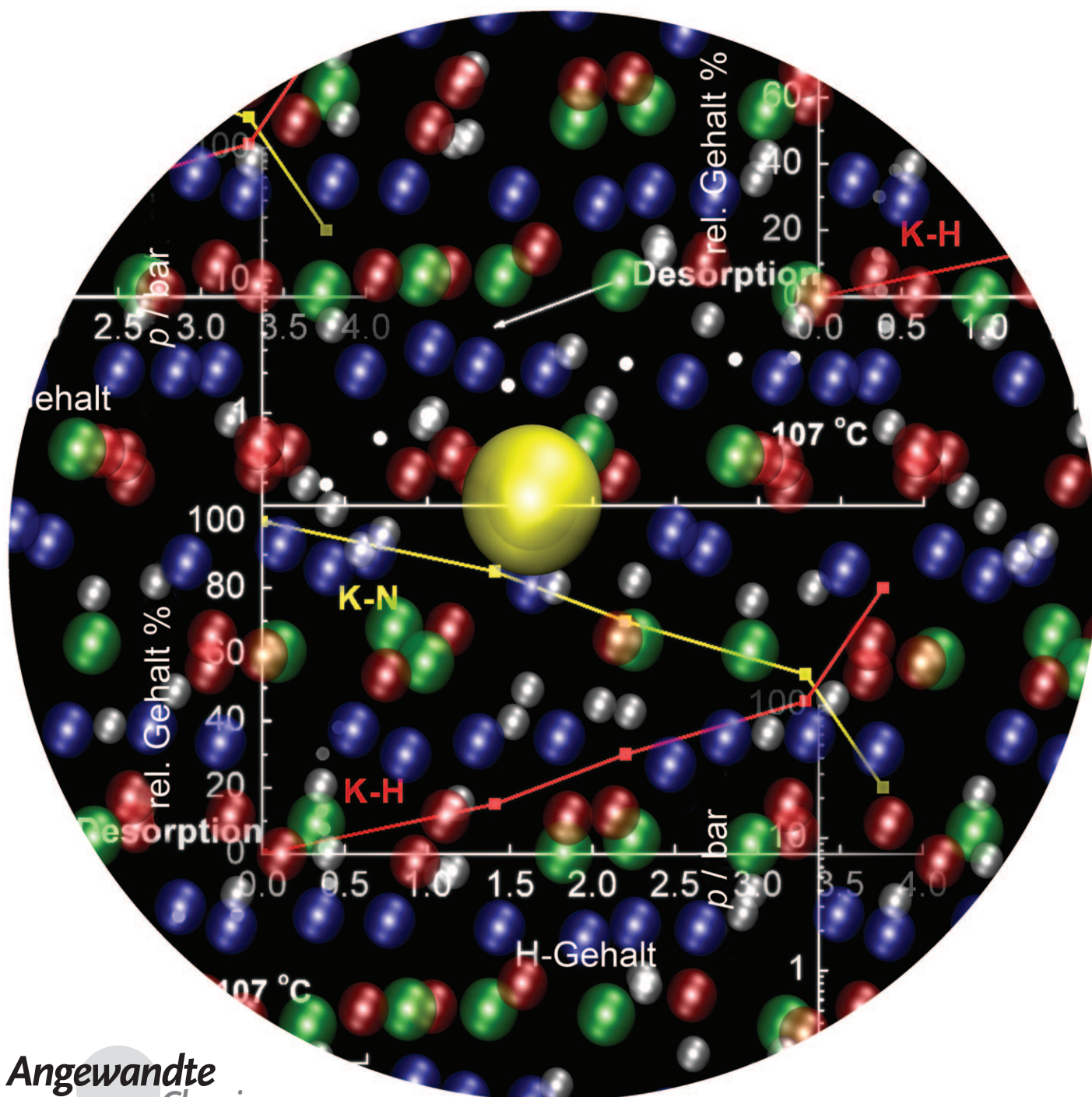


# Ein Kalium-modifiziertes $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2 \text{LiH}$ -System für die Wasserstoffspeicherung\*\*

