die im selben Bereich liegt wie weitere Nebenprodukte der unkatalysierten Zersetzung (2,2 und -4,2 ppm). Da einzelne Banden jedoch schwer auszumachen sind, kann nicht gesagt werden, ob es sich dabei um die selben Verbindungen handelt.

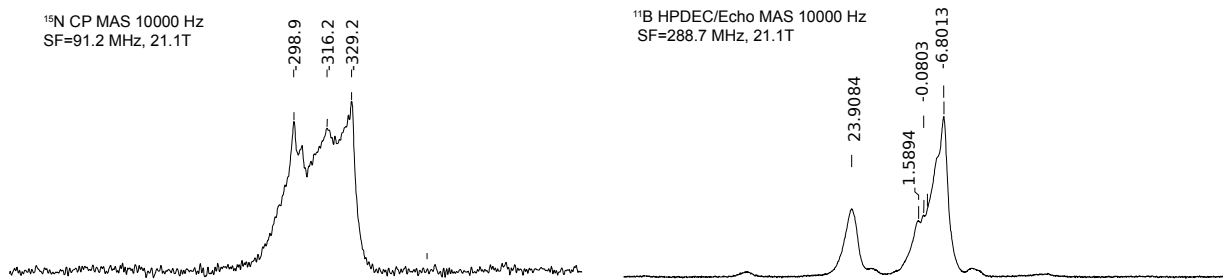


Abbildung 38: MAS-NMR-Spektren von ^{15}N markiertem $\text{HB}(\text{ZnCl}_2)$ zersetzt bei 70°C über Nacht. Links: ^{15}N NMR ($\text{CH}_3\text{NO}_2 = 0\text{ppm}$); rechts: ^{11}B NMR ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} = 0\text{ppm}$).

Eine endgültige Aussage über das Reaktionsprodukt zu fällen ist schwer möglich, da mit allen verwendeten Analysemethoden keine eindeutigen Resultate erzielt werden können. Sicher scheint nur, dass sowohl NH- als auch BH-Bindungen in einer Vielzahl an Variationen der Umgebung vorliegen. Dies lässt auf eine unregelmäßig verzweigte oder vernetzte Polymerstruktur schließen.

3.3.4 Metallchloride der 1. Übergangsmetallreihe

Nachdem Zinkchlorid als Katalysator der thermischen Zersetzung von HB herausragende Ergebnisse geliefert hatte, wurden weitere wasserfreie Metallchloride der ersten Übergangsmetallreihe auf ihre Eignung getestet.

3.3.4.1 Kupfer(I)chlorid

Bei der Verwendung von Kupfer(I)-Chlorid werden innerhalb von 15 Minuten etwas mehr als 1,2 Äquivalente Wasserstoff freigesetzt, was 4,9 Gew.-% entspricht (Abbildung 39).

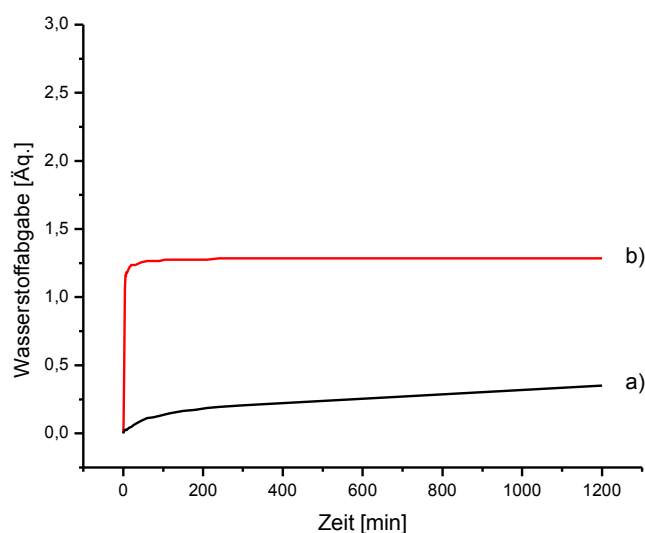
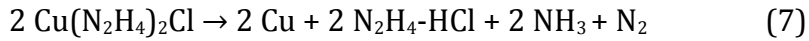


Abbildung 39: Vergleich der Wasserstoffabgabe von a) reinem HB, b) HB vermischt mit 5 mol-% CuCl

Dieser Wert steigt im Laufe der Zeit nur noch unwesentlich auf 1,3 Äq (5,1 Gew.-%). Im Gegensatz zur Verwendung von ZnCl_2 verfärbt sich hierbei die Reaktionsmischung deutlich: Der Großteil des entstehenden Feststoffs ist schwarz, jedoch sind vereinzelt kupferfarbene Einsprengsel zu beobachten. Dies lässt darauf schließen, dass bei der Reaktion durch eine Reduktion des Kupferchlorids elementares Kupfer entsteht. Dies wird durch ein Pulverdiffraktogramm bestätigt, da ein Vergleich mit dem Diffraktogramm reinen Kupfers eindeutige Übereinstimmungen zeigt, wohingegen sämtliche Reflexe des CuCl verschwunden sind (Abbildung 40). Abgesehen davon

werden ausschließlich Reflexe beobachtet, die der unkatalysierten Zersetzung HBs zuzuordnen sind. Nichols et al. beschreiben in einer Publikation, dass sich ein aus Kupfer(I)-chlorid und wasserfreiem Hydrazin hergestellter Komplex bei 80°C unter Reduktion des Kupfers zersetzt (Gleichung 7).⁷⁷



Da jedoch weder im Pulverdiffraktogramm noch im IR-Spektrum des Feststoffs $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ nachgewiesen werden kann, muss von einem anderen Reaktionsmechanismus ausgegangen werden.

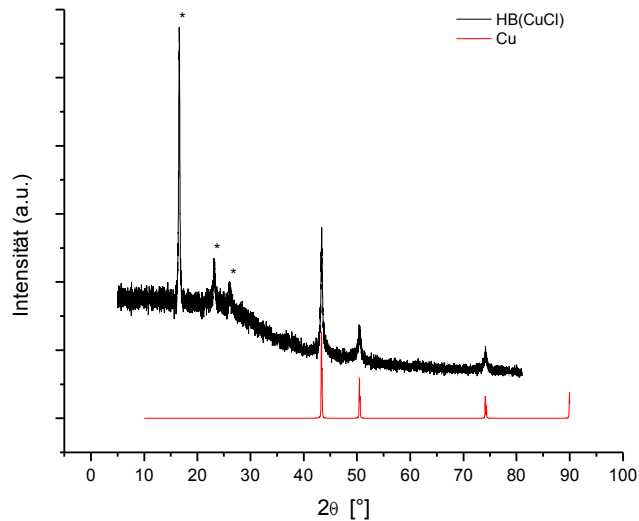


Abbildung 40: Vergleich der Pulverdiffraktogramme a) $\text{HB}(\text{CuCl})$ zersetzt bei 70°C über Nacht (schwarz), b) Cu (rot). Die mit einem * gekennzeichneten Reflexe sind unkatalysiert zersetztem HB zuzuordnen.

3.3.4.2 Nickel(II)chlorid



Abbildung 41: Bei der unkontrollierten Zersetzung von $\text{HB}(\text{NiCl}_2)$ geborstenes Reaktionsrohr.

