

Untersuchung des Langzeitverhaltens der thermodynamischen Stabilität von Metallhydriden

Von der Fakultät Energietechnik der Universität Stuttgart zur Erlangung
der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Martin Wanner

aus Reutlingen

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Manfred Groll
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Karl Stephan
Prof. Dr. rer. nat. Helmut Kronmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Januar 2001

Institut für Kernenergetik und Energiesysteme der Universität Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	viii
Kurzfassung / Abstract	xii
1. Einleitung	1
2. Thermodynamik der Hydridbildung	3
2.1. Ideales System	3
2.2. Reale Systeme	6
2.2.1 Van't-Hoff-Relation bei realen Systemen	6
2.2.2 Hysterese	7
2.2.3 Plateausteigung	9
2.2.4 Aktivierung und Wärmebehandlung	10
2.2.5 Reaktionsmechanismus	11
2.2.6 Kinetik	12
2.2.7 Wasserstoff-Diffusion	13
2.3. Hydride intermetallischer Verbindungen	14
3. Legierungen vom Typ AB₅	16
3.1 LaNi ₅ und seine Derivate	16
3.2 Materialeigenschaften	17
3.3 Kristallstruktur	18
3.3.1 Struktur der Legierung	18
3.3.2 Struktur des Hydrids	20
3.4 Oberflächeneigenschaften	24
3.5 Magnetische Eigenschaften	24
4. Zyklierung und Degradation	27
4.1 Zyklierungsarten	27
4.2 Degradationsmechanismen und ihre mathematische Modellierung	28
4.2.1 Offene Systeme	28
4.2.2 Geschlossene Systeme	30
4.2.3 Weitere Mechanismen	31
4.3 Ausgewählte Beispiele aus der Literatur	32

4.4	Thermodynamik der Disproportionierung	36
4.4.1	La-Ni-Verbindungen	36
4.4.2	Hydride der La-Ni-Verbindungen	37
4.4.3	Disproportionierung	39
5.	Zyklusversuche	44
5.1	Art der Zyklisierung	44
5.2.	Berechnung des Wasserstoffgehalts	45
5.3.	Zyklusanlage mit Wärmeträgerkreislauf	48
5.3.1	Gesamtaufbau der Anlage	48
5.3.2	Zyklusbetrieb	49
5.3.3	Temperaturbereitstellung	50
5.3.4	KDI-Betrieb	51
5.3.5	Beschreibung der einzelnen Komponenten	53
5.4	Zyklusanlage mit Heizpatronen	58
5.5	Material- und Parameterauswahl	60
5.6	Fehlerrechnung	61
6.	Weitere Experimente	64
6.1.	KDI-Messung	64
6.2.	Thermische Desorptionsspektroskopie	65
6.2.1	Versuchsapparatur	65
6.2.2	Theorie	66
6.2.3	Experimente	68
6.3.	Röntgenbeugung	69
6.3.1	Funktionsprinzip	69
6.3.2	Experimente und Auswertung	70
6.4	Magnetisierung	71
6.4.1	Meßprinzip	71
6.4.2	Experimente und ihre Bedeutung	72
7.	Ergebnisse	73
7.1	LaNi ₅ und MmNi ₅	73
7.1.1	Verlauf der Zyklisierung	73
7.1.2	Degradationsrate	75
7.1.3	KDI-Messungen	77
7.1.4	Thermische Desorptionsspektroskopie	81
7.1.5	Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung	84
7.1.6	Magnetisierung und magnetische Suszeptibilität	87
7.1.7	Diskussion der Ergebnisse	88

7.2	LaNi _{4,7} Al _{0,3}	89
7.2.1	Verlauf der Zyklisierung	89
7.2.2	KDI-Messungen	90
7.2.3	Thermische Desorptionsspektroskopie	91
7.2.4	Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung	93
7.3	Weitere Al-substituierte LaNi ₅ -Derivate	95
7.3.1	Zyklisierung von LaNi _{4,75} Al _{0,25}	95
7.3.2	KDI-Messungen an LaNi _{4,75} Al _{0,25}	96
7.3.3	Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung an LaNi _{4,75} Al _{0,25}	97
7.3.4	Zyklisierung von LaNi _{4,85} Al _{0,15}	98
7.3.5	KDI-Messungen an LaNi _{4,85} Al _{0,15}	99
7.3.6	Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung an LaNi _{4,85} Al _{0,15}	100
7.3.7	Zyklisierung von LaNi _{4,5} Al _{0,29} Mn _{0,21}	101
7.3.8	KDI-Messungen an LaNi _{4,5} Al _{0,29} Mn _{0,21}	102
7.3.9	Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung an LaNi _{4,5} Al _{0,29} Mn _{0,21} ...	103
7.4	Sn-substituierte LaNi ₅ -Derivate	105
7.4.1	Zyklisierung von LaNi _{4,7} Sn _{0,3}	105
7.4.2	KDI-Messungen an LaNi _{4,7} Sn _{0,3}	106
7.4.3	Thermische Desorptionsspektroskopie an LaNi _{4,7} Sn _{0,3}	106
7.4.4	Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung an LaNi _{4,7} Sn _{0,3}	107
7.4.5	Zyklisierung von LaNi _{4,55} Sn _{0,45}	108
7.4.6	KDI-Messungen an LaNi _{4,55} Sn _{0,45}	110
8.	Zusammenfassung	111
9.	Anhang	115
9.1	Aktionen und Parameter bei den Zyklusversuchen	115
9.2	Untersuchungen zur Zyklusstabilität	126
9.3	Volumina in Anlage I	130
10.	Literatur	131

Verzeichnis der Abbildungen

Bild 2.1:	Ideale KDI und Van't-Hoff-Gerade	4
Bild 2.2:	Reale KDI und Van't-Hoff-Diagramm	6
Bild 2.3:	Verschiedene Aspekte der Hysterese bei Metall-Wasserstoff-Systemen	8
Bild 2.4:	Schema des Reaktionsmechanismus von Ab- und Desorption	11
Bild 3.1:	Kristallstruktur von LaNi_5 , Ansichten und Schrägbild der Elementarzelle .	18
Bild 3.2:	Kristallstruktur von LaNi_5H_7 , Ansichten und Schrägbild der Elementarzelle	20
Bild 3.3:	La_2Ni_2 -Tetraeder-Plätze	22
Bild 3.4:	Ni_4 -Tetraeder-Plätze	22
Bild 3.5:	La_2Ni_4 -Oktaeder-Plätze	22
Bild 3.6:	Alle drei Polyeder-Plätze	22
Bild 3.7:	Mögliche Magnetisierungskurven für LaNi_5 (schematisch)	25
Bild 4.1:	Verschiedene Zyklierungsarten	27
Bild 4.2:	Phasendiagramm des La-Ni-Systems (45 at% - 100 at% Ni-Anteil)	36
Bild 4.3:	Phasendiagramm von LaNi_5H_y	39
Bild 4.4:	Bewegung der Phasengrenzfläche durch ein Metallpartikel	40
Bild 5.1:	Volumenaufteilung im Zyklusbetrieb	44
Bild 5.2:	Reaktionsgerade bei der thermischen Zyklierung	47
Bild 5.3:	Zyklus Nr. 1450 von LaNi_5 (Probe I-8, s. Tabelle 5.3)	47
Bild 5.4:	Schematischer Aufbau von Anlage I	48
Bild 5.5:	Aufbau eines Strangs	49
Bild 5.6:	Verschlauchung der Thermostate mit den Reaktionsbehältern	50
Bild 5.7:	Schema des KDI-Teils der Zyklusanlage	51
Bild 5.8:	Reaktorbehälter eines Versuchsstrangs	53
Bild 5.9:	Längsschnitt durch einen Reaktorbehälter	54
Bild 5.10:	Reaktorlängsschnitt, Anlage I	54
Bild 5.11:	Anlage II	58
Bild 5.12:	Schema eines Versuchsstrangs von Anlage II	58
Bild 5.13:	Reaktorlängsschnitt, Anlage II	59
Bild 5.14:	Fehlergrenzen bei der Berechnung der reversiblen Wasserstoffkapazität ...	62
Bild 6.1:	Berechnung des Wasserstoffgehalts mit der Zustandsgleichung für ideale Gase	65
Bild 6.2:	Thermische Desorptionsspektroskopie, Schematischer Versuchsaufbau	66
Bild 6.3:	Röntgendiffraktometer	69
Bild 6.4:	SQUID-Magnetometer	71

Bild 7.1:	Zyklusverlauf von LaNi_5 , $60^\circ\text{C} / 140^\circ\text{C}$, Probe I-3	73
Bild 7.2:	Zyklusverlauf von LaNi_5 , $-10^\circ\text{C} / 80^\circ\text{C}$, Probe I-8	74
Bild 7.3:	Zyklusverlauf von MmNi_5 , $-10^\circ\text{C} / 80^\circ\text{C}$, Probe I-6	75
Bild 7.4:	Meßwerte und Anpaßkurven für LaNi_5 , Proben I-3 und I-8	76
Bild 7.5:	LaNi_5 , Probe I-3, KDI des zyklerten Materials	78
Bild 7.6:	LaNi_5 , Probe I-8, KDI des zyklerten Materials	79
Bild 7.7:	MmNi_5 , Probe I-6, KDI des zyklerten Materials	80
Bild 7.8:	LaNi_5 , Proben I-3 und I-8, TDS bei verschiedenen Heizraten	82
Bild 7.9:	LaNi_5 , Probe I-8, TDS-Auswertung	83
Bild 7.10:	LaNi_5 , Röntgenbeugungsspektren der Proben I-3 und I-8	85
Bild 7.11:	MmNi_5 , Röntgenbeugungsspektren der Probe I-6	86
Bild 7.12:	Magnetisierung von LaNi_5 im degradierten Zustand, Probe I-3	87
Bild 7.13:	Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, $60^\circ\text{C} / 140^\circ\text{C}$, Probe I-5	89
Bild 7.14:	Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, $80^\circ\text{C} / 160^\circ\text{C}$, Probe I-2	90
Bild 7.15:	$\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, Probe I-5, KDI des zyklerten Materials	91
Bild 7.16:	$\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, I-2, KDI des zyklerten Materials	92
Bild 7.17:	$\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, TDS an den Proben I-2 und I-5	92
Bild 7.18:	$\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, Röntgenbeugungsspektren der Proben I-2 und I-5	94
Bild 7.19:	Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$, $60^\circ\text{C} / 140^\circ\text{C}$, Probe I-4	95
Bild 7.20:	$\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$, I-4, KDI des zyklerten Materials	96
Bild 7.21:	$\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$, Röntgenbeugungsspektren der Probe I-4	97
Bild 7.22:	Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$, Probe II-7	98
Bild 7.23:	$\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$, II-7, KDI des zyklerten Materials	100
Bild 7.24:	$\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$, Röntgenbeugungsspektren der Probe II-7	101
Bild 7.25:	Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$, Probe I-1	102
Bild 7.26:	$\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$, Probe I-1, KDI des zyklerten Materials	103
Bild 7.27:	$\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$, Röntgenbeugungsspektren der Probe I-1	104
Bild 7.28:	Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$, Probe II-4	105
Bild 7.29:	$\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$, II-4, KDI des zyklerten Materials	106
Bild 7.30:	$\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$, TDS an der Probe II-4	107
Bild 7.31:	$\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$, Röntgenbeugungsspektren der Probe II-4	108
Bild 7.32:	Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,55}\text{Sn}_{0,45}$, Probe II-5	109
Bild 7.33:	$\text{LaNi}_{4,55}\text{Sn}_{0,45}$, II-5, KDI des zyklerten Materials	110

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1:	Vier Stoffklassen hydridbildender, binärer intermetallischer Verbindungen	14
Tabelle 3.1:	Literaturwerte für die Reaktionsenthalpie von LaNi_5H_6	17
Tabelle 3.2:	Atompositionen in der Elementarzelle von LaNi_5	19
Tabelle 3.3:	Gitterparameter von LaNi_5 bei Raumtemperatur	19
Tabelle 3.4:	Atompositionen in der Elementarzelle von LaNi_5D_7	21
Tabelle 3.5:	Abmessungen der Zwischengitterplätze in LaNi_5D_7	23
Tabelle 4.1:	Modellparameter für die Degradation durch Fremdgase	29
Tabelle 4.2:	Bildungsenthalpie von La-Ni-Verbindungen	37
Tabelle 4.3:	Zersetzungsenthalpie der Hydride von La-Ni-Verbindungen	38
Tabelle 4.4:	Potentielle Zersetzungsreaktionen bei der Regenerierung	43
Tabelle 5.1:	Parametersatz für den Realgasfaktor Z	45
Tabelle 5.2:	Aktuelle Thermostatkonfiguration	50
Tabelle 5.3:	Zusammenstellung der untersuchten Materialien	60
Tabelle 7.1:	Degradationsparameter der Proben I-3 und I-8	77
Tabelle 7.2:	Wasserstoffentwicklung bei TDS an degradiertem LaNi_5	81
Tabelle 7.3:	Lage der Evolutionsmaxima	83
Tabelle 7.4:	Zuordnung der TDS-Peaks zu möglichen Zersetzungsreaktionen	84
Tabelle 7.5:	Gitterparameter der Proben I-3, I-6 und I-8	86
Tabelle 7.6:	Wasserstoffentwicklung bei TDS an degradiertem $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$	91
Tabelle 7.7:	Lage der Evolutionsmaxima bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$	93
Tabelle 7.8:	Gitterparameter der Proben I-5 und I-2	93
Tabelle 7.9:	Degradationsparameter der Proben I-4, II-7 und I-1	96
Tabelle 7.10:	Gitterparameter der Proben I-4, II-7 und I-1	98
Tabelle 7.11:	Gitterparameter der Probe II-4	107
Tabelle 7.12:	Degradationsparameter der Probe II-5	108
Tabelle 8.1:	Zusammenfassung der Ergebnisse	113
Tabelle 9.1:	Aktionen und Parameter an Material I-1 ($\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$)	115
Tabelle 9.2:	Aktionen und Parameter an Material I-2 ($\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$)	116
Tabelle 9.3:	Aktionen und Parameter an Material I-3 (LaNi_5)	117

Tabelle 9.4:	Aktionen und Parameter an Material I-4 ($\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$)	118
Tabelle 9.5:	Aktionen und Parameter an Material I-5 ($\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$)	119
Tabelle 9.6:	Aktionen und Parameter an Material I-6 (MmNi_5)	120
Tabelle 9.7:	Aktionen und Parameter an Material I-8 (LaNi_5)	121
Tabelle 9.8:	Aktionen und Parameter an Material II-4 ($\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$)	122
Tabelle 9.9:	Aktionen und Parameter an Material II-5 ($\text{LaNi}_{4,55}\text{Sn}_{0,45}$)	123
Tabelle 9.10:	Aktionen und Parameter an Material II-7 ($\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$)	124
Tabelle 9.11a:	Zusammenstellung von Untersuchungen zur Zyklusstabilität - Teil 1..	127
Tabelle 9.11b:	Zusammenstellung von Untersuchungen zur Zyklusstabilität - Teil 2..	128
Tabelle 9.11c:	Zusammenstellung von Untersuchungen zur Zyklusstabilität - Teil 3..	129
Tabelle 9.12:	Gemessene Strangvolumina	130
Tabelle 9.13:	Gemessene Volumina im KDI-Teil von Anlage I	130

Nomenklatur

Formelzeichen

<u>Symbol</u>	<u>Bezeichnung</u>	<u>Dimension</u>
A	Konstante	-
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Gittervektoren	-
a, b, c	Gitterparameter	Å
a', a''	Kennwerte für die Lösungshysterese	H/M
b', b''	Kennwerte für die Lösungshysterese	H/M
a_i, b_i	empirische Anpaßwerte zur Ermittlung des Realgasfaktors Z	(variabel)
C	Konzentration	kg/m ³
C_0	Fremdgasgrenzkonzentration	kg/m ³
C_H	Wasserstoffkonzentration	kg/m ³
c_p	spezifische Wärmekapazität	kJ/(kg·K)
C_p	molare Wärmekapazität	kJ/(mol·K)
D	Diffusionskoeffizient	cm ² /s
D^*	Proportionalitätsfaktor	cm ² /s
d	charakteristischer Abstand einer Netzebenenschar	Å
E_a	Aktivierungsenergie	J
F	Zahl der Freiheitsgrade eines Systems	-
f	Hysteresefaktor	J/mol
G	freie Enthalpie	kJ/mol
ΔG	Differenz freier Enthalpie	kJ/mol
H	atomarer Wasserstoff	-
H_2	molekularer Wasserstoff	-
H	Enthalpie	kJ/mol
ΔH	Enthalpiedifferenz	kJ/mol
ΔH_f	Hydridbildungsenthalpie	kJ/mol
ΔH_{leg}	Legierungsenthalpie	kJ/mol
H_m	Magnetfeld	kOe
I	relative Intensität im Röntgenbeugungsspektrum	-
i, j	Laufvariablen	-
\vec{j}_H	Wasserstoffmassenstrom pro Flächeneinheit im Feststoff	kg/(m ² ·s)
K	Anzahl an Komponenten / Stoffen / Reaktionspartnern	-
k	Konstante	(variabel)

k_B	Boltzmann-Konstante ($k_B=1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)	J/K
M	Molmasse	g
M_{ges}	Gesamtmagnetisierung	emu
M_{∞}	Sättigungsmagnetisierung	emu
Me	Metall	-
m	Masse	kg
m_g	Geradensteigung	(variabel)
N	Anzahl, Zykluszahl	-
N_A	Avogadro-Zahl ($N_A=6,023 \cdot 10^{23}$ 1/mol)	1/mol
N_p	Partikelzahl	-
n	Molmenge	mol
n_b	Ordnung eines Beugungsmaximums	-
\dot{n}	Gasevolutionsrate	ml _N /min
P	Zahl der koexistenten Phasen eines Systems	-
p	Druck	MPa
q	Anzahl unabhängiger Meßgrößen	-
q_v	stöchiometrisches Verhältnis (H-Atome zu Me-Atome) der voll ausgebildeten Hydridphase	-
R	allgemeine Gaskonstante ($R= 8,314$ J/(mol·K) = 0,08314 bar l/(mol·K))	J/(mol·K)
r_v	Anzahl der Verunreinigungseinheiten pro Fremdgasmolekül	-
r	Atomradius	Å
r_{ZGP}	Radius eines Zwischengitterplatzes	Å
S	Entropie	kJ/(mol·K)
ΔS	Entropiedifferenz	kJ/(mol·K)
T	Temperatur	K
T_C	Temperatur, für die die Gasevolutionsrate ihr Maximum erreicht	K
T_{SP}	Schmelzpunkttemperatur	K
t	Zeit	s
u_p	Anpaßparameter	-
u, v, w	Atomkoordinaten der Elementarzelle	-
ν	Reaktionsgeschwindigkeit	1/s
ν^*	Kinetikparameter	(variabel)
V	Volumen	ml
V_{EZ}	Volumen der Elementarzelle eines Kristallgitters	Å ³
x	Atom-Verhältnis (Verhältnis der Anzahl der Wasserstoff- atome [H] zur Anzahl der Metallatome [M] im Hydrid	H/M
Δx	reversible Wasserstoffkapazität (angegeben als Atomverhältnis, s.o.)	H/M

$(\Delta x)_q$	Degradationsverhältnis ($(\Delta x)_{\text{ende}} / (\Delta x)_{\text{anfang}}$)	-
y_a	abhängige Variable	(variabel)
y	stöchiometrischer Koeffizient	-
Δy	maximale Unsicherheit bei der Berechnung von y	(variabel)
Z	Realgasfaktor	-
z	fehlerbehaftete Größe	(variabel)
Δz	maximale Meßungenauigkeit bei der Messung von z	(variabel)
α, β	Bezeichnung verschiedener Hydridphasen	-
λ_l	Wellenlänge	nm
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)
λ_{eff}	effektive Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)
μ	chemisches Potential	kJ/mol
μ_m	magnetisches Moment	emu
μ_p	magnetisches Moment eines Nickel-Partikels	emu
μ_{Ni}	spezifisches magnetisches Moment von Nickel	emu/g
ξ	Umwandlungsgrad	-
ϕ	Anpaßparameter	-
Φ_m	magnetischer Fluß	emu/cm
Φ	Heizrate	K/min
Φ_K	Abkühlrate	K/min
Φ_0	magnetisches Flußquant	emu/cm
χ	magnetische Suszeptibilität	cm ³ /g
θ	Beugungswinkel	°
ρ	Dichte	g/cm ³
ϕ	Durchmesser	(variabel)

Mehrfach verwendete Indizes

0	Wert einer physikalischen Größe unter Standardbedingungen
I,II,III	verschiedene Bereiche eines Versuchsstrangs
∞	unendlich
A	starke Hydridbildner
anfang	zu Beginn der Zyklisierung
amb	Umgebung
abs	Absorption
abt	absolut
B	schwache Hydridbildner
ch	Chemisorption

<i>des</i>	Desorption
<i>diff</i>	Diffusion
<i>ende</i>	am Ende der Zyklisierung
<i>f</i>	bezogen auf die Hydridbildung (formation)
<i>gas</i>	gasförmig
<i>ges</i>	Gesamt...
<i>Gl</i>	Gleichgewichtswert
<i>H₂</i>	auf molekularen Wasserstoff bezogen
<i>H</i>	auf atomaren Wasserstoff bezogen
<i>hyd</i>	hydriert
<i>Hys</i>	Hysterese
<i>hkl</i>	Millersche Indizes
<i>i,j</i>	Laufvariable
<i>KF</i>	Kristallfehler
<i>kr</i>	am kritischen Punkt
<i>Lös</i>	Löslichkeit
<i>max</i>	maximale ...
<i>Me</i>	auf ein Metall bezogen
<i>metall</i>	in metallischer Phase
<i>min</i>	minimale ...
<i>n</i>	Angabe einer physikalischen Größe bezogen auf Standardbedingungen
<i>Pl</i>	Plateauwert
<i>rel</i>	relativ
<i>rev</i>	reversibel
<i>rkt</i>	Reaktor
<i>sätt</i>	in der Sättigung
<i>zyk</i>	auf einen Zyklus bezogen
<i>α, β, γ</i>	Bezeichnung unterschiedlicher Phasen bei der Hydridbildung

Kurzfassung

Neben Druckbehältern und der Wasserstoffverflüssigung stellt die Bindung von Wasserstoff in Form von Metallhydriden eine weitere interessante Speicheroption dar. Durch die Wärmetönung der reversiblen Metall-Wasserstoff-Reaktion läßt sich der Prozeß auch für den Betrieb zyklisch arbeitender thermodynamischer Maschinen nutzen.

In der vorliegenden Arbeit werden LaNi_5 und sieben davon abgeleitete Verbindungen auf ihre Tauglichkeit für den Zyklusdauerbetrieb untersucht. Im Mittelpunkt stehen die Zyklusdauer-tests mit bis zu 80 000 Zyklen pro Material. Zu diesem Zweck wurde ein Versuchsstand aufgebaut, der es ermöglicht, acht verschiedene Materialien gleichzeitig und unabhängig voneinander zu zyklieren. Vielfältige begleitende Experimente (Konzentrations-Druck-Isothermen, Thermische Desorptionsspektroskopie, Röntgenbeugung, Magnetisierung und Laser-Granulometrie) und theoretische Modelle tragen zur Klärung der mikroskopischen Vorgänge bei, die der Speicherdegradation zugrundeliegen. Außerdem werden die Einflüsse wichtiger Zyklierungsparameter (Temperatur und Druck) und der Materialzusammensetzung quantifiziert. Auf der Basis der zahlreichen Messungen werden auch die Parameter geeigneter Regenerierungsprozeduren zur Wiederherstellung der ursprünglichen Materialeigenschaften angegeben.

Abstract

Besides pressure vessels and hydrogen liquefaction the bonding of hydrogen as a metal hydride is another interesting storage option. Taking advantage of the enthalpy change that occurs during the reversible metal-hydrogen reaction the process can also be used for periodically working thermodynamic machines.

In the work presented here LaNi_5 and seven of its derivatives are checked with respect to their applicability in long term cyclic operation. Focussing on cyclic life tests with up to 80,000 absorption/desorption cycles a test rig was built which makes possible the simultaneous and independent cycling of eight different samples. A great variety of accompanying experiments (pressure-composition-isotherms, thermal desorption spectroscopy, X-ray powder diffraction and magnetization) and theoretical modelling provides an insight into the microscopic processes underlying the degradation of the hydrogen store. Furthermore the influence of important cycling parameters (temperature and pressure) and of the material composition is quantified. By the evaluation of the numerous experiments the parameters for adequate regeneration procedures are given to restore the initial material properties.

1 Einleitung

Ende der achtziger Jahre wurde von visionären Wissenschaftlern bereits der baldige Übergang vom Zeitalter der fossilen Energieträger zur Wasserstoffwirtschaft vorausgesagt. Heute - zehn Jahre später - scheint das Wasserstoffzeitalter trotz bahnbrechender, kommerzieller Erfolge im Bereich der Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren und der Brennstoffzellentechnik für Kraftfahrzeuge und Kraft-Wärme-Kopplung in weite Ferne gerückt. Technische, wirtschaftliche und politisch-ideologische Hemmnisse dämpfen das Tempo der Entwicklung. Gegenüber konventioneller Technik müssen neue Konzepte nicht nur technisch überlegen sondern gleichzeitig auch ökologisch sinnvoll und vor allem wirtschaftlich sein. Es bedarf gewaltiger Anstrengungen auf allen Gebieten, um dennoch durchsetzungsfähige neue Technologien zu entwickeln.

Der Sonderforschungsbereich 270 der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, "Wasserstoff als Energieträger", an der Universität Stuttgart (1989-1998) [1-3] war ein wesentlicher Bestandteil dieser Anstrengungen.

Wasserstoffspeicherung war neben der Wasserstoffherzeugung ein Schwerpunkt dieses interdisziplinären Forschungsprojekts. Dabei standen chemische Speicherverfahren (Metallhydride, Zeolithe) im Vordergrund. Die Untersuchungen an metallischen Wasserstoffspeichern reichten von Diffusionsmessungen mittels den Verfahren der magnetischen Nachwirkung und der Kernspinresonanz über die Materialentwicklung und -charakterisierung bis zur Erforschung technischer Fragestellungen (Wärme- und Temperaturleitfähigkeit metallischer Pulverschüttungen bzw. von Preßlingen, Wärmeübergabe an Wärmeträger) im Hinblick auf die Anwendungsentwicklung (Heiz- / Kühlaggregate, Wärmepumpen, Wärmetransformatoren, Wasserstoffkompressoren, thermochemische Energiespeicher, Wasserstoffspeicher, Wasserstoffreinigung und Wasserstoffgetterung).

In der Abteilung Energiewandlung und Wärmetechnik des Instituts für Kernenergetik und Energiesysteme beschäftigte sich eine Arbeitsgruppe unter Leitung von Herrn Prof. Groll sowohl mit der Materialentwicklung und -charakterisierung als auch mit der Entwicklung von neuartigen thermodynamischen Maschinen, deren Funktion auf der Wärmetönung der Wasserstoffab- bzw. -desorption in Metallen beruht.

Auch die vorliegende Dissertation entstand auf dem Boden der fruchtbaren, interdisziplinären wissenschaftlichen Zusammenarbeit in dieser Gruppe. Ziel der Arbeit war es, am Beispiel einer Materialfamilie (LaNi_5 und einige seiner Derivate) die Zyklusstabilität, d.h. die Stabilität der Materialeigenschaften gegenüber häufiger Be- und Entladung mit Wasserstoff, detailliert zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde als Ergänzung einer vorhandenen, luftgekühlten Zykusanlage ein weiterer voll automatisierter Zyklosteststand konzipiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Insgesamt acht verschiedene Materialien (LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$, $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$, $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$, $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$, $\text{LaNi}_{4,55}\text{Sn}_{0,45}$, MmNi_5) wurden bis zu 82 000 mal mit Wasserstoff be- und entladen. Die Reaktoren eines Materials bildeten jeweils mit einem

angeschlossenen Behälter ein geschlossenes System. Die Zyklierung wurde bei konstanter Wasserstoffmenge thermisch induziert. In den eingesetzten vollautomatischen Zyklusapparaturen können jeweils mehrere Materialien gleichzeitig und unabhängig voneinander zyklisiert werden. Zahlreiche begleitende Experimente ermöglichten in Verbindung mit geeigneten physikalischen und mathematischen Modellen die exakte Beschreibung der Degradation, die Klärung ihrer Ursache und die Wiederauffrischung degradiertes Wasserstoffspeichermaterialien. Das fruchtbare Wechselspiel von Theorie und Experiment spiegelt sich im Aufbau der vorliegenden Ausarbeitung wider:

Nach der theoretischen Darlegung der Grundlagen der Hydridbildung, werden in Kapitel 3 die relevanten Materialeigenschaften der untersuchten intermetallischen Verbindungen beleuchtet. Im vierten Kapitel werden verschiedene Degradationsmechanismen und ihre mathematische Modellierung in Abhängigkeit von der Art der Zyklierung diskutiert. Einem Überblick über ausgewählte Zyklostests aus der Literatur folgt die eingehende thermodynamische Betrachtung der für die Degradation ausschlaggebenden Disproportionierung.

