

# Komplekse metalhydrider

## Nye multifunktionelle materialer

Nye typer af metalhydrider kan meget mere end at opbevare hydrogen. Eksempelvis er nogle metalhydrider gode faststofelektrolytter og kan bruges i batterier, andre kan være sensorer eller "intelligente vinduer". Mulighederne er mange.

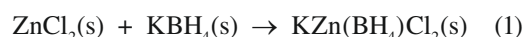
Af Elisabeth Grube, Lars H. Jepsen og Torben R. Jensen, Institut for Kemi, Interdisciplinær Nanoscience Center, Aarhus Universitet

Hydrogen, det simpleste grundstof af alle, har en utrolig mangfoldig kemi, og danner forbindelser med de fleste andre grundstoffer med mange forskellige typer bindinger. Den seneste forskning har ført til opdagelsen af en række nye metalhydrider med stor variation i både struktur og sammensætning, og med mange nye spændende egenskaber. Resultaterne viser, at metalhydrider både har potentialet til kompakt opbevaring af hydrogen og samtidig kan have andre fascinerende egenskaber, figur 1 [1].

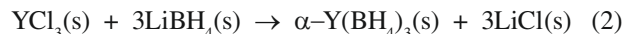
### Fremstilling af komplekse metalhydrider

Komplekse metalhydrider (se faktaboks) kan fremstilles mekanokemisk eller fra en opløsning under inerte betingelser, figur 2. Mekanokemisk syntese, udført ved højenergikugleformaling,

har givet en række helt nye forbindelser, der måske ikke kan fremstilles ved andre metoder. Den simpleste reaktion, der kan forløbe, er additionsreaktionen eksemplificeret ved syntesen af  $\text{KZn}(\text{BH}_4)\text{Cl}_2$  ud fra  $\text{ZnCl}_2$  og  $\text{KBH}_4$ , se reaktionsskema 1.  $\text{KZn}(\text{BH}_4)\text{Cl}_2$  indeholder komplekset  $[\text{Zn}(\text{BH}_4)\text{Cl}_2]^-$ . Dette viser tydeligt, at bindinger brydes, og nye kemiske bindinger dannes ved mekanokemisk syntese [2].



Dobbeltsubstitutionsreaktion er nok den mest almindelige mekanokemiske reaktion. Reaktionsskema 2 viser dannelsen af yttriumborhydrid og et typisk problem, nemlig at det ønskede produkt ofte er kontamineret med et inert salt, her  $\text{LiCl}$ .

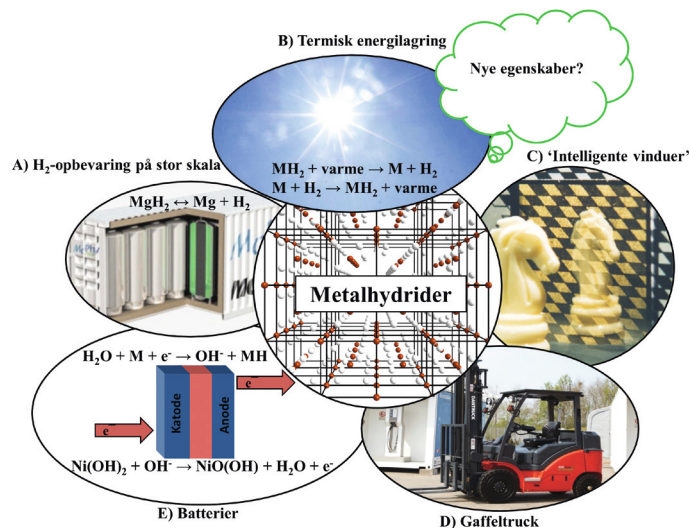


Reaktionerne kan også være mere komplekse, f.eks. syntesen af natriumzinkborhydrider. En lille ændring i sammensætning af reaktanterne fra 1:2,5 til 1:3 giver stor ændring i sammensætning og struktur af produktet, se reaktionsskema 3 og 4 [2]. Forbindelsen  $\text{NaZn}_2(\text{BH}_4)_5$  indeholder den dinukleære komplekse anioner  $[\text{Zn}_2(\text{BH}_4)_5]^-$ , hvorimod  $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3$  indeholder anionen  $[\text{Zn}(\text{BH}_4)_3]^-$ .