Beim Versuch, Nickelchlorid als Katalysator zu verwenden, zeigte sich, dass dieses äußerst reaktiv ist. Wenige Sekunden nachdem die Mischung aus HB und NiCl_2 in den auf 70°C vorgeheizten Röhrenofen eingeführt wurde, kam es zu einer abrupten Gasentwicklung, die von starker Rauchbildung begleitet war. Da hierbei offenbar der Schlenkhahn des Reaktionsgefäßes entweder verstopfte oder die Auslaßöffnung nicht groß genug war, um den entstehenden Druck abzulassen, platzte eines der Reaktionsrohre (Abbildung 41). Eine Vergleichsprobe hielt dem rasanten Druckaufbau stand, und es zeigte sich, dass in weniger als einer Minute mehr als 60 ml Gas entstanden waren. Die Gas-IR-Analyse des Gases zeigte, dass dieses massiv mit NH_3 verunreinigt war (55 Vol.-%). Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich bei dieser Reaktion unter anderem der Hydrazinteil des Hydrazinborans explosiv zersetzte. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass neben Ammoniak auch große Mengen Stickstoff gebildet wurden. Von weiterführenden Versuchen wurde abgesehen.⁷⁸

3.3.4.3 Cobalt(II)chlorid

Auch bei der Verwendung von Cobaltchlorid als Katalysator scheint eine Reduktion desselben einzutreten, da sich der Feststoff innerhalb kürzester Zeit tiefschwarz verfärbt. Dabei werden 0,8 Äquivalente Wasserstoff abgespalten, was 3,1 Gew.-% entspricht (Abbildung 42).

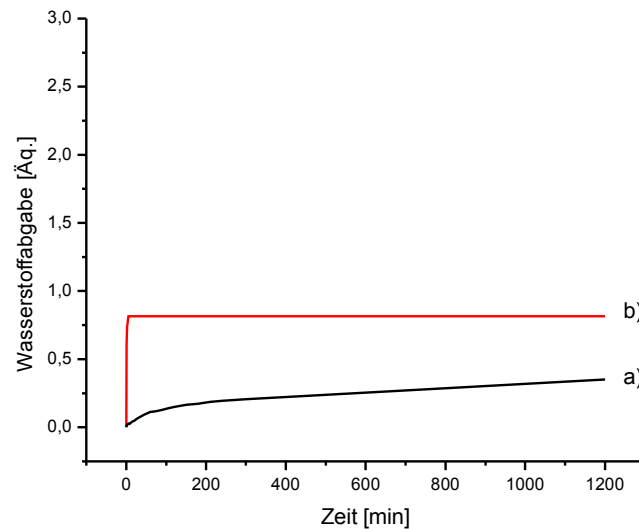


Abbildung 42: Vergleich der Wasserstoffabgabe von a) reinem HB, b) HB vermischt mit 5 mol-% CoCl_2 .

Im XRD-Pulverdiffraktogramm zeigen sich – abgesehen von dem bei allen Proben auftretenden Reflex bei einem 2 Theta-Wert von $16,5^\circ$ – nur wenige, schwache Signale (Abbildung 43).

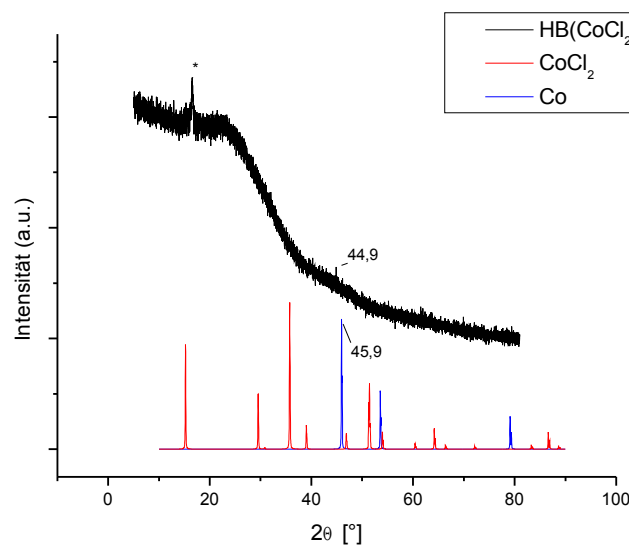


Abbildung 43: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von a) $\text{HB}(\text{CoCl}_2)$ zersetzt bei 70°C über Nacht, b) CoCl_2 , c) Co. Die mit einem * gekennzeichneten Reflexe sind unkatalysiert zersetztem HB zuzuordnen.

Ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms mit Literaturdaten von sowohl CoCl_2 als auch reinem Co zeigt keine hinreichende Übereinstimmungen, um eine Zuordnung vorzunehmen. Im IR-Spektrum konnten weder $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ noch $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ nachgewiesen werden.

3.3.4.4 Eisen(II)chlorid

Bei Tests zur Verwendung von Eisen(III)chlorid als möglichem Katalysator fällt auf, dass sich die Mischung aus diesem und HB schon beim Verreiben der Substanzen ins rötliche verfärbt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Franzen und Mayer, dass bei der Reaktion von FeCl_3 mit wasserfreiem Hydrazin eine Braunfärbung auftritt, wobei sich $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3$ bildet.⁷⁹ Eine vorsichtig vermengte Reaktionsmischung liefert bei 70°C 0,9 Äquivalente H_2 (3,4 Gew.-%, Abbildung 44).

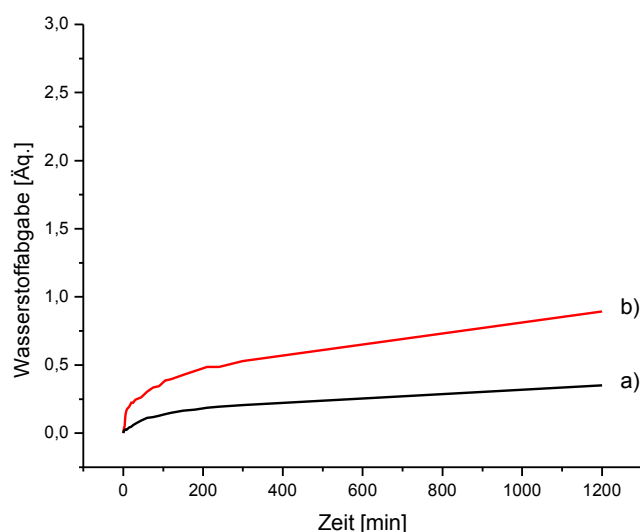


Abbildung 44: Vergleich der Wasserstoffabgabe von a) reinem HB, b) HB vermischt mit 5 mol-% FeCl_3

Die Entwicklung von Wasserstoff zieht sich hierbei über einen sehr langen Zeitraum hinweg und ist auch nach 20 h noch nicht vollständig abgeschlossen. Trotz der anfänglichen Verfärbung ist der letztendlich resultierende Feststoff nach Wasserstoffabgabe weiß, was darauf hindeutet, dass das als „blass gelblich“ beschriebene $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ entsteht.⁷⁹ Dies kann im IR-Spektrum in Spuren nachgewiesen werden.

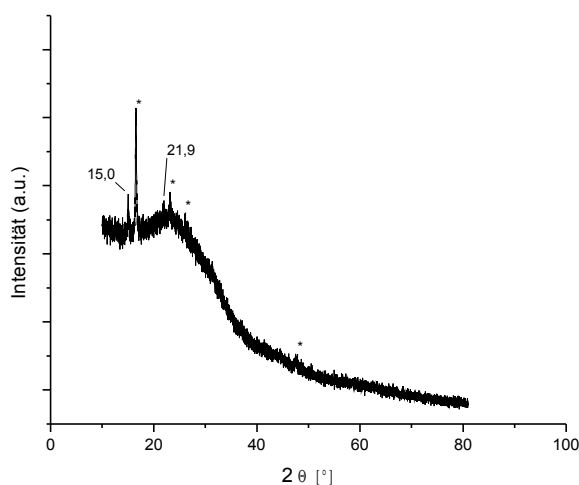


Abbildung 45: Pulverdiffraktogramm von $\text{HB}(\text{FeCl}_3)$ zersetzt bei 70°C über Nacht. Die mit einem * gekennzeichneten Reflexe sind unkatalysiert zersetztem HB zuzuordnen.

In einem Pulverdiffraktogramm finden sich – abgesehen von Reflexen unkatalysiert zersetzten HBs – nur wenige, schwache Reflexe, die weder einer Eisenmodifikation noch einem Eisenchlorid zugeordnet werden können (Abbildung 45). Literaturdaten zur Struktur von $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ existieren nicht, weshalb diesbezüglich kein Vergleich möglich ist.