In Kapitel 5 und 6 werden die Experimente und die dafür benötigten Apparaturen beschrieben. Anschließend sind die wichtigsten Meßergebnisse und Schlußfolgerungen - aufgeteilt nach vier Materialgruppen - zusammengestellt.

Der Anhang enthält zahlreiche Tabellen mit Detailinformationen zu den Messungen und den experimentellen Einrichtungen.

2 Thermodynamik der Hydridbildung

2.1 Ideales System

In den Kristallgittern von Metallen, intermetallischen Verbindungen und Legierungen (Me) können Protonen, also ionisierter, atomarer Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen eingelagert werden. Die so entstehenden chemischen Verbindungen heißen Metallhydride (MeH_y) und entstehen i.d.R. unter Freisetzung von Wärme. Die zugehörigen Reaktionen sind also exotherm. Sie gehorchen folgender, allgemein formulierter Gleichung:



ΔH_f Bildungsenthalpie des Metallhydrids

Die Hydridbildung verläuft reversibel. Gemäß dem Prinzip von *Le Chatelier* wird das Gleichgewicht durch eine Temperaturerhöhung nach links und durch eine Druckerhöhung nach rechts verschoben. Im Idealfall erfüllt der Vorgang der Hydridbildung die Charakteristika eines Phasenübergangs. Dies läßt sich am besten anhand einer sogenannten *Konzentrations-Druck-Isotherme (KDI)* veranschaulichen (Bild 2.1). Hierbei wird der Wasserstoffdruck p_{H_2} meist in logarithmischem Maßstab über dem Wasserstoffgehalt x des Metalls aufgetragen. Bei der Bemessung des Wasserstoffgehalts bezieht man sich entweder auf die Masse des Metalls im dehydrierten Zustand und gibt die eingelagerte Wasserstoffmenge in Gew.% an oder man setzt die Anzahl der eingelagerten Wasserstoffatome ("H") ins Verhältnis zur Anzahl der Metallatome ("M") und versieht das eigentlich dimensionslose Ergebnis mit der symbolischen Einheit H/M. Strenggenommen ist also der Begriff KDI irreführend, da Konzentrationen auf das Gesamtvolumen zu beziehen sind [4]. Er hat sich jedoch in der deutschsprachigen Literatur zu diesem Thema fest eingebürgert und wird deshalb auch in dieser Arbeit verwendet.

Der vollständige Verlauf eines Absorptions-Desorptions-Zyklus wird im folgenden an Bild 2.1 detailliert erklärt: Erhöht man langsam den Wasserstoffdruck über einem vollständig dehydrierten Metall, so löst sich zunächst Wasserstoff im Metall. Die dadurch entstehende Lösungsphase wird auch α -Phase genannt. Der Anstieg des Drucks über dem Wasserstoffgehalt repräsentiert das *Sievertssche Gesetz* [5],

$$x \propto \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad (2.2)$$

aus dem unmittelbar gefolgert werden kann, daß der Wasserstoff atomar und nicht als Molekül in Lösung geht.

Bei Erreichen des Plateaudrucks p_{pl} bewirkt eine weitere Wasserstoffzufuhr keinen weiteren Druckanstieg. Der zugeführte Wasserstoff wird vollständig absorbiert; es bildet sich die

Hydridphase (β -Phase) aus. Am Ende des Plateaus ist die α -Phase ganz verschwunden. Eine weitere Wasserstoffzufuhr bewirkt nun die Lösung von Wasserstoff in der β -Phase. Im hier beschriebenen Idealfall wird bei der Desorption die gleiche Kurve in umgekehrter Richtung durchlaufen.

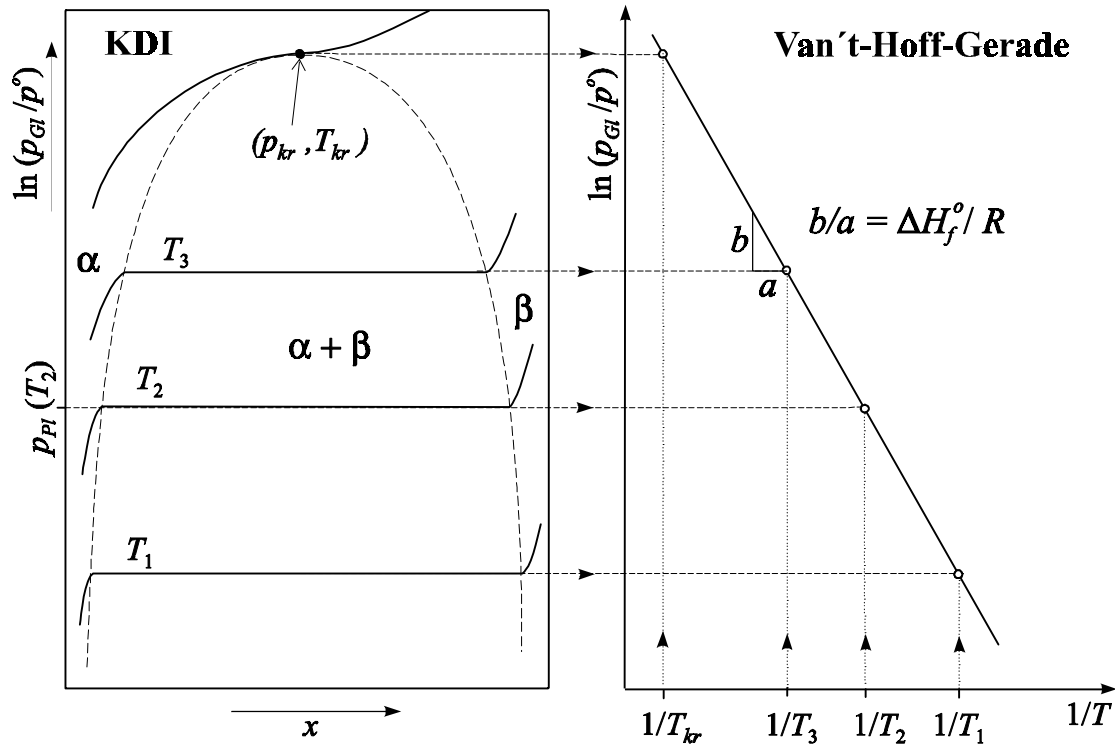


Bild 2.1: Ideale KDI und Van't-Hoff-Gerade

Wie aus Bild 2.1 ersichtlich, werden die Plateaus bei steigender Temperatur immer kürzer bis sie schließlich bei der kritischen Temperatur T_{kr} ganz verschwinden. Während der isothermen und isobaren Phasenumwandlung nach Gl. (2.1) entlang des Plateaus befindet sich das Gesamtsystem im thermodynamischen Gleichgewicht; die freie Enthalpie G des Systems ist also minimal. Bei der vorliegenden Reaktion ist dies gleichbedeutend mit

$$G_{\text{MeH}_y} - G_{\text{Me}} - \frac{y}{2} G_{\text{H}_2} = 0 \quad (2.3)$$

Trifft man nachfolgende zusätzliche Annahmen, so lässt sich aus Gl. 2.3 der Zusammenhang zwischen Plateaudruck p_{pl} und Temperatur, die sogenannte *Van't-Hoff-Relation* (Gl. 2.4) ableiten [6, 7]:

- das Metall wird als eine Komponente betrachtet
- Hydrid und Metall liegen als homogene Phasen vor
- die molare freie Enthalpie der festen Phasen ist unabhängig vom Druck
- Wasserstoff wird als ideales Gas betrachtet

$$\ln\left(\frac{p_{pl}}{p^0}\right) = \frac{\Delta H_f^0}{RT} - \frac{\Delta S_f^0}{R} \quad (2.4)$$

$\Delta H_f^0, \Delta S_f^0$ Standardbildungsenthalpie bzw. -entropie
 p^0 Standarddruck (1 Atmosphäre = 0,101325 MPa)

Die genannten Voraussetzungen sind für den Fall reiner metallischer Elemente bzw. der daraus entstehenden binären Hydride i.d.R. sehr gut erfüllt. Bei mehrkomponentigen intermetallischen Verbindungen (IMC) treten jedoch teilweise große Abweichungen auf (s. Kap. 2.2).

Genaugenommen beschreibt die *Van't-Hoff-Gleichung* (Gl. 2.4) den Phasenübergang von der gesättigten α -Phase zur vollständig ausgebildeten Hydridphase (β -Phase), also die Reaktion:



$y_{L\ddot{o}s,max}$ der maximalen Wasserstofflöslichkeit entsprechender, stöchiometrischer Koeffizient

Trägt man wie in Bild 2.1 den natürlichen Logarithmus des auf den Standarddruck p^0 normierten Wasserstoffdrucks über dem Kehrwert der absoluten Temperatur auf, so ergibt sich eine Gerade. Aus dieser *Van't-Hoff-Geraden* können sowohl die Standardreaktionsenthalpie als auch die Standardreaktionsentropie aus der Geradensteigung bzw. aus dem Ordinatenabschnitt abgeleitet werden.

Das Verhalten eines idealen Metall-Wasserstoff-Systems entlang einer Isothermen läßt sich auch anhand der Gibbsschen Phasenregel [4] verstehen.

$$F = K - P + 2 \quad (2.6)$$

F Anzahl der frei wählbaren intensiven Zustandsgrößen
 K Anzahl der Komponenten
 P Anzahl der koexistierenden Phasen

Sobald das Plateau erreicht wird, koexistieren in dem zweikomponentigen System (Me, H₂) zwei feste (α -Phase und β -Phase) und eine gasförmige Phase (H₂). Nach Gl. 2.6 verbleibt dem System lediglich ein Freiheitsgrad. Wasserstoffzu- bzw. abfuhr bewirken also nur eine Änderung des Wasserstoffgehalts im Metall nicht jedoch eine Druckänderung.

2.2 Reale Systeme

Im Experiment zeigen nur wenige Metall-Wasserstoff-Systeme (z.B. Mg-MgH₂) ein ideales Verhalten, wie es in Kap. 2.1 beschrieben wird. In der Regel weicht die Druck-Temperatur-Charakteristik in einem oder mehreren Punkten von diesem Verhalten ab: Die gravierendsten Unterschiede sind die Hysterese zwischen Absorptions- und Desorptionskurven und die Plateauausiegung (Bild 2.2). Weitere Abweichungen treten in den Lösungsästen der gemessenen KDI auf, die mitunter in ihrem Verlauf nicht dem *Sieverts-Gesetz* (Gl. 2.2) gehorchen. Einige Metalle und Legierungen (z.B. Ti) sind in der Lage zwei oder mehr Hydride mit unterschiedlicher Stöchiometrie und unterschiedlicher Stabilität zu bilden. Dies führt zu Isothermen mit mehrstufigen Plateaus. Jedes Plateau repräsentiert einen Phasenübergang zum Hydrid mit dem nächsthöheren Wasserstoffgehalt. Noch wenig verstanden sind Gedächtniseffekte, wie sie z.B. bei LaNi₅ auftreten, wo je nach thermischer Vorgeschichte ein oder zwei Plateaus in den KDI beobachtet werden. Auf dieses letztgenannte Phänomen wird in Abschnitt 4.3 näher eingegangen.

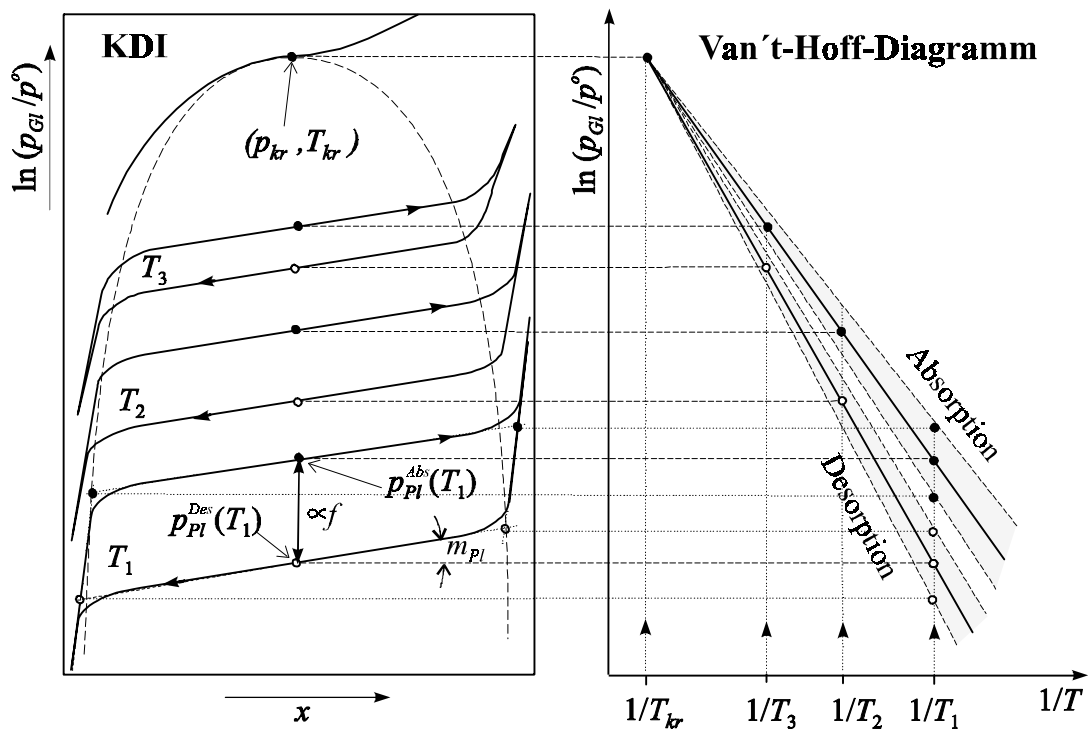


Bild 2.2: Reale KDI und Van't-Hoff-Diagramm

2.2.1 Van't-Hoff-Relation bei realen Systemen

Bild 2.2 zeigt drei Paare von Absorptions- bzw. Desorptionsisothermen. Die Hysterese f zwischen Ab- und Desorption nimmt mit steigender Temperatur ab, bis sie bei der kritischen Temperatur ganz verschwindet. Dasselbe gilt für die Länge der Plateaus. Die Steigung der Plateaus wird mit m_{Pl} bezeichnet und ist ungefähr gleich für alle Temperaturen. Zwischen Absorption und Desorption können jedoch Unterschiede auftreten.

Der dargestellte Verlauf realer Isothermen zeigt, daß es sich hier nicht mehr um einen Phasenübergang im strengen thermodynamischen Sinne handelt. Dennoch erweist es sich als praktisch und sinnvoll, auch bei realen Systemen den Weg über die Van't-Hoff-Gerade zur Ermittlung von Reaktionsenthalpie und -entropie zu gehen. Diese Vorgehensweise wird durch die sehr gute Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit direkt, also kalorimetrisch gemessenen Enthalpien gerechtfertigt (s. Tabelle 3.1). Wie in Bild 2.2 angedeutet, müssen für Ab- und Desorption getrennte Van't-Hoff-Geraden deduziert werden. Als Plateaudruck wird dabei der Wasserstoffdruck in der jeweiligen Plateaumitte herangezogen. Trägt man zusätzlich die zu den Plateauendpunkten gehörigen Van't-Hoff-Geraden auf, so wird deutlich, daß die Reaktionsenthalpie jetzt auch vom Wasserstoffgehalt abhängt. Zur vollständigen Beschreibung der Druck-Temperatur-Charakteristik realer Metall-Wasserstoff-Systeme im Van't-Hoff-Diagramm müssen also nicht nur Geraden sondern ganze (in Bild 2.2 grau eingefärbte) Bereiche betrachtet werden.

Das Verhalten realer Metall-Wasserstoff-Systeme widerspricht offensichtlich der Gibbsschen Phasenregel (Gl. 2.6), da sich entlang des Plateaus sowohl der Druck als auch der Wasserstoffgehalt ändern. Als Ausweg wurde von Ubbelohde bereits 1937 [8] vorgeschlagen, zusätzliche Summanden in Gl. 2.6 einzuführen, die weitere Freiheitsgrade aufgrund mechanischer Verzerrungen, dem Grad der Unordnung und der Oberflächenenergie repräsentieren. Wagner [9] und Flanagan [10, 11] betrachten lokale Gleichgewichte. Dabei wird klar, daß die Grundlage von Gl. 2.6, nämlich daß sowohl das chemische Potential μ_H des Wasserstoffs als auch das chemische Potential μ_{Me} des Metalls in beiden Phasen gleich sein muß,

$$\mu_H = \mu_H' \quad \text{und} \quad \mu_{Me} = \mu_{Me}' \quad (2.7)$$

aufgrund der geringen Mobilität der Metallatome in einem Festkörper nicht überall erfüllt sein kann. Nach Flanagan ist diese Vorgabe lediglich an der Phasengrenze zwischen α -Phase und β -Phase erfüllt. Folglich kann auch Gl. 2.6 nicht in der gleichen Weise erfüllt sein wie im Falle homogener Phasen.

2.2.2 Hysterese

Die bereits aus Bild 2.2 ersichtliche Hysterese kann unter verschiedenen Aspekten betrachtet werden. Zunächst ist klar (s. Bild 2.3), daß bei festgehaltener Temperatur der Plateaudruck der Absorption $p_{Pl,abs}$ größer ist als der der Desorption $p_{Pl,des}$; dieses Phänomen wird als *Druckhysterese* bezeichnet. Betrachtet man die Lösungsäste der KDI, so fällt auf, daß die Grenzen der Löslichkeit bei der Absorption (a' , b') gegenüber der Desorption (a'' , b'') verschoben sind: Man spricht in diesem Zusammenhang von der Lösungshysterese. Hält man den Druck fest, so liegt die Temperatur der zugehörigen Absorptions-KDI ($T - \Delta T$) unter dem Wert ($T + \Delta T$) für die entsprechende Desorptions-KDI: Es liegt eine Temperaturhysterese vor.

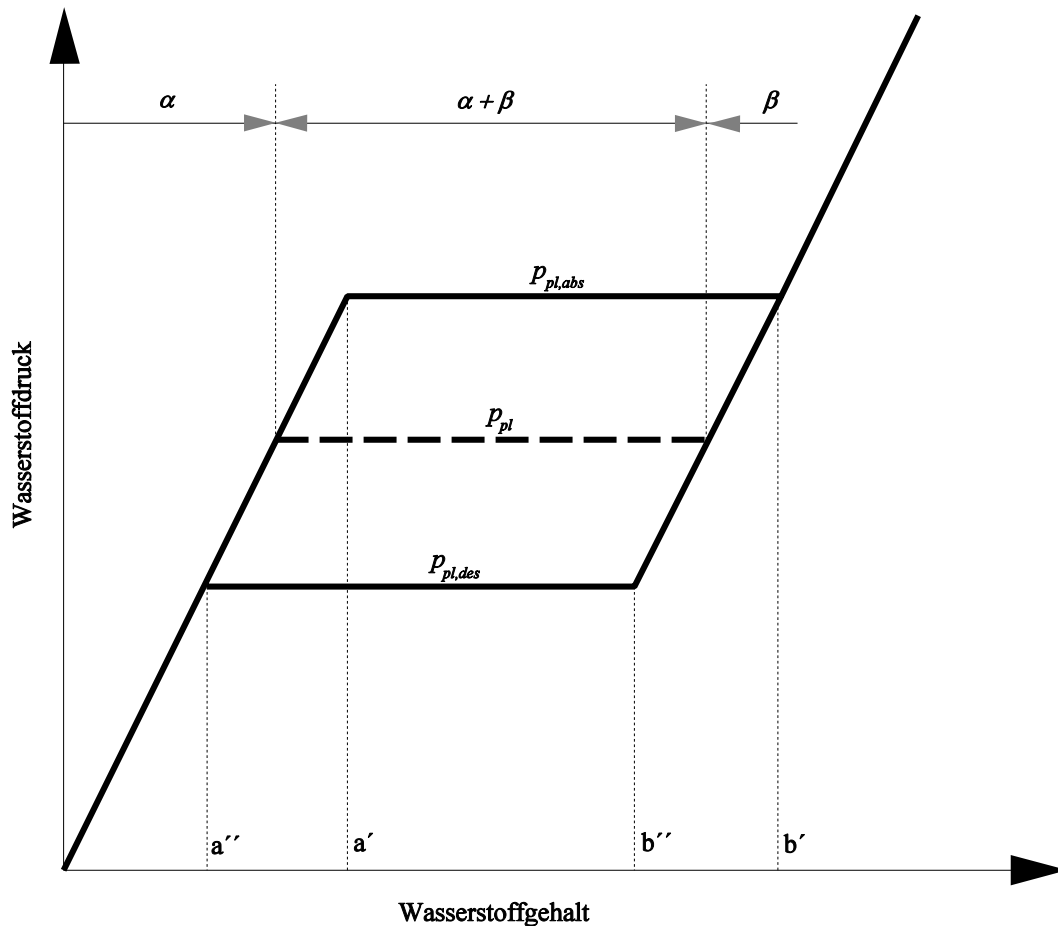


Bild 2.3: Verschiedene Aspekte der Hysterese bei Metall-Wasserstoff-Systemen

Interessanterweise lassen sich alle drei Aspekte der Hysterese in Beziehung setzen zu dem Verlust an freier Energie $\Delta G_{\text{verlust}}$ der Gasphase während eines Absorptions-Desorptions-Zyklus:

$$\Delta G_{\text{verlust}} = RT \ln\left(\frac{p_{Pl,abs}}{p_{Pl,des}}\right) = RT \ln\left(\frac{a'}{a''}\right) = \frac{\Delta T}{T_{GI}} \Delta H_{Pl} \quad (2.8)$$

ΔH_{Pl} Reaktionsenthalpie beim theoretischen Gleichgewichtsdruck p_{Pl}

ΔT Temperaturdifferenz

Zur Erklärung des Phänomens der Hysterese bei Metall-Wasserstoff-Systemen sollen nun zunächst die relevanten Faktoren und ihr jeweiliger Einfluß auf das Ausmaß der Hysterese dargestellt werden:

Es zeigt sich, daß nicht die Zusammensetzung einer intermetallischen Verbindung allein sondern auch die Wahl der Prozeßparameter bei der Herstellung des Materials das Ausmaß der Hysterese wesentlich bestimmen. Die Homogenität der Kristalle ist hierbei von ausschlaggebender Bedeutung [12, 13]. Bei frischen bzw. frisch geglühten Materialien wird eine

größere Hysterese beobachtet als bei bereits aktivierten und/oder zyklerten Proben [14]. Weiterhin haben Partikel- und Korngröße einen entscheidenden Einfluß: Größere Partikel und größere einkristalline Bereiche (Körner) führen zu einer ausgeprägteren Hysterese [13]. Am besten dokumentiert ist in der Literatur der Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hysterese [11, 12, 14-16]: Mit sinkender Reaktionsgeschwindigkeit wird auch die Hysterese reduziert.

All diese Beobachtungen werden dadurch erklärt, daß bei der Einlagerung von atomarem Wasserstoff in Zwischengitterplätze das Wirtsgitter eine Volumenzunahme um bis zu 30% erfährt. Dies führt zu Spannungen, Verzerrungen und in der Folge auch zur Bildung von Kristalldefekten (v.a. Versetzungen, s.a. Kap. 4). Inwieweit die Verformungen plastischer oder elastischer Natur sind, ist noch Gegenstand der Forschung.

Bei genügend kleinen Partikeln können die Spannungen infolge Verformung oder Defektbildung über die Partikeloberfläche abgeleitet werden [17]. Dies erklärt, warum bei der Hydridbildung in großen Partikeln mehr Energie aufgewandt werden muß und deshalb dort eine größere Hysterese vorliegt.

Materialien, die bereits eine gewisse Versetzungsdichte aufweisen, können die bei der Absorption auftretenden Spannungen leichter ableiten und zeigen deshalb eine geringere Hysterese als frisch geglühte, also homogenisierte Proben.

Vor diesem Hintergrund läßt sich auch der Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit erklären. Je schneller die Reaktionsfront, also die Phasengrenze zwischen α - und β -Phase durch das Material wandert, desto weniger können die auftretenden Spannungen akkomodiert werden. Eine größere Grenzflächengeschwindigkeit geht also mit einer größeren Hysterese einher.

2.2.3 Plateausteigung

Bei der Betrachtung realer KDI fällt neben der Hysterese auch die Neigung der Plateaus ins Auge. Bei elementaren Metallen ist sie sehr gering oder tritt gar nicht auf. Bei mehrkomponentigen intermetallischen Verbindungen hängt das Ausmaß der Plateausteigung vom Herstellungsprozeß ab. Das Auftreten der Steigung m_{pl} ist also offenbar verknüpft mit der Homogenität des betrachteten Materials. Der Zusammenhang zwischen Versetzungsdichte und Plateaudruck, wie er im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wird, dient Kisi *et al.* [15] zur Erklärung dieses Phänomens. Sie konstatieren, daß unvermeidbare Temperaturinhomogenitäten zu einer inhomogenen Versetzungsdichte führen, die wiederum mit einer Bandbreite von lokalen Gleichgewichtsdrücken verknüpft ist und so zu einem geneigten Plateauverlauf führt. Stöchiometrische Inhomogenitäten stellen bei zwei- oder mehrkomponentigen Verbindungen eine weitere mögliche Ursache dar. Beide Erklärungen implizieren, daß z.B. bei der Absorption bei einem bestimmten Wasserstoffgehalt einzelne Regionen oder ganze Kristallite unterschiedliche Wasserstoffanteile aufweisen. Dies würde im Röntgenbeugungsspektrum zu einer Linienverbreiterung führen. Ivey und Northrup [18] konnten einen solchen Effekt zumindest für das von ihnen untersuchte Materialsystem $Zr(Fe_y Cr_{1-y})_2$ -H ausschließen und folgerten daraus einen homogenen Verlauf der Hydrierung. Hier besteht also noch Klärungsbedarf. Unstrittig ist, daß beim Übertragen von Plateaudrücken in das

Van't-Hoff-Diagramm darauf geachtet werden muß, daß die Werte für Ab- und Desorption bei der gleichen Hydridzusammensetzung abgegriffen werden (i.d.R. in der Plateaumitte). Zum Zwecke der Modellierung von KDI für die Simulation thermodynamischer Maschinen wird bei geneigten Plateaus die Steigung wie folgt definiert:

$$m_{Pl} = \frac{d \ln \left[\frac{p_{GI}}{p^0} \right]}{d x} \Bigg|_{\text{Plateaumitte}} \quad (2.9)$$

2.2.4 Aktivierung und Wärmebehandlung

Bei der Herstellung hydridbildender Metalle oder intermetallischer Verbindungen kommt es an der Oberfläche zur Bildung einer Oxidschicht. Dasselbe gilt auch für bereits hydrierte Materialien, die einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt werden. Da der Wasserstoff, wie bereits in Kap. 2.1 erwähnt, atomar im Festkörper gelöst wird, müssen die auf die Oberfläche auftreffenden Wasserstoffmoleküle zunächst dissoziiert werden. Dieser Vorgang wird durch eine Oxidschicht stark gehemmt. Solche Materialien müssen deshalb zunächst für die Aufnahme von Wasserstoff vorbehandelt werden. Dieser Vorgang wird allgemein als Aktivierung bezeichnet.