Meget tyder på, at mekanokemiske reaktioner sker på grund af trykpåvirkningen under kugleformaling. Metoden kan derfor opfattes som komplementær til traditionel faststof syntese, hvor faste stoffer opvarmes, og reaktioner finder sted på grund af diffusion af primært kationer. Dog har mekanokemi også sine begrænsninger. Eksempelvis er der monometalliske metalhydrider, der kun kan fremstilles på ren form via solventbaserede metoder [2].

Syntese af serier af metalborhydrider med varierende antal koordinerende ammoniakmolekyler er for nyligt blevet udviklet på Aarhus Universitet. Eksempelvis er serien  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{NH}_3$ ,  $n = 1, 2, 4, 5, 6$  og  $7$  blevet fremstillet ved at kombinere solventbaseret kemi, faststof-gas reaktioner, mekanokemi og termisk behandling. Dette åbner nye muligheder inden for koordinationskemi for at syntetisere serier af komplekser med forskelligt antal ligander. Disse forskningsresultater giver nye muligheder for kontrolleret at "skræddersy" nye kemiske forbindelser med ønskede forbedrede egenskaber, som er meget vigtigt inden for materialeforskning. Mekanokemi har et stort



Figur 1. Illustration af forskellige anvendelser af metalhydrider. Figuren er modificeret fra [1].

- Opbevaring af hydrogen på stor skala ved brug af magnesiumhydrid.
- Varmeoptagelse/frigivelse ved hydrogenafgivelse/optagelse bruges til termisk energilagring.
- Metalhydrider kan bruges i "intelligente vinduer", f.eks.  $\text{YH}_2/\text{YH}_3$ -systemet, som skifter mellem at være reflekterende (metallisk) og transparent (ionisk).
- Nogle metalhydrider kan reversibelt opbevare hydrogen på fast form og samtidig være ballastvægt i gaffeltrucks.
- Metalhydrid-batterier er kommercielle i dag.



Figur 2. Illustration af en række forskellige syntesemetoder. Ved at kombinere flere metoder som eksempelvis solvent-baseret kemi og mekanokemi (kuglemølle) åbnes nye muligheder for at skræddersy sammensætningen af nye kemiske forbindelser, der ikke tidligere er beskrevet.

ikke-udforsket potentiale inden for koordinationskemi, hvor en række forbindelser givetvis kan fremstilles, som ikke kan syntetiseres med andre metoder.

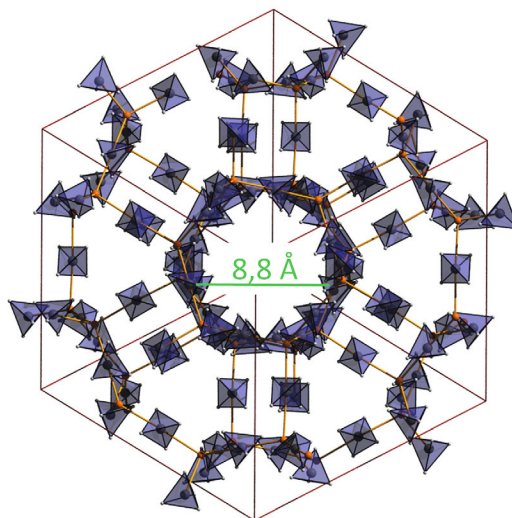
### Hydrogenopbevaring

Den stigende integration af vedvarende energi gør energiopbevaring mere og mere nødvendig. Populært sagt skal strøm, dannet fra sol og vind, kunne gemmes til vindstille nætter. En ny EU-rapport [3] fastslår, at hydrogen,  $H_2$ , kan blive en vigtig del af et nyt energisystem og give stor fleksibilitet til energisystemet, som også vil tillade udnyttelse af sol- og vindenergi til transport, f.eks. i biler. Hydrogen kan let fremstilles ved