3.3.4.5 Mangan(II)chlorid

Im Fall von Mangan(II)chlorid wird verhältnismäßig wenig Wasserstoff freigesetzt. Lediglich 0,29 Äquivalente entstehen bei 70°C (Abbildung 46). Dies ist geringfügig weniger als die Stoffmenge an Wasserstoff, die bei der unkatalysierten Zersetzung produziert wird (0,35 Äq), jedoch wird durch die Masse des zugesetzten Manganchlorids (5 mol-% entsprechen in diesem Fall 13,7 Gew.-%) die gravimetrische Abgabe auf 1,1 Gew.-% H_2 reduziert (HB bei 70°C : 1,6 Gew.-%). Somit ist Mangan(II)chlorid in der vorliegenden Arbeit die einzige Substanz, welche ein eindeutig negatives Ergebnis erzielt.

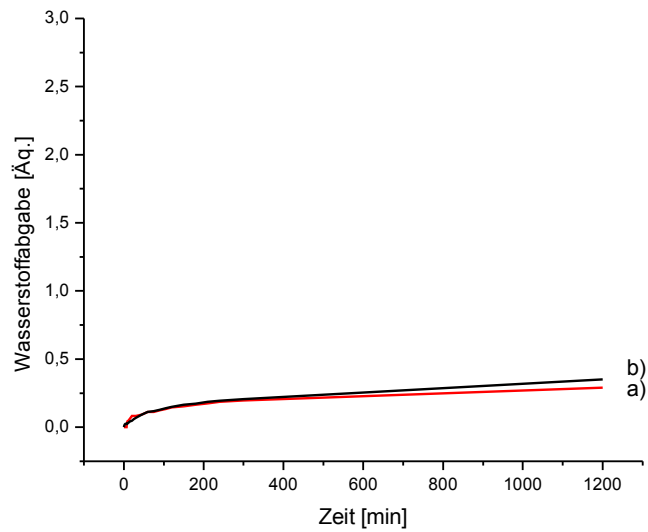


Abbildung 46: Vergleich der Wasserstoffabgabe von a) reinem HB, b) HB vermischt mit 5 mol-% MnCl₂

Des weiteren zeigt sich im Pulverdiffraktogramm, dass selbst nach einem Tag bei 70°C noch große Mengen ursprünglichen Hydrazinborans im Feststoff vorliegen (Abbildung 47). Die Reflexe bei 15,0° und 16,6° können weder den Literaturdaten von MnCl₂ noch denen von Mn(N₂H₄)₂Cl₂ zugeordnet werden.

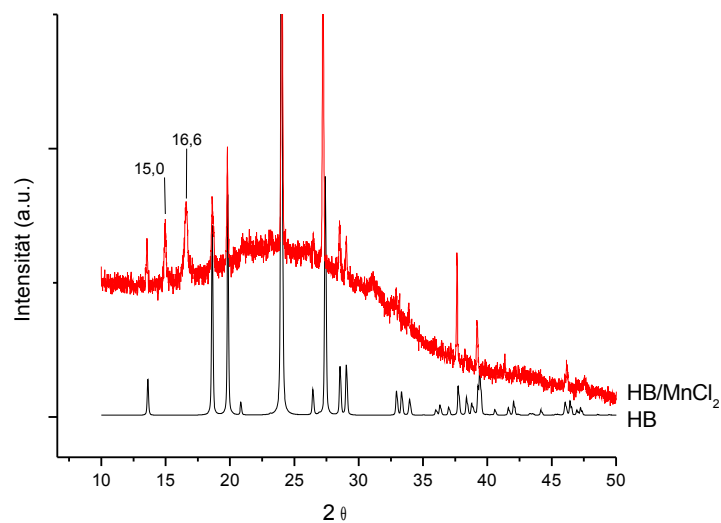


Abbildung 47: Ausschnitt aus dem Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Hydrazinboran (HB, schwarz) und dem über Nacht bei 70°C zersetzten Gemisch von Hydrazinboran und 5 mol-% Mangan(II)chlorid (HB/MnCl₂, rot)

3.3.4.6 Chrom(III)chlorid

Die mittels Chrom(III)chlorid katalysierte Zersetzung von HB verläuft bei 70°C anfangs

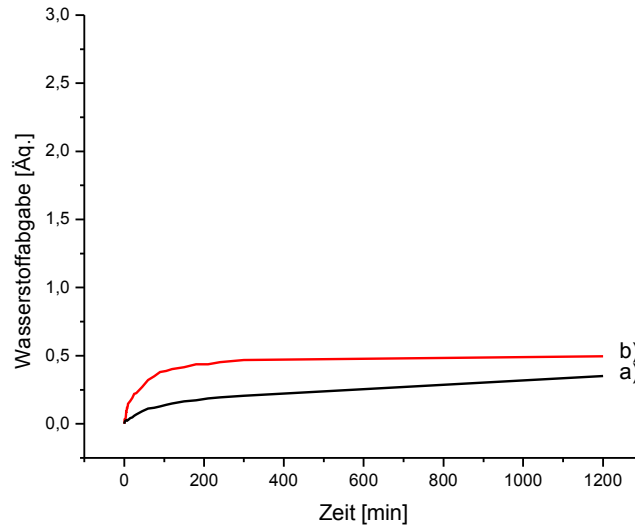


Abbildung 48: Vergleich der Wasserstoffabgabe von a) reinem HB, b) HB vermischt mit 5 mol-% CrCl_3 recht zügig, verlangsamt sich jedoch im Verlauf der ersten 100 Minuten zunehmend, um wenig später abubrechen (Abbildung 48). Der letztendlich erreichte Wert beträgt in diesem Fall 0,5 Äquivalente (1,9 Gew.-%). Im Verlauf der Reaktion verfärbt sich die Mischung von violett nach rot. Dies stimmt mit der Reaktion von sowohl CrCl_2 als auch CrCl_3 mit wasserfreiem Hydrazin überein.⁸⁰

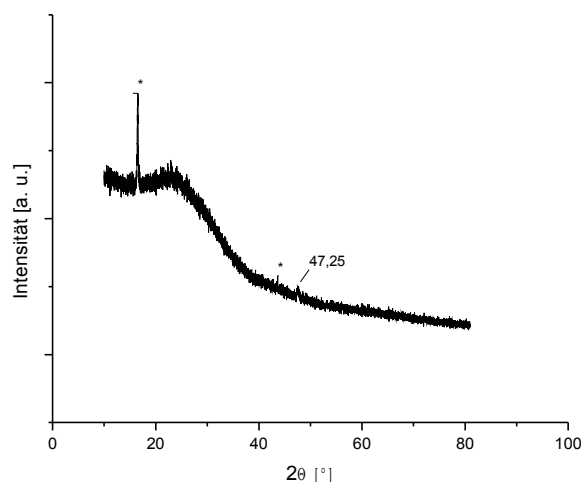


Abbildung 49: Pulverdiffraktogramm von $\text{HB}(\text{CrCl}_3)$ zersetzt bei 70°C über Nacht. Die mit einem * gekennzeichneten Reflexe sind unkatalysiert zersetztem HB zuzuordnen.

Im Pulverdiffraktogramm finden sich keine Signale, die elementarem Chrom oder einem Chromchlorid zugeordnet werden können (Abbildung 49).

3.3.4.7 Titanocendichlorid

Da Titanotetrachlorid als Flüssigkeit unter den Standard-Reaktionsbedingungen schwer zu handhaben war, wurde ein Versuch mit Titanocendichlorid durchgeführt, was ein Feststoff ist. In der Arbeitsgruppe von Ian Manners wurden erfolgreiche Versuche zur Dimerisierung von Dimethylaminboran in Lösung mittels Titanocendichlorid durchgeführt, welches zuvor durch Butyllithium reduziert wurde.⁸¹

Beim Erhitzen einer Mischung aus HB und 5 mol-% Cp_2TiCl_2 zeigt sich, dass diese Reduktion auch durch HB selbst hervorgerufen werden kann, was an einer anfänglichen Grünfärbung der Probe zu erkennen ist. Anschließend explodierte die Probe und es wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

3.3.5 Vergleich der Metallsalze

3.3.5.1 Farbänderungen

Bei einigen Metallchloriden traten im Verlauf der Reaktionen Farbänderungen auf. Diese decken sich zu großen Teilen mit Literaturdaten zu Farbänderungen der Metallsalze bei der Reaktion mit wasserfreiem Hydrazin (Tabelle 8).