Der erste Schritt der Aktivierung besteht darin, die Oxidschicht entweder zu entfernen oder sie für Wasserstoff durchlässig zu machen. Ersteres kann durch Reinigung (mechanisch oder chemisch) der Oberfläche oder durch Reduktion der Oxidschicht erreicht werden. Im Falle von Rissen in der Deckschicht kann atomarer Wasserstoff in das Material eindiffundieren. Im Falle binärer oder pseudobinärer Hydridbildner kommt es häufig zu einer selektiven Oxidation einzelner Elemente. Dies führt dann, zusätzlich begünstigt durch unterschiedliche Oberflächenenergien der beteiligten Elemente, zu einer Entmischung der Legierung an und nahe der Oberfläche (s. Kap. 3.4) [19, 20]. Der Wasserstoff kann in einem solchen Fall vom nicht oxidierten Element dissoziiert werden und in das Material eindiffundieren.

Findet nun eine (wenn auch zunächst evtl. nur sehr langsame) Absorption statt, so kommt es durch die Volumenexpansion infolge der Wasserstoffeinlagerung auf Zwischengitterplätze des Wirtsgitters (s. Kap. 3.3) zu sehr großen Spannungen im Material. Bei den meist sehr spröden Hydridbildnern führt dies zum Zerfall der Partikel. Dadurch entstehen frische, nicht oxidierte Oberflächen, die bei weiteren Ab- oder Desorptionen die Reaktion deutlich beschleunigen. Dieser Partikelzerfall ist bereits nach ungefähr hundert Zyklen weitgehend abgeschlossen [21, 22]. Die Partikel haben dann eine Größe erreicht, bei der die Oberflächenspannung die infolge der Hydrierung auftretenden Spannungen kompensieren kann.

Bei LaNi_5 und seinen Derivaten ist es in der Praxis häufig ausreichend, die Materialien bei Raumtemperatur mehrmals für einige Minuten mit ca. 5 MPa Wasserstoff zu beaufschlagen und zwischendurch zu evakuieren. Andere Hydridbildner müssen unter Inertgas- oder unter Wasserstoffatmosphäre bis auf 400°C erhitzt werden.

2.2.5 Reaktionsmechanismus

Im Gegensatz zu homogenen Systemen wird bei heterogenen Gas-Feststoff-Reaktionen die Gesamtreaktion in mehrere Schritte unterteilt [23] (Bild 2.4). Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, wird der Wasserstoff atomar im Wirtsgitter eingelagert. Die ersten beiden Teilschritte (1) und (2) sind deshalb die Adsorption der H_2 -Moleküle an der Metalloberfläche (Physisorption) und ihre Dissoziation (Chemisorption). Der dritte Schritt (3) ist der Übergang ins Volumen. Zu Beginn einer Absorption wird der Wasserstoff zunächst im Wirtsgitter gelöst (α -Phase). Ist schließlich die Löslichkeitsgrenze erreicht, so bilden sich an der Oberfläche Keime der Hydridphase (β -Phase). Im weiteren Verlauf wachsen diese Keime zusammen zu einer geschlossenen Hydridschicht. In diesem, in Bild 2.4 dargestellten Stadium besteht der vierte Reaktionsschritt (4) in der Diffusion des Wasserstoffs durch die Hydridschicht bis zur Phasengrenze zwischen β - und α -Phase. Dort findet dann die Phasenumwandlung $\alpha \Rightarrow \beta$ (5) statt.

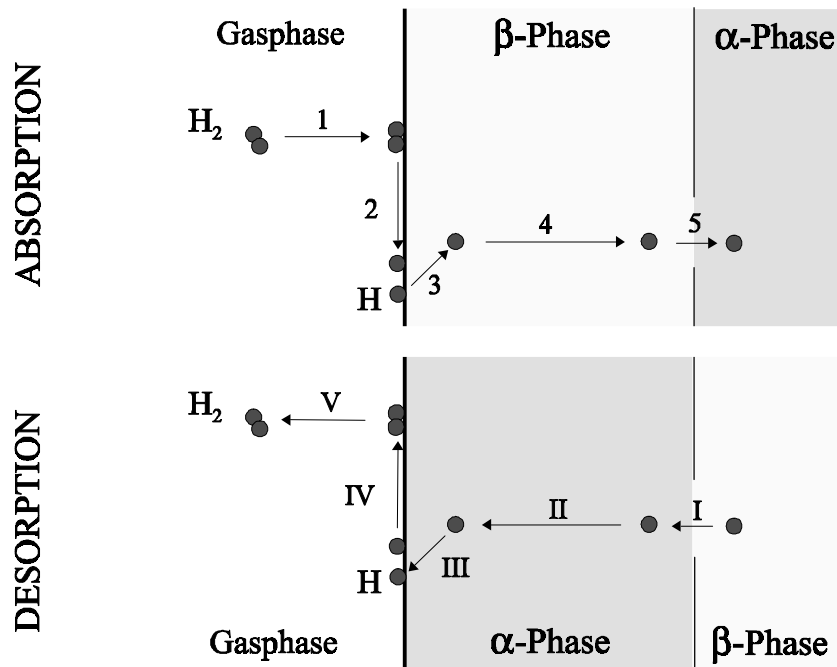


Bild 2.4: Schema des Reaktionsmechanismus von Ab- und Desorption

Bei der Hydridzersetzung (Desorption) bilden sich zunächst Keime der α -Phase an der Oberfläche. Diese wachsen ebenfalls an, bis sie eine geschlossene Schicht bilden. In diesem Stadium, das in Bild 2.4 festgehalten ist, kann man die Gesamtreaktion mit folgenden Teilschritten beschreiben: Der Phasenumwandlung (I) zur α -Phase an der Phasengrenzfläche folgt die Feststoffdiffusion der Wasserstoffatome durch die α -Phase (II). Der Übergang zur Oberfläche in den chemisorbierten Zustand stellt den dritten Teilschritt (III) dar. Dem folgt die Rekombination (IV) von je zwei Wasserstoffatomen zu Molekülen, die dann im letzten Schritt (V) in die Gasphase desorbieren.

Energetisch betrachtet bildet die Aktivierungsenergie $E_{a,ch}$ der Chemisorption den größten Potentialwall bei der Absorption. Im Einzelfall kann die Aufteilung der Reaktion von den hier angegebenen Teilschritten abweichen.

2.2.6 Kinetik

Im Rahmen der in der vorliegenden Arbeit behandelten Zyklusdauertests ist die Reaktionskinetik von untergeordneter Bedeutung, weil die Zykluszeiten im Experiment an die jeweils aktuelle Reaktionsgeschwindigkeit angepaßt werden können. Gleichwohl bleibt die Kinetik von den mit der Degradation einhergehenden Materialveränderungen nicht unbeeinträchtigt. Um die Reaktionskinetik mathematisch beschreiben zu können, müssen zwei vereinfachende Annahmen getroffen werden:

- 1) Ein Reaktionsschritt ist deutlich langsamer als alle anderen und kontrolliert somit die Reaktion.
- 2) Isothermer Reaktionsverlauf, d.h. der reaktionskontrollierende Teilschritt ist langsamer als der Wärme- und Stofftransport in den beteiligten Phasen.

Die letztgenannte Voraussetzung ist in der Praxis kaum zu erfüllen, da die Wärmeleitfähigkeit von Metallpulverschüttungen mit ca. $1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [1] einen sehr kleinen Wert besitzt.

Um die typische Vorgehensweise zu beschreiben, nehmen wir an, die Chemisorption sei beispielsweise der langsamste und damit reaktionskontrollierende Schritt. Dann bestimmt deren Aktivierungsenergie $E_{a, ch}$ die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v , die durch einen Arrhenius-Faktor beschrieben werden kann.

$$v = \frac{d\xi}{dt} = v^* \left(x, p_{H_2}, p_{PI}, \dots \right) \exp\left(\frac{-E_{a, ch}}{k_B T} \right) \quad (2.10)$$

ξ	Umwandlungsgrad
v^*	Vorfaktor
k_B	Boltzmann-Konstante ($=1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

Häufig wird nun vernachlässigt, daß p_{PI} und damit auch der Vorfaktor v^* Funktionen der Temperatur sind. Unter dieser Voraussetzung kann bei geeigneter Auftragung ($\ln v$ über $1/T$) $E_{a, ch}$ aus den experimentell zugänglichen Daten bestimmt werden.

In vielen Fällen können verschiedene Modelle, die von unterschiedlichen reaktionskontrollierenden Teilschritten ausgehen, durch geeignete Parameterwahl an das Experiment angepaßt werden. Deshalb ist es nicht immer möglich, den langsamsten Reaktionsschritt eindeutig zu identifizieren.

Vom Standpunkt der Anwendung aus ist die intrinsische Reaktionskinetik i.d.R. von untergeordneter Bedeutung. Entscheidend ist hier die sogenannte technische Reaktionskinetik. Dabei werden neben den Materialeigenschaften auch die Wärme- und Stofftransporteigenschaften der Schüttung und des umgebenden Reaktors einbezogen. Letztere bestimmen in technischen Reaktionsbetten meist die Reaktionsgeschwindigkeit. Spörel weist nach [24], daß sogar im Falle des Magnesiums, dessen intrinsische Kinetik nur sehr langsame Reaktionen erlaubt, in technischen Reaktionsbetten ($> 1 \text{ kg Mg}$) die Hydrierungsreaktion von der Wärmeleitung kontrolliert wird. Bei allen Materialien, die aufgrund ihrer thermodynamischen Charakteristik für den Einsatz in zyklischen Maschinen in Frage kommen, wird davon ausgegangen, daß die intrinsische Kinetik so gut ist, daß sie nicht berücksichtigt werden muß.

2.2.7 Wasserstoff-Diffusion

Konzentrationsgradienten, wie sie z.B. im Verlauf einer Gas-Feststoff-Reaktion auftreten, sind eine treibende Kraft für die langreichweitige Diffusion. Im Fall der Hydrierung von Metallen diffundieren Protonen durch das Metallgitter. Weil diese sehr klein sind, besitzen sie eine vergleichsweise hohe Beweglichkeit. Der Wasserstoffmassenstrom \vec{j}_H gehorcht dem ersten Fickschen Gesetz [25] und ist demnach parallel zum Konzentrationsgradienten ∇C_H .

$$\vec{j}_H(\vec{r}, t) = D \nabla C_H(\vec{r}, t) \quad (2.11)$$

D Diffusionskoeffizient

Die Diffusion ist ein thermisch aktivierter Prozeß; die Potentialbarriere zwischen benachbarten Zwischengitterplätzen wird charakterisiert durch die Aktivierungsenergie $E_{a,diff}$. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante läßt sich demnach durch einen Arrhenius-Faktor ausdrücken:

$$D(T) = D^* \exp\left(\frac{-E_{a,diff}}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

D^* Proportionalitätsfaktor

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß D und D^* natürlich auch von Material, Struktur und Konzentration abhängen. Darüberhinaus spielt prinzipiell auch der quantenmechanische Tunneleffekt eine Rolle. Allerdings können experimentell gefundene Daten von hydridbildenden Materialien ausreichend gut mit Gl. 2.12 beschrieben werden, da der für Metallhydride interessante Temperaturbereich oberhalb 240 K liegt.

2.3 Hydride intermetallischer Verbindungen

Betrachtet man die metallischen Elemente, so zeigt sich, daß deren Hydride im technisch interessanten Druck- und Temperaturbereich ($p = 0,1 \dots 10 \text{ MPa}$; $T = 240 \dots 750 \text{ K}$) entweder zu stabil oder zu instabil sind. Mg und Ti beispielsweise eignen sich deshalb im wesentlichen als Hochtemperaturmaterialien im Bereich der thermischen Energiespeicherung.

Um Materialien zu finden, deren Hydride unter den oben genannten, technisch interessanten Bedingungen sowohl zersetzt als auch gebildet werden können, stellt man intermetallische Verbindungen oder Legierungen her, in denen sogenannte A-Metalle, die sehr stabile Hydride bilden, mit B-Metallen, die den Wasserstoff nur schwach binden können, kombiniert werden. Bei diesen binären Verbindungen unterscheidet man im wesentlichen vier Stoffklassen, die mit einigen ihrer Vertreter in Tabelle 2.1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 2.1: Vier Stoffklassen hydridbildender, binärer intermetallischer Verbindungen

Stoffklasse	Beispiele (in der Reihenfolge abnehmender Hydridstabilität)
A_2B	Zr ₂ Cu, Ti ₂ Pd, Mg ₂ Ni
AB	LaNi, ZrCo, ZrNi, TiFe
AB_2	TiMn ₂ , CaNi ₂ , GdCo ₂ , ZrMn ₂ , ZrCr ₂ , TiCr ₂
AB_5	LaCo ₅ , CaNi ₅ , PrCo ₅ , YCo ₅ , LaNi ₅ , CeCo ₅ , EuNi ₅ , MnNi ₅

Um Materialien mit bestimmten, von Anwendern gewünschten Eigenschaften herstellen zu können, kann man bei binären Verbindungen die A- oder die B-Metalle teilweise substituieren und hat so beliebig viele Möglichkeiten, hydridbildende Materialien herzustellen. Als Beispiel seien $Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$ und $LaNi_{4,5}Al_{0,21}Mn_{0,21}$ angeführt. Beim erstgenannten handelt es sich um ein AB_2 -Material, das aus $TiMn_2$ durch Substitutionen in beiden Komponenten entstanden ist. Dieses Material wurde entwickelt für den Einsatz als Wasserstoffspeicher in Kraftfahrzeugen [26]. Letzteres wurde speziell für den Einsatz in einer Metallhydrid-Sorptionsmaschine zum kombinierten Heizen und Kühlen hergestellt. Hierbei wurde das B-Metall Ni teilweise ersetzt durch Al und Mn. Dadurch wurde der Gleichgewichtsdruck abgesenkt und die Zyklusstabilität deutlich erhöht (s. Kap. 7.3). Eine einfache Abschätzung der thermodynamischen Stabilität des Hydrids einer neuen Verbindung besteht darin, die Reaktionsenthalpie als Summe der Reaktionsenthalpien der Hydride der beteiligten Elemente abzüglich der Legierungsenthalpie der neuen Legierung anzusetzen [27, 28].

$$\Delta H \left(MeMe'_{y1}H_{y2+y3} \right) = \Delta H \left(MeH_{y2} \right) + \Delta H \left(Me'_{y1}H_{y3} \right) - \Delta H \left(MeMe'_{y1} \right) \quad (2.13)$$

Die mit diesem Ansatz erzielten Ergebnisse stellen nur eine sehr grobe Näherung dar. Das

Hauptproblem dieser Vorgehensweise besteht darin, daß die Stöchiometrie der Hydride der einzelnen Komponenten nicht immer eindeutig ist. Außerdem sind die Legierungsenthalpien der fraglichen Verbindungen häufig nicht bekannt.

Eine gänzlich andere Herangehensweise an das Problem der Hydridbildungsenthalpie entsteht, wenn man die Einlagerung von Wasserstoffatomen in Metallen mikroskopisch betrachtet. Bestimmende Faktoren sind aus dieser Sicht die Größe des Zwischengitterplatzes (ZGP), die Anzahl der nächsten Nachbaratome und bei Legierungen auch deren Spezies. In Palladium beispielsweise ist die Besetzung oktaedrischer ZGP (d.h. sechs nächste Nachbaratome in oktaedrischer Anordnung) energetisch um 25-50 kJ/mol H₂ günstiger als die Besetzung der ZGP mit tetraedrischer Umgebung.

Physikalisch ausgedrückt spielt neben der Geometrie des ZGP die dort vorherrschende lokale Elektronendichte die entscheidende Rolle. Bei mehrkomponentigen Hydridbildnern wird diese wesentlich davon bestimmt, wieviel Atome welcher Spezies sich unter den nächsten Nachbarn befinden. So besitzen ZGP mit vielen A-Atomen in der direkten Umgebung eine größere Wasserstoffaffinität als solche, bei denen B-Atome vorherrschen.

Westlake entwickelte ein rein geometrisches Modell [29, 30] mit folgenden Gesetzmäßigkeiten für die Besetzung eines ZGP mit Wasserstoffatomen:

- der minimale Radius eines ZGP beträgt 0,4 Å
- der minimale Abstand zweier Wasserstoffatome beträgt 2,1 Å
- größere ZGP werden zuerst besetzt (bei Erhöhung des Wasserstoffdrucks in der Umgebung)

Dieses eher qualitative Modell sagt die Reihenfolge der Besetzung der ZGP für zahlreiche AB-, AB₂- und AB₅-Verbindungen richtig voraus.

3 Legierungen vom Typ AB₅

3.1 LaNi₅ und seine Derivate

Die intermetallische Verbindung LaNi₅ gehört zu einer großen Gruppe von Verbindungen eines Metalls der seltenen Erden mit einem Übergangsmetall im stöchiometrischen Verhältnis 1:5. Diese Verbindungen waren in den letzten 20 Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Einige (z.B. SmCo₅) haben eine technische Bedeutung als Permanentmagneten. LaNi₅ und seine Derivate wurden und werden intensiv untersucht wegen ihrer günstigen Eigenschaften bezüglich der Wasserstoffspeicherung (leicht aktivierbar, technisch gut zugängliche p-T-Charakteristik, gute Zyklusstabilität, geringe Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen).

Bereits durch die Entdeckung des ternären Hydrids ZrNiH₃ durch Libowitz [31] im Jahr 1957 wurde deutlich, daß durch die Mischung von starken und schwachen Hydridbildnern Hydridmaterialien mittlerer Stabilität hergestellt werden können. Die Entdeckung von LaNi₅ als Wasserstoffspeicher ist den Forschungslabors der Fa. Philips in den Niederlanden zu verdanken. In den siebziger Jahren wurde dann begonnen, die Komponenten solcher binären Verbindungen teilweise mit verwandten Elementen zu substituieren. Dadurch können praktisch beliebig viele neue Materialien mit variierenden Eigenschaften hergestellt werden:

Durch partielle Substitution des B-Metalls Ni mit anderen B-Metallen (Al, Mn, Co, Fe, In, Sn, Ga, Si, Zr, Ti, Cr) [32-36] kann beispielsweise der Plateaudruck bei gegebener Temperatur gesenkt werden. Fe vermindert die Hysterese; Mn vergrößert Plateauneigung und Hysterese; Al vergrößert ebenfalls die Plateauneigung und senkt die Kapazität [32]. Sn, Al, Mn, Co, Si und Ti verbessern die Zyklusstabilität [35, 37, 38].

Alle genannten Nickel-Substituenten führen aufgrund ihrer Atomradien zu einer Vergrößerung der Elementarzelle des Kristallgitters gegenüber LaNi₅ (s. auch Kap. 3.3). Eine Vergrößerung der Elementarzelle führt generell zu geringeren Plateaudrücken bzw. zu stabileren Hydriden, was auch anschaulich verständlich ist (mehr Platz für H-Atome). Ersetzt man beispielsweise eines von fünf Ni-Atomen durch Al, so wächst das Zellvolumen um 4 %, während der Betrag der Reaktionsenthalpie um die Hälfte zunimmt [39].

Natürlich kann nicht unbegrenzt substituiert werden. Zu große Beimengungen (z.B. MmNi_{5-y}Al_y mit $y > 1,5$) zerstören die Einphasigkeit der Legierung [40]. Bei geringen Substitutionen ($y < 0,3$) treten im Falle von Al noch keine negativen Nebeneffekte (Kapazitätsabsenkung) ein.

Die genauen Auswirkungen einer Substitution resultieren aus der Wechselwirkung mit der Geometrie und der elektronischen Bandstruktur. Al ersetzt Ni ausschließlich in der Mittelebene der Elementarzelle (s. Kap. 3.3). Die etwas kleineren Mn-Atome hingegen können Ni auf beiden Positionen ersetzen [40].

Die Motivation für die partielle Substitution des A-Atoms La liegt im hohen Preis von reinem La. In natürlichen Erzen tritt La immer gemeinsam mit anderen seltenen Erden auf, und man versucht deshalb, La durch diese natürliche Mischung (Mischmetall) zu ersetzen, um die aufwendige Trennung der Elemente zu vermeiden. Dieses Mischmetall wird je nach Herkunft in verschiedenen Zusammensetzungen gehandelt. Hauptbestandteile sind in der Regel Ce und

La mit je 20-50 Gew.%. Neodym und Praseodym sind zu ungefähr 10 Gew.% enthalten. Weitere seltene Erden sind mit geringeren Anteilen ebenfalls vertreten. Auch diese Substitution hat Auswirkungen auf die Materialeigenschaften. Die deutlich höheren Plateaudrücke bei $MmNi_5$ können bei Bedarf durch entsprechende Ersetzungen auf der B-Seite kompensiert werden. In den drei folgenden Unterkapiteln werden, stellvertretend für die gesamte beschriebene Materialklasse, die Eigenschaften von $LaNi_5$ beschrieben.

3.2 Materialeigenschaften

Die intermetallische Verbindung $LaNi_5$ weist eine spezifische Wärmekapazität von $c_p = 400 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ auf [41]. Im Vollmaterial beträgt die Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 30 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [41]. Im Zusammenhang mit Wasserstoff hat man es i.d.R. mit Schüttungen sehr feiner Partikel mit einem Durchmesser von $\varnothing \approx 10 \mu\text{m}$ zu tun [22, 42]. Dort beträgt die effektive Wärmeleitfähigkeit lediglich $\lambda_{eff} \approx 1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [43-45].

In Abwesenheit von Wasserstoff ist die Verbindung thermodynamisch stabil. Die Legierungsenthalpie beträgt $\Delta H_{leg} = -26,5 \text{ kJ/mol}$ [46] (s. auch Kap. 4.4).

In Tabelle 3.1 sind einige Werte aus der Literatur für die Reaktionsenthalpie ΔH_{abs} bei der Bildung bzw. ΔH_{des} bei der Zersetzung des ternären Hydrids $LaNi_5H_6$ angegeben. Die Mehrzahl der Werte wurde über die Van't-Hoff-Relation aus KDI abgeleitet. Zwei der zitierten Zahlenwerte wurden direkt kalorimetrisch bestimmt.

Tabelle 3.1: Literaturwerte für die Reaktionsenthalpie von $LaNi_5H_6$

Quelle	Hydrid	aus KDI bestimmt o. kalorimetrisch	ΔH_{abs} [kJ/mol H_2]	ΔH_{des} [kJ/mol H_2]
[47]	$LaNi_5H_6$	KDI	-33,5	
[48]	$LaNi_5H_6$	KDI	-32,2	
[47]	$LaNi_{5,2}H_6$	KDI	-30,5	29,9
[49]	$LaNi_5H_{5,5}$	KDI		30
[50]	$LaNi_5H_{5,5}$	kalorimetrisch		32
[51]	$LaNi_5H_{5,5}$	kalorimetrisch		30

Für den Wasserstoffgehalt des Hydrids von $LaNi_5$ gibt es keinen strengen, theoretischen Maximalwert. Während bei den technisch üblichen Bedingungen für dieses Material ($p < 5 \text{ MPa}$; $T < 100^\circ\text{C}$) ein Atomverhältnis von 1 H/M erreicht werden kann, sind beispielsweise bei Raumtemperatur und $p = 13 \text{ MPa}$ schon 1,3 H/M erreicht worden [52].

Die Ergebnisse, die verschiedene Autoren für die Diffusionskoeffizienten D bzw. D_0 mit verschiedenen experimentellen Techniken (Kinetikexperimente, Kernspinresonanz, quasielastische Neutronenstreuung) ermittelten, variieren um mehr als eine Größenordnung. Bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ gilt demnach: $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \leq D \leq 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ [53].

3.3 Kristallstruktur

3.3.1 Struktur der Legierung

Wie die meisten AB_5 -Materialien kristallisiert auch $LaNi_5$ in der sogenannten $CaCu_5$ -Struktur.

Diese Struktur gehört zur Raumgruppe $P6/mmm$ [40]. Ihre Elementarzelle weist eine hexagonale Symmetrie auf. Ihre Symmetrieelemente sind eine sechszählige Drehachse in z-Richtung, sechs dazu senkrechte, zweizählige Drehachsen, sechs vertikale und eine horizontale Spiegelebene und ein Inversionszentrum [39, 40, 54-57].

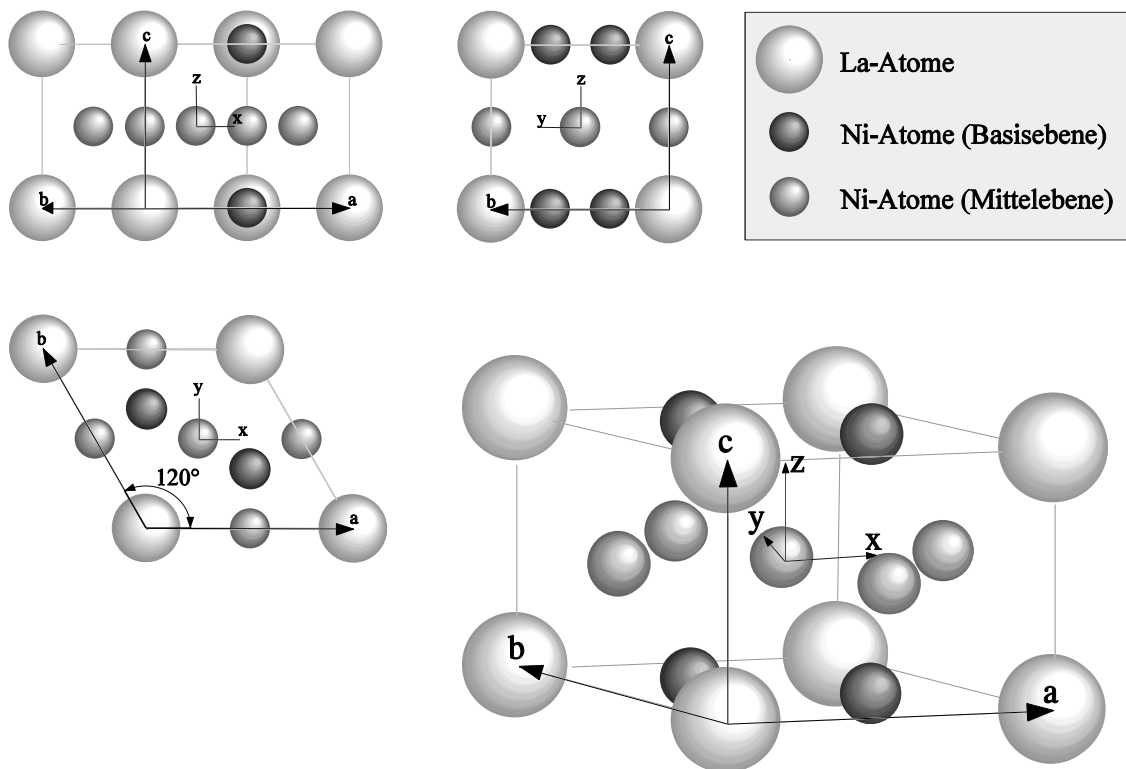


Bild 3.1: Kristallstruktur von $LaNi_5$, Ansichten und Schrägbild der Elementarzelle

In Bild 3.1 sind neben den (großen) La-Atomen zwei in ihrer Symmetrie unterscheidbare Ni-Atome zu erkennen: Die in der Basisebene ($z = 0$) liegenden sind dunkler eingefärbt; die übrigen liegen in der Mittelebene ($z = 1/2$). Vier davon bilden jeweils die Mittelpunkte der vier rechteckigen Seiten der Elementarzelle. Das fünfte Atom liegt in deren Inversionszentrum. In Bild 3.1 wurden alle Atomradien mit dem Faktor 0,3 skaliert, um eine übersichtlichere Darstellung zu erhalten. Die Koordinaten der drei unterscheidbaren Atome der Elementarzelle sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Tabelle 3.2: Atompositionen in der Elementarzelle von LaNi₅

Element	u ²⁾	v	w	Radius [Å]	Vielfachheit
La	0	0	0	1,88	1
Ni	1/3	2/3	0	1,25	2
Ni	1/2	0	1/2	1,25	3

²⁾ Die Koordinaten u , v und w beziehen sich auf die Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c}

Die Vektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} sind die Basisvektoren eines teilweise schiefwinkligen Koordinatensystems. Ihre Beträge a , b und c repräsentieren jeweils die Abstände benachbarter La-Atome und werden deshalb auch als Gitterparameter bezeichnet. Aus der Draufsicht (xy-Ebene) in Bild 3.1 ist zu erkennen, daß zwei dieser Gitterparameter gleich sind ($b = a$). Mit der Angabe der Raumgruppe und der Angabe der Gitterparameter a und c ist der Kristall also vollständig definiert. In Tabelle 3.3 sind einige Meßergebnisse für a und c aus der Literatur zusammengefaßt.