Jianhui Wang, Tao Liu, Guotao Wu, Wen Li, Yongfeng Liu, C. Moysés Araújo, Ralph H. Scheicher, Andreas Blomqvist, Rajeev Ahuja, Zhitao Xiong, Ping Yang, Mingxia Gao, Hongge Pan und Ping Chen\*

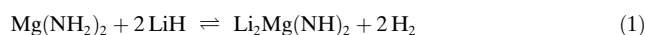


Angewandte  
Chemie

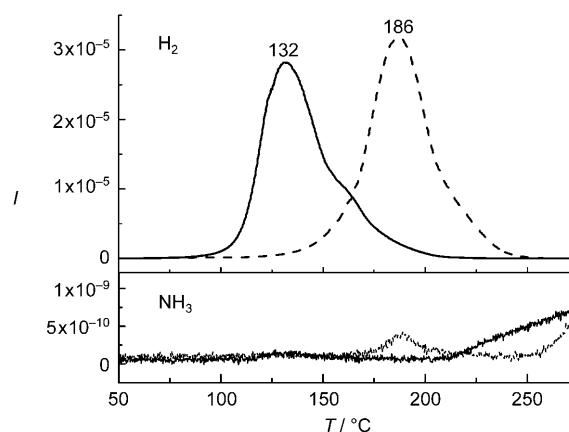
Die Speicherung von Wasserstoff ist eine der größten technischen Hürden für den Einsatz dieses Elements als Energieträger. In den vergangenen zehn Jahren wurden vielzählige komplexe Hydride zur Entwicklung hocheffizienter Speichersysteme erforscht,<sup>[1]</sup> ihre kinetischen Eigenschaften bei der Wasserstoffabgabe erwiesen sich jedoch meist als unzureichend. So ist die Wasserstoffabgabe von  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  aus thermodynamischer Sicht bereits bei unter  $150^\circ\text{C}$  möglich, es werden jedoch Temperaturen über  $250^\circ\text{C}$  benötigt, um die Aktivierungsbarrieren zu überwinden.<sup>[2]</sup> Die heterogene Festkörperkatalyse, z.B. die Dehydrierung von  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$  oder  $2\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ , ist im allgemeinen komplizierter als die homogene Katalyse, da sie gewöhnlich stufenweise Änderungen der Phase und Zusammensetzung umfasst.<sup>[3]</sup> Damit katalytisch wirksame Zusätze ihre Wirkung entfalten können, müssen sie im Reaktionsbereich platziert werden. Als problematisch gilt hier, dass die Löslichkeit der Zusätze dabei durch die Größe der Atome/Ionen, die Kristallstruktur, die Elektronegativität usw. eingeschränkt wird.<sup>[4]</sup> Hier präsentieren wir nun einen neuen Ansatz zur Unterstützung der  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$ -Dehydrierung durch Dotieren des Reaktionssystems mit dem Nichtübergangsmetall Kalium. Experimentelle Befunde zeigen, dass eine komplette Wasserstoffabgabe bei etwa  $107^\circ\text{C}$  erzielt werden kann, also bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur als jene im unmodifizierten System ( $> 180^\circ\text{C}$ ). Kaliumionen diffundieren in die Imid-/Amid-Phase und binden dort an Stickstoffatome. Als Konsequenz daraus werden die Amid-N-H-Bindungen und die Imid-Li-N-Bindungen geschwächt, was die Dehydrierung erheblich beschleunigt.