Tabelle 8: Farbänderung von Metallchloriden in wasserfreiem Hydrazin und bei Reaktion mit Hydrazinboran.

Metallchlorid	Reaktion in wasserfreiem Hydrazin	Reaktion mit Hydrazinboran
Chromchlorid	Rotfärbung ⁸⁰	Rotfärbung
Cobaltchlorid	Schwarzfärbung ⁸²	Schwarzfärbung
Kupferchlorid	Braunfärbung ⁷⁷	Schwarz, rote Einsprengsel
Manganchlorid	Farblos ⁸²	Farblos
Nickelchlorid	Violett färbung ⁸²	Grau-schwarz nach Explosion
Zinkchlorid	Farblos ⁸²	Farblos
Eisenchlorid	Braun → blassgelb ⁷⁹	Rot → farblos

3.3.5.2 Verunreinigungen

Wie in Abbildung 50 zu sehen, unterscheiden sich die Anteile von Ammoniak am Gesamtvolumen des abgegebenen Gases drastisch. Auffällig ist hierbei, dass sich die Werte in zwei Gruppen einteilen lassen: Einerseits eine Gruppe (ZnCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2), bei deren Verwendung Spuren an Ammoniak freigesetzt werden, und andererseits die Gruppe (CuCl , NiCl_2 , CoCl_2 , CrCl_3), die zur Entstehung großer Mengen NH_3 führt. Hierbei ist eine deutliche Korrelation mit der Farbänderung der Mischungen während der Zersetzung festzustellen: Wann immer das Zersetzungsprodukt gefärbt ist, liegt der NH_3 -Anteil hoch. Mit Ausnahme der Versuche mit Chrom(III)chlorid veränderte sich die Farbe bei diesen Versuchen nach schwarz, was gemeinhin als Anzeichen für kolloidale Metallpartikel gesehen wird. Dies deutet darauf hin, dass sich Hydrazin an den entstandenen Metalloberflächen katalytisch zersetzt.

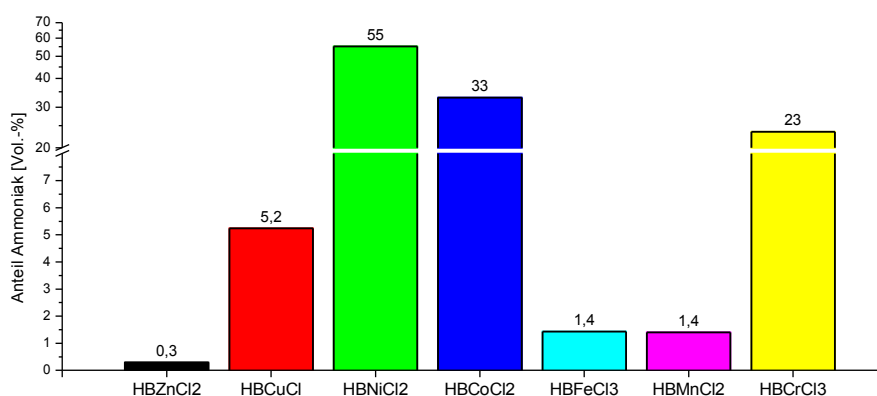


Abbildung 50: Vergleich der Volumenanteile an NH_3 in der Gasphase.

Summiert man die Massen der entstehenden Verunreinigungen (Hydrazin und Ammoniak) und bezieht das Ergebnis auf die Masse des Gesamtsystems, werden in den meisten Fällen ähnliche Werte von insgesamt ~ 10 Gew.-% Verunreinigungen erhalten (Abbildung 51). Die Zusammensetzung der Verunreinigungen bestätigt die Annahme, dass sich an den Metall-Partikeln Hydrazin katalytisch zersetzt: Je höher der gemessene NH_3 -Anteil, desto niedriger die Menge an nachgewiesenem N_2H_4 . Dies bedeutet auch, dass das entstehende Gas zusätzlich durch N_2 verunreinigt ist.

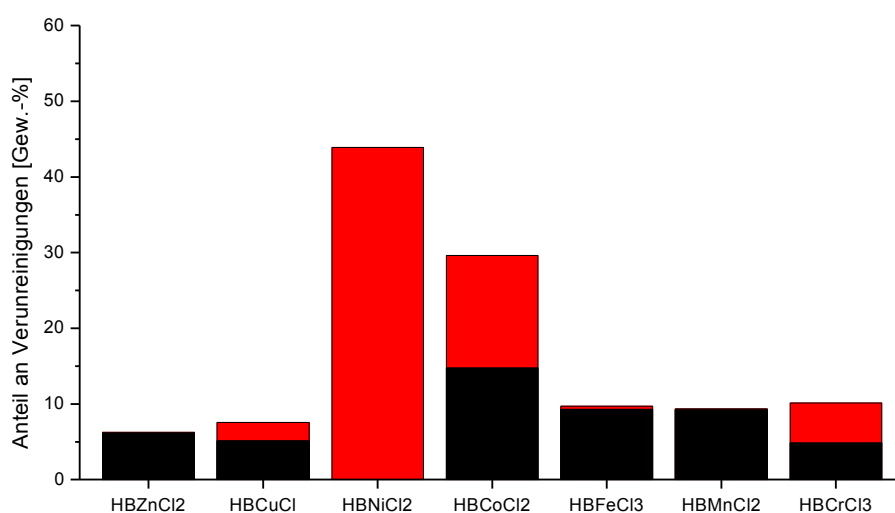
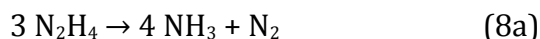


Abbildung 51: Gravimetrischer Gesamtanteil der Verunreinigungen: N_2H_4 (schwarz) und NH_3 (rot).

Der Zerfall kann auf zwei verschiedenen Wegen geschehen, die für gewöhnlich mit unterschiedlicher Gewichtung parallel zueinander ablaufen (Gleichung 8):⁸³



Da die spezifischen Gewichtungen für die vorliegenden Reaktionen nicht bekannt sind, können lediglich Mindestwerte der Verunreinigung für den Fall, dass die Reaktion vollständig nach Gleichung 8a abläuft, angegeben werden. Beim Vergleich der dadurch noch maximal abgegebenen Mengen an Wasserstoff (Abbildung 51) zeigt sich dabei deutlich, dass insbesondere Cobaltchlorid, Chromchlorid und Nickelchlorid aufgrund ihres hohen Grades an Verunreinigungen für eine praktische Anwendung ausscheiden (letzteres ebenfalls aufgrund der explosiven Wasserstoffabspaltung). Im Fall des Kupferchlorid ist die Menge der Verunreinigungen zwar deutlich geringer, jedoch aufgrund der schwer zu erreichenden Abtrennung von Ammoniak vermutlich immer noch zu hoch.

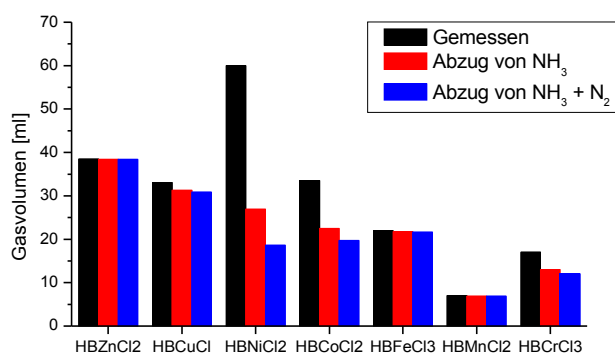


Abbildung 52: Vergleich der gemessenen Gasvolumen (schwarz), der um die Menge an gemessenem NH₃ korrigierten Gasvolumen (rot) und der zusätzlich um die berechnete Menge N₂ korrigierten Gasvolumen (blau).