Tabelle 3.3: Gitterparameter von LaNi₅ bei Raumtemperatur

Autoren	Quelle	a [Å]	c [Å]
Percheron-Guégan <i>et al.</i>	[58]	5,017	3,986
Busch <i>et al.</i>	[59]	5,017	3,987
Anderson <i>et al.</i>	[60]	5,020	3,981
Luo <i>et al.</i>	[61]	5,016	3,990

Für $a = 5,017$ Å und $c = 3,986$ Å besitzt die Elementarzelle nach Gl. (3.1) ein Volumen V_{EZ} von $86,89$ Å³.

$$V_{EZ} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (3.1)$$

$$\rho = \frac{M_{LaNi_5}}{N_A V_{EZ}} \quad (3.2)$$

M_{LaNi_5} Molmasse von LaNi₅ (= 432,356 g/mol)
 N_A Avogadro-Zahl (= $6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹)

Aus Gl. 3.2 ergibt sich eine kristallographische Dichte von $\rho = 8,26$ g/cm³.

3.3.2 Struktur des Hydrids

Lange Zeit bestand Unklarheit über die Kristallstruktur von LaNi_5H_6 . Röntgenbeugungs-Experimente (XRPD) allein reichen für eine detaillierte Strukturaufklärung nicht aus. Aber auch Neutronenbeugungsspektren lieferten zunächst keine belastbaren Ergebnisse:

Für die Experimente mit Neutronen wurde das Ausgangsmaterial mit Deuterium statt mit Wasserstoff beladen, weil der Wirkungsquerschnitt von Wasserstoffatomkernen, also Protonen für Neutronen zu gering ist. Auch bei LaNi_5D_6 treten allerdings Probleme auf. So erweist sich das natürliche ^{57}Ni -Isotop als klar dominierendes Neutronenstreuzentrum gegenüber den Deuterium-Kernen. Dies führte zu verschiedenen Interpretationen der experimentellen Befunde. Andresen [62] und Busch *et al.* [59] erwogen zunächst ein Modell mit zwei verschiedenen Deuterium-Positionen in der Raumgruppe $P31m$. Percheron-Guégan *et al.* favorisierten ein Modell mit fünf unterscheidbaren Wasserstoffpositionen in der Raumgruppe $P6/mmm$, zu der auch die Struktur des Ausgangsmaterials gehört (s. Kap. 3.3.1). In einer späteren Arbeit [56] aus dem Jahr 1985 deduzierten sie ein Strukturmodell aus der Raumgruppe $P6_3mc$ mit vier verschiedenen Wasserstoffpositionen.

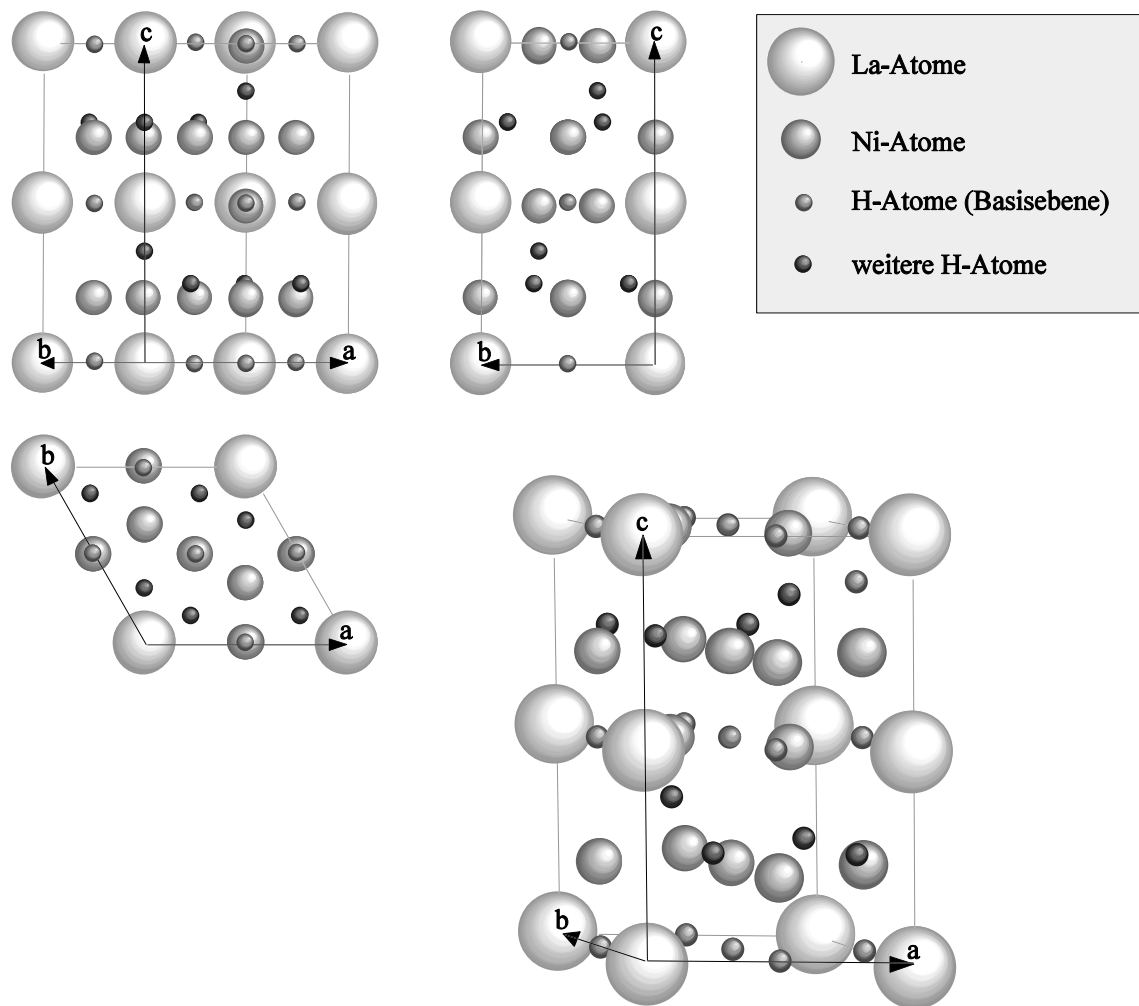


Bild 3.2: Kristallstruktur von LaNi_5H_7 , Ansichten und Schrägbild der Elementarzelle

Thompson *et al.* [57] schließlich experimentierten mit reinem $\text{La}^{60}\text{Ni}_5$. Durch die Verwendung des ^{60}Ni -Isotops wurde Deuterium zum dominanten Streuzentrum. Die aus ihren Experimenten abgeleitete Struktur ist in Bild 3.2 bis 3.6 dargestellt. Sie gehört zur Raumgruppe $P31m$, und für den Wasserstoff (bzw. für das Deuterium) stehen drei in ihrer Symmetrie unterscheidbare Zwischengitterplätze (ZGP) zur Verfügung. Dieses Resultat wurde schließlich auch von der französischen Forschungsgruppe um Percheron-Guégan bestätigt [55]. Das einzige Symmetrieelement der Raumgruppe $P31m$ ist eine dreizählige Drehversionsachse.

Die wesentlichen Kennzeichen der ermittelten Struktur sind:

- drei Typen von D(H)-Plätzen (La_2Ni_4 -Oktaeder, La_2Ni_2 -Tetraeder, Ni_4 -Tetraeder)
- Verschiebung der Ni-Atome entlang der c-Achse
- langreichweitige Wechselwirkungen der D-Atome untereinander führen zu einer Verdopplung der Elementarzelle in c-Richtung.

In den Bildern 3.2 bis 3.6 sind die Atomradien mit dem Faktor 0,15 skaliert. Aus Tabelle 3.4 sind die genauen Positionen nach [57] ersichtlich. Die Gitterparameter betragen $a = 5,388 \text{ \AA}$ und $c = 8,559 \text{ \AA}$. Nach (3.1) beträgt das Volumen der Elementarzelle $V_{EZ} = 215,18 \text{ \AA}^3$. Unter Berücksichtigung der Verdopplung der Elementarzelle ergibt sich damit eine Volumenaufweitung von $\Delta V = 23,8\%$.

Tabelle 3.4: Atompositionen in der Elementarzelle von LaNi_5D_7

Element	u	v	w	Vielfach- heit	Besetzungswahr- scheinlichkeit	mittlere Zahl d. Atome pro Elementarzelle
La	0	0	0	1	1	1
La	0	0	1/2	1	1	1
Ni	1/3	2/3	0,488	2	1	2
Ni	1/3	2/3	0,988	2	1	2
Ni	1/2	0	0,203	3	1	3
Ni	1/2	0	0,703	3	1	3
D	1/2	1/2	0	3	1	3
D	1/2	1/2	1/2	3	1	3
D	0,153	0,847	1/4	3	2/3	2
D	0,847	0,153	1/4	3	1/3	1
D	0,153	0,847	3/4	3	1/3	1
D	0,847	0,153	3/4	3	2/3	2
D	1/3	2/3	0,348	1	1/3	1/3
D	1/3	2/3	0,848	1	2/3	2/3
D	2/3	1/3	0,348	1	2/3	2/3
D	2/3	1/3	0,848	1	1/3	1/3

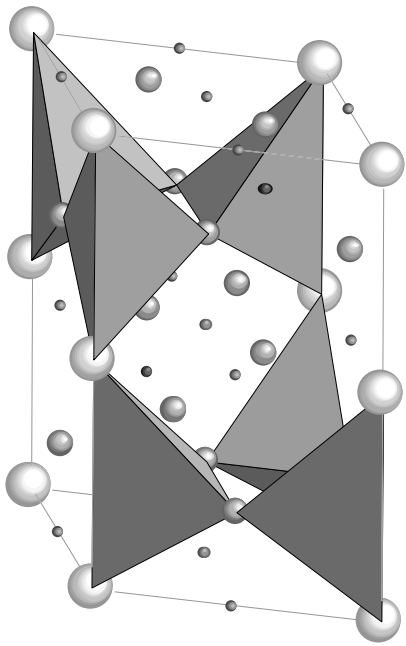


Bild 3.3: La₂Ni₂ - Tetraeder-Plätze

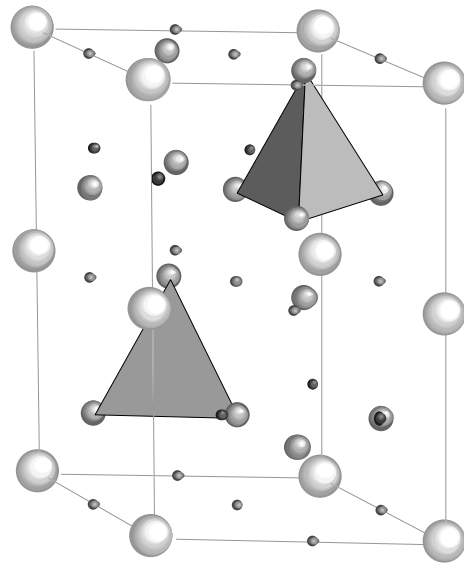


Bild 3.4: Ni₄ - Tetraeder-Plätze

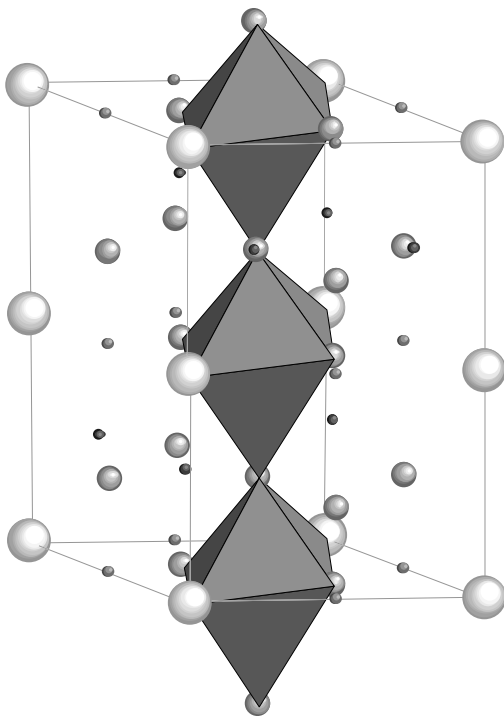


Bild 3.5: La₂Ni₄ - Oktaeder-Plätze

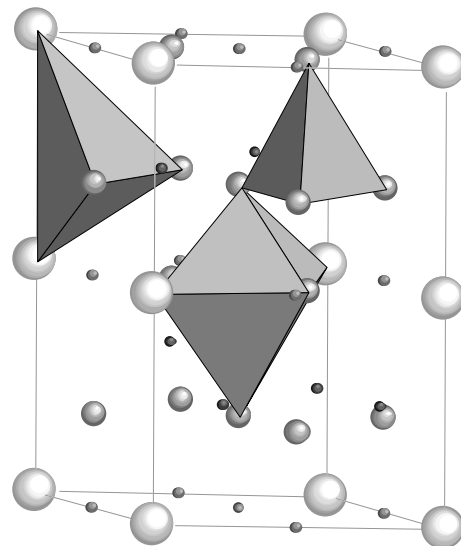


Bild 3.6: Alle drei Polyeder-Plätze

Die in Tabelle 3.4 dunkelgrau hinterlegten D-Atome befinden sich in La₂Ni₂-Tetraedern, die in Bild 3.3 dargestellt sind. Zum besseren Verständnis wurden in die Bilder 3.2 bis 3.6 nur diejenigen Tetraeder bzw. D-Atome eingezeichnet, die die höhere Besetzungswahrscheinlichkeit aufweisen. Die gleiche Vorgehensweise wurde auch im Falle der in der Tabelle nicht hinterlegten D-Atome gewählt. Die sie umgebenden Ni₄-Tetraeder sind in Bild 3.4 zu sehen. Die hellgrau hinterlegten Atome befinden sich in einer La₂Ni₄-Oktaeder-Umgebung, wie sie in Bild 3.5 dargestellt wird. In Bild 3.6 ist je ein Exemplar aller drei Polyedertypen in die Elementarzelle eingezeichnet.

Alle drei Polyeder sind leicht verzerrt. Die Längen ihrer verschiedenen Kanten und die Größe des einbeschriebenen ZGP sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt. Die angegebene Größe basiert auf dem Modell harter Kugeln. Dabei werden alle beteiligte Metallatome als harte, ruhende Kugeln betrachtet. Der angegebene Radius r_{ZGP} des Zwischengitterplatzes gibt den Radius der größten Kugel an, die zwischen die metallischen "Kugeln" des vollständig dehydrierten Ausgangsmaterials LaNi₅ eingefügt werden kann. $r_{ZGP, hyd}$ ist der größte Kugelradius im aufgeweiteten Gitter des Hydrids. Aus Tabelle 3.5 wird deutlich, daß die ZGP die Bedingungen des geometrischen Modells von Westlake [29, 30] (s. Kap. 2.3) erst im hydrierten Zustand erfüllen.

Nach Fischer *et al.* [63, 64] werden in der α -Phase nur die La₂Ni₄-Tetraeder teilweise besetzt. Wie ein Vergleich mit Tabelle 3.5 zeigt werden also offenbar nicht in jedem Fall die größten ZGP zuerst besetzt. Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß nicht allein die Geometrie, sondern auch die elektronische Struktur für die Protonenaffinität eines ZGP entscheidend ist.

Tabelle 3.5: Abmessungen der Zwischengitterplätze in LaNi₅D₇

Polyeder	Kanten	Länge [Å]	r_{ZGP} [Å]	$r_{ZGP, hyd}$ [Å]
La ₂ Ni ₄ -Oktaeder	La-Ni	3,70	0,35	0,50
		3,21		
		3,11		
	Ni-Ni	2,89		
		2,41		
La ₂ Ni ₂ -Tetraeder	La-La	4,28	0,38	0,55
	Ni-Ni	2,69		
	La-Ni	3,70		
		3,21		
	Ni ₄ -Tetraeder	Ni-Ni		
2,69				

Die Einflüsse von Substituenten lassen sich nach Percheron-Guégan *et al.* [65] wie folgt zusammenfassen:

- Ni-Substitutionen führen i.d.R. zu einer Vergrößerung der Elementarzelle; die so entstehenden intermetallischen Verbindungen sind thermodynamisch weniger stabil als LaNi₅. Die Reaktionsenthalpie ΔH der Hydridbildung steigt dem Betrag nach.

- La-Substitutionen bewirken eine betragsmäßige Absenkung der Hydrierungsenthalpie ΔH .
- Die Entropiedifferenz ΔS bei der Hydridbildung bleibt nahezu unbeeinflusst, weil die Entropie des zu ab-(de-)sorbierenden Wasserstoffs mit ca. $110 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol H}_2)$ den weitaus größten Teil von ΔS ausmacht.

3.4 Oberflächeneigenschaften

Bei LaNi_5 findet an der Oberfläche eine Phasentrennung bzw. eine Zersetzung der Legierung statt [66]. La besitzt eine geringere Oberflächenenergie als Ni; dies führt im thermodynamischen Gleichgewicht zu einer La-Anreicherung an der Oberfläche. Schon bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken ($> 10^{-6} \text{ Pa}$) führt dies zur Bildung von La_2O_3 oder $\text{La}(\text{OH})_3$. Dadurch wird die Oberflächenenergie weiter abgesenkt und die Phasentrennung an der Oberfläche schreitet fort. Unterhalb der La-reichen Oberflächenschicht entsteht zwangsläufig eine Ni-reiche Schicht; dort kommt es zu Ausscheidungen metallischen Nickels. Sowohl die einschlägigen Oxidationszustände des La als auch die Entstehung metallischen Nickels konnten durch spezielle Oberflächenuntersuchungen nachgewiesen werden (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy, AES - Auger electron spectroscopy, LEED - Low energy electron detection, [67, 68]).

Diese Phasentrennung an der Oberfläche ist für das Verhalten des Materials gegenüber Verunreinigungen des Wasserstoffs von großer Bedeutung. Viele Fremdgase werden von La an der Oberfläche gebunden. Das metallische Ni unter der Oberfläche wird nicht beeinträchtigt und kann so weiterhin die Chemisorption des zu absorbierenden Wasserstoffs katalysieren. Dies erklärt die vergleichsweise geringe Empfindlichkeit von LaNi_5 gegenüber Verunreinigungen in der angebotenen Gasatmosphäre.

3.5 Magnetische Eigenschaften

LaNi_5 ist ein Pauli-Paramagnet mit einer Suszeptibilität von $\chi = (4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}^{1)}$ [69, 70]. Bei Magnetfeldern bis 100 kOe und Temperaturen zwischen 100 K und 300 K ist dieser Wert konstant. Oberhalb der Raumtemperatur nimmt χ langsam ab. Bei 450°C werden $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ gemessen. Der Wert von χ hängt von der exakten Stöchiometrie der Legierung ab. Außerdem kann der in Kap. 3.4 beschriebene Oberflächenprozeß die Meßwerte verändern. Aus diesem Grund wurden die Werte in der zitierten Untersuchung im Ultrahochvakuum an massiven Proben mit frisch geschnittenen Oberflächen gemessen.

Bei vielfach zyklerten Proben (s. Kap. 4.1.2) treten Ni-Ausscheidungen auf, die je nach

¹⁾ Die magnetische Suszeptibilität χ ist physikalisch gesehen eine dimensionslose Größe; die Einheit cm^3/g kommt dadurch zustande, daß in dem bei den betreffenden Quellen üblichen *cgs-System* die Magnetisierung eine massenbezogene und das Magnetfeld eine volumenbezogene Größe darstellt.

Größe und Anzahl das magnetische Verhalten des Materials dominieren. Unterhalb einer kritischen Größe weisen Partikel ferromagnetischer Materialien wie z.B Ni nur eine Domäne auf. Wenn die thermische Energie dieser Partikel die Anisotropie-Energie übersteigt, werden thermische Fluktuationen des gesamten magnetischen Moments $\vec{\mu}_p$ eines solchen Partikels sehr wahrscheinlich. Die Ausrichtung von $\vec{\mu}_p$ wird vom äußeren Magnetfeld \vec{H}_m und von der Temperatur T in derselben Weise beeinflusst, wie dies bei den magnetischen Dipolen eines paramagnetischen Gases der Fall ist. Man bezeichnet das Verhalten solcher Partikel deshalb als *superparamagnetisch*. Das magnetische Moment von kleinen Ni-Agglomeraten nähert sich bei wachsender Größe sehr schnell dem Literaturwert für reines Ni. Das magnetische Moment von Ni₁₃ beträgt bereits 85% des Normalwerts [71]. Die untere Grenzgröße für paramagnetisches Verhalten wird mit $(20 \text{ \AA})^3$ angegeben.

Die Magnetisierungskurven für Pauli-Paramagnetismus (1), Superparamagnetismus (2) und für eine Überlagerung von beidem (3) sind in Bild 3.7 schematisch dargestellt. Am Verlauf von Kurve 2 fällt das Fehlen einer Hystereseschleife auf. Dieses Merkmal grenzt den Superparamagnetismus deutlich vom reinen Ferromagnetismus ab. Die Momente $\vec{\mu}_p$ der Ni-Partikel werden ohne äußeres Magnetfeld durch die thermischen Fluktuationen

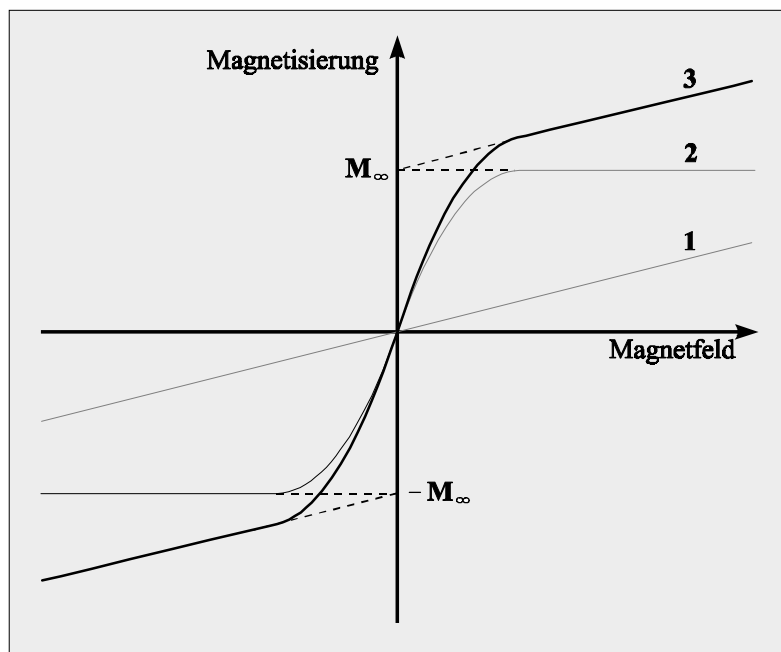


Bild 3.7: Mögliche Magnetisierungskurven für LaNi₅ (schematisch)

statistisch ausgerichtet und addieren sich so zu null. Der Verlauf von Kurve 2 wird durch die

Langevin-Formel [25] beschrieben.

$$M_{ges} - \chi H_m = M_{\infty} \left[\coth \left(\frac{\mu_p H_m}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_p H_m} \right] \quad , \text{ wobei: } M_{\infty} = N_p \mu_p \quad (3.3)$$

M_{ges} Gesamtmagnetisierung (\cong Kurve 3)

M_{∞} Sättigungsmagnetisierung des Ni

N_p Zahl der Ni-Partikel

Wenn der experimentell ermittelte Verlauf der Magnetisierung der Kurve 3 entspricht, so können die beiden Parameter N_p und μ_p mittels einer nichtlinearen Regression aus diesen Daten errechnet werden. Schlapbach *et al.* [66] ermittelten auf diese Weise eine Partikelgröße von 6000 Ni-Atomen ($\approx (41 \text{ \AA})^3$). Mit steigender Zykluszahl änderte sich lediglich die Anzahl N_p der Partikel, nicht aber deren Größe. Cohen *et al.* verwandten zum selben Zweck ein mehrparametrisches Modell von Kneller [71]. Sie erzielten die beste Übereinstimmung mit der gemessenen Magnetisierung für eine bimodale Verteilung mit zwei Maxima bei $(10 \text{ \AA})^3$ und bei $(55 \text{ \AA})^3$.

4 Zyklisierung und Degradation

4.1 Zyklisierungsarten

In der Lebensdauer einer periodisch arbeitenden thermodynamischen Maschine durchlaufen die eingesetzten Hydridbildner bis zu $5 \cdot 10^5$ Absorptions-Desorptions-Zyklen. Zyklustests haben gezeigt, daß bei vielen Materialien nicht nur die reversibel nutzbare Wasserstoffspeicherkapazität nachläßt, sondern auch die p - T -Charakteristik Veränderungen unterworfen ist. Für die Funktionsweise einer Anlage können sich beide Effekte nachteilig auswirken. Der exakte Verlauf eines Zyklus im p - x -Diagramm oder im Van't-Hoff-Diagramm variiert mit den verschiedenen Anwendungsarten (Kompression, Wärmetransformation u.a.) und den diversen Anlagenkonzepten (ein- oder mehrstufig, feste oder variable Temperaturniveaus). Diesem Umstand wird auch bei Zyklustests Rechnung getragen, indem verschiedene Zyklusverläufe untersucht werden (s. Bild 4.1).

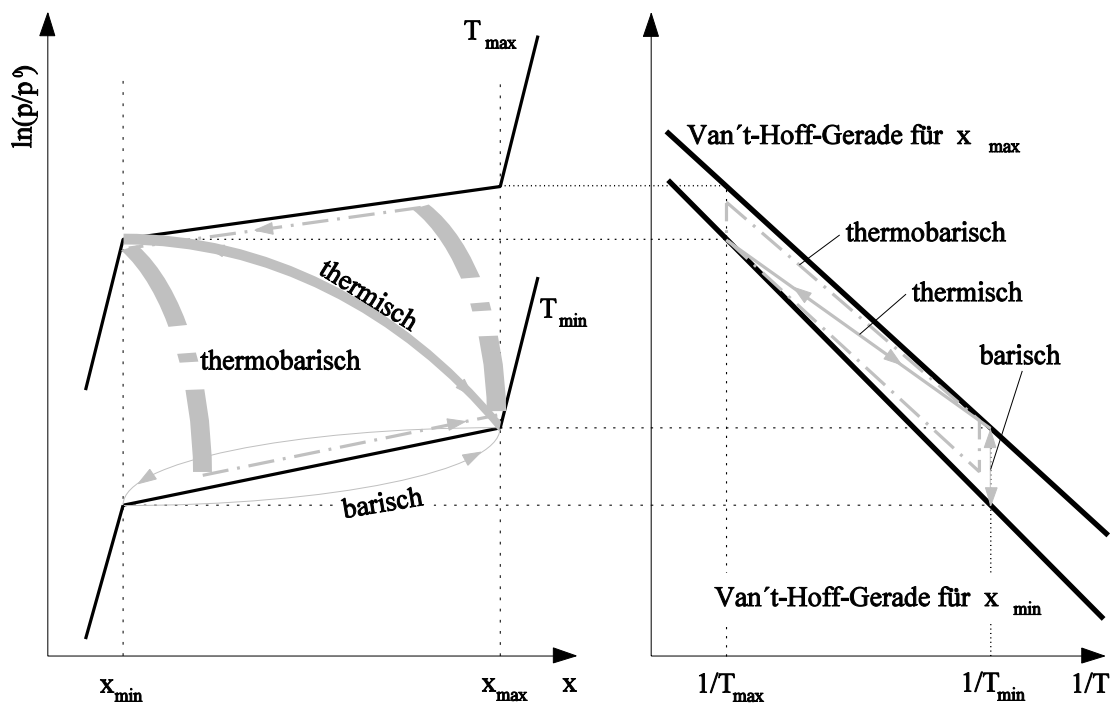


Bild 4.1: Verschiedene Zyklisierungsarten

Eine Klassifizierungsmöglichkeit für die verschiedenen Zyklisierungsverfahren besteht in der Unterscheidung zwischen offenen (frische Wasserstoffzufuhr in jedem Zyklus, Beispiel: Kompressor) und geschlossenen Systemen (thermische Maschinen, Wasserstoff dient nur als Arbeitsmedium). Außerdem wird unterschieden nach den äußeren Einflüssen, die die Zyklisierung induzieren (s. Bild 4.1):

Bei offenen Systemen verwendet man meist die *barische* Zyklisierung. Dabei wird gemäß dem

Prinzip des kleinsten Zwangs bei konstanter Temperatur die Absorption durch Druckerhöhung und die Desorption durch Druckabsenkung hervorgerufen.