Die reversible Wasserstoffspeicherung durch  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$  kann nach Gleichung (1) beschrieben werden. Das System hat eine reversible Wasserstoffkapazität von ca. 5.6 Gew.-% und passende thermodynamische Parameter, die eine Wasserstoffabgabe unterhalb von einem Gleichgewichtsdruck von 1.0 bar und Temperaturen von weniger als  $90^\circ\text{C}$  ermöglichen.<sup>[5]</sup> Wasserstoff kann jedoch nur bei über

$150^\circ\text{C}$  abgegeben werden, selbst wenn die  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$ -Probe gründlich in einer Kugelmühle zerkleinert wurde, was auf das Vorliegen enormer Aktivierungsbarrieren hinweist. Mechanistische Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass die Aktivierungsbarrieren von Atomrelokalisierungen über die Amid/Imid- und Imid/Hydrid-Phasengrenzen sowie Massentransport entlang der Produkt-Imid-Schicht herrühren.<sup>[6]</sup> Zu bedenken ist, dass sich ein möglicher Katalysator an der Stelle lösen muss, wo die Reaktion stattfindet, um für die Reaktanten zugänglich zu sein. Unsere früheren Versuche zur Einführung konventioneller Hydrierungskatalysatoren wie Ti, Fe, Co, Ni, Pd, Pt und/oder ihrer Chloride konnten die Kinetik nicht entscheidend verbessern. Es ist anzunehmen, dass diese Zusätze wegen ihrer schlechten Löslichkeit im Amid, Imid oder Hydrid nicht effektiv an den Grenzschichtreaktionen und/oder am Massentransport beteiligt waren.



In der hier vorgestellten Studie wurde Kalium als Zusatz gewählt, da es ternäre Amide mit Magnesium bilden<sup>[7]</sup> und vom Imid aufgenommen werden kann. Das Kalium wird eingeführt, indem LiH teilweise durch KH ersetzt wird. Das Kalium-modifizierte System hat die Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/1.9\text{LiH}/0.1\text{KH}$  (entsprechend 3 Mol-% KH in der Probe). Abbildung 1 zeigt die Kurven der temperaturpro-



**Abbildung 1.** Temperaturabhängigkeit der  $\text{H}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Abgabe in der Kalium-modifizierten (—) und in der unmodifizierten Probe (----).

grammierten Desorption (TPD-Kurven) von  $\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$  für die unmodifizierte und die Kalium-modifizierte  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$ -Probe. Das Desorptionsmaximum der Kalium-modifizierten Probe ist gegenüber jenem der unmodifizierten Probe um ca.  $50^\circ\text{C}$  zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Die Temperatur, bei der eine Desorption einsetzt, ist bemerkenswerterweise auf ca.  $80^\circ\text{C}$  verringert, was der Betriebstemperatur von Polymerelektrolytbrennstoffzellen entspricht. Des Weiteren ist das Nebenprodukt  $\text{NH}_3$  in der Kalium-modifizierten Probe zwischen  $75$  und  $200^\circ\text{C}$  kaum nachweisbar. Ähnliche Ergebnisse können auch bei weiterer Verringerung des Kaliumanteils von 3 auf 1 Mol-% erzielt werden.

[\*] Dr. G. Wu, Dr. Z. Xiong, Prof. P. Chen  
Dalian Institute of Chemical Physics  
Dalian 116023 (V.R. China)  
Fax: (+65) 6777-6126  
E-Mail: pchen@dicp.ac.cn

J. Wang, Dr. T. Liu, W. Li, Prof. P. Chen  
Department of Physics  
National University of Singapore

J. Wang, Dr. Y. Liu, Dr. M. Gao, Prof. H. Pan  
Department of Materials Science and Engineering  
Zhejiang University (V.R. China)

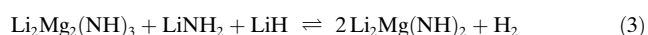
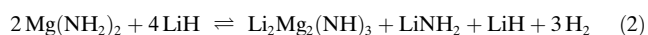
Dr. C. M. Araújo, Dr. R. H. Scheicher, A. Blomqvist, Prof. R. Ahuja  
Department of Physics  
Uppsala University (Schweden)

Dr. P. Yang  
Singapore Synchrotron Light source  
National University of Singapore