Somit scheiden unter diesen Gesichtspunkten alle getesteten Katalysatoren aus, die von Hydrazinboran zu ihrer elementaren Form reduziert werden. Als guter Indikator, ob dies bei einer noch nicht getesteten Verbindung geschehen wird, können Literaturdaten zur Reaktion mit wasserfreiem Hydrazin herangezogen werden. Zwar wird in allen

Reaktionen Hydrazin freigesetzt, jedoch ist dieses aufgrund seines hohen Siedepunktes leichter abzutrennen als der gasförmige Ammoniak.

3.3.5.3 Einfluss auf die verfügbare Wasserstoffmenge

Vergleicht man die maximalen Wasserstoffkapazitäten von Gemischen aus HB und Katalysatoren mit jener des reinen HBs, so fällt schnell auf, dass der durchschnittliche Unterschied hierbei fast 2 Gew.-% ausmacht (Tabelle 9). Hierbei ist jedoch ebenfalls zu beachten, dass die Menge an verwendetem Katalysator mit 5 mol-% verhältnismäßig hoch angesetzt ist und beispielsweise HB gemischt mit 2,5 mol-% ZnCl_2 schon eine Wasserstoffgesamtkapazität von 14,2 Gew.-% H_2 hätte. Um jedoch möglichst einheitliche und reproduzierbare Messbedingungen zu erreichen, wurde dieser Verlust an Kapazität in Kauf genommen.

Tabelle 9: Vergleich der theoretisch maximal erreichbaren Wasserstoffmengen der untersuchten Substanzkombinationen.

Material (alle Katalysatoren in 5 mol.-% Konzentration)	Verfügbare Wasserstoffmenge (Gew.-%)
HB	15,26
HB / ZnCl_2	13,28
HB / CuCl	13,77
HB / NiCl_2	13,37
HB / CoCl_2	13,37
HB / FeCl_3	12,97
HB / MnCl_2	13,42
HB / CrCl_3	13,01

3.3.5.4 Einfluss auf die abgegebene Wasserstoffmenge

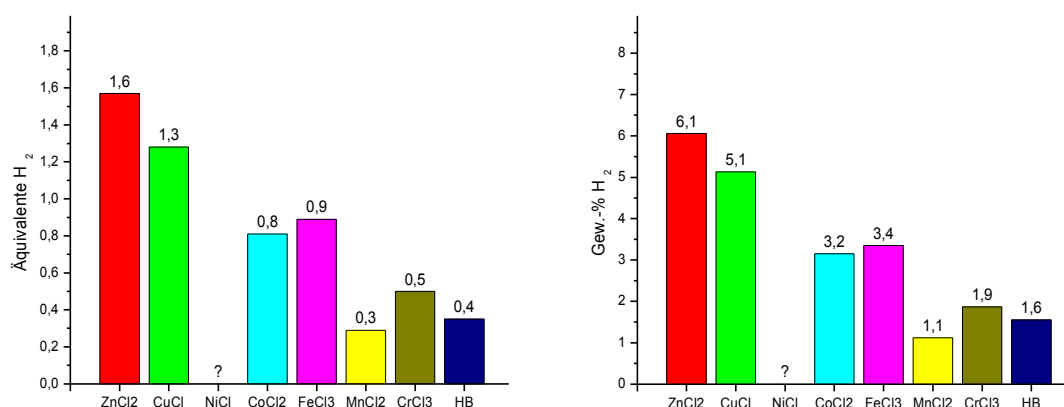


Abbildung 53: Vergleich der abgegebenen Wasserstoffmengen bezogen auf Äquivalente (links) und gravimetrischen Anteil (rechts).

Beim Vergleich der Mengen an abgegebenem Wasserstoff in Gegenwart katalytischer Mengen an Metallchloriden fällt auf, dass dabei mit Ausnahme von Mangan(II)chlorid deutlich höhere Ausbeuten als ohne Katalysator erzielt werden. Des Weiteren ist in der graphischen Auftragung (Abbildung 53) gut zu sehen, dass die katalytische Wirkung von links nach rechts innerhalb der ersten Übergangsmetallreihe zunimmt. Dieser Trend tritt sowohl im Fall der abgegebenen Äquivalente als auch beim gravimetrischen Vergleich der erreichten Werte auf. Der höchste Wert wird bei Verwendung von Zinkchlorid erzielt (6,1 Gew.-%), der niedrigste bei Manganchlorid (1,1 Gew.-%). Auch Kupferchlorid erzielt vergleichsweise hohe Werte, wohingegen mit Eisen- und Cobalt- und Chromchlorid eher mäßig gute Ergebnisse erhalten werden. Nickelchlorid beschleunigt die Reaktion unkontrolliert und führt zur Zersetzung des Hydrazinteils des Hydrazinborans.

3.3.5.5 Zusammenfassung der Metallchloride

Vergleicht man die getesteten Metallchloride hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysatoren zur Wasserstoffabspaltung, so scheidet Nickelchlorid aufgrund der Explosivität der Reaktion definitiv aus. Manganchlorid ist ebensowenig benutzbar, da es nicht zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften beiträgt. Chrom- und Cobaltchlorid katalysieren die Zersetzung zwar, jedoch werden dabei unerwünschte Nebenprodukte in erheblichem Maß gebildet. Eisenchlorid verdoppelt die Menge an abgegebenem Wasserstoff aus HB mit einer nur spurenweisen Verunreinigung des Gases, wohingegen Kupferchlorid die

Menge des Wasserstoffs zwar verdreifacht, dieser jedoch verunreinigt ist. Die besten Ergebnisse werden mit Zinkchlorid erzielt: Eine Vervierfachung der Wasserstoffabgabe bei gleichzeitig sehr niedrigen Anteilen an nachweisbaren Verunreinigungen der Gasphase.

3.4 Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurde das Wasserstoffabgabeverhalten von Hydrazinboran in einem Temperaturbereich von 70°C bis 150°C untersucht. Hierbei wurde das Ziel des DOE für 2015 (5,5 Gew.-% H₂) erreicht. Die Pyrolyseprodukte wurden mit einer großen Bandbreite moderner Analysemethoden untersucht, um Hinweise auf Struktur und Zersetzungsmechanismus zu gewinnen. Sämtliche Ergebnisse sprechen dafür, dass eine von Goubeau und Ricker 1963 formulierte Reaktionsgleichung zutrifft und sich bei der Reaktion zunächst ein regelmäßiges Polymer der Form (BH₂NHNHBH₂)_n bildet, in dem die Monomere über jeweils zwei Bor-Stickstoffbindungen miteinander verknüpft sind. Bei erhöhten Temperaturen scheint sowohl intra- als auch intermolekular zusätzlicher Wasserstoff aus dieser Verbindung abgespalten zu werden. Fallhammertests zeigten jedoch, dass die Zersetzungsprodukte mechanisch nur mäßig belastbar sind und teils explosiv reagieren.

Um die Wasserstoffabgabe aus Hydrazinboran zu verbessern, wurden stöchiometrische Mengen an Leichtmetallhydriden zugegeben, was im Fall von Lithiumhydrid eine signifikante Steigerung der freigesetzten Mengen an Wasserstoff zur Folge hatte, wodurch schon bei 90°C das vom DOE für 2015 gesetzte Ziel erreicht wird.

Da jedoch einerseits die hierbei benötigte Temperatur höher liegt als gefordert (85°C), und sich andererseits abzeichnete, dass die Reaktionsprodukte teilweise hochexplosiv auf mechanische Belastung reagieren, wurde versucht, die Reaktion mit Hilfe von Übergangsmetallchloriden in katalytischen Mengen zu beeinflussen. Insbesondere durch die Zugabe von Zinkchlorid und Kupfer(I)chlorid wurden bereits bei 70°C den Zielsetzungen des DOE entsprechende Ergebnisse erzielt. Dabei ist die Reaktion des Zinkchlorids von besonderem Interesse, da das entstehende Gas nur Spuren an Verunreinigungen aufweist.