Bei der *thermischen Zyklierung* werden Ab- und Desorption durch Temperaturabsenkung bzw. -erhöhung induziert. Probe und Gasbehälter bilden ein geschlossenes System; Probenmasse und Gasvolumen entscheiden darüber, wie groß die dabei entstehende Druckdifferenz zwischen Ab- und Desorption ausfällt. Dieser Versuchsablauf repräsentiert die Abläufe in Wärmepumpen, Wärmetransformatoren und Kältemaschinen.

Die *thermobarische Zyklierung* [72] ist eine Mischform der beiden erstgenannten Verfahren: Der Probenbehälter und das Gasvolumen sind dabei durch ein Ventil getrennt. Zu Beginn der Heiz-(Kühl-)phase ist das Ventil geschlossen und wird erst nach Erreichen der maximalen (minimalen) Temperatur geöffnet. Diese Art der Zyklierung entspricht dem Sorptionsverlauf in einem Wasserstoffkompressor.

In einem Fall [73, 74] wurde ein Zyklustest von zwei gekoppelten Hydridbildnern durchgeführt: LaNi_5 wurde dabei thermisch zyklert zwischen 25°C und 80°C . Die Temperatur des zweiten Materials ($\text{LaNi}_{4,77}\text{Al}_{0,22}$) wurde konstant gehalten (76°C). Dadurch wurde dieses Material barisch zyklert, wobei die Plateaudrücke von LaNi_5 die Druckniveaus bestimmten. Alle bis jetzt genannten Anwendungen und Zyklierungsarten beziehen sich auf trockene Gas-Feststoff-Systeme. Die zur Zeit am weitesten verbreitete Anwendung der Metallhydridtechnik sind jedoch Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren, wo das Metallhydrid als Elektrode ausgeführt ist. Der Wasserstoff wird zwischen dieser Elektrode und dem alkalischen Elektrolyten KOH ausgetauscht. Hier handelt es sich also um nasse Systeme. Treibende Kraft für Ab- und Desorption sind in diesem Fall elektrische Potentialdifferenzen. Diese Zyklierungsart ist eng verwandt mit dem barischen Zyklieren. Das läßt sich leicht einsehen, wenn man bedenkt, daß der Ausgangspunkt für die Entwicklung der Ni-MeH-Akkus die Ni- H_2 -Batterie war. Dort entwickelt sich beim Ladevorgang ein Wasserstoffdruck von bis zu 3,5 MPa [75].

4.2 Degradationsmechanismen und ihre mathematische Modellierung

Bei häufiger Be- und Entladung von Metallhydriden treten in vielen Fällen Degradationserscheinungen auf. Sie reichen von einem Rückgang der Wasserstoffkapazität über eine Verlangsamung der Reaktion bis hin zu einer Veränderung der thermodynamischen Eigenschaften des Materials. Im Folgenden werden mögliche Degradationsmechanismen für AB_5 -Materialien diskutiert.

4.2.1 Offene Systeme

Bei offenen Systemen wird die Degradation von den Auswirkungen der Verunreinigungen des Wasserstoffgases dominiert. Die diversen Fremdgase können nach ihren Auswirkungen auf die (De-)Hydrierung von AB_5 -Materialien klassifiziert werden [76]:

Stickstoff und Methan führen nicht zu Beeinträchtigungen und können deshalb als unschädlich betrachtet werden. Sauerstoff hingegen kann in das Material eindiffundieren und durch

Korrosion die Speicherkapazität irreversibel absenken. Ammoniak und Kohlendioxid beeinträchtigen die Reaktionskinetik sowohl der Ab- als auch der Desorption. Die letztendlich erreichbare Kapazität wird dadurch jedoch nicht verändert. Bei Schwefelwasserstoff und Kohlenmonoxid spricht man von einer Vergiftung des Materials. Als Fremdgase im Wasserstoff führen sie bei der Zyklisierung von AB₅-Materialien zu einem schnellen Abfall der Kapazität, wobei allerdings das unvergiftete Material in seinen hervorragenden kinetischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt wird.

Der Rückgang der reversiblen Wasserstoffspeicherkapazität Δx bei der Zyklisierung in offenen Systemen mit einer vorgegebenen Verunreinigung kann mittels eines verallgemeinerten exponentiellen Modells berechnet werden.

$$\Delta x(N) = (\Delta x)_0 \exp \left[-NA \left(\frac{C - C_0}{100} \right)^{-u_p} q_v \frac{r_v}{2} \phi \right] \quad (4.1)$$

- $(\Delta x)_0$ anfängliche reversible Speicherkapazität
- N Zykluszahl
- A Konstante (= 0,001^(1-u))
- C Konzentration der Verunreinigung
- C_0 Schädigungsschwelle der Verunreinigung
- q_v stöchiometrisches Verhältnis von H zu Me im jeweiligen Hydrid (LaNi₅: $q_v = 1$)
- r_v Anzahl operativer Verunreinigungseinheiten pro Fremdgasmolekül
- u_p, ϕ dimensionslose, fremdgasabhängige Anpaßparameter

Aus einer Reihe systematischer Untersuchungen von Sandrock und Goodell [76] sind in der nachfolgenden Tabelle 4.1 die Modellparameter u_p und ϕ für LaNi₅ zusammengestellt. Die Zyklisierung erfolgte jeweils barisch bei einer Temperatur von 85°C und einem maximalen Wasserstoffdruck von 2,068 MPa.

Tabelle 4.1: Modellparameter für die Degradation durch Fremdgase

Verunreinigung		Modellparameter	
		u_p	ϕ
Methylthiol	CH ₃ SH	1,0	1460
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	1,0	460
Kohlenmonoxid	CO	1,0	990
Sauerstoff	O ₂	0,5	3,90
Kohlendioxid	CO ₂	0,5	1,03
Ammoniak	NH ₃	0,2	1,22
Stickstoff	N ₂	0	1,23
Methan	CH ₄	0	1,24
Ethen	C ₂ H ₄	0	1,16

Bei der Anwendung dieses Modells muß beachtet werden, daß die Modellparameter unter möglichst anwendungsnahen Versuchsbedingungen ermittelt werden müssen. In aller Regel wird es bei offenen Systemen nicht möglich sein, eine Degradation ganz zu verhindern. Deshalb ist es wichtig zu wissen, daß die meisten Materialschädigungen durch eine geeignete Behandlung des Materials (Wärmebehandlung und/oder chemische Reduktion der Verunreinigungen durch Spülen mit hochreinem Wasserstoff) rückgängig gemacht werden können.

4.2.2 Geschlossene Systeme

Bei geschlossenen Systemen spielen Verunreinigungen keine Rolle (bei Verwendung hochreinen Wasserstoffs). Dennoch wird bei allen untersuchten AB_5 -Legierungen im Laufe der Zyklisierung eine mehr oder weniger ausgeprägte Degradation des Materials beobachtet. Die Ursachen liegen in diesem Fall nicht an der Oberfläche sondern im Volumen der eingesetzten Metallpartikel. Das Hydrid der Legierung ist thermodynamisch lediglich metastabil (Näheres dazu in Kap. 4.4) und so kommt es im Laufe der Zyklisierung zu einer Zersetzung der intermetallischen Verbindung, einer sogenannten *Disproportionierung*. Im Falle von $LaNi_5$ beispielsweise bilden sich elementares Ni und LaH_2 . Letzteres kann unter den für dieses Material technisch relevanten Zyklisierungsbedingungen ($T < 200^\circ C$) nicht mehr zersetzt werden. Zusätzlich spielen im Laufe der Zyklisierung vermehrt auftretende Wasserstoff-Fallen eine Rolle [77, 78]. Dort wird der Wasserstoff ebenfalls so fest gebunden, daß er unter technisch relevanten Bedingungen nicht mehr freigesetzt werden kann. Die steigende Zahl von Fallen wird von den Autoren mit der Zunahme von Kristallfehlern wie Fehlstellen und Versetzungen begründet. Welche der beiden Ursachen die größere Rolle spielt, ist nicht abschließend geklärt; jüngere Forschungsergebnisse deuten auf eine Dominanz der Disproportionierung (s. Kap. 4.3).

Goodell [79] und Mordkovich *et al.* [72] beschreiben den Verlauf der Degradation in geschlossenen Systemen mit einem einfachen exponentiellen Abfall. Während jedoch nach Mordkovich die reversible Kapazität Δx langfristig auf $(\Delta x)_\infty = 0$ H/M zurückgeht, verwendet Goodell einen deutlich von 0 verschiedenen Grenzwert ($(\Delta x)_\infty = 0,48$) als Asymptote für die mathematische Modellierung seiner aus der Zyklisierung von $LaNi_5$ erhaltenen Meßwerte.

$$\Delta x(N) = (\Delta x)_\infty + [(\Delta x)_0 - (\Delta x)_\infty] \exp[-k_0 N] \quad (4.2)$$

Nakamura *et al.* [78] entwickelten ein Modell für den Kapazitätsrückgang $(\Delta x)_0 - \Delta x$, wonach dieser proportional (Gl. 4.3) zu der steigenden Anzahl von Wasserstoff-Fallen ist. Nach den Autoren wird dieser Anstieg durch die wachsende Konzentration C_{KF} von Kristallfehlern wie Versetzungen u.ä. verursacht.

$$(\Delta x)_0 - \Delta x(N) = k_1 (C_{KF} - C_{KF,0}) \quad (4.3)$$

$C_{KF,0}$ anfängliche Konzentration der Versetzungen

Die Rate dC_{KF}/dN , mit der die Versetzungsdichte anwächst, ist nach Nakamuras Ansatz proportional zur Konzentration $C_{KF, sätt} - C_{KF}$ der ungesättigten Kristallfehler:

$$\frac{dC_{KF}}{dN} = k_2 (C_{KF, sätt} - C_{KF}) \quad (4.4)$$

Die Proportionalitätskonstante k_2 ist eine Funktion der Zyklusparameter (p , T , t_{zyk} , ...). Die Integration von Gl. 4.4 führt auf

$$C_{KF} = C_{KF, sätt} - (C_{KF, sätt} - C_{KF,0}) \exp[-k_2 N] \quad (4.5)$$

Das Einsetzen von Gl. 4.3 in Gl. 4.4 ergibt schließlich

$$\Delta x(N) = (\Delta x)_0 - k_1 (C_{KF, sätt} - C_{KF,0}) (1 - \exp[-k_2 N]) \quad (4.6)$$

Gl. 4.6 ist von der mathematischen Struktur her identisch mit Goodells Ansatz in Gl. 4.2. Goodell arbeitet mit einem Satz von drei unabhängigen Parametern ($(\Delta x)_0$, $(\Delta x)_\infty$ und k_0). Nakamura *et al.* verwenden fünf Parameter ($(\Delta x)_0$, k_1 , k_2 , $C_{KF,0}$ und $C_{KF, sätt}$). Jedoch ist zu beachten, daß aus der nichtlinearen Regression der experimentellen Daten mittels Gl. (4.6) lediglich 3 dieser 5 Parameter unabhängig voneinander bestimmt werden können. Mathematisch gesehen handelt es sich also um identische Gleichungen. Während Goodell jedoch Gl. (4.2) als rein mathematisches Modell einführt, wird Gl. (4.6) von Nakamura *et al.* aus physikalisch plausiblen Überlegungen deduziert.

4.2.3 Weitere Mechanismen

Bei der bereits in Abschnitt 4.1 erwähnten elektrochemischen Anwendung der Metallhydrid-technik in Akkumulatoren nimmt die reversible Kapazität einen anderen Verlauf: Sie steigt zunächst infolge fortschreitender Aktivierung. Dieser Anstieg kann von einigen wenigen bis zu einigen hundert Zyklen dauern. Nach Erreichen eines Maximums geht der Verlauf in einen exponentiellen Abfall über. Die Aktivierung erfolgt durch die Vergrößerung der Oberfläche und durch die Keimbildung elektrokatalytischer Phasen unter der Oberfläche. Zur anschließenden Degradation tragen neben der in Kap. 4.2 beschriebenen Disproportionierung hauptsächlich die Korrosion und die damit verbundene Auflösung der Metallhydrid-Elektrode bei. Schlapbach *et al.* [80] entwickelten ein Modell, welches in der Lage ist, den gesamten Verlauf der Wasserstoffkapazität zu beschreiben. Hierzu werden fünf Parameter eingeführt, die alle auch eine physikalische Bedeutung haben: Die Gesamtkapazität und die Anfangskapazität und außerdem drei Konstanten für die Aktivierungs-, Oxidations- und Reduktionsprozesse. Wie bei den zuvor beschriebenen Degradationsmechanismen hängen auch bei diesem Modell die eingeführten Konstanten von den Parametern der Zyklisierung ab, in diesem Fall vor allem vom Entladestrom. Ein wichtiger Unterschied zwischen Anwendungen in thermodynamischen Maschinen und solchen in elektrochemischen Prozessen besteht in der über die gesamte Lebensdauer zu erwartenden Zykluszahl. Während in Akkumulatoren selten

mehr als 1000 Zyklen erreicht werden, liegt die Gesamtzahl der Zyklen z.B in Wärmepumpen bei ca. $5 \cdot 10^5$ Zyklen. Dies macht deutlich, daß bei letzteren sehr viel höhere Anforderungen an die Zyklusstabilität gestellt werden.

Ein weiterer Degradationsmechanismus tritt bei dem Hochtemperaturmaterial Mg auf. Bei der Zyklisierung in geschlossenen Systemen führt dort eine langsame Versinterung des Materials zu einer ungünstigeren Morphologie und damit zu einer Verschlechterung der Reaktionskinetik [2, 7, 81]. Bei fest vorgegebenen Zykluszeiten kann dann weniger Wasserstoff umgesetzt werden.

4.3 Ausgewählte Beispiele aus der Literatur

Seit Ende der siebziger Jahre wurden zahlreiche Untersuchungen über die Zyklusstabilität von AB_5 -Materialien durchgeführt. Gute und teilweise auch ausführliche Zusammenfassungen der Ergebnisse sind zu finden bei Sandrock [82], Goodell [79], Chandra *et al.* [83] und Wanner [84]. An dieser Stelle werden nur einige ausgewählte, vorwiegend neuere Arbeiten berücksichtigt, die sich mit der Zyklisierung in trockenen Gas-Feststoff-Systemen und der intrinsischen Degradation der Materialien beschäftigen. Eine tabellarische Zusammenstellung der hier oder in [84] zitierten Arbeiten befindet sich im Anhang in Tabelle 9.11.

Nakamura *et al.* [78] untersuchten $La_{0,8}Y_{0,2}Ni_{4,8}Mn_{0,2}$. Diese Legierung wurde von den Autoren für den Einsatz auf der kalten Seite einer Wärmepumpe entwickelt. Neben einem Langzeittest über 30.000 Zyklen führten sie mehrere kürzere Tests über 1000 oder 2000 Zyklen durch, um die Abhängigkeit der Degradation von Druck und Temperatur zu messen. Beim Langzeittest wurde das Material bei konstanter Temperatur (273 K) druckzykliert zwischen Vakuum und 1 MPa. Die Kapazität ging auf 61% des ursprünglichen Werts zurück. Drei Proben desselben Materials wurden je 2000 mal zykliert bei 253 K, 298 K und 323 K. Der Absorptionsdruck lag jeweils knapp über dem Gleichgewichtsdruck. Die Degradationsrate stieg dabei deutlich mit der Temperatur. Je 1000 Zyklen wurden gefahren bei 273 K und verschiedenen Absorptionsdrücken (0,15 MPa, 0,8 MPa und 2,0 MPa). Die Degradationsrate bei den höheren Drücken war ungefähr gleich und betrug das Eineinhalbfache des Werts, der bei der Zyklisierung mit 0,15 MPa gemessen wurde. Im Röntgenbeugungsspektrum der 30.000 mal zyklierten Probe war eine deutliche Verbreiterung der Reflexe zu erkennen. Darüberhinaus wurde auch elementares Ni detektiert. Nach Einschätzung der Autoren ist diese Ni-Menge jedoch zu gering, um die aufgetretene Degradation zu erklären. Sie gehen deshalb davon aus, daß eine wachsende Zahl von Kristallbaufehlern hauptsächlich für die Degradation verantwortlich ist (s. Kap. 4.2.2).

Auch Sandrock *et al.* [85] untersuchten die Abhängigkeit der Degradation vom anliegenden Wasserstoffdruck. Dazu wurde $LaNi_5$ bei $180^\circ C$ einem statischen Alterungsprozeß unterzogen und anschließend regeneriert. Eine der Proben wurde 260 h lang bei 13,6 MPa gealtert, eine weitere für die gleiche Zeit bei 6,1 MPa. Der Plateaudruck für die Desorption von $LaNi_5H_6$ liegt für $T = 180^\circ C$ bei etwa 11,8 MPa. Bei der ersten Probe, bei der der Wasserstoffdruck oberhalb des Gleichgewichtsdrucks lag, wurde die Kapazität annähernd halbiert. Im anderen Fall ging die Kapazität lediglich um 0,05 H/M zurück. Zurecht folgerten die

Autoren, daß das Material nur im hydrierten Zustand degradieren kann. Außerdem glaubten sie, damit die teilweise widersprüchlichen Ergebnisse früherer Untersuchungen erklären zu können. Sie nahmen an, daß die verschieden langen Zeiträume während eines Zyklus, bei denen der Wasserstoffdruck deutlich über dem Gleichgewichtsdruck lag, die Ursache für die unterschiedliche Degradation darstellen. Tatsächlich zeigt sich jedoch auch bei der thermischen Zyklisierung in geschlossenen Systemen [83, 86, 87], wo sich bei ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit kaum treibende Druckdifferenzen ausbilden können, eine starke Degradation. Die Ergebnisse der statischen Alterungsversuche wurden von Lambert *et al.* [88] bestätigt (180°C, 256 h, 19,3 MPa). Bei Zhu *et al.* [89] wurde LaNi_5 auf 300°C erwärmt und dann zehn Tage lang einem Druck von 4 MPa ausgesetzt. Die Degradation betrug 20%, obwohl der Druck deutlich unter dem Gleichgewichtsdruck lag. Zhu nahm an, daß es ausreiche, wenn der Druck über dem Gleichgewichtsdruck für die Disproportionierungsreaktion liege (s. Kap. 4.4).

Chandra *et al.* berichten in [83] von einer Langzeitstudie mit dem überstöchiometrischen $\text{LaNi}_{5,2}$, das in einem geschlossenen System 10.000 mal zwischen 125°C und Raumtemperatur zyklisiert wurde. Die Zeit t_{Zyk} für einen Zyklus betrug 1 h. Die Plateauneigung wuchs mit der Zahl der Zyklen. Am Ende der Zyklisierung war kein Plateau mehr zu sehen. In Röntgenbeugungsexperimenten wurden Ni-Ausscheidungen nachgewiesen. Die Gitterparameter veränderten sich in verschiedene Richtungen: a betrug 4,9986 Å zu Beginn der Zyklisierung und sank um 0,0314 Å, während c von 4,0032 Å auf 4,0560 Å anwuchs. Insgesamt blieb das Volumen der Einheitszelle konstant bei 86,6 Å³. Die mittlere Größe einphasiger Körner sank von 370 Å auf 285 Å nach 10.000 Zyklen. EDX-Aufnahmen (energy dispersive X-ray analysis) unter dem Rasterelektronenmikroskop zeigten neben der ursprünglichen Legierung auch Gebiete mit reinem Ni und solche, wo La und Ni offensichtlich im Verhältnis 1:1 auftraten. Dies ist ein Hinweis auf die Bildung von LaNiH_x als Zwischenschritt der Disproportionierungsreaktion (s. Kap. 4.4). Die Bildung einer solchen Verbindung wurde auch von Ahn *et al.* [87] beobachtet.

Bowman *et al.* [37] untersuchten eine Reihe von Sn-substituierten LaNi_5 -Derivaten mit der Zusammensetzung $\text{LaNi}_{5-y}\text{Sn}_y$ ($y = 0; 0,1; 0,2$). Alle drei Materialien wurden thermisch zyklisiert zwischen 295 K und 500 K bei einer Zykluszeit von $t_{\text{Zyk}} = 80$ min. Während die Sn-freie Referenzprobe ($y = 0$) nach 520 Zyklen nur noch 43% der ursprünglichen Kapazität aufwies, degradierten die Proben mit $y = 0,1$ und $y = 0,2$ nach 1400 bzw. 1325 Zyklen auf 36% und 90% der Ausgangskapazität. Der Wert der zu Beginn der Zyklisierung reversibel nutzbaren Wasserstoffkapazität sank mit zunehmendem Sn-Gehalt der intermetallischen Verbindung (s. auch Kap. 7.4). Die Zyklusstabilität wurde jedoch mit dem wachsenden Sn-Anteil in der Legierung deutlich gesteigert. Die nach der Zyklisierung gemessenen KDI waren deutlich steiler; die Kapazität war verringert und die Hysterese angewachsen. In den Röntgenbeugungsspektren der degradierten Materialien wurde sowohl Ni als auch LaH_2 nachgewiesen. Unter dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurden Ni-Partikel mit $\phi < 10$ nm gefunden. LaH_2 trat in einer sehr breiten Größenverteilung auf. Die Autoren folgern, daß die Disproportionierung bei allen Zyklustests aufgetreten ist, jedoch in vielen Fällen die Ni- und die LaH_2 -Körner noch zu klein waren, um detektiert werden zu können. Dies könnte die unterschiedlichen Ergebnisse vergangener Arbeiten erklären. Die Autoren nehmen an, daß die

Thermodynamik der Disproportionierung (s. Kap. 4.4) durch die geringe Sn-Beimischung nur unwesentlich beeinflusst wird. Sie vermuten deshalb, daß die stabilisierende Wirkung des Sn (in Bezug auf das Zyklusverhalten) auf eine Beeinträchtigung der Kinetik der Disproportionierungsreaktion zurückzuführen ist. Die Sn-Atome sind größer als die durch sie ersetzten Ni-Atome und verringern so möglicherweise die Mobilität der Metallatome. Es bleibt festzuhalten, daß eine angemessene Sn-Substitution die Langzeit-Zyklusstabilität von LaNi_5 deutlich (mehr noch als Al) verbessern kann. Dies wird auch untermauert von Luo *et al.* [38], die $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$ einem statischen Alterungsversuch unterzogen haben ($t = 13$ Tage; $T = 550$ K; $p = 12,5$ MPa). Es war keine Degradation feststellbar.

Eine weitere sehr interessante Untersuchung wurde von Dantzer [73] und Bonnet *et al.* [74] durchgeführt. LaNi_5 und $\text{LaNi}_{4,77}\text{Al}_{0,22}$ wurden gekoppelt 1250 mal in einem geschlossenen System zyklert. LaNi_5 wurde thermisch zwischen 25°C und 80°C zyklert. Die daraus resultierenden Druckschwankungen im System reichten aus, um $\text{LaNi}_{4,77}\text{Al}_{0,22}$ bei konstanter Temperatur (76°C) zu zyklern. Bei einer Zykluszeit von $t_{\text{zyk}} = 18$ min betrug die Heizrate 10 K/min. Die Speicherkapazität beider Materialien blieb unverändert und auch die Röntgenbeugungsspektren lieferten keinen Hinweis auf die Bildung von Ni-Keimen. Dieses Ergebnis ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Zyklern in realen, gekoppelten Systemen aufgrund der geringen treibenden Druckdifferenzen weniger Degradation verursacht als die gängigen Zyklustests.

Abschließend werden noch einige Veröffentlichungen referiert, bei denen - ebenso wie bei der vorliegenden Arbeit - infolge der Zyklern eine Aufspaltung des Plateaus der KDI auftrat:

In einer vielzitierten Arbeit von Goodell [79] wurde LaNi_5 barisch zyklert. Eine Probe wurde 1500 mal bei 85°C und die zweite 1400 mal bei 25°C zyklert. Im ersten Fall trat in den nach der Zyklern gemessenen KDI bei 25°C und bei 85°C eine deutliche Stufe im Plateau auf und zwar sowohl bei der Ab- als auch bei der Desorption. Von der bei Raumtemperatur zyklerten Probe wurden anschließend KDI bei 10°C , 25°C und 45°C gemessen. Die Desorptionskurven bei 25°C und 45°C zeigten ebenfalls eine Stufe. In den KDI des frischen Materials waren keine Stufen zu erkennen. Goodell vermutete, daß aufgrund von Kristallumordnungsprozessen bei der Zyklern der Energiegewinn bei der Besetzung verschiedener ZGP durch Wasserstoffatome differiert.

Matsumoto *et al.* [90] beobachteten die Hydrierung von LaNi_5 unter dem Röntgendiffraktometer. Sie beobachteten neben den bekannten Spektren der α - und der β -Phase zeitlich das Spektrum einer neuen hexagonalen Phase (γ -Phase). Diese trat bis zur Plateaumitte immer deutlicher in Erscheinung, um dann bis zum Ende des Plateaubereichs wieder ganz zu verschwinden. Die Phase konnte zu keinem Zeitpunkt isoliert beobachtet werden. Ihre Zusammensetzung wurde mit LaNi_5H_4 angegeben. Sie trat auf im Temperaturbereich zwischen 40°C und 95°C . Durch Zyklern wurde die γ -Phase stabilisiert.

Selvam *et al.* [91] ermittelten mit einer gravimetrischen Bestimmung des Wasserstoffgehalts bei der KDI-Messung eine Stöchiometrie von $\text{LaNi}_5\text{H}_{3,5}$. Sie gingen davon aus, daß entlang des ersten Plateaus der Phasenübergang von der α - in die γ -Phase stattfand und diese sich dann entlang des zweiten Plateaus in die bekannte β -Hydridphase umwandelte. Für beide Umwandlungen ermittelten sie aus den Van't-Hoff-Geraden die Reaktionsenthalpie ΔH und

die Reaktionsentropie ΔS . Während ΔH in beiden Fällen gleich groß war, ergab sich für ΔS eine Differenz von ca. $6 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol H}_2)$.

Akiba *et al.* [92, 93] bestimmten ebenfalls den Wasserstoffgehalt der neuen Hydridphase und daraus ihre Stöchiometrie (LaNi_5H_3). Auch bei dieser Untersuchung brauchte das Material nur einen Hydrierungszyklus bei einer Temperatur oberhalb 70°C zu durchlaufen, um fortan (auch bei Raumtemperatur) ein aufgespaltenes KDI-Plateau aufzuweisen. Mittels Neutronenbeugungsexperimenten konnte die Struktur der γ -Phase aufgeklärt werden. Sie gehört zur Raumgruppe $P6/mmm$ (s. Kap. 3.3) und besitzt zwei unterscheidbare ZGP für die Wasserstoffatome. Die Gitterparameter wurden zu $a = 5,302 \text{ \AA}$ und $c = 4,066 \text{ \AA}$ ermittelt. Darüberhinaus wurde beobachtet, daß manche Partikel einen direkten Phasenübergang von der β -Phase in die α -Phase durchlaufen, wohingegen andere zwischenzeitlich die γ -Phase ausbilden.

Nach den Untersuchungen von Luo *et al.* [61] kann die Ausbildung eines aufgespaltenen Plateaus als Folge wiederholter Zyklisierung durch Sn-Substitution vermieden werden. Untersucht wurden Verbindungen gemäß der Summenformel $\text{LaNi}_{5-y}\text{Sn}_y$. Schon bei sehr geringen Beimengungen ($y = 0,05$) konnte nach mehreren Zyklen bei 120°C keine Aufspaltung im Plateauverlauf der KDI gefunden werden.