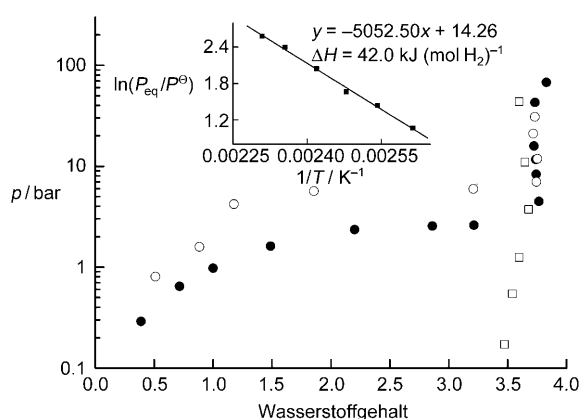
[\*\*] Wir danken der National University of Singapore, dem Dalian Institute of Chemical Physics und STINT für finanzielle Unterstützung sowie SNIC und UPPMAX für die Bereitstellung von Rechenzeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805264> zu finden.

Der Wasserstoff wird über zwei Stufen aus  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$  abgegeben [Gl. (2), (3)].<sup>[8]</sup> Offensichtlich kann Kalium die Geschwindigkeit beider Reaktionen erhöhen und die Reaktionstemperatur verringern. Auch volumetrische Einweich- und Abgabemessungen bei verschiedenen Temperaturen belegten die signifikante Beschleunigung der Hydrierung und Dehydrierung bei der Kalium-modifizierten Probe (siehe Hintergrundinformationen). Zum Beispiel können in der auf 143 °C aufgeheizten Kalium-modifizierten Probe unter einem relativ geringen Druck von 30 bar ungefähr 75 % Wasserstoff innerhalb von 12 min absorbiert werden. Dagegen benötigt die unmodifizierte Probe mehr als 20 h, um den gleichen Hydrierungsgrad zu erreichen.



Für die Kalium-modifizierte Probe können komplette Zyklen aus Wasserstoffaufnahme und -abgabe bei ca. 107 °C durchlaufen werden (Abbildung 2), der niedrigsten bisher erreichten Temperatur. Dagegen wurde bei der gleichen Temperatur für die unmodifizierte Probe direkt nach dem



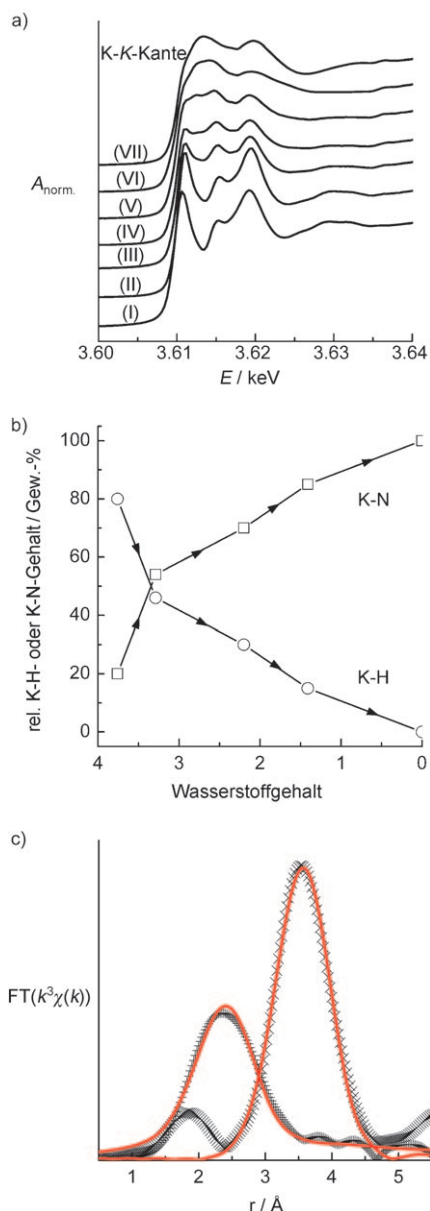
**Abbildung 2.** PCT-Desorptionsisotherme der Kalium-modifizierten Probe bei 107 °C (●) und 130 °C (○) sowie der unmodifizierten Probe bei 107 °C (□). Für die unmodifizierte Probe ist die Dehydrierung zu langsam, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Der Wasserstoffgehalt bezieht sich auf die Äquivalente an H-Atomen, die vom Sorbens abgegeben wurden. Der Einschub zeigt ein Van't-Hoff-Diagramm der Kalium-modifizierten Probe.