Trotz sehr guter Ergebnisse, die mit einem vergleichsweise geringen technischen und finanziellen Aufwand erreicht werden können, steht einer weitverbreiteten Anwendung von Hydrazinboran als Wasserstoffspeicher noch die Explosivität des hydrazinbasierten Systems im Weg. Möglichkeiten, dieses Risiko zu minimieren, könnten beispielsweise die Adsorption des Hydrazinborans in mesoporösen Materialien oder die katalytische Zersetzung in ionischen Flüssigkeiten sein.

3.5 Summary

This work investigated the hydrogen release properties of hydrazine borane in a temperature range from 70°C to 150°C, and the DOE targets for 2015 (5,5 wt% H₂) were reached. The reaction products of the pyrolysis were investigated with a wide range of modern analysis techniques in order to gain insight into both structure and decomposition mechanism. All results suggest that a reaction equation described by Goubeau and Ricker in 1963 is correct, and that the initial reaction product is a polymer consisting of (BH₂NHNHBH₂) monomers linked by two boron-nitrogen bonds at a time. At elevated temperatures, hydrogen release seems to occur due to both inter- and intramolecular reaction. Falling hammer tests however have shown that the decomposition products are only moderately stable under mechanical stress and sometimes react explosively.

Stoichiometric amounts of light metal hydrides were added in order to improve the hydrogen release properties of hydrazine borane. In the case of lithium hydride, this induced a significant increase in the amount of hydrogen released, and the DOE targets for 2015 were already reached at a temperature of 90°C.

Since this temperature is still higher than the specifications (85°C) and it also became apparent that the products of these reactions sometimes exhibit a high tendency to explode under even light mechanical stress, the influence of catalytic amounts of transition metal chlorides on the reactions was tested. The best results were achieved by addition of zinc chloride and copper(I) chloride, in which cases the DOE requirements were met at a temperature as low as 70°C. The reaction of the zinc chloride is of special interest since the resulting gas does contain only trace amounts of gaseous contaminants.

However, even though outstanding results were achieved with a comparably low technical and monetary effort, the explosiveness of this hydrazine based system will most likely stand in the way of widespread practical applications. Potential solutions to minimize this risk could include the adsorption of hydrazine borane in mesoporous substances or the catalysed decomposition in ionic liquids.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden unter strengem Ausschluss von Luft und Wasser nach Standard-Schlenktechniken in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Soweit nicht anders erwähnt, wurden die verwendeten Reagenzien unter Argon-Atmosphäre gelagert und in einer Argon- gefüllten Glovebox (MBraun, Modell Lab master SP) in die Reaktionsgefäße überführt.

4.1.2 Chemikalien

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift absolutiert.⁸⁴

¹⁵N-markiertes Dihydrazinsulfat wurde von der Firma Crescent Chemical Company bezogen.

Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma Eurisotop bezogen.

Alle übrigen Chemikalien stammten aus Arbeitskreisbeständen oder wurden von der Materialverwaltung des Instituts für Chemie und Biochemie (Anorganische Chemie) der FU Berlin zur Verfügung gestellt.

4.1.3 Instrumente

Festkörper-NMR-Spektren wurden am National Research Council Canada in Ottawa von Igor Moudrakovski, Andreas Brinkmann und Chris Radcliffe gemessen. Die dazu benötigten Proben wurden bei einem Forschungsaufenthalt in den Laboratorien der Arbeitsgruppe Tom Bakers an der University of Ottawa synthetisiert.

DSC-TG und TGA-MS-Messungen wurden am Helmholtz-Zentrum Berlin (Lise Meitner-Campus, Berlin-Wannsee) in Zusammenarbeit mit Katharina Rolfs, Sebastian Fiechter und Gerald Zehl durchgeführt.

Fallhammertests und DSC-Messungen an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung wurden von Bianca Fourier und Heike Michael-Schulz durchgeführt.

Pulverdiffraktogramme wurden von Denis Petri an der Freien Universität Berlin gemessen.

Gas-IR-Spektrometer	Shimadzu FTIR 8400S
Feststoff-IR-Spektren	Nicolet IS 10 Smart DurasamplIR
Pulverdiffraktometer	Stoe StadiP mit Ge Monochromator
DSC-TG (HZB)	Netzsch DSC 404c
TGA-MS (HZB)	Netzsch TG 209F1 Iris / Balzers Prisma
DSC (BAM)	Perkin Elmer DSC 4000
Festkörper-NMR-Spektren	Bruker Avance-900
Rohrofen	HTM Reetz LOSA 600-40-180

4.1.4 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Wasserstoffabgabe

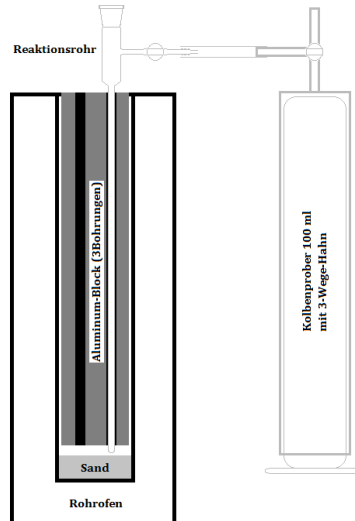


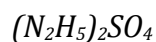
Abbildung 54: Schematischer Aufbau der Versuche zur Bestimmung der abgegebenen Wasserstoffmengen.

Die Proben werden in einem Glasrohr (Durchmesser 5 mm, Länge 25 cm) mit Normschliff (NS 14,5) und Schlenkhahn in einem einseitig offenen Rohrofen erhitzt. Um den Temperaturgradienten zu minimieren, ist der Ofen mit einem passenden Aluminiumblock versehen, der drei Bohrungen (Durchmesser 6 mm) aufweist, in die die Reaktionsrohre eingeführt werden können. Um die Menge des entstehenden Gases zu

messen, wird dieses über den Schlenkhahn in einen Kolbenprober (Glas, 100 ml mit 3-Wege-Hahn, mit Silikonöl abgedichtet) geleitet.

4.2 Experimente

4.2.1 Synthese von Hydrazinboran⁶⁷



18 g $N_2H_6SO_4$ (138 mmol) werden mit 7.5 g N_2H_5OH (150 mmol) umgesetzt. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, das entstandene Rohprodukt wird fein gemörsert und anschließend einige Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute $(N_2H_5)_2SO_4$: 21.57 g (133 mmol, 96% d. Th.)



21.57 g (133 mmol) $(N_2H_5)_2SO_4$ werden mit 10.1 g bei 100°C im Vakuum getrockneten $NaBH_4$ (267 mmol, 2 Äq.) in einem mit Argon gefluteten Kolben vermischt und in 50 ml absolutiertem Dioxan suspendiert. Der Ansatz wird über Nacht mit aufgesetztem Blasenähler gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf ca. die Hälfte des Volumens eingengt und mit Pentan versetzt, bis eine Trübung der Lösung nicht mehr verschwindet. Lässt man den Ansatz über Nacht bei 4°C stehen, bilden sich farblose Kristalle. Diese werden filtriert und mit reichlich Pentan gewaschen. Die Filtrate werden vereinigt und die sich wieder trübende Lösung über Nacht bei 4°C gelagert. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis das auskristallisierte Hydrazinboran Verunreinigungen aufweist.

Ausbeute $N_2H_4BH_3$: 5.3 g (114 mmol, 43% d. Th.)

1H NMR (C_4D_8O): $\delta = 1.48$ (q, 3H, $^1J_{BH} = 94.5$ Hz, BH_3); 3.59 (s, 2H, NNH_2); 6.06 (s, 2H, BNH_2) ppm.