Basierend auf den genannten Befunden versuchten Buckley *et al.* [94] die physikalische Natur der γ -Phase und die Bedingungen für ihre Entstehung zu klären. Zunächst, so die Autoren, sei zwischen zyklisierten und nicht zyklisierten Proben zu unterscheiden. Im Laufe vieler Zyklen kann sich die γ -Phase unabhängig von der Zyklustemperatur stabilisieren. Bei frisch hergestellten Proben ist es von entscheidender Bedeutung, die exakte *thermische Geschichte* der Probe zu kennen. Wird die Aktivierung bei Raumtemperatur durchgeführt, so tritt die Aufspaltung des Plateaus in der Desorptions-KDI erst dann auf, wenn die Probentemperatur während eines Zyklus oberhalb von 60°C lag. Bei der Absorption tritt die Stufe erst bei höheren Temperaturen (90°C) auf. Wurde die γ -Phase einmal gebildet, so tritt sie künftig auch dann auf, wenn die KDI bei Raumtemperatur gemessen wird. Zurecht folgerten die Autoren, daß sich das Material durch das Auftreten der γ -Phase in einer Weise verändert, die auch nach erfolgter Desorption Bestand hat. Eine Ordnung der Versetzungen, die infolge der Volumenschwankungen im Kristall auftreten, wurde deshalb von den Autoren als Ursache dieses Gedächtniseffekts vorgeschlagen. Zweifellos sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig, um die Entstehung und die Stabilisierung der γ -Hydridphase vollständig erklären zu können.

Abschließend seien noch einmal alle Faktoren und Parameter, die den Verlauf und die Rate der Degradation beeinflussen, zusammengestellt:

- Reinheit des eingesetzten Wasserstoffgases, Vakuumqualität
- Zyklisierungstemperaturen
- Zykluszeiten, Aufheiz- und Abkühlraten
- Größe und Dauer der Druckdifferenz zwischen Gleichgewichtsdruck und anliegendem Wasserstoffdruck im Absorptions-Halbzyklus
- Probenpräparation und -handhabung

4.4 Thermodynamik der Disproportionierung

In diesem Abschnitt wird der Begriff der Disproportionierung detailliert erläutert. Basierend auf der Kenntnis der beteiligten intermetallischen Verbindungen und Hydride werden die Voraussetzungen für das Auftreten und die Beseitigung der Disproportionierung dargelegt.

4.4.1 La-Ni-Verbindungen

Die erste systematische Untersuchung des Legierungssystems La-Ni stammt von Vogel aus dem Jahre 1947 [95]. Dort wurden sechs verschiedene Verbindungen identifiziert: La_3Ni , LaNi , LaNi_2 , LaNi_3 , LaNi_4 und LaNi_5 . Die Zusammensetzung von LaNi_4 wurde in späteren Untersuchungen [96, 97] korrigiert zu La_2Ni_7 . Unsicherheiten bezüglich der exakten Stöchiometrie von LaNi_2 wurden 1988 durch Klymienko *et al.* [98] beseitigt. Aus der Untersuchung einer einkristallinen Probe wurde die Zusammensetzung $\text{LaNi}_{2,286}$ mit einer tetragonalen Struktur ermittelt. Basierend auf diesen Vorarbeiten, wurden 1991 alle Phasenübergänge im System La-Ni im Bereich eines Ni-Gehalts $> 50\%$ von Zhang *et al.* [99] neu vermessen. Das Phasendiagramm in Bild 4.2 gibt diese Ergebnisse wieder.

Nach [96] hat La_2Ni_7 bei Raumtemperatur die Ce_2Ni_7 -Struktur (α - La_2Ni_7). Bei 976°C findet der Phasenübergang zum β - La_2Ni_7 statt. Letzteres kristallisiert in der Gd_2Co_7 -Struktur. Der Schmelzpunkt von LaNi_5 liegt bei 1350°C .

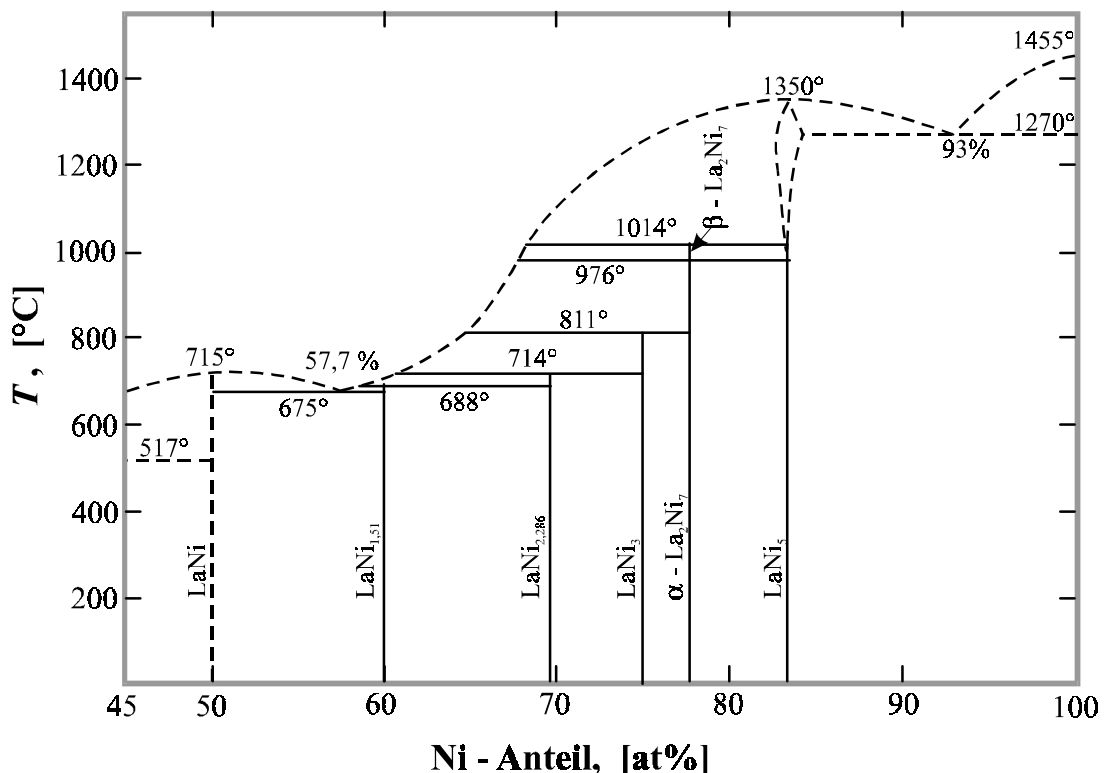


Bild 4.2: Phasendiagramm des La-Ni-Systems (45 at% - 100 at% Ni-Anteil) [99]

Tabelle 4.2: Bildungsenthalpie von La-Ni-Verbindungen

Verbindung	Struktur [100]	ΔH_{leg} (bei 298 K) [kJ/mol]	Quelle
La ₃ Ni	orthorhombisch	-13,1	[101]
LaNi	orthorhombisch	-24,8 <i>-31</i>	[101] <i>[102]</i>
LaNi ₂ (LaNi _{2,286})	tetraedrisch	-29,6 -20,4 <i>-51,5</i>	[103] [104] <i>[102]</i>
LaNi ₃	hexagonal	-28 -62	[103] <i>[102]</i>
La ₂ Ni ₇	hexagonal	-26,5 -66	[103] <i>[102]</i>
LaNi ₅	hexagonal	-26,5 -70	[46, 105, 106] <i>[102]</i>

In Tabelle 4.2 sind die Legierungsenthalpien ΔH_{leg} der einzelnen Verbindungen aufgeführt. Die kursiv gesetzten Daten und Quellenangaben entstammen Berechnungen von Maeland *et al.* [102] nach dem von Miedema *et al.* [107] entwickelten, sogenannten *zellulären Modell*. Diese Werte sind dem Betrage nach zwei bis drei mal größer als die experimentell ermittelten Werte und werden demnach als wenig belastbar eingestuft. Sie wurden dennoch in die Übersicht aufgenommen, weil sie in der einschlägigen Literatur mehrfach zitiert und zu überschlägigen Enthalpieberechnungen (für die Hydride der Verbindungen) herangezogen werden. Leider ist nicht in jedem Fall kenntlich gemacht, daß es sich lediglich um berechnete Werte handelt. Deshalb soll der interessierte Leser / die interessierte Leserin an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden.

4.4.2 Hydride der La-Ni-Verbindungen

Alle in Tabelle 4.2 genannten Verbindungen (und auch La selbst) sind in der Lage, Hydride zu bilden. Diese sind in Tabelle 4.3 mit den Angaben zur Struktur und zur Zersetzungsenthalpie zusammengestellt. Die mit der Hydridzersetzung verbundene Enthalpiedifferenz ΔS wird nicht aufgeführt, weil ihr Wert für alle Hydride ungefähr gleich ist ($(110 \pm 10) \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol H}_2)$) [2]. Die für die thermodynamische Stabilität einer Verbindung eigentlich maßgebende Differenz der freien Enthalpie ΔG hängt also nur von ΔH ab und es reicht deshalb aus, ΔH zu betrachten, wenn die Stabilität der Hydride verglichen werden soll.

Für zwei in der Tabelle genannte Verbindungen (LaNi₃, La₂Ni₇) existieren keine experimentellen Daten über die Zersetzungsenthalpie der Hydride. Die an dieser Stelle eingetragenen, durch kursive Schreibweise hervorgehobenen Daten wurden in [87] nach der in Gl. 2.13 beschriebenen Methode berechnet.

Tabelle 4.3: Zersetzungsenthalpie der Hydride von La-Ni-Verbindungen

Hydrid	Struktur	ΔH_{des} [kJ/mol H ₂]	Quelle
LaH ₂	fcc	-207,6	[52]
		-207	[108]
LaH ₃	fcc	-168	[108]
La ₃ NiH ₂	(keine Angabe)	-222	[109]
LaNiH _{3,8}	orthorhombisch	-104	[110]
LaNiH ₄		-126	[111]
LaNi ₂ H ₂	amorph	-54	[110]
	kubische Laves-Phase	-54	[102]
LaNi ₃ H ₅	amorph	-75,8	[87]
La ₂ Ni ₇ H ₁₀	amorph	-71,2	[87]
LaNi ₅ H _{3,5}	hexagonal	-31,7	[91]
LaNi ₅ H ₆	hexagonal	-30	[112, 113]

Beim Blick auf die Spalte *Struktur* fällt auf, daß lediglich die Hydride von La, von LaNi und von LaNi₅ kristallin vorliegen (s. auch Kap. 4.4.3). Elementares La kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten Struktur (face centered cubic, fcc) mit dem Gitterparameter $a = 5,663 \text{ \AA}$ [52]. Bei der Beaufschlagung mit Wasserstoff werden zunächst die tetraedrisch koordinierten ZGP besetzt. Dies führt zu einem Hydrid der Stöchiometrie LaH₂. Bei weiterer Druckerhöhung besetzen die Wasserstoffatome auch die energetisch weniger günstigen Oktaederplätze. Vollständig hydriert ergibt sich, wie auch bei anderen seltenen Erdmetallen ein Trihydrid (LaH₃). Der Plateaudruck p_{pl} für die Zersetzung des Dihydrids in die Elemente liegt für $T = 580^\circ\text{C}$ bei ca. 1 Pa [114]; es handelt sich also um ein überaus stabiles Hydrid. Mit wachsendem Ni-Anteil sinkt tendenziell die Stabilität der Hydride (s. Kap. 2.3). Die gerechneten Werte (in der Tabelle kursiv gesetzt) fallen aus der Reihe und werden deshalb umso mehr in Zweifel gezogen. Die Zersetzungsenthalpie von La₃NiH₂ ist ebenfalls größer als erwartet. Da dem Autor keine weitere Messung dieses Werts bekannt ist, bleibt unklar, ob diese Abweichung real existiert.

LaNi₅ bildet zwei verschiedene Hydridphasen aus. Die Existenzbedingungen der Phasen sind jedoch nicht so leicht auseinanderzuhalten wie im Falle elementaren Lanthans, wie der Überblick über die diesbezüglichen Untersuchungen in Kap. 4.3 zeigt. Die thermische Vorgeschichte der jeweiligen Probe und unabweisbare *Gedächtniseffekte* des Materials spielen beim Auftreten der wasserstoffärmeren γ -Phase eine große Rolle. Der Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ ($\beta \rightarrow \alpha$) kann, muß aber nicht über den Umweg der γ -Phase stattfinden. Post und Murray schlagen in [115] ein Phasendiagramm für das System LaNi₅-H vor (Bild 4.3). Die Auswirkungen von thermischer Vorgeschichte und Zyklisierung konnten in dieser Darstellung

naturgemäß nicht berücksichtigt werden. Wird eine Isotherme mit $T < 350 \text{ K}$ durchlaufen, so kommt es zu dem Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta$ ($\beta \rightarrow \alpha$). Für $T > 350 \text{ K}$ finden zwei Phasenübergänge statt ($\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ oder $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$).

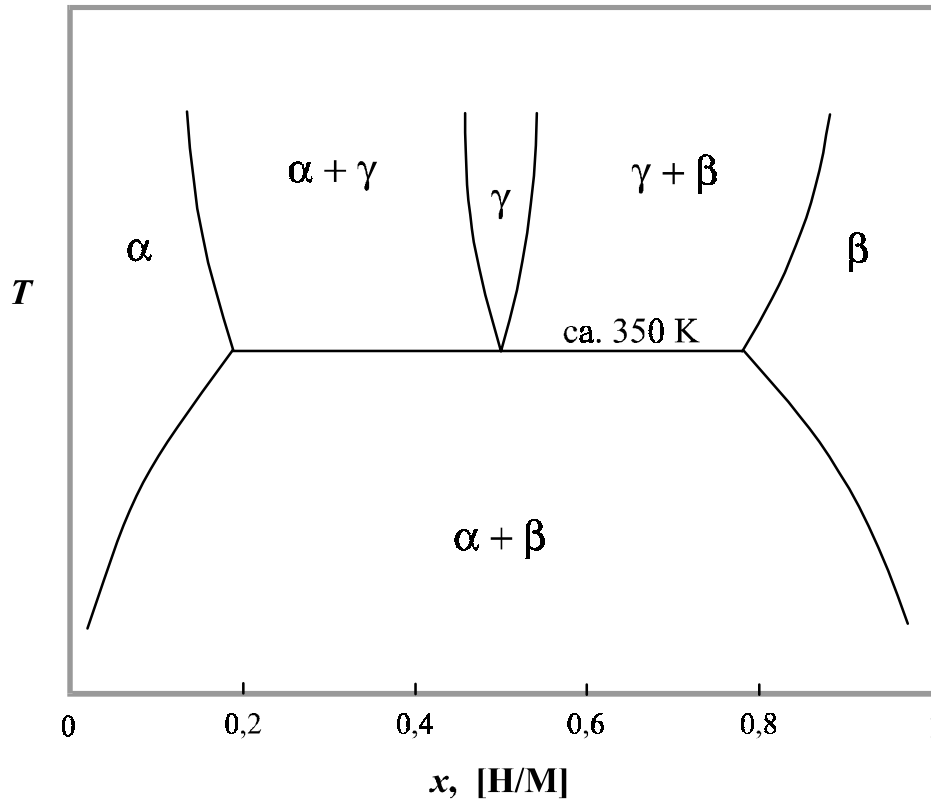


Bild 4.3: Phasendiagramm von LaNi_5H_y [115]

4.4.3 Disproportionierung

Die intermetallische Verbindung LaNi_5 ist thermodynamisch stabil. In einer Wasserstoffatmosphäre jedoch, wenn man also das System La-Ni-H betrachtet, ist dort LaH_2 die einzige thermodynamisch stabile Verbindung (vgl. Tabelle 4.3). Dies ist die Ursache für die bei der Zyklisierung und bei der statischen Alterung auftretende Disproportionierung des Ausgangsmaterials LaNi_5 . Gleichzeitig wird durch diese rein thermodynamische Betrachtung auch der Weg für die Rückführung des Materials in den ursprünglichen Zustand (in dieser Arbeit als *Regenerierung* bezeichnet) gewiesen: Wird dem System der vorhandene Wasserstoff vollständig entzogen, so ist das Ausgangsmaterial wieder die thermodynamisch stabile Phase und die Zersetzungsprodukte reportionieren zu LaNi_5 .

Verlauf der Disproportionierung

Auf der mikroskopischen Ebene setzt die Disproportionierung eine gewisse Beweglichkeit der Metallatome voraus. Die Bewegung von Atomen, die selbst zum Kristallgitter gehören, wird als *Selbstdiffusion* bezeichnet. Auch für die Selbstdiffusion gilt das *Ficksche Gesetz* (Gl.

2.11). Genauso wie im Fall der Diffusion von Wasserstoff in Metallen (Kap. 2.7, Gl. 2.12) läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Selbstdiffusion mit einer Arrhenius-Beziehung ausdrücken [116]. Die Aktivierungsenergie $E_{a,diff}$ korreliert mit der Schmelztemperatur T_{SP} des Metalls [116] gemäß

$$E_{a,diff} = 2,4 \cdot 10^{-22} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot T_{SP} \quad (4.7)$$

mit einer Schwankungsbreite von 20%. Der Proportionalitätsfaktor D^* aus Gl. 2.12 liegt im Bereich

$$10^{-1} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} < D^* < 10 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (4.8)$$

Für LaNi_5 ergibt sich mit $T_{SP} = 1350 \text{ K}$ (s. Kap. 4.4.1) gemäß Gl. 4.7 eine Aktivierungsenergie von $E_{a,diff} = 3,24 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ und somit erreicht nach Gl. 2.12 der Diffusionskoeffizient D bei Umgebungstemperatur und bei $D^* = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ einen Wert in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die normale Selbstdiffusion scheidet also aufgrund dieses extrem niedrigen Wertes als Grundlage für die Beweglichkeit der Atome aus. Das bisher Gesagte gilt für die Diffusion in perfekten Einkristallen. Imperfektionen der Kristallstruktur (Korngrenzen, Phasengrenzen, Versetzungen u.a.) verstärken die Diffusion erheblich. Nach Purdy [117] ist die Aktivierungsenergie $E_{a,diff}$ an den Korngrenzen nur halb so groß wie im Volumen und die Diffusivität insgesamt wächst proportional zur im Kristall vorhandenen Versetzungsdichte. Auch Spannungen und Verzerrungen im Kristall tragen zu einer Erhöhung der Diffusivität bei. Die zuletzt genannten Effekte sind bislang nur unzureichend untersucht. Darüberhinaus ist es nicht möglich, Parameter wie die Versetzungsdichte, Verzerrungen und Spannungen exakt zu messen bzw. reproduzierbar einzustellen. Über die Selbstdiffusion in realen, mit zahlreichen Imperfektionen behafteten Materialien können demzufolge nur qualitative Angaben (s.o.) gemacht werden. Die meisten zur Diffusion beitragenden Prozesse sind thermisch aktiviert, so daß die Diffusivität mit steigender Temperatur stark zunimmt.

Bei der Zyklisierung treten nun verschiedene dieser Imperfektionen gehäuft auf und begünstigen so die Diffusion der Metallatome. Die Phasengrenze zwischen α - und β -Phase wandert

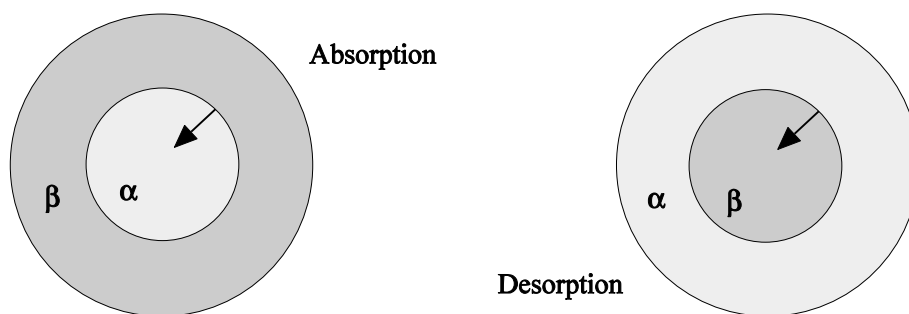


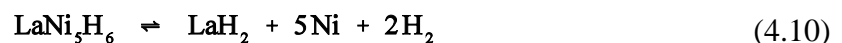
Bild 4.4: Bewegung der Phasengrenzfläche durch einen Metallpartikel

in jedem Partikel sowohl bei der Ab- als auch bei der Desorption von der Oberfläche zur Mitte des Partikels (Bild 4.4, s. auch Kap. 2.2.6). Bei der Absorption weist die (dunkel eingefärbte) Partikelschale eine geringere Dichte auf als der Kern ($\rho_\alpha > \rho_\beta$, s. Kap. 3.3). Bei der Desorption liegt der umgekehrte Fall vor.

Durch diesen Vorgang treten im Material sehr große Spannungen und Verzerrungen auf. Da das Material sehr spröde ist, führen diese zum Zerfall der Partikel, bis ein Gleichgewicht zwischen den Spannungen im Volumen und der Oberflächenspannung erreicht wird. Zusätzlich werden die Spannungen und Verzerrungen durch ein Anwachsen der Versetzungsdichte im Material akkomodiert. Die wandernde Phasengrenze, die Volumenschwankungen und die Zunahme der Kristallfehler begünstigen bzw. ermöglichen die Bewegung der Metallatome. Diese Bewegungen erfolgen nun nicht rein stochastisch. Aufgrund der thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse (s. Kap. 4.4.2) bestehen treibende Kräfte für die Keimbildung La-reicherer La-Ni-H-Verbindungen (z.B. LaH_y und LaNiH_y). Diese wurden auch, ebenso wie das durch die Disproportionierung ausfallende Ni in einigen Untersuchungen durch Röntgenbeugung oder Elektronenmikroskopie nachgewiesen (s. Kap. 4.3). Die meisten der in Tabelle 4.3 aufgeführten Hydride sind amorph und deshalb einem Nachweis durch Beugungsexperimente nicht zugänglich. Es erscheint jedoch plausibel, daß diese als Zwischenschritte bei der Entmischung von La und Ni auftreten. Am Ende des Disproportionierungsprozesses steht in jedem Fall die Bildung des stabilsten Hydrids im System La-Ni-H: Es kommt zu einem Anwachsen von LaH_2 -Keimen und von Keimen metallischen Nickels. Der Gesamtprozeß wird häufig durch die folgende Reaktionsgleichung dargestellt.



Plausibler erscheint jedoch die in Gl. 4.10 gewählte Formulierung. Diese verdeutlicht zusätzlich, daß die vollständige Hydrierung des Materials eine Voraussetzung für die Disproportionierung darstellt (s. Kap. 4.3, Experimente zur statischen Alterung).



Aus Gl. 4.10 ist auch ersichtlich, daß eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks den Gleichgewichtszustand der Reaktion auf die linke Seite verschiebt. Tatsächlich haben Shilov *et al.* [118] in einer detaillierten thermodynamischen Analyse von Verbindungen seltener Erden mit Übergangsmetallen berechnet, daß oberhalb eines kritischen Punkts ($p = (100 \pm 35)$ MPa; $T = (1080 \pm 120)$ K) im p - T -Diagramm kein LaH_2 mehr gebildet werden kann. Für anwendungsnahe Drücke und Temperaturen spielt dieser Effekt jedoch keine Rolle.

Langzeitexperimente [84, 119] zeigen, daß die Disproportionierung in Abhängigkeit von den Zyklusparametern eine Art Sättigung erreicht. In diesem Zustand findet bei weiterer Zyklisierung kein weiterer Kapazitätsrückgang statt. Dieser Umstand kann durch die dargelegte Modellvorstellung nicht hinreichend erklärt werden. Es ist denkbar, daß durch die Disproportionierung die Spannungen soweit zurückgehen, daß keine ausreichende Diffusion mehr möglich ist; es gibt diesbezüglich jedoch bislang keine experimentellen Befunde.

Verlauf der Regenerierung

Um eine Reportionierung des Materials zurück in den Ausgangszustand zu erreichen, ist es unerlässlich, den Wasserstoff aus dem Gesamtsystem La-Ni-H zu entfernen. Zu diesem Zweck muß das äußerst stabile LaH_2 zersetzt werden. Die Gleichgewichtsdrücke für diese Dissoziationsreaktion sind sehr gering und betragen nach Fromm *et al.* [114] $p_{PL} = 10^{-4}$ Pa bei einer Temperatur von $T = 300^\circ\text{C}$.

Sandrock *et al.* [85] versuchten bei einer LaNi_5 -Probe, die bei 180°C durch statisches Altern stark degradiert war, eine Reportionierung zu erreichen. Zu diesem Zweck wurde bei konstanter Temperatur (180°C) der Druck schrittweise abgesenkt. Während nach 285 h bei 1 MPa nur eine geringe Regenerierung zu beobachten war, wurde im Vakuum schon nach 28 h eine weitgehende Wiederherstellung der Ausgangskapazität erreicht. Damit konnte gezeigt werden, daß eine Regenerierung des Materials möglich ist.

Um detailliertere Aussagen über den Regenerierungsmechanismus machen zu können, wurde in einer Untersuchung von Cohen *et al.* [119] die degradierte Probe bei angekoppelter Vakuumpumpe langsam aufgeheizt. Der noch in der Probe befindliche Wasserstoff wurde zwischen 250°C und 300°C bei Drücken von ca. 10^{-2} Pa vollständig ausgetrieben. Diese Werte liegen um ca. zwei Größenordnungen über dem für die Zersetzung von LaH_2 zu erwartenden Gleichgewichtsdruck. Die Autoren erklärten dieses Phänomen, indem sie die Zersetzung von LaH_2 und die Bildung von LaNi_5 aus den verbleibenden Elementen zu einer Reaktion zusammenfaßten (s. Reaktion 2 in Tabelle 4.4). Mit den von den Autoren angenommenen Werten für $\Delta H = 141$ kJ/mol H_2 und $\Delta S = 149$ J/(K·mol H_2) passen die Gleichgewichtsdrücke der Gesamtreaktion zu den Meßwerten. Dem für ΔH angenommenen Wert liegt jedoch offenbar ein nach Miedemas sogenanntem *zellulären Modell* [107] berechneter Wert von 68 kJ/mol H_2 für die Legierungsenthalpie von LaNi_5 zugrunde.

Bei eigenen Experimenten an $\text{MmNi}_{4,85}\text{Sn}_{0,15}$ [84], bei denen die degradierte Probe in 50 K-Schritten aufgeheizt wurde (Haltezeit jeweils 10 h), stellte sich bei 300°C ein weit größerer Wasserstoffdruck von 200 hPa ein.

Untersuchungen [42, 84] an degradierten Proben verschiedener AB_5 -Materialien bei konstanter Heizrate (Thermische Desorptionsspektroskopie, TDS, s. Kap. 6.2) zeigen zwei oder drei Evolutionsmaxima im Bereich von 250°C bis 550°C . Dies deutet darauf hin, daß dem Regenerierungsprozeß mehr als eine Zersetzungsreaktion zugrundeliegt.

In Tabelle 4.4 sind die möglichen Zersetzungsreaktionen im System La-Ni-H zusammengestellt. In Spalte zwei sind die Werte für die Legierungsenthalpie des Edukts eingetragen. Spalte drei enthält die Dissoziationsenthalpie des Hydrids. In der vierten Spalte wurde aus den Werten in den vorangegangenen Spalten und unter Berücksichtigung der Legierungsenthalpie von LaNi_5 (26,5 kJ/mol) die Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion berechnet. Dabei ist zu beachten, daß sich die verschiedenen ΔH -Werte auf verschiedene Stoffmengen beziehen. Dies wird am Beispiel der Zersetzung von $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{10}$ demonstriert:

- Die Dissoziation von einem mol $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{10}$ erfordert $Q_1 = 5$ mol H_2 · $\Delta H_{des} = 356$ kJ, weil 5 mol H_2 beteiligt sind.
- Nach [103] erfordert die Zersetzung von einem mol der Legierung selbst einen Betrag von $Q_2 = 1$ mol · $\Delta H_{leg} = 26,5$ kJ

- Von der Summe der beiden erstgenannten Werte ist nun noch zweimal die Legierungsenthalpie von LaNi₅ abzuziehen; nach Division durch die Anzahl der beteiligten Molmenge H₂ erhält man schließlich die Reaktionsenthalpie ΔH_{ges} der Gesamtreaktion, bezogen auf ein mol H₂.