Zerkleinern in der Kugelmühle nur eine geringe Wasserstoffabgabe gemessen, was auf erhebliche Aktivierungsbarrieren zurückzuführen ist. Die bei 107 und 130 °C bestimmten Druck-Zusammensetzungs-Temperatur(PCT)-Isothermen der Kalium-modifizierten Proben zeigen ähnliche Merkmale wie jene der unmodifizierten Probe bei 180 °C.<sup>[9]</sup> Die Desorption setzt sich aus einem Plateau- und einem Neigungsabschnitt zusammen. Der  $\text{H}_2$ -Druck im Plateaubereich der Kalium-modifizierten Probe beträgt bei 107 °C mehr als 2.5 bar. Gemäß dem Van't-Hoff-Diagramm (Einschub in Abbildung 2) beträgt die Gesamtänderung der Enthalpie  $42 \text{ kJ}(\text{mol H}_2)^{-1}$  und unterscheidet sich somit nur gering vom Wert der unmodifizierten Probe.

Kalium-modifizierte Proben aus verschiedenen Stadien des De- und Rehydrierungsprozesses wurden durch Röntgenbeugung (XRD) untersucht, um die Rolle von KH besser zu verstehen (siehe Hintergrundinformationen). Es ist eindeutig zu erkennen, dass KH während der Dehydrierung allmählich verschwindet. Das Endprodukt hat beinahe die gleiche Struktur wie das kubische ternäre Imid  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ ,<sup>[9]</sup> allerdings mit schlechter Kristallinität. Bei der Rehydrierung erscheint KH allmählich wieder, was auf einen reversiblen Prozess hindeutet. Direkte Beobachtungen der lokalen Struktur von Kalium in der Kalium-modifizierten Probe gelangen durch Feinstrukturanalyse der Röntgenabsorptionsspektren (XAFS). Wie in Abbildung 3a zu sehen ist, weist das Kaliumspektrum der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) in der vollständig hydrierten Probe (II) nahezu die gleichen Merkmale wie KH (I) auf. Im Verlauf der Wasserstoffabgabe schwächen sich die beiden zu KH gehörigen Peaks (ca. 3611 und 3619 eV) allmählich ab, während ein breiter Peak um ca. 3614 eV erscheint, der bei vollständiger Dehydrierung (VI) schließlich dominiert. Die stärkere chemische Verschiebung in der Absorptionskante lässt darauf schließen, dass Kalium in der vollständig dehydrierten Probe eine Bindung mit dem elektronegativeren Element Stickstoff eingeht. Wie in Abbildung 3a zu sehen, ähneln die Eigenschaften von  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$  (VII) insgesamt sehr denjenigen der dehydrierten Probe VI, was die Bildung von K-N-Bindungen in VI bestätigt. Der umgekehrte Ablauf ist während des Hydrierungsprozesses beobachtbar (siehe Hintergrundinformationen). Die relativen Probenanteile der K-H- und K-N-Komponenten wurden durch eine Anpassung an die entsprechenden XANES-Spektren mithilfe einer Linearkombination abgeschätzt, mit KH und der vollständig dehydrierten Probe als Referenzen (siehe Hintergrundinformationen). Wie Abbildung 3b zeigt, wandeln sich die Kaliumbindungen während des Hydrierungsprozesses von K-H- allmählich in K-N-Bindungen um. Interessanterweise gibt es einen Knickpunkt bei einem Wasserstoffgehalt von ca. 3.5, der auf eine rasche Anreicherung des K-N-Anteils in einer frühen Phase der Dehydrierung hinweist, was wiederum darauf schließen lässt, dass ein Teil des KH bei dieser Gelegenheit mit  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  unter Bildung von K-N-Bindungen reagiert. In der Tat zeigen die TPD-Kurve (Abbildung 1) und die XANES-Spektren (Abbildung 3) eine gute Korrelation zwischen der Bildung von K-N-Bindungen und der verbesserten Kinetik der Wasserstoffdesorption. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die K-N-Komponente die aktive Spezies ist, die die Dehydrierung von  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$  unterstützt.