^{11}B NMR (C_4D_8O): $\delta = -16.7$ (q, $^1J_{BH} = 94.5$ Hz, BH_3) ppm.

$^{15}\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ wurde analog dazu unter Verwendung von $(^{15}\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ in 90% Ausbeute erhalten.

^1H NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$) : $\delta = 1.48$ (q, 3H, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 94.3$ Hz, BH_3); 3.49 (dt, 2H, NNH_2 , $^1J(^{15}\text{N}-^1\text{H}) = 46.6$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.16$ Hz); 6.06 (dq, 2H, BNH_2 , $^1J(^{15}\text{N}-^1\text{H}) = 75.07$ Hz, $^2J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 4.01$ Hz) ppm.

^{11}B NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$) : $\delta = -17.95$ (q, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 94.3$ Hz, BH_3) ppm.

^{15}N NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$) : $\delta = 46.33$ (d, BNH_2 , $^1J(^{15}\text{N}-^{15}\text{N}) = 4.1$ Hz); 71.57 (d, NNH_2 , $^1J(^{15}\text{N}-^{15}\text{N}) = 4.1$ Hz) ppm.

4.2.2 Allgemeine Versuchsvorschrift zur Wasserstoffabgabe

Die zu untersuchende Substanz (Tabelle 10) wird in einer Argon-gefüllten Glovebox in ein Reaktionsrohr (Beschreibung siehe „Versuchsaufbau Wasserstoffabgabe“) gefüllt. Beim Verbinden mit dem Kolbenprober muss darauf geachtet werden, dass die Apparatur mittels des 3-Wege-Hahns sorgfältig mit Argon gespült wird. Das Reaktionsrohr wird in den vorgeheizten Rohrofen eingeführt und die Gasentwicklung in geeignet gewählten Zeitabständen gemessen. Nach Beendigung der Reaktion wird das gebildete Gas über den 3-Wege-Hahn in eine evakuierte Gas-IR-Küvette (Fenster: KBr) geleitet.

Tabelle 10: Zusammensetzung der untersuchten Substanzen

Abkürzung	Hydrazinboran [mg / mmol]	Additiv [mg / mmol]
HB	45,7 / 1,00	-
HB / LiH	45,7 / 1,00	7,9 / 1
HB / 2 LiH	45,7 / 1,00	15,8 / 2
HB / 0.5 MgH ₂	45,7 / 1,00	13,2 / 0,5
HB (Zn)	45,7 / 1,00	3,3 / 0,05
HB (Ti)	45,7 / 1,00	2,4 / 0,05
HB (ZnCl ₂)	45,7 / 1,00	6,8 / 0,05
HB (CuCl)	45,7 / 1,00	5,0 / 0,05
HB (NiCl ₂)	45,7 / 1,00	6,5 / 0,05
HB (CoCl ₂)	45,7 / 1,00	6,5 / 0,05
HB (FeCl ₃)	45,7 / 1,00	8,1 / 0,05
HB (MnCl ₂)	45,7 / 1,00	6,3 / 0,05
HB (CrCl ₃)	45,7 / 1,00	7,9 / 0,05

4.2.3 Daten im digitalen Anhang

Die Daten des digitalen Anhangs sind bei Prof. Dr. Dieter Lentz im Institut für Chemie der Freien Universität Berlin, Abteilung Anorganische und Analytische Chemie, hinterlegt.

- Wasserstoffabgaben (.dat)

Dateiname: {*Mischung*}_{*Temperatur*}_{*Äquivalente (Eq) oder Gewichtsprozent (Gew)*}, z. B. HB-MnCl₂_70_Gew.dat

- HB
 - HB / LiH
 - HB / 2 LiH
 - HB / 0,5 MgH₂
 - HB / Katalysatoren (Zn, Ti, ZnCl₂, CuCl, CoCl₂, FeCl₃, MnCl₂, CrCl₃)
- DSC-TG (.txt)
 - 5 K/min
 - 1 K/min

- IR Feststoffe (.csv und .spa)

Dateiname: IRFS_{*Mischung*}_{*Zersetzungstemperatur*}-{*Ansatz*},

z. B. IRFS_HB-FeCl₃_70-2.csv

- HB
 - HB / LiH
 - HB / Katalysatoren (Zn, Ti, ZnCl₂, CuCl, CoCl₂, FeCl₃, MnCl₂, CrCl₃)
- NMR (Lösung) des ¹⁵N-markierten Hydrazinborans (Bruker Originaldateien)
 - ¹H HB-15N_1H
 - ¹¹B HB-15N_11B
 - ¹¹B, ¹H entkoppelt HB-15N_11B-1H

- ^{15}N HB-15N_15N
 - ^{15}N , ^1H entkoppelt HB-15N_15N-1H
 - ^{15}N , dept Messung HB-15N_15Ndept
- Pulverdiffraktogramme (.xyd)
- Dateiname: {Mischung}_Zersetzungstemperatur}, z. B. HB-ZnCl₂_70.xyd
- HB_90 bis HB_150
 - HB / Katalysatoren (ZnCl₂, CuCl, CoCl₂, FeCl₃, MnCl₂, CrCl₃)
- TGA-MS (.asc)
- TGA-MS_HB_1bis200_1Kmin: Zersetzung von HB, Heizrate 1K/min, untersuchte m/z 1 bis 200.
 - TGA-MS_HB_2-17-28-32_1Kmin: Zersetzung von HB, Heizrate 1K/min, untersuchte m/z: 2; 17; 28; 32.
- Festkörper-MAS-NMR
- MAS-NMR_HB(15Nlabeled)_NMR900.ppt: Powerpoint-Präsentation mit sämtlichen Daten (^{15}N und ^{11}B) des Zersetzungsprodukts von reinem HB in graphischer Form.
 - MAS-NMR_HB-ZnCl₂_70_11B_900MHz.tif: Zersetzungsprodukt HB(ZnCl₂), ^{11}B -Spektrum.
 - MAS-NMR_HB-ZnCl₂_70_15N_900MHz.tif: Zersetzungsprodukt HB(ZnCl₂), ^{15}N -Spektrum.

5 Abkürzungsverzeichnis

AB	Ammoniak-Boran-Komplex, NH_3BH_3
Äq.	Äquivalente
a. u.	Arbitrary Units, willkürliche Einheiten
BAM	Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung
CC	Carbon Cryogel
DADB	Diammoniat des Diborans, $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+\text{BH}_4^-$
DOE	Department of Energy (USA)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
Gew.-%	Gewichtsprozent
HB	Hydrazinboran, $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$
HBB	Hydrazin- <i>bis</i> -boran, $\text{N}_2\text{H}_4(\text{BH}_3)_2$
LiAB	Lithiumamidoboran, LiNH_2BH_3
MAS	Magic Angle Spinning
MOF	Metal Organic Framework
MS	Massenspektrometrie
PB	Polyborazyl
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
XRD	X-Ray Diffraction

6 Literatur

1. A. J. Esswein und D. G. Nocera, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4022-4047.
2. M. Winter und R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4245-4270.
3. U. Eberle, M. Felderhoff, und F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6608-6630.
4. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf
5. M. Hirscher und B. Panella, *Scripta Materialia*, 2007, **56**, 809-812.
6. <http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/42220.pdf>
7. T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 8116-8118.
8. F. H. Stephens, V. Pons, und R. T. Baker, *Dalton Trans.*, 2007, 2613-2626.
9. D.-P. Kim, K.-T. Moon, J.-G. Kho, J. Economy, C. Gervais, und F. Babonneau, *Polym. Adv. Technol.*, 1999, **10**, 702-712.
10. F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Rößler, und G. Leitner, *Thermochim. Acta*, 2002, **391**, 159-168.
11. S. D. Benedetto, M. Carewska, C. Cento, P. Gislou, M. Pasquali, S. Scaccia, und P. P. Prosini, *Thermochim. Acta*, 2006, **441**, 184-190.
12. A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, und T. Autrey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3578-3582.
13. H. Kim, A. Karkamkar, T. Autrey, P. Chupas, und T. Proffen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 13749-13755.
14. A. Feaver, S. Sepehri, P. Shamberger, A. Stowe, T. Autrey, und G. Cao, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 7469-7472.
15. S. A. Al-Muhtaseb und J. A. Ritter, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 101-114.
16. S. Sepehri, B. B. Garcia, und G. Cao, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4034-4037.
17. D. J. Heldebrant, A. Karkamkar, N. J. Hess, M. Bowden, S. Rassat, F. Zheng, K. Rappe, und T. Autrey, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5332-5336.
18. A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid, und T. Autrey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1831-1836.
19. Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, und W. I. F. David, *Nat. Mater.*, 2007, **7**, 138-141.
20. X. Kang, Z. Fang, L. Kong, H. Cheng, X. Yao, G. Lu, und P. Wang, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2756-2759.