Tabelle 4.4: Potentielle Zersetzungsreaktionen bei der Regenerierung

Gesamtreaktion	ΔH_{leg} [kJ/mol]	ΔH_{des} [kJ/mol H ₂]	ΔH_{ges} [kJ/mol H ₂]
LaH ₃ + 5Ni → LaNi ₅ + 1,5H ₂		168 [108]	150,3
LaH ₂ + 5Ni → LaNi ₅ + H ₂		207 [108]	180,5
La ₃ NiH ₂ + 14Ni → 3LaNi ₅ + H ₂	13,1 [101]	222 [109]	155,6
LaNiH _{3,8} + 4Ni → LaNi ₅ + 1,9H ₂	24,8 [101]	104 [110]	103
LaNiH ₄ + 4Ni → LaNi ₅ + 2H ₂	24,8 [101]	126 [111]	125
LaNi ₂ H ₂ + 3Ni → LaNi ₅ + H ₂	29,6 [103]	54 [110]	57,1
	20,4 [104]	54 [110]	47,9
LaNi ₃ H ₅ + 2Ni → LaNi ₅ + 2,5H ₂	28 [103]	75,8 [87]	76,4
La ₂ Ni ₇ H ₁₀ + 3Ni → 2LaNi ₅ + 5H ₂	26,5 [103]	71,2 [87]	65,9

Der durch die Degradation in der Probe fest gebundene Wasserstoff kann außer in den genannten Hydriden auch in Wasserstoffallen festgehalten werden (s. auch Kap. 4.3). Dem Prozeß des Herauslösen von Wasserstoff aus solchen Fallen kann ebenfalls ein Energiebetrag zugeordnet werden. Es ist deshalb möglich, daß ein oder mehrere Evolutionsmaxima in den TDS-Spektren dem in Fallen festgehaltenen Wasserstoff zuzuordnen sind.

Für technische Anwendungen, bei denen auf eine Regenerierung der Materialien nicht verzichtet werden kann, ist es wichtig zu wissen, daß der Erfolg einer Regenerierung vom Wasserstoffpartialdruck, von der Temperatur und von der Dauer der Prozedur abhängt; Druckabsenkung, Temperaturerhöhung und Verlängerung der Regenerierung verbessern das Ergebnis.

5 Zyklusversuche

Den Ausgangspunkt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Zyklusdauerests bildet der Einsatz der Materialien in geschlossenen Metall-Wasserstoff-Systemen, wie sie z.B. in Wärmepumpen oder Wärmetransformatoren zum Einsatz kommen. Um die in solchen Maschinen typischerweise ablaufenden Prozesse möglichst anwendungsnah abbilden zu können, wurde für die Laboruntersuchungen das thermische Zyklierungsverfahren ausgewählt.

Nach dessen Beschreibung wird im nachfolgenden Abschnitt 5.2 die Berechnung der reversiblen Wasserstoffkapazität detailliert erläutert, bevor in den weiteren Kapiteln 5.3 und 5.4 der Aufbau und die Funktionsweise der beiden Zyklusanlagen dargelegt werden. Den Ausführungen zur Materialauswahl in Abschnitt 5.5 folgt die Berechnung der Fehlergrenzen für die bei den Zyklusversuchen erhaltenen Resultate (5.6).

5.1 Art der Zyklierung

Wie bereits in Kap. 4.1 erwähnt, wird bei der thermischen Zyklierung ein Reaktionsbehälter, der das zu untersuchende Material enthält, mit einem Wasserstoffvorratsbehälter gekoppelt (Bild 5.1).

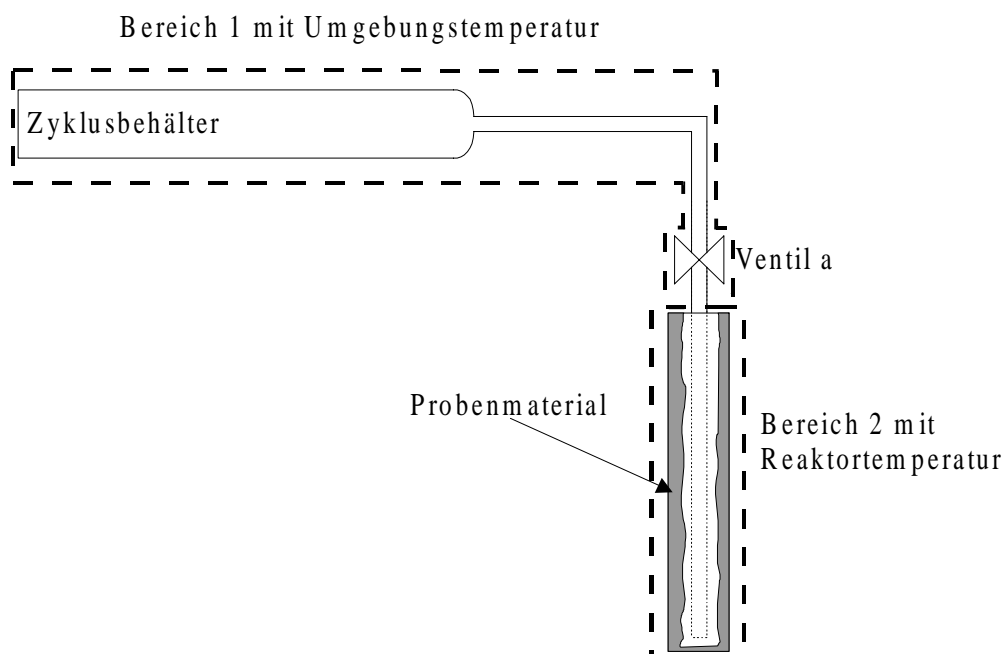


Bild 5.1: Volumenaufteilung im Zyklusbetrieb

Nach der Aktivierung der im Reaktor befindlichen Probe wird zu Beginn der Zyklierung eine gegebene Molmenge n_0 an Wasserstoff in das System eingefüllt. Je nach der p - T -Charakteri-

stik des eingesetzten Materials wird ein gewisser Teil dieser Wasserstoffmenge sofort absorbiert. Die Zyklisierung selbst erfolgt durch wechselweises Heizen und Abkühlen des Reaktionsbehälters. Beim Heizen wird die Probe auf die Maximaltemperatur T_{max} gebracht. T_{max} wird so lange gehalten, bis im System der zu T_{max} gehörende Gleichgewichtsdruck p_{max} des Materials erreicht wird. Die Desorption ist nun beendet. Durch die nachfolgende Abkühlung bis auf T_{min} sinkt der Gleichgewichtsdruck des Materials, so daß der Wasserstoffdruck im System die Absorption induziert. Auch T_{min} wird konstant gehalten, bis sich das System im Gleichgewicht befindet. Wie weit sich das System während der Temperaturänderungen vom Gleichgewicht entfernt, hängt von der Heiz- bzw. der Kühlrate (Φ , Φ_K) ab. Das Wasserstoffreservoir und die -leitungen haben Umgebungstemperatur.

Für die Berechnung des Wasserstoffgehalts der Probe und für die lückenlose Dokumentation des gesamten Zyklus müssen die Raumtemperatur T_{amb} , die Reaktortemperatur T_{rkt} und der Systemdruck p gemessen werden.

5.2 Berechnung des Wasserstoffgehalts

Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Zustandsgleichung für reale Gase. Das Eigenvolumen der Gasmoleküle und ihre Wechselwirkung wurden berücksichtigt durch die Einführung eines empirischen, druck- und temperaturabhängigen Realgasfaktors $Z(p, T)$.

$$pV = Z(p, T)nRT \quad (5.1)$$

Der Realgasfaktor wird durch das folgende, gemischt quadratische Polynom angenähert.

$$Z(p, T) = 1 + (a_0 + a_1T + a_1T^2)p + (b_0 + b_1T + b_1T^2)p^2 \quad (5.2)$$

Aus den für Wasserstoff im technisch interessanten Druck- und Temperaturbereich tabellierten Daten wurde in [7] mittels einer Regressionsrechnung der folgende Parametersatz ermittelt:

Tabelle 5.1: Parametersatz für den Realgasfaktor Z [7]

i	a_i	b_i
1	$9,662 \cdot 10^{-3} \text{ 1/MPa}$	$1,8167 \cdot 10^{-4} \text{ 1/(MPa)}^2$
2	$1,5446 \cdot 10^{-5} \text{ 1/(MPa} \cdot \text{K)}$	$8,3222 \cdot 10^{-7} \text{ 1/(MPa}^2 \cdot \text{K)}$
3	$8,2314 \cdot 10^{-9} \text{ 1/(MPa} \cdot \text{K}^2)$	$9,5269 \cdot 10^{-10} \text{ 1/(MPa}^2 \cdot \text{K}^2)$

Die Berechnung selbst erfolgt über eine Wasserstoffbilanz: Vom gesamten Wasserstoffinventar (n_0) wird zu einem Zeitpunkt t die aktuell im System gasförmig vorhandene Menge Wasserstoff n_{gas} abgezogen. Die Differenz entspricht der aktuell in der Probe absorbierten Wasserstoffmenge n_{abs} .

Wenn man berücksichtigt, daß es sich bei dem gasförmigen Wasserstoff um H_2 -Moleküle und beim absorbierten Wasserstoff um H-Atome handelt, ergibt sich für n_{abs} :

$$n_{abs}(t) = 2n_0 - 2n_{gas}(t) \quad (5.3)$$

Die gasförmige Wasserstoffmenge n_{gas} in den beiden Bereichen verschiedener Temperatur (s. Bild 5.1) summiert sich zu

$$n_{gas}(t) = \frac{p(t)}{R} \left(\frac{V_1}{Z(p, T_{amb}) T_{amb}(t)} + \frac{V_2}{Z(p, T_{rkt}) T_{rkt}(t)} \right) \quad (5.4)$$

Unter Beachtung der Anzahl der Metallatome pro Formeleinheit (6 im Falle der AB_5 -Legierungen) ergibt sich schließlich für den Wasserstoffgehalt der Probe (ausgedrückt als Atomverhältnis zwischen dem absorbierten Wasserstoff und der Probenmenge n_{Me})

$$x(t) = \frac{n_{abs}(t)}{6n_{Me}} \quad (5.5)$$

Durch Einsetzen der Gln. 5.3 und 5.4 erhält man daraus

$$x(t) = \frac{1}{3n_{Me}} \left[n_0 - \frac{p(t)}{R} \left(\frac{V_1}{Z(p, T_{amb}) T_{amb}(t)} + \frac{V_2}{Z(p, T_{rkt}) T_{rkt}(t)} \right) \right] \quad (5.6)$$

Mittels Gl. 5.6 kann nun jederzeit der Wasserstoffgehalt der Probe errechnet werden. Vom Standpunkt der Anwendung aus ist jedoch die reversible Wasserstoffkapazität Δx die eigentlich interessante Größe. Sie gibt an, wieviel Wasserstoff im Laufe eines Zyklus von der Probe aufgenommen werden kann.

$$\Delta x(t) = x(t) - x_{min} \quad (5.7)$$

Die minimale Wasserstoffbeladung x_{min} tritt im Zyklusbetrieb dann auf, wenn Druck und Reaktortemperatur ihre Maximalwerte (p_{max} , $T_{rkt,max}$) erreichen. Entsprechendes Einsetzen von Gl. 5.6 in Gl. 5.7 ergibt schließlich

$$\Delta x(t) = \frac{1}{3Rn_{Me}} \left[p_{max} \left(\frac{V_1}{Z(p_{max}, T_{amb}) T_{amb}(t_0)} + \frac{V_2}{Z(p_{max}, T_{rkt,max}) T_{rkt,max}} \right) - p(t) \left(\frac{V_1}{Z(p, T_{amb}) T_{amb}(t)} + \frac{V_2}{Z(p, T_{rkt}) T_{rkt}(t)} \right) \right] \quad (5.8)$$

Durch die extrem lange Versuchszeit besteht eine nicht exakt quantifizierbare Unsicherheit bezüglich n_0 infolge möglicher Wasserstoffverluste durch Diffusion. Für die Genauigkeit der Rechnung ist es deshalb vorteilhaft, daß nun das ursprüngliche Wasserstoffinventar n_0 nicht mehr in die Berechnung eingeht (s. Gl. 5.8).

Die Vorgänge während der Zyklisierung und die eingeführten Größen werden im p - x -Diagramm (Bild 5.2) anschaulich dargestellt. Als grobe Näherung können eventuelle Schwankungen der Raumtemperatur vernachlässigt werden. Wenn man außerdem den zu V_2 gehörigen Summanden in Gl. 5.6 als konstant ansieht (was als Näherung gerechtfertigt ist, weil $V_2 \ll V_1$), so ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen p und x . Die daraus resultierende Reaktionsgerade ist in Bild 5.2 dargestellt.

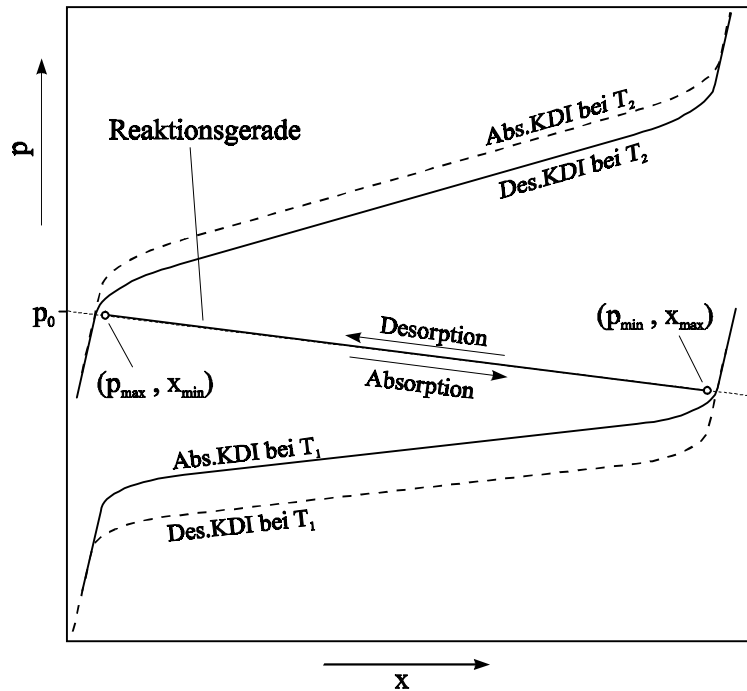


Bild 5.2: Reaktionsgerade bei der thermischen Zyklisierung

Der Achsenabschnitt repräsentiert den Anfangsdruck im System bei der Beladung. Die Lage der Gerade wird also durch die im System vorhandene Wasserstoffmenge festgelegt. Die Steigung der Gerade hängt vom Systemvolumen ($V = V_1 + V_2$) und von der Probenmenge n_{Me} ab. Wie aus Bild 5.2 zu ersehen ist, ist einerseits eine möglichst flache Reaktionsgerade wünschenswert, um eine optimale Ausnutzung der Wasserstoffkapazität zu erreichen. Andererseits darf die Druckdifferenz zwischen den Endpunkten der Reaktionsgeraden nicht zu

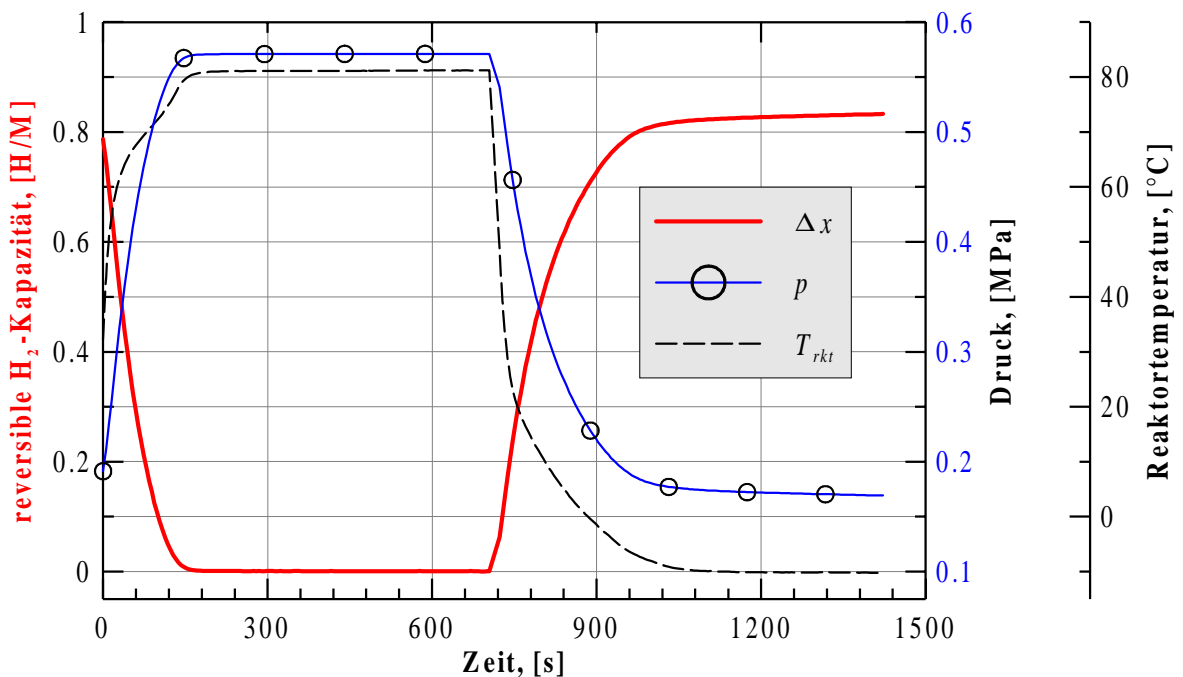


Bild 5.3: Zyklus Nr. 1450 von LaNi_5 (Probe I-8, s. Tabelle 5.3)

klein werden, weil sonst der relative Fehler bei der Ermittlung des Systemdrucks zu groß wird (s. Kap. 5.6).

Der Verlauf eines kompletten Zyklus ist in Bild 5.3 dokumentiert. Dargestellt wird der Verlauf des Zyklus Nr. 1450 von LaNi_5 (Probe I-8, s. Tabelle 5.3). Neben dem Systemdruck und der Reaktortemperatur ist noch der nach den Gl. 5.6 und 5.7 berechnete, reversible Wasserstoffgehalt aufgetragen.

5.3 Zyklusanlage mit Wärmeträgerkreislauf

In diesem Abschnitt sollen der Aufbau und die Funktionsweise des Versuchsstands für Langzeit-Zyklustests mit flüssigkeitstemperierten Reaktoren (im weiteren Verlauf *Anlage I* genannt) beschrieben werden.

5.3.1 Gesamtaufbau der Anlage

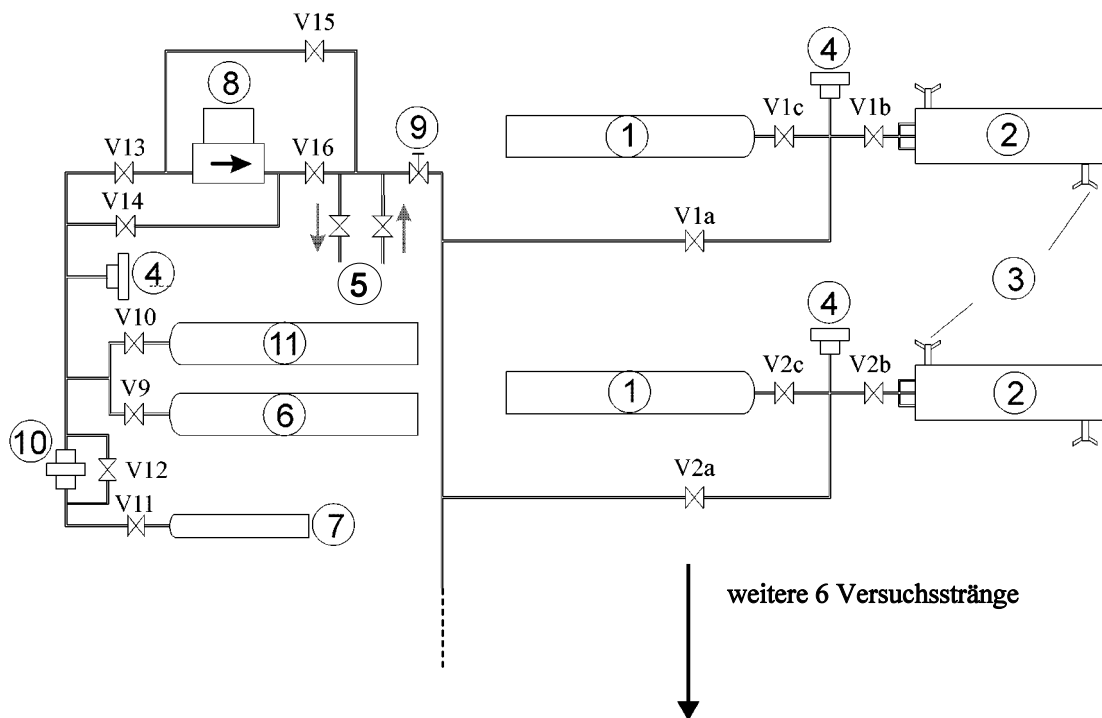


Bild 5.4: Schematischer Aufbau von Anlage I

Die Versuchsanlage verfügt über acht voneinander unabhängige, im Normalbetrieb geschlossene Systeme für den Zyklusbetrieb. Es können also acht verschiedene Hydridbildner gleichzeitig getestet werden. Ein einzelnes System wird im weiteren Verlauf der Arbeit als (Versuchs-)Strang bezeichnet. Jeder Strang besteht im wesentlichen aus drei zylindrischen Reaktoren, die über Edelstahlleitungen an eine 2-Liter Gasflasche (1) angeschlossen sind. Alle drei Reaktoren eines Strangs enthalten dasselbe Material. Sie sind in einen Reaktorbehälter (2) eingebaut, der von flüssigem Wärmeträger mit der jeweils gewünschten Versuchstemperatur durchströmt wird. Die Zyklisierung erfolgt durch wechselweise Erhöhung und

Absenkung der Reaktortemperatur. Zu diesem Zweck ist der Reaktorbehälter über Schlauchleitungen an zwei Ölbadthermostate angeschlossen (3), die jeweils Öl der oberen (T_{max}) bzw. der unteren Zyklustemperatur (T_{min}) bereitstellen. Über Magnetventile gesteuert, wird der Reaktorbehälter je einen Halbzyklus lang vom Öl der oberen bzw. unteren Temperatur durchströmt. Die Reaktortemperatur wird mittels eines in die Pulverschüttung hineinragenden NiCr-Ni-Mantelthermoelements gemessen. Der Druck, der sich im Strang über der entsprechenden Temperatur einstellt, wird mittels eines piezoresistiven Druckaufnehmers (4) erfaßt.

Die Aufnahme und Umwandlung der Meßdaten, sowie die Steuerung der Anlage erfolgt über ein HP-3852A Meßdatenerfassungs- und Steuerungssystem. Dieses wird von einem PC mittels eines eigens für diese Anlage entwickelten Programms gesteuert. Die vollautomatische Datenerfassung, Datensicherung, Steuerung und Überwachung der Anlage ermöglicht einen weitgehend unbeaufsichtigten, selbständigen Dauerbetrieb, wie er zum Erreichen großer Zykluszahlen notwendig ist.

Neben der Zyklisierung ermöglicht die Konzeption der Versuchsanlage auch *in situ*-KDI-Messungen. Über ein Ventil wird der zu messende Strang mit dem KDI-Teil der Anlage verbunden. Dieser besteht aus zwei 10-Liter-Gasflaschen (6, 11) zur Bereitstellung der benötigten Wasserstoffmenge, einem Massendurchflußregler (8), einem Absolut- (4) und einem Differenzdruckaufnehmer (10) mit angekoppeltem Referenzbehälter (7), einem Vakuum- und einem Wasserstoffanschluß (5) und einem elektrisch gesteuerten Pneumatikventil (9).

5.3.2 Zyklusbetrieb

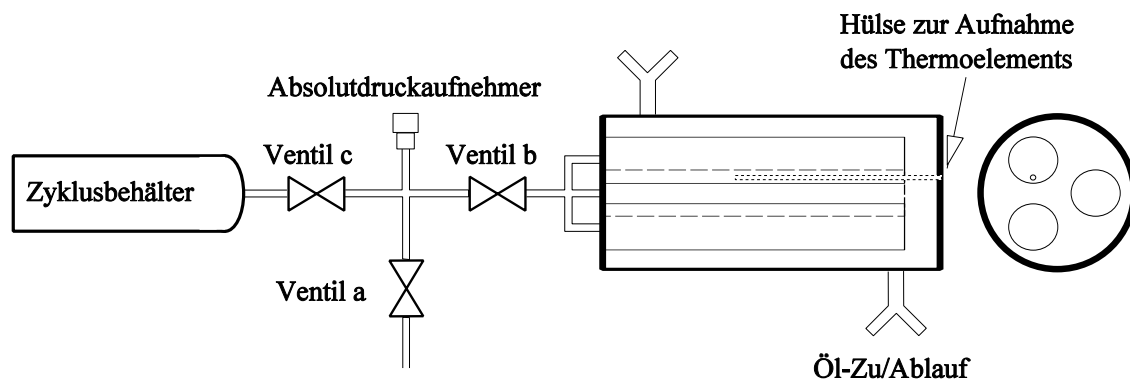


Bild 5.5: Aufbau eines Strangs

In Bild 5.5 ist der Aufbau eines einzelnen Strangs schematisch dargestellt. Vor Beginn der Zyklusmessungen wird der Strang bei der oberen Zyklustemperatur bis zur oberen Druckgrenze mit Wasserstoff befüllt. Dies entspricht dem desorbierten Zustand, bei dem, entsprechend der Temperatur, die aufgenommene Wasserstoffmenge gering ist. Ventil a wird daraufhin geschlossen, und die im System befindliche Wasserstoffmenge bleibt für die Dauer der Zyklusmessung konstant. Auf dieser Voraussetzung des geschlossenen Systems basiert die Berechnung des Wasserstoffgehalts (s. Kap. 5.2).

Die Absorption wird eingeleitet, indem über Magnetventile der Ölfluß durch den Reaktorbehälter auf den Thermostat mit der geringeren Temperatur umgeschaltet wird. Mit fallender Reaktortemperatur steigt die Wasserstoffkonzentration im Probenmaterial entsprechend der Reaktionsgerade; der Druck im Strang fällt. Nach Ablauf des Absorptions-Halbzyklus wird der Ölfluß wieder auf den Thermostat höherer Temperatur umgeschaltet; die Desorption beginnt. Wasserstoff wird freigesetzt und der Systemdruck steigt an. Eine komplette Absorption mit anschließender Desorption wird als *Zyklus* bezeichnet.

5.3.3 Temperaturbereitstellung

Die Anlage ist für den Einbau von insgesamt acht Ölbadthermostaten ausgelegt. Derzeit verfügt sie über sechs Thermostate. Damit können drei Paare von Zyklustemperaturen (T_{max} , T_{min}) realisiert werden. Die aktuelle Zuordnung der Stränge zu den Thermostaten ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Aktuelle Thermostatkonfiguration

Thermostate	Stränge	Temperaturen
A, B	1, 2	80°C / 160°C
C, D	3, 4, 5	60°C / 140°C
E, F	6, 7, 8	-10°C / 80°C

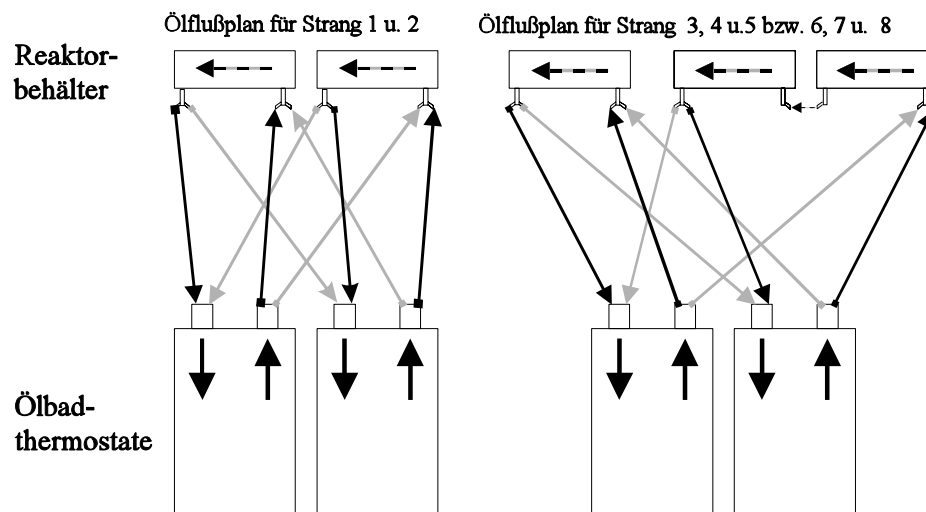


Bild 5.6: Verschlauchung der Thermostate mit den Reaktionsbehältern

Aufgrund der Mehrfachnutzung der Ölthermostate ergibt sich eine Verschlauchung wie in Bild 5.6 dargestellt. Der Ölfluß erfolgt je nach Schaltzustand gemäß der grauen oder gemäß

der schwarzen Pfeile. Während also z.B. Strang 1 gerade absorbiert, befindet sich Strang 2 im Desorptions-Halbzyklus.

Die Verwendung von Ölthermostaten zur Temperaturbereitstellung und die Versorgung der Reaktoren über flexible Kunststoffschläuche sind bezüglich einer Änderung in der Reaktor-konfiguration von großem Vorteil. In einer neuen Testserie kann in Abhängigkeit von der Materialauswahl problemlos eine andere Thermostatkonfiguration realisiert werden.

5.3.4 KDI-Betrieb

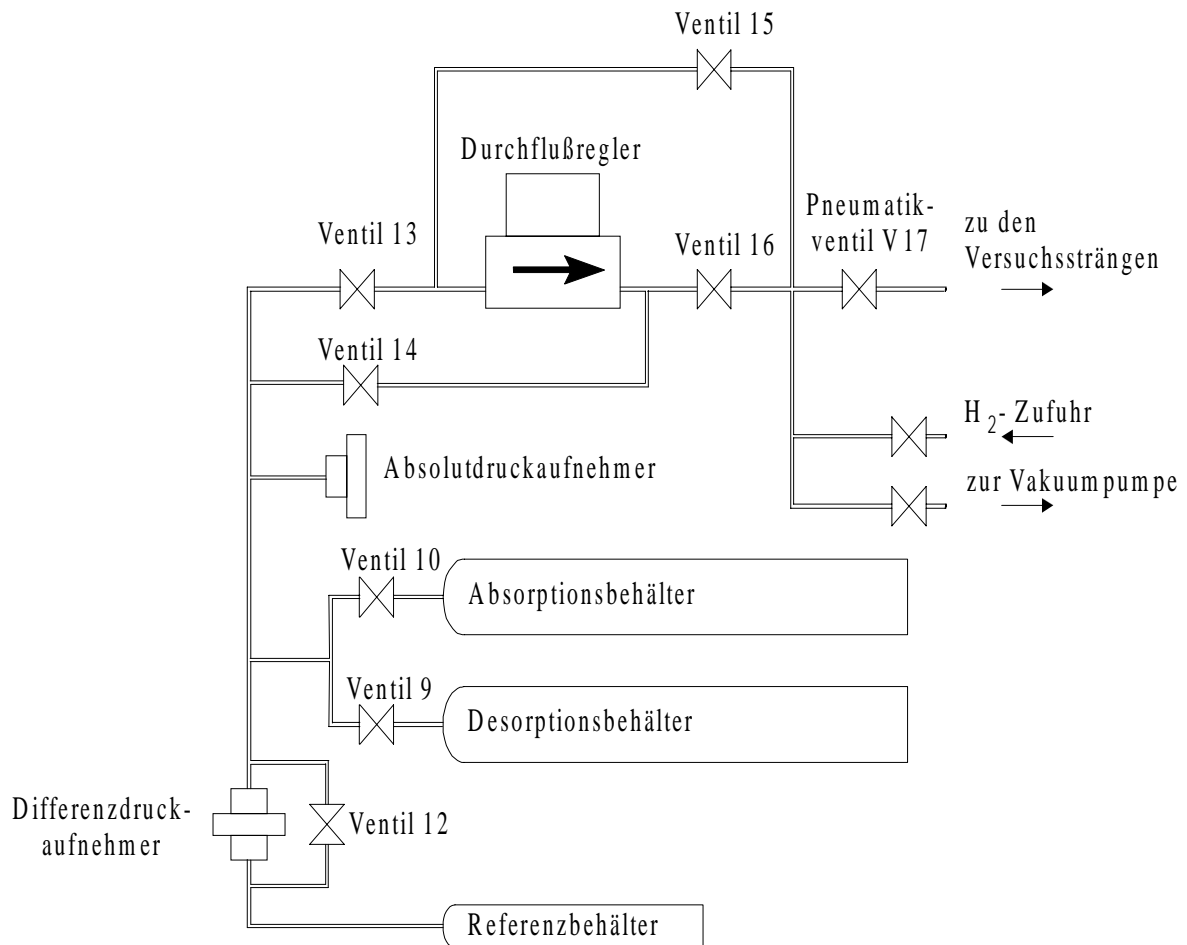


Bild 5.7: Schema des KDI-Teils der Zyklusanlage

Um Aussagen über die Veränderung der Materialeigenschaften mit steigender Zykluszahl treffen zu können, ist es notwendig, in regelmäßigen Abständen KDI-Messungen an den Proben durchzuführen. Dies ist i.d.R. mit dem Ausbau des Reaktors und seiner Ankopplung an eine externe Anlage zur Messung von KDI (s. Kap. 6.1) verbunden. Der Umbau bedeutet einen erheblichen Aufwand und erhöht die Gefahr einer Vergiftung des Materials mit Umgebungsluft. Der Aufbau der hier vorgestellten Anlage ermöglicht eine direkte KDI-Messung ohne Umbau der Reaktoren. Das Steuerungsprogramm erlaubt KDI-Messungen parallel zum Zyklusbetrieb der nicht betroffenen Stränge. Es müssen also nur diejenigen Stränge außer Betrieb genommen werden, die sich im Thermostatkreislauf des zu messenden Strangs

befinden. Der Zyklusbetrieb der übrigen Stränge wird durch die KDI-Messung nicht beeinträchtigt.

Eine KDI-Absorptionsmessung läuft nach folgendem Prinzip ab: Das Ventil des Zyklusbehälters (Ventil c in Bild 5.5) ist geschlossen. Der zu messende Strang ist über Ventil a (s. Bild 5.5) mit dem KDI-Teil der Anlage verbunden. Die Reaktoren sowie die Leitungen bis zum Durchflußregler sind evakuiert ($p = 0,1 \text{ Pa}$), so daß man von einer vollständig dehydrierten Probe ($x = 0 \text{ H/M}$) ausgehen kann.

Im Durchflußregler ist eine feste Strömungsrichtung vorgegeben. Durch die entsprechende Schaltung der Ventile V13 bis V16 (s. Bild 5.7) ist es möglich, diese Flußrichtung bei Ab- und Desorption einzuhalten. Zur Absorptionsmessung sind die Ventile V14 und V15 geschlossen. Auf der gegenüberliegenden Seite des Durchflußreglers herrscht ein etwas höherer Druck als der angestrebte Absorptions-Enddruck. Dies gewährleistet eine ausreichende Druckdifferenz bis zum Ende der Messung. Ventil V9 verschließt den Desorptionsbehälter; das geschlossene Ventil V12 ermöglicht eine Erfassung des Differenzdrucks am Differenzdruckaufnehmer. Das Ventil V10 des Absorptionsbehälters ist offen während der Absorption. Zum Start der Messung werden der Durchflußregler sowie das Pneumatikventil V17 geöffnet. Es stellt sich ein konstanter Wasserstoffstrom ein.

Zur Berechnung der absorbierten Wasserstoffmenge wird auf beiden Seiten des Durchflußreglers die in den Leitungen enthaltene, gasförmige Wasserstoffmenge berechnet. Dies geschieht mittels der Realgasgleichung (s. Gl. 5.1). Die berechneten Werte werden addiert und mit der Ausgangsmenge vor Beginn der Messung verglichen. Die Differenz, die sich ergibt, entspricht der von der Probe aufgenommenen Wasserstoffmenge. Setzt man diese ins Verhältnis mit der Stoffmenge der untersuchten Legierung, so ergibt sich der Wasserstoffgehalt als dimensionsloses Atomverhältnis mit der symbolischen Einheit H/M.

Die Absorption läuft so lange, bis der vorgegebene Enddruck erreicht wird. Das Pneumatikventil schließt zu diesem Zeitpunkt automatisch.

Jetzt können die Vorbereitungen zur Desorptionsmessung beginnen. Diese verläuft analog zur Absorption, nur in umgekehrter Richtung. Der Absorptionsbehälter wird geschlossen und der Desorptionsbehälter wird geöffnet. Die Verwendung zweier getrennter Behälter zur Absorptions- bzw. Desorptionsmessung hilft, Wasserstoffgas im Betrieb der Anlage zu sparen. Ohne den zusätzlichen Behälter für die Desorption müßte der Absorptionsbehälter zu Beginn der Desorption wieder völlig entleert werden. Der gesamte KDI-Teil der Anlage (bis Ventil V17) wird nun evakuiert. Die Flußrichtung im Durchflußregler wird durch das Schließen der Ventile V13 und V16 beibehalten. Der Referenzbehälter wird ebenfalls evakuiert, und das geschlossene V12 ermöglicht anschließend die Differenzdruckmessung beim niedrigen Basisdruck.

Die Messung beginnt wieder mit dem Öffnen des Pneumatikventils. Das Gas strömt jetzt durch das Druckgefälle in den KDI-Teil der Anlage hinein. Der Druck auf der Reaktorseite fällt langsam und die Probe beginnt, den Wasserstoff wieder zu desorbieren. Die Konzentrationsberechnung erfolgt analog zur Absorption. Der desorbierte Wasserstoff wird im Desorptionsbehälter aufgefangen. Wenn die Druckdifferenz zwischen Reaktor und Desorp-

tionsbehälter kleiner wird als 30 kPa, kann der Durchflußregler den gewünschten Massenstrom nicht mehr aufrechterhalten; die Messung wird mit dem Schließen des Pneumatikventils automatisch beendet.

5.3.5 Beschreibung der einzelnen Komponenten

Reaktorbehälter

Die drei Reaktoren jedes Strangs sind in einem gemeinsamen zylindrischen Reaktorbehälter untergebracht. Der Reaktorbehälter (Bild 5.8) ist über flexible, isolierte Kunststoffschläuche mit den Ölbadthermostaten verbunden und wird vom Öl der jeweils gewünschten Temperatur durchströmt. Der Aufbau (s. Bild 5.9) ist im Prinzip dem eines Rohrbündel-Wärmeübertragers ähnlich. Das Öl tritt an der einen Behälterseite ein, strömt an den Reaktoren vorbei und verläßt den Behälter am anderen Ende. Umlenkleche erzwingen eine Querumströmung der Reaktoren. Dadurch wird ein besserer Wärmeübergang erreicht.

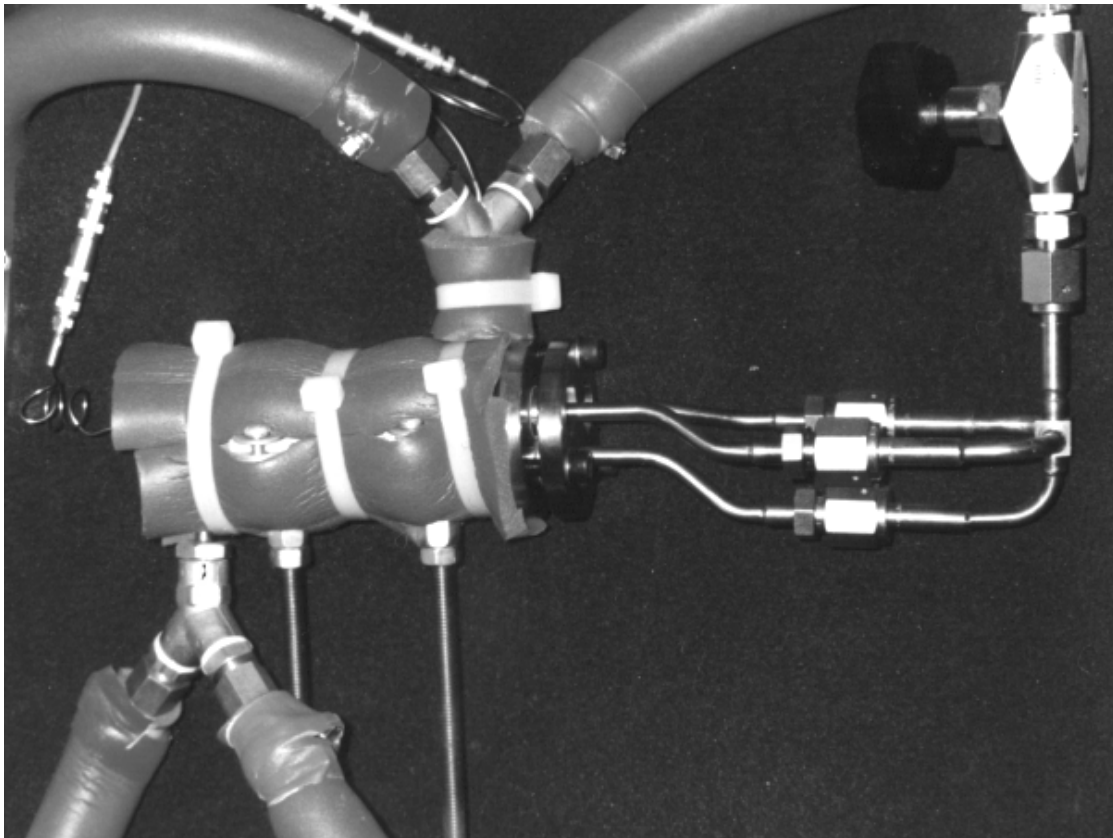


Bild 5.8: Reaktorbehälter eines Versuchsstrangs

Reaktoren

Die Reaktoren bestehen aus einem Edelstahlrohr von 12 mm Durchmesser und 110 mm Länge, in das ein poröses, gasdurchlässiges Sintermetallrohr koaxial eingelassen ist (Bild 5.10). Das Probenpulver ist in den Ringspalt zwischen den beiden Rohren eingebracht. Durch diesen Aufbau wird eine gleichmäßige Wasserstoffbeaufschlagung des Probenpulvers über

eine möglichst große Oberfläche erreicht. In jedem Reaktor sind ca. 20g des entsprechenden Probenmaterials enthalten, wodurch noch freies Volumen im Ringspalt vorhanden ist. Dies ist notwendig, um die mit der Hydrierung verbundene Volumenzunahme des Probenmaterials aufzufangen. Materialspannungen im Reaktormantel und damit verbundene eventuelle Schädigungen des Reaktors werden somit vermieden.

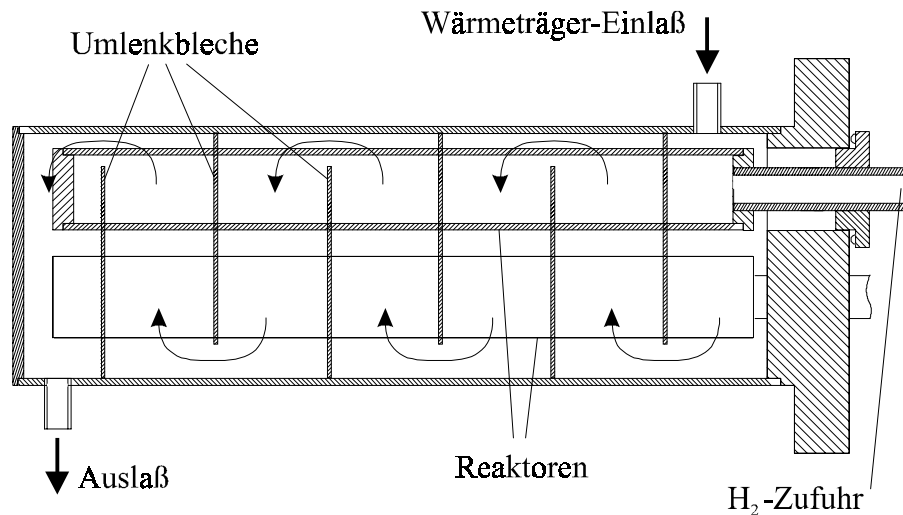


Bild 5.9: Längsschnitt durch einen Reaktorbehälter

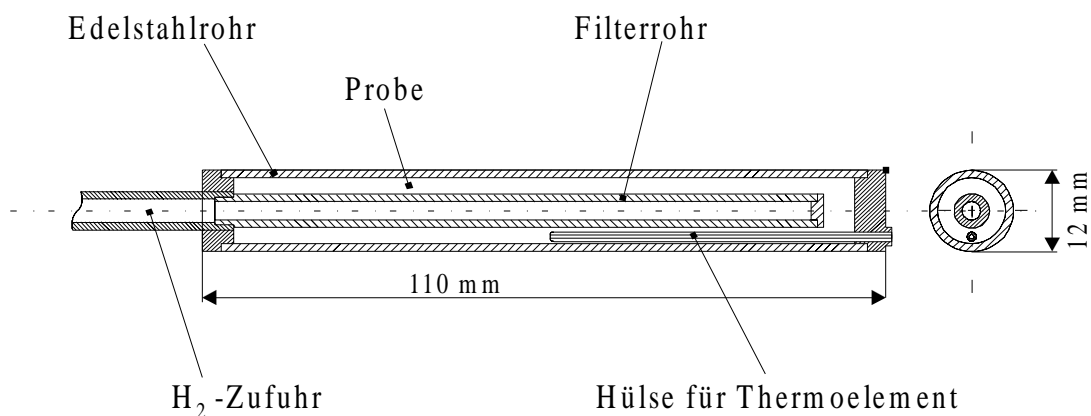


Bild 5.10: Reaktorlängsschnitt, Anlage I

Zur Erfassung der Temperatur im Probenmaterial wurde pro Versuchsstrang in einen der drei Reaktoren eine Thermoelementhülse zum Einschleiben eines NiCr-Ni-Thermoelements eingebracht. Die Thermoelementhülse wurde an der tiefsten Stelle des Reaktors positioniert, um sicherzustellen, daß sie vollständig vom Probenmaterial bedeckt ist.

Dieser Gesamtaufbau hat bezüglich des bei der Hydrierung stattfindenden Wärmeübergangs mehrere Vorteile: Die wärmeübertragende Oberfläche wird durch die Aufteilung der ge-

samten Probenmenge in drei einzelne Reaktoren deutlich vergrößert. Durch die Verwendung der von Thermoöl umflossenen Reaktorzyylinder wird ein radialer Wärmestrom hervorgerufen. Dies hat eine schnelle und gleichmäßige Temperaturerhöhung des untersuchten Metallpulvers zur Folge und ermöglicht kurze Zykluszeiten. Bei diesem Aufbau ist die Reaktortemperatur durch die Temperatur des umströmenden Öls begrenzt, eine Überhitzung oder Unterkühlung ist ausgeschlossen.

Druckaufnehmer

Zur Messung der Absolutdrücke werden piezoresistive Druckaufnehmer der *Firma Keller* eingesetzt. Diese verfügen über einen Meßbereich von (0 - 5) MPa bei einer Genauigkeit von ± 5 kPa, d.h. $\pm 0,1\%$ v. E. (vom Endwert).

Der Differenzdruckaufnehmer für die KDI-Messungen stammt ebenfalls aus dem Hause *Keller*; der Meßbereich liegt hier bei $\pm 0,2$ MPa bei Basisdrücken von (0 - 5) MPa. Die maximale Abweichung beträgt ± 6 hPa bzw. $\pm 0,3\%$ v.E.. Die Meßgenauigkeit bei KDI-Messungen wird durch den Einsatz des Differenzdruckaufnehmers im Vergleich zur ausschließlichen Verwendung von Absolutdruckaufnehmern deutlich gesteigert.

Thermoelemente

In der gesamten Anlage kommen NiCr-Ni-Mantelthermoelemente der *Firma Philips* zum Einsatz. Die Grenzabweichung dieser Thermoelemente der Genauigkeitsklasse 2 beträgt im Temperaturbereich von -200°C bis 400°C $\pm 2,5$ K nach DIN IEC 584. An jedem Versuchstrang kommen zwei Thermoelemente zum Einsatz. Jeweils in einem der drei Reaktoren wird die Proben temperatur erfaßt (s. Bild 5.5). Desweiteren wird die Einlaßtemperatur des Thermoöls in den Reaktorbehälter gemessen.

Die Umgebungstemperatur wird an der KDI-Absorptions- bzw. Desorptionsflasche, im Referenzbehälter des Differenzdruckaufnehmers, sowie exemplarisch für alle acht Versuchstränge an einer der Zyklusflaschen ermittelt. Im Thermostatraum ist zusätzlich ein Thermoelement zur Überwachung der Lufttemperatur angebracht.

Behälter und Leitungen

Die Anlage ist für einen maximalen Betriebsdruck von 5 MPa ausgelegt. Beim Aufbau wurden Rohrleitungen aus Edelstahl mit 6 mm Außendurchmesser und einer Wandstärke von 1,5 mm verwendet. Für die Zyklus- sowie die KDI-Behälter kamen handelsübliche Druckgasflaschen zum Einsatz. Für die Verbindungs- und Anschlußstellen wurden VCR-Fittings mit Einweg-Metalldichtringen ausgesucht. Als Absperrventile fanden Membranventile der *Firma Veriflow* Verwendung.

Durchflußregler (DFR)

Zur Regelung des konstanten Wasserstoffzu- und abflusses bei der KDI-Messung wurde ein thermischer Massendurchflußregler der *Firma Brooks*, Niederlande, Modell 5850S ausgewählt. Dieses Gerät verfügt über eine eigene Regelelektronik, wodurch ein weitgehend

eigenständiger Betrieb möglich wird. Über eine serielle Schnittstelle (RS-232) empfängt der DFR die Steuerbefehle vom Regelprogramm der Anlage zum Einstellen der gewünschten Durchflußrate oder zum Öffnen bzw. Schließen des Regelventils. Die aktuellen Durchflußwerte werden ebenfalls in digitalisierter Form über die Schnittstelle an den PC weitergeleitet. Hierzu wird das HART-Protokoll (Highway Adressable Remote Transducer) verwendet.

Die Durchflußrate wird über einen thermischen Massenstromsensor gemessen. Hierbei wird das strömende Gas im Innern des Sensors mit einer kleinen, konstanten Energiemenge angewärmt. Stromauf- und stromabwärts montierte Temperatursensoren ermitteln die beim Gasdurchfluß auftretende Temperaturdifferenz. Das durch die Temperaturdifferenz entstehende Spannungssignal wird direkt in ein digitales Signal umgewandelt. Dieses Signal wird anhand gespeicherter Kalibrierkurven korrigiert und entsprechend der Gasparameter intern umgerechnet.

Ein elektromagnetisch gesteuertes Ventil begrenzt die Durchflußrate. Die Elektronik des DFR verfügt über eine PID-Regelung (Proportional-Integral-Differential-Regelung), die das Durchflußsignal mit dem Sollwert und den vorgewählten Regelparametern vergleicht und die Steuerung des nachgeschalteten Regelventils übernimmt.

Im hier beschriebenen Fall ist der DFR für einen Durchflußbereich von 0-20 ml_n/min ausgelegt. Die Genauigkeit der eingestellten Durchflußraten beläuft sich auf $\pm 0,75\%$ v. M. bzw. $\pm 0,25\%$ v.E. .

Thermostate

Zur Temperierung des Thermoöls werden Badthermostate der *Firma Haake*, Karlsruhe eingesetzt. Es handelt sich hierbei um Umwälzthermostate, die mittels eingebauter Druck- und Saugpumpen den angeschlossenen Fluidkreislauf mit dem Wärmeträger versorgen. Die Geräte werden bezüglich der Temperaturvorgaben und der Regelung unabhängig vom Regelprogramm der Anlage betrieben. Über einen Spannungsausgang wird lediglich die Temperatur im Badgefäß erfaßt. Aus Sicherheitsgründen kann außerdem die Stromversorgung der einzelnen Thermostate vom Regelprogramm mittels Relais im Steuerkasten der Anlage ein- und ausgeschaltet werden.

Alle Thermostate verfügen über eine selbständige Elektronik zur Temperaturregelung, die nach dem Prinzip der *Fuzzy-Logic* arbeitet. Diese selbstoptimierende Regelung sorgt für ein selbsttätiges, überschwingfreies Einregeln der gewünschten Temperatur. Über ein großes LCD-Display und einige Eingabetasten können die gewünschten Vorgaben für die Steuerelektronik gemacht werden.

Jedes Thermostatpaar besteht aus einem reinen Heiz-Thermostat und einem Thermostat mit integriertem Kühlaggregat. Alle sechs in die Anlage integrierten Thermostate verfügen über je 4,5 Liter Badinhalt.

Die Heizthermostate sind vom Typ N6 mit 3 kW Heizleistung und einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,01$ K bei einer maximalen Betriebstemperatur von 300°C. Die Kältethermostate, Typ F3 bei Thermostatpaar A/B bzw. Typ F6 bei Thermostatpaar C/D sowie E/F, verfügen über eine Heizleistung von 2 kW bei einer Temperaturkonstanz von ebenfalls $\pm 0,01$ K über einen

Temperaturbereich von -28°C bis $+150^{\circ}\text{C}$. Die Kühlleistung ist stark von der Badtemperatur und, wie sich während der Anlageninbetriebnahme zeigte, auch sehr stark von der Umgebungstemperatur abhängig. Laut Herstellerangaben beträgt die Kühlleistung bei 20°C Wärmeträgertemperatur 300 W, bei 0°C 200 W und bei -20°C nur noch 70 W. Der Abkühlvorgang dauert bei niedrigen Temperaturen entsprechend lange, was die Zykluszeiten stark verlängern würde. Am Thermostatpaar E/F mit den Temperaturen $-10^{\circ}\text{C}/80^{\circ}\text{C}$ wird aus diesem Grund die Badflüssigkeit des Kältethermostaten über einen externen Kryostaten zusätzlich gekühlt. Dieser Kryostat vom Typ N8, der mit einem 24-Liter-Badbehälter vom Typ KT50 betrieben wird, ist über isolierte Schläuche an eine in das Ölbad des Kältethermostaten hineinragende Wärmetauscher-Spirale angeschlossen. Der Zusatz-Kryostat verfügt über einen Arbeitsbereich von -50°C bis 100°C und eine wesentlich größere Kühlleistung von 5 kW. Er wird mit einer Wärmeträgertemperatur von -30°C betrieben.

Als Wärmeträger wird in den Thermostaten A bis D das Wärmeträgeröl Mediatherm 250LL verwendet. Es hat eine spezifische Wärmekapazität von ca. $2\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ und einen Siedepunkt von 345°C bei einem Betriebsbereich von 0°C bis 320°C [120].

Das Thermostatenpaar E/F wird mit einer Wasser-Glykollmischung mit einem Gefrierpunkt von $\leq -40^{\circ}\text{C}$ betrieben. Die spezifische Wärmekapazität liegt beim geforderten Temperaturbereich von -10°C bis 80°C bei 3,11 bis $3,49\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ [120]. Die Verwendung des Wasser-Glykollgemischs führt zu einem besseren Wärmeübergangskoeffizienten, was kürzere Zykluszeiten ermöglicht.

Der Zusatzkryostat wird aufgrund der niedrigen Betriebstemperaturen mit dem Wärmeträger Methanol betrieben. Methanol hat einen Gefrierpunkt von -97°C , einen Siedepunkt von $64,65^{\circ}\text{C}$ und eine spezifische Wärmekapazität von 2,14 bis $2,69\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ in einem Arbeitsbereich von -90°C bis 60°C [120].

Bei jedem Umschaltvorgang gelangt ein Teil des kalten Wärmeträgers aus den Leitungen in das Bad des wärmeren Thermostaten und umgekehrt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Dichte des Wärmeträgers führt dies im Laufe der Zyklisierung zu wachsenden Niveauunterschieden zwischen den gekoppelten Thermostaten. Aus diesem Grund wurden die beiden jeweils kooperierenden Thermostaten zusätzlich über eine 6 mm-Kupferleitung hydrodynamisch verbunden.

5.4 Zyklusanlage mit Heizpatronen