Abbildung 3c zeigt die Fourier-Transformation des Spektrums der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) der vollständig dehydrierten Kalium-modifizierten Probe; zum Vergleich ist auch das Spektrum von KH gezeigt. Zu erkennen ist eine deutliche K-K-Koordination in KH mit einem radialen Abstand von ca. 3.5 Å (4.0 Å nach Korrektur der Phasenverschiebung), was der zweiten (der K-K-)Koordinationschale im kubischen KH entspricht. Die erste (die K-H-)Koordinationschale (theoretische Bindungslänge 2.9 Å) ist wegen des geringen Formfaktors von H nicht beobachtbar. In der vollständig dehydrierten Kalium-modifizierten Probe ist nur die K-N-Koordination der ersten Ko-





**Abbildung 3.** a) XANES-Transmissionspektrum für die Kalium-K-Kante in KH (I),  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$  (VII) und der Kalium-modifizierten Probe (II–VI), gemessen in verschiedenen Stadien der Dehydrierung mit einem Wasserstoffgehalt von 3.8 H (II), 3.3 H (III), 2.2 H (IV), 1.4 H (V) und 0 H (VI). b) Relative Anteile an K-H- (○) und K-N-Komponenten (□) in den Kalium-modifizierten Proben in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt während der Dehydrierung. c) Fourier-Transformation des EXAFS-Spektrums für KH (×) und die vollständig dehydrierte Kalium-modifizierte Probe (+) und die angepassten Kurven (rot). Phasenverschiebungen blieben unkorrigiert.

ordinationsschale zu finden, und zwar bei ca.  $2.3 \text{ \AA}$  ( $2.9 \text{ \AA}$  nach Korrektur der Phasenverschiebung). Das Fehlen von K-K-Koordinationspeaks höherer Ordnung weist auf eine zufällige Verteilung von Kalium im Kristallgitter hin, was die Unwahrscheinlichkeit der Bildung einer individuellen K-N-Phase für eine gegebene Stöchiometrie verdeutlicht. Aus der Angleichung an die Daten ergibt sich die Koordinationszahl ( $N$ ) von Kalium in der ersten Koordinationsschale zu 4.5, sehr

nahe an den Werten für Li-N (4) und Mg-N (4) in der Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  (wie in Lit. [10] angegeben), was zeigt, dass die Kaliumionen in der vollständig dehydrierten Probe sehr wahrscheinlich in das Kristallgitter von  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  eingebettet sind, um Kalium-dotiertes  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  zu bilden. Wie bereits Rijssenbeek und Mitarbeiter anmerkten,<sup>[10]</sup> kann die Struktur von  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  eine große Zahl an Kationenfehlstellen enthalten, was unsere XAFS-Befunde stützt.