21. Z. Xiong, Y. S. Chua, G. Wu, W. Xu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, J. Linehan, T. Smurthwaite, and T. Autrey, *Chem. Commun.*, 2008, 5595.
22. K. J. Fijałkowski und W. Grochala, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2043.
23. H. Wu, W. Zhou, und T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14834-14839.
24. R. V. Genova, K. J. Fijałkowski, A. Budzianowski, und W. Grochala, *J. Alloys Compd.*, 2010, **499**, 144-148.
25. C. Wu, G. Wu, Z. Xiong, X. Han, H. Chu, T. He, und P. Chen, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3-5.
26. Y. S. Chua, G. Wu, Z. Xiong, T. He, und P. Chen, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 4899-4904.
27. Y. S. Chua, G. Wu, Z. Xiong, A. Karkamkar, J. Guo, M. Jian, M. W. Wong, T. Autrey, und P. Chen, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5752.
28. X. Kang, L. Ma, Z. Fang, L. Gao, J. Luo, S. Wang, und P. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 2507.
29. L. Li, X. Yao, C. Sun, A. Du, L. Cheng, Z. Zhu, C. Yu, J. Zou, S. C. Smith, P. Wang, H.-M. Cheng, R. L. Frost, und G. Q. (Max) Lu, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 265-271.
30. Z. Li, G. Zhu, G. Lu, S. Qiu, und X. Yao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1490-1491.
31. J. Zhao, J. Shi, X. Zhang, F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, und J. Chen, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 394-397.
32. D. W. Himmelberger, L. R. Alden, M. E. Bluhm, und L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 9883-9889.
33. D. W. Himmelberger, C. W. Yoon, M. E. Bluhm, P. J. Carroll, und L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14101-14110.
34. P. A. Storozhenko, R. A. Svitsyn, V. A. Ketsko, A. K. Buryak, und A. V. Ul'yanov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Transl. of Zh. Neorg. Khim.)*, 2005, **50**, 980-985.
35. M. Chandra und Q. Xu, *J. Power Sources*, 2006, **159**, 855-860.
36. M. Chandra und Q. Xu, *J. Power Sources*, 2006, **156**, 190-194.
37. F. Cheng, H. Ma, Y. Li, und J. Chen, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 788-794.
38. Q. Xu und M. Chandra, *J. Power Sources*, 2006, **163**, 364-370.
39. J.-hyun Park, H.-S. Kim, H.-J. Kim, M.-K. Han, und Y.-G. Shul, *Res. Chem. Intermed.*, 2008, **34**, 709-715.
40. J.-M. Yan, X.-B. Zhang, S. Han, H. Shioyama, und Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 2287-2289.
41. J.-M. Yan, X.-B. Zhang, S. Han, H. Shioyama, und Q. Xu, *J. Power Sources*, 2009, **194**, 478-481.
42. J.-M. Yan, X.-B. Zhang, H. Shioyama, und Q. Xu, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 1091-1094.

43. F. Durap, M. Zahmakıran, und S. Özkar, *Appl. Catal. A: General*, 2009, **369**, 53-59.
44. Y. Li, L. Xie, Y. Li, J. Zheng, und X. Li, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 8951-8954.
45. Ygal D. Blum und Richard M. Laine, USPTO 4801439.
46. C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, und I. Manners, *Chem. Commun.*, 2001, 962-963.
47. V. Pons, R. T. Baker, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, J. C. Linehan, M. H. Matus, D. J. Grant, und D. A. Dixon, *Chem. Commun.*, 2008, 6597.
48. C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, und I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9424-9434.
49. C. A. Jaska und I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9776-9785.
50. Y. Chen, J. L. Fulton, J. C. Linehan, und T. Autrey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3254-3255.
51. J. L. Fulton, J. C. Linehan, T. Autrey, M. Balasubramanian, Y. Chen, und N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 11936-11949.
52. A. Paul und C. B. Musgrave, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 8153-8156.
53. N. Blaquiere, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, und K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14034-14035.
54. J. R. Vance, A. P. M. Robertson, K. Lee, und I. Manners, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 4099-4103.
55. W. R. H. Wright, E. R. Berkeley, L. R. Alden, R. T. Baker, und L. G. Sneddon, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 3177.
56. S. S. Mal, F. H. Stephens, und R. T. Baker, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2922.
57. S.-K. Kim, W.-S. Han, T.-J. Kim, T.-Y. Kim, S. W. Nam, M. Mitoraj, Ł. Piekoś, A. Michalak, S.-J. Hwang, und S. O. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9954-9955.
58. R. P. Shrestha, H. V. K. Diyabalanage, T. A. Semelsberger, K. C. Ott, und A. K. Burrell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 2616-2621.
59. M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, und S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 905-907.
60. M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, und K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12048-12049.
61. B. L. Conley und T. J. Williams, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4815.
62. R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, und R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1844-1845.
63. S. Hausdorf, F. Baitalow, G. Wolf, und O. R. L. Mertens, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 608-614.
64. B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, und F. H. Stephens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6812-6816.
65. A. D. Sutton, B. L. Davis, K. X. Bhattacharyya, B. D. Ellis, J. C. Gordon, und P. P. Power, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 148.

66. A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, und M. Vasiliu, *Science*, 2011, **331**, 1426-1429.
67. J. Goubeau und E. Ricker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1961, **310**, 123-142.
68. H. W. Lucien, *J. Chem. Eng. Data*, 1961, **6**, 584-586.
69. D. F. Gaines und R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3592-3594.
70. K. Ito, H. Watanabe, und M. Kubo, *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1043.
71. W. Berthold, *Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim Basel, 1981.
72. A. F. Zhigach, V. V. Zakharov, G. B. Manelis, G. N. Nechiporenko, V. S. Nikitin, und B. M. Esel'son, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1973, **18**, 931– 933.
73. V. S. Garkusha-Bozhko, S. M. Baranov, und O. P. Shvaika, *Ukr. Khim. Zh.*, 1972, **38**, 171-174.
74. T. Kauffmann, H. Henkler, C. Kosel, W. Schoeneck, und D. Wolf, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 752-752.
75. L. Sacconi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* , 1963, **25**, 1389-1393.
76. A. Ferrari, A. Braibanti, und G. Bigliardi, *Acta Cryst.*, 1963, **16**, 498-502.
77. D. Nichols und R. Swindells, *J. Inorg. Nucl. Chem.* , 1969, **31**, 3313-3315.
78. M. Zheng, R. Cheng, X. Chen, N. Li, L. Li, X. Wang, und T. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, **30**, 1081-1089.
79. H. Franzen und O. von Mayer, *Z. Anorg. Chem.*, 1908, **60**, 247-291.
80. J. M. Bellerby, D. A. Edwards, und D. Thompsett, in *USAF Engineering Services Laboratory Report ESL-TR-87-74*, 1988.
81. T. J. Clark, C. A. Russell, und I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9582-9583.
82. T. W. B. Welsh und H. J. Broderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 816-824.
83. J. Völter und G. Lietz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, **366**, 191-200.
84. H. Becker, *Organikum : organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 23. edn., 2009.