### ■ Metalborhydrider

Komplekse metalhydrider, hvor hydrogen er kovalent bundet til lette grundstoffer som bor, nitrogen eller aluminium, har stor bevågenhed til hydrogenopbevaring, f.eks.  $LiBH_4$ ,  $LiNH_2$  og  $NaAlH_4$ , som indeholder kompleksene  $[BH_4]^-$ ,  $[NH_2]^-$ ,  $[AlH_4]^-$ . Tetrahydridoboranionen,  $BH_4^-$  (ofte kaldet borhydridionen), kan opfattes som en fleksibel tetraedisk ligand, der typisk koordinerer til metaller ved kantdeling ( $\eta^2$ ) eller evt. fladedeling ( $\eta^3$ ). Strukturen af monometalliske borhydrider varierer fra ionisk til kovalent, så der kan dannes saltlignende stoffer, f.eks.  $NaBH_4$  med  $NaCl$  strukturtype og faste stoffer med netværksstrukturer, f.eks.  $Mg(BH_4)_2$ , der kendes som syv forskellige polymorfe. Metalborhydrider har ofte strukturer, der er relateret til strukturerne af metaloxider, sikkert fordi  $[BH_4]^-$  og  $O^{2-}$  er isoelektroniske.  $BH_4^-$  har dog næsten dobbelt så stor radius (2,03 Å) og den halve ladning sammenlignet med oxidoionen,  $O^{2-}$ , og har derfor større tendens til at lade sig polarisere og danne mere retningsbestemte og kovalente bindinger. En række eksperimentelle studier peger på, at den termiske stabilitet af metalborhydrider falder med øget elektronegativitet af metallet. Desuden ser det ud til, at kun de overgangsmetaller med elektronfiguration  $d^0$ ,  $d^5$  eller  $d^{10}$ , er stabile ved stuetemperatur. Under anden verdenskrig var der stor interesse for molekulære borhydrider, f.eks.  $U(BH_4)_4$ , der kan anvendes til destillation af uranisotoper.

elektrokemisk spaltning af vand og kan bruges direkte som energilager, transporteres i rør eller måske reageres med  $CO_2$  og danne metanol eller metan [1,4].



Figur 3. Strukturen af nanoporøst magnesiumborhydrid,  $\gamma-Mg(BH_4)_2$ , der har ~30% hulrum i strukturen og et 3D-netværk af kanaler med en porestørrelse på op til ~8,8 Å, hvor små molekyler som hydrogen kan adsorberes, så der dannes,  $\gamma-Mg(BH_4)_2 \cdot 0,8H_2$ .

For at opnå stor vægt- og rumfangsmæssigt energi/hydrogenindhold fokuseres der på faste stoffer baseret på lette grundstoffer såsom bor, nitrogen eller aluminium, der kan absorbere hydrogen.

## UNIVERSITY OF COPENHAGEN

## 2015 NOBEL CRYSTAL BALL

### Invitation

Hvem kan forudsige Nobelprisen i kemi 2015? Hør syv topforskernes profeti. Ledere og studerende, gymnasielærere og opfindere, rådgivere, journalister og kemientusiaster inviteres til at stemme om den mest overbevisende spådom. Nyd en festlig aften i krystalkuglens skær og se ind i kemiens fremtid.

**Dato:** Torsdag 1. oktober 2015 kl 16:30 – 19:00

**Sted:** Universitetsparken 5, HC Ørstedts Instituttet, Auditorium 1

**Sprog:** Letforståeligt engelsk

**Pris:** Gratis. Tilmelding nødvendig.

Læs mere og tilmeld dig på [www.kemi.ku.dk](http://www.kemi.ku.dk)



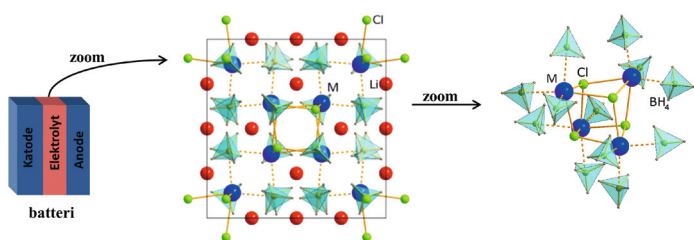
KØBENHAVNS UNIVERSITET  
KEMISK INSTITUT

| Kemisk forbindelse                      | Hydrogen- og energitæthed            |        |                                      |         | Temperatur for H <sub>2</sub> -afgivelse (°C) |
|-----------------------------------------|--------------------------------------|--------|--------------------------------------|---------|-----------------------------------------------|
|                                         | pr. rumfang<br>(g H <sub>2</sub> /L) | (MJ/L) | pr. masse<br>(vægt% H <sub>2</sub> ) | (MJ/kg) |                                               |
| LiBH <sub>4</sub>                       | 123                                  | 14,7   | 18,5                                 | 22,2    | 380                                           |
| γ-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>     | 82                                   | 9,9    | 14,9                                 | 17,9    | 250                                           |
| δ-Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>     | 147                                  | 17,6   | 14,9                                 | 17,9    | 250                                           |
| NaAlH <sub>4</sub>                      | 94                                   | 11,3   | 7,5                                  | 9,0     | 210                                           |
| Tryktank, p(H <sub>2</sub> ) = 700 bar* | ~28                                  | ~3,4   | ~3                                   | ~3,6    | 25                                            |
| Benzin                                  | -                                    | 32,0   | -                                    | 43,9    | -                                             |

\* Værdier angivet inkluderer rumfang og masse af tryktanken.

Tabel 1. Hydrogen- og energiindhold samt temperaturer for hydrogenafgivelse af en række komplekse metalhydrid-er. Værdierne er sammenlignet med benzin og hydrogen opbevaret som gas ved 700 bar tryk.

Metalborhydrid-er har vakt stor opmærksomhed på grund af den meget kompakte pakning af hydrogen. Polymorfen δ-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> har ekstremt højt volumetrisk hydrogenindhold (ρ<sub>v</sub> = 147 g H<sub>2</sub>/L), som er dobbelt så højt som densiteten af ren flydende hydrogen (ρ<sub>v</sub> = 71 g H<sub>2</sub>/L) [1]. Polymorfen γ-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> er det første nanoporøse metalhydrid, der reversibelt kan adsorbere små molekyler som f.eks. H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> og derved danne forbindelsen, γ-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·~0,8H<sub>2</sub>, som har et ekstremt højt hydrogenindhold på ~17,4 vægt% H<sub>2</sub>, se figur 3.



Figur 4. Strukturen af en ny lithium-ionleder, LiCe(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl (i midten), der indeholder isolerede komplekse anioner [Ce<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> (højre), der bliver ladningsbalanceret af Li<sup>+</sup>-kationer. Li, Ce og Cl er vist som hhv. røde, blå og grønne kugler, mens BH<sub>4</sub><sup>-</sup> er lyseblå.

En standard familiebil skal bruge 5 kg hydrogen for at opnå en rækkevidde på 500 km. Denne mængde hydrogen (5 kg) svarer til ca. 60 m<sup>3</sup> gas (ved trykket 1 bar og stuetemperatur), men det fylder kun 34 L og vejer 34 kg, hvis det er opbevaret i magnesiumborohydridet, δ-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [1].

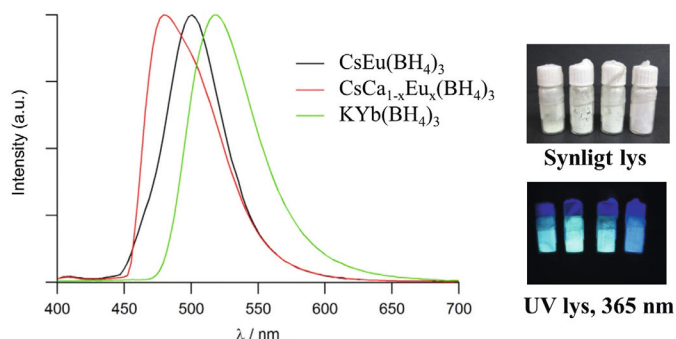
Metalborhydrid-er er ofte relativt stabile (stor dannelsesentalpi) og skal derfor opvarmes til ret høje temperaturer, før de afgiver hydrogen, tabel 1. Termodynamikken kan forbedres ved at lade to eller flere hydrid-er reagere, så kemiske reaktioner kan adderes. Et godt eksempel på en såkaldt "reaktiv hydrid komposit" er LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-systemet, som reversibelt opbevarer 11,5 vægt% H<sub>2</sub>. Det skal anvendes i et EU-finansieret demonstrationsprojekt (Bor4store) [5]:



Termodynamisk set (ΔH = 41 kJ/mol H<sub>2</sub>) skal reaktion (5) afgive hydrogen ved T = 170°C og p(H<sub>2</sub>) = 1 bar, i praksis skal der dog varmes op til 300°C på grund af den langsomme kinetik i de faste stoffer [5].

## Nye ionledende metalhydrid-er

En serie af isostrukturelle metalborhydridklorider baseret på sjældne jordarter, LiM(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl, M = La, Gd eller Ce er blevet fremstillet. Det var meget vanskeligt at bestemme strukturerne, som indeholder isolerede tetranukleære anioner [M<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> bestående af en forvredet kube af M<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> som kerne, figur 4 [1]. Det var kun muligt ved at kombinere synkrotronrøntgendiffraktion og neutron-diffraction og ved at optimere alle de eksperimentelt bestemte strukturmodeller med teoretiske beregninger (DFT). Tilsyneladende er denne struktur

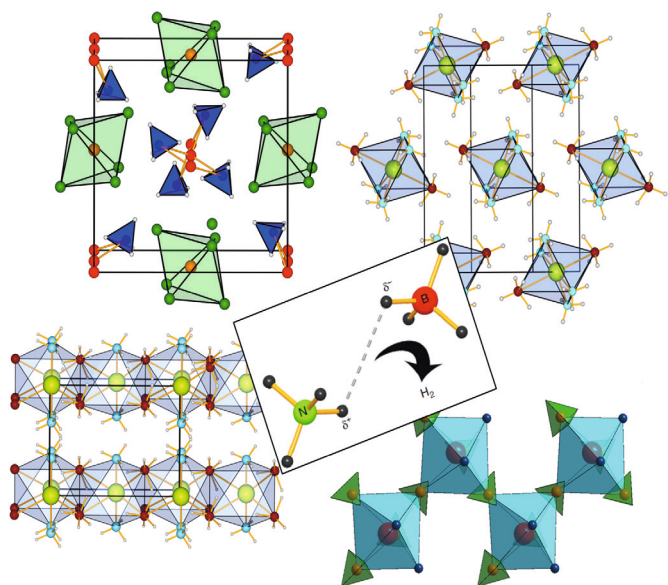


Figur 5. De nye perovskit-forbindelser, MM'(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, kan fremstilles med mange forskellige metaller eller substitueres med en lille mængde af f.eks. europium. Billederne til højre viser prøver af metalborhydrid-perovskitter med forskellig sammensætning i hhv. synligt og ultraviolet lys, og figuren til venstre viser, at lysudsendelsen kan modificeres ved at ændre sammensætningen af stoffet [6].

stabiliseret af høj entropi og ikke lav energi. Det stemmer godt overens med, at lithiumionerne kun fylder 2/3 af de ledige krystallografiske positioner. Det viste sig efterfølgende, at LiCe(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl har en meget høj lithiumionledningssevne, σ = 1.03 · 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>, ved stuetemperatur [1]. Ydermere har faststof NMR vist, at Li<sup>+</sup>-ionmobiliteten og BH<sub>4</sub><sup>-</sup>-dynamikken (muligvis rotation) sker på samme tidsskala, så ionledningen kan siges at skyldes en "skovl-hjul"-mekanisme (eng.: "paddle-wheel").

## Perovskitter med ekstrem variation i sammensætning

Faste stoffer med perovskitstrukturer er kendt for en lang række teknologisk vigtige materialeegenskaber såsom piezoelektricitet, superledning og optiske egenskaber, som kan bruges i lysudsendende dioder (LED) med forskellige farver.



Figur 6. I en lang række nye forbindelser fremstillet på Aarhus Universitet er hydrogen kovalent bundet til hhv. N og B, hvormed det er delvist positivt,  $H^{\delta+}$ , og delvist negativt ladet,  $H^{\delta-}$ . Dermed opnås stærke dihydrogen-vekselvirkninger, der er delvist ansvarlige for hydrogenafgivelse ved lavere temperaturer end traditionelle metalborhydrider.

Fornylig beskrev vi 30 nye metalborhydrider med perovskit-strukturer og meget forskellige sammensætninger i samarbejde med universitetet i Geneve [6]. Ydermere kan man udføre anionsubstitution, så  $BH_4^-$  udskiftes med  $Cl^-$ ,  $Br^-$  eller  $I^-$  og på den måde få en glidende overgang til halidbaserede perovskitter. Forbindelsen  $CsPb(BH_4)_3$  er det første halvledende metalborhydrid med et båndgab på  $\sim 1.5$  eV ved stuetemperatur. Disse metalborhydrider er endnu et eksempel på ekstrem fleksibel sammensætning og struktur, hvilket fører til *multifunktiona-litet*, dvs. hydrogenopbevaring kombineret med eksempelvis optiske egenskaber, halvleder- eller magnetiske egenskaber, figur 5 [6].

### Ekstremt hydrogenholdige stoffer med dihydrogenbindinger

Forbindelsen ammoniumborhydrid,  $NH_4BH_4$  (24.5 vægt%  $H_2$ ), indeholder omtrent lige så meget hydrogen som metan, men den er ustabil og henfalder langsomt til  $NH_3$  og  $BH_3$  ved stuetemperatur.  $NH_4^+$  har ca. samme størrelse som  $K^+$ , hvilket inspirerede til at substituere  $K^+$  med  $NH_4^+$  i  $KCa(BH_4)_3$ , hvorved der dannes  $NH_4Ca(BH_4)_3$  [6].  $NH_4Ca(BH_4)_3$  er stabil ved stuetemperatur og afgiver store mængder  $H_2$  under  $150^\circ C$ . Hydrogen er kovalent bundet til hhv. N og B, hvorved det bliver delvist positivt,  $H^{\delta+}$ , og negativt ladet,  $H^{\delta-}$ . Dermed kan der dannes dihydrogenbindinger,  $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$ , hvis styrke er af samme størrelsesorden som "almindelige" hydrogenbindinger [5]. Dihydrogenbindinger er også observeret i en række andre nye metalborhydridammoniak-forbindelser,  $M(BH_4)_m \cdot nNH_3$ , som eksempelvis  $Mn(BH_4)_2 \cdot nNH_3$  ( $n = 1, 2, 3$  og  $6$ ) [7]. Strukturerne af disse har visse ligheder med metakloridammoniak-forbindelser, der kan anvendes til ammoniakopbevaring og indirekte hydrogenopbevaring [8]. Dog har borhydridkomplekset  $BH_4^-$  en mere fleksibel koordinering end kloridionen og kan lave dihydrogenbindinger, figur 6. Det har vist sig, at forholdet mellem antal  $BH_4^-$ - og  $NH_3$ -molekyler ofte afgør gassammensætningen, der frigives under opvarmning: Hvis  $NH_3/BH_4^- \leq 1$  frigives renere hydrogen, hvorimod stigende mængder ammoniak frigives ved  $NH_3/BH_4^- > 1$  [5,7].

### Konklusion

I fremtiden bliver vi i stigende grad afhængige af udvikling af lukkede kredsløb for alle råstoffer og kemikalier, vi anvender. Alt skal genbruges for at skabe en ren og miljøvenlig fremtid. Desuden bliver udviklingen af et nyt energisystem baseret på vedvarende energi mere og mere nødvendigt – ikke på grund af mangel på fossilt brændstof – men primært af miljøhensyn. Her vil hydrogen givetvis komme til at spille en central rolle i forbindelse med opbevaring, transport og måske omdannelse af energi til andre former, evt. metan. Fremstilling af nye materialer med nyttige egenskaber kan være udgangspunktet for helt nye løsninger til de problemer, vi står overfor. Materialevidenskab, nye syntesemetoder og større forståelse af sammenhæng mellem strukturer og egenskaber er helt centralt. Denne artikel viser, at kemien af metalhydrider er mangfoldig, og at vi er på vej mod rationelt design af nye materialer med nyttige egenskaber.

E-mail:

Torben R. Jensen: trj@chem.au.dk

### Referencer

- Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives, Morten B. Ley, Lars H. Jepsen, Young-Su Lee, Young Whan Cho, José Bellosta von Colbe, Martin Dornheim, Masoud Rokni, Jens Oluf Jensen, Michael Sloth, Yaroslav Filinchuk, Jens Erik Jørgensen, Flemming Besenbacher, Torben R. Jensen, *Mater. Today*, 2014, 17(3), 122-128.
- Mechanochemical Synthesis of Hydrogen Storage Materials, J. Huot, D.B. Ravnsbæk, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche and T.R. Jensen, *Prog. Mater. Sci.* 2013, 58, 30-75.
- Commercialisation of energy storage in Europe, Fuel Cell and Hydrogen joint undertaking, March 2015.
- Energiopbevaring – nøglen til en fossilfri fremtid, Lars H. Jepsen og Torben R. Jensen, *Aktuel Naturvidenskab*, 2014, 6, 20-24.
- Boron-nitrogen based hydrides and reactive composites for hydrogen storage, Lars Jepsen, Morten B. Ley, Young Su-Lee, Young Whan Cho, Martin Dornheim, Jens Oluf Jensen, Yaroslav Filinchuk, Jens Erik Jørgensen, Flemming Besenbacher, Torben R. Jensen, *Mater. Today*, 2014, 17(3), 129-135.
- Structure and properties of complex hydride perovskite material, Pascal Schouwink, Morten B. Ley, Antoine Tissot, Hans Hagemann, Torben R. Jensen, Lubomir Smrčok and Radovan Černý, *Nature Comm.*, 2014, 5, 5706. 1-10.
- Tailoring the Properties of Ammine Metal Borohydrides for Solid-State Hydrogen Storage, Lars H. Jepsen, Morten B. Ley, Yaroslav Filinchuk, Flemming Besenbacher, Torben R. Jensen, *ChemSusChem*, 2015, 8, 1452-1463.
- C.H. Christensen, R.Z. Sørensen, T. Johannessen, U.J. Quaade, K. Honkala, T.D. Elmøe, R. Köhler, J.K. Nørskov, Metal Ammine Complexes for Hydrogen Storage. *J. Mater. Chem.* 2005, 15 (38), 4106-4108.



# Pipetteservice

Akkrediteret kalibrering  
Reparation • Vedligeholdelse

**Gilson Center of Excellence • Certificerede teknikere • 20 års erfaring**  
**• Alle førende fabrikater • Elektroniske certifikater • Serviceaftaler**



**Biolab A/S**  
Sindalsvej 29, DK-8240 Risskov,  
Tlf: 8621 2866 Fax: 8621 2301  
E-mail: pipetteservice@biolab.dk  
www.biolab.dk



**DANAK**  
Cal. Reg. Nr. 482