Zwar kann das Kalium wahrscheinlich von der Imidphase aufgenommen werden, allerdings lässt sich die Bildung von ternären Amiden/Imiden, z.B. von  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_x(\text{NH})_y$  [ $(x,y) = (4,0), (2,1), (0,2)$ ]<sup>[7]</sup> und  $\text{KLi}_x(\text{NH}_2)_y$  [ $(x,y) = (0.5,1.5), (1,2), (3,4), (7,8)$ ]<sup>[11]</sup> sowie von Kalium-dotiertem  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  im Verlauf der Dehydrierung nicht ausschließen. Des Weiteren ist es möglich, dass Kaliumatome in der Amid- und Imidphase coexistieren und chemische Bindungen aktivieren. Im Rahmen der generalisierten Gradientenannäherung (GGA) für die Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung der Projektor-augmentierte-Wellen(PAW)-Methode, wie sie im Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) implementiert ist,<sup>[12]</sup> zeigen unsere orientierenden Simulationen, dass sich die N-H-Bindung in  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  geringfügig von  $1.026$  auf  $1.029 \text{ \AA}$  verlängert, wenn Kalium teilweise durch Magnesium ersetzt wird. Substituiert man ein Li-Atom in der 112 Atome enthaltenden Überstruktur  $\text{Li}_{32}\text{Mg}_{16}(\text{NH})_{32}$  durch ein K-Atom, erhöht sich der durchschnittliche Abstand zwischen  $\text{Li}^+$  und  $\text{NH}^{2-}$  von  $2.202$  auf  $2.218 \text{ \AA}$ . Die geschwächten Bindungen erleichtern die Umverteilung über die Amid/Imid- und/oder Imid/Hydrid-Phasengrenzen hinweg sowie den Massentransport durch die Imidphase, was eine starke Reaktionsbeschleunigung zur Folge hat. Weitere Einzelheiten der Computersimulationen sollen in einem späteren Beitrag behandelt werden. Vergleichbare Leistungen können auch erzielt werden, wenn das  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$ -System mit anderen Kaliumsalzen versetzt wird, z.B. KOH, KF,  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Allerdings sind unabhängig vom jeweiligen Zusatz stets KH sowie die Komponente(n) mit K-N-Bindungen die wirksamen Spezies.

**Fazit:** Durch Versetzen des  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$ -Systems mit Kalium lässt sich die Dehydrierung stark beschleunigen. Insbesondere ermöglicht dies die reversible Wasserstoffabgabe/-aufnahme bei niedrigen Temperaturen von  $107^\circ\text{C}$ .

### Experimentelles

Die Synthese der Kalium-modifizierten  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$ -Probe erfolgte durch Mahlen einer Mischung von LiH (Fluka, 95%),  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  (Eigenproduktion, > 95%) und KH (Fluka, Mineralöl extrahiert) in einem molaren Verhältnis von 1.9:1.0:0.1 bei  $200 \text{ U min}^{-1}$  in einer Planeten-Kugelmühle (PM400, Retsch) über einen Zeitraum von 36 h. Das Gewichtsverhältnis von Kugel und Probe betrug dabei etwa 60:1. Die Mischung wurde 40 h im Vakuum bei  $130^\circ\text{C}$  vorbehandelt, um jeglichen Wasserstoff zu entfernen, und anschließend 40 h unter einem Wasserstoffdruck von 80 bar bei  $100^\circ\text{C}$  rehydriert. Die reine  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$ -Probe wurde direkt aus der Kugelmühle für die Messungen eingesetzt (unter denselben Bedingungen). Um eine Kontaminierung an der Luft zu vermeiden, wurde die Probe ausschließlich in einem MBRAUN-Handschuhkasten unter gereinigtem Argon gehandhabt.

Die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) mit gereinigtem Ar als Trägergas erfolgte in einer selbstgebauten Apparatur, die an ein On-line-Massenspektrometer angeschlossen war. H<sub>2</sub>- und NH<sub>3</sub>-Signale wurden bei  $m/z = 2$  und 15 registriert. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 2 °C min<sup>-1</sup>; die untersuchten Proben hatten eine Masse von 100 mg. Druck-Zusammensetzungs-Temperatur(PCT)-Isothermen wurden mit einem automatischen Gerät vom Sieverts-Typ (Advanced Materials Co.) ermittelt, wobei stets eine Probe von ca. 350 mg verwendet wurde.

XAFS-Experimente an der Kalium-K-Kante (3.608 keV) erfolgten im Transmissionsmodus bei Raumtemperatur am XDD-Strahlengang der Singapore Synchrotron Light Source (SSLS). Jede Probe wurde zu einer Kugel zusammengepresst und in einer heliumgefüllten Kammer platziert, die mit Kapton-Fenstern versiegelt war und auf beiden Seiten von Röntgenstrahlen passiert werden konnte. Die Dicke der Proben wurde optimiert, um einen Sprung von ungefähr 0.6 an der Absorptionskante zu erzielen. Reines KH und die vollständig dehydrierte Probe von Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/0.25 KH, aus der K<sub>2</sub>Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> entstand, wurden als Referenz eingesetzt. Das XAFS-Spektrum von KOH wurde ebenfalls aufgezeichnet (siehe Hintergrundinformationen). XAFS-Spektren an der Kalium-K-Kante wurden mit den Standardmethoden unter Verwendung des Computerprogramms WINXAS<sup>[13]</sup> analysiert. Die extrahierte XAFS-Funktion  $\chi(k)$  im Intervall 2.7–9.3 Å<sup>-1</sup> wurde mit  $k^3$  gewichtet und unter Verwendung der Bessel-Fenster-Funktion in den  $R$ -Raum Fourier-transformiert. Die Angleichung an die Daten wurde im  $R$ -Raum durchgeführt, indem die ersten und zweiten Koordinationsschalen (1.1–4.5 Å) herausgefiltert wurden. Die theoretische Rückstreuungsamplitude und Phasenverschiebung wurden aus den kubischen Strukturen von KH und KNH<sub>2</sub> extrahiert. Der inelastische Faktor ( $S_0^2$ ) wurde auf 0.9 festgesetzt, was zu plausiblen Ergebnissen für die reine KH-Probe führte. Auswirkungen der H-Atome wurden nicht berücksichtigt.

Eingegangen am 28. Oktober 2008

Online veröffentlicht am 31. März 2009

**Stichwörter:** Imide · Kalium · Dehydrierungen · Reaktionskinetik · Wasserstoff

- [1] a) B. Bogdanović, M. Felderhoff, A. Pommerin, F. Schüth, N. Spielkamp, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1198–1120; b) F. E. Pinkerton, M. S. Meyer, G. P. Meisner, M. P. Balogh, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7967–7974; c) K. Chłopek, C. Frommen, A. Léon, O. Zabara, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3496–3503; d) P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, K. L. Tan, *Nature* **2002**, *420*, 302–304; e) P. Chen, Z. T. Xiong, G. T. Wu, Y. F. Liu, J. J. Hu, W. F. Luo, *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 817–822.
- [2] T. Matsunaga, F. Buchter, P. Mauron, M. Bielman, Y. Nakamori, S. Orimo, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata, A. Züttel, *J. Alloys Compd.* **2008**, *459*, 583–588.
- [3] a) Z. T. Xiong, J. J. Hu, G. T. Wu, Y. F. Liu, P. Chen, *Catal. Today* **2007**, *120*, 287–291; b) W. Lohstroh, M. Fichtner, *J. Alloys Compd.* **2007**, *446–447*, 332–335.
- [4] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7. Aufl., Wiley, New York, **2006**, S. 84.
- [5] Z. T. Xiong, J. J. Hu, G. T. Wu, P. Chen, W. F. Luo, K. Gross, J. Wang, *J. Alloys Compd.* **2005**, *398*, 235–239.
- [6] P. Chen, Z. T. Xiong, L. F. Yang, G. T. Wu, W. F. Luo, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14221–14225.
- [7] a) H. Jacobs, J. Birkenbeul, J. Kockelkorn, *J. Less-Common Met.* **1984**, *97*, 205–214; b) P. Palvadeau, J. Rouxel, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1968**, *266*, 1605–1607.
- [8] J. J. Hu, Y. F. Liu, G. T. Wu, Z. T. Xiong, P. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18439–18443.
- [9] Z. T. Xiong, G. T. Wu, J. J. Hu, P. Chen, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1522–1525.
- [10] J. Rijssenbeek, Y. Gao, J. Hanson, Q. Z. Huang, C. Jones, B. Toby, *J. Alloys Compd.* **2008**, *454*, 233–244.
- [11] H. Jacobs, B. Harbrecht, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 87–100.
- [12] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [13] T. Ressler, *J. Physique IV* **1997**, *7*, 269–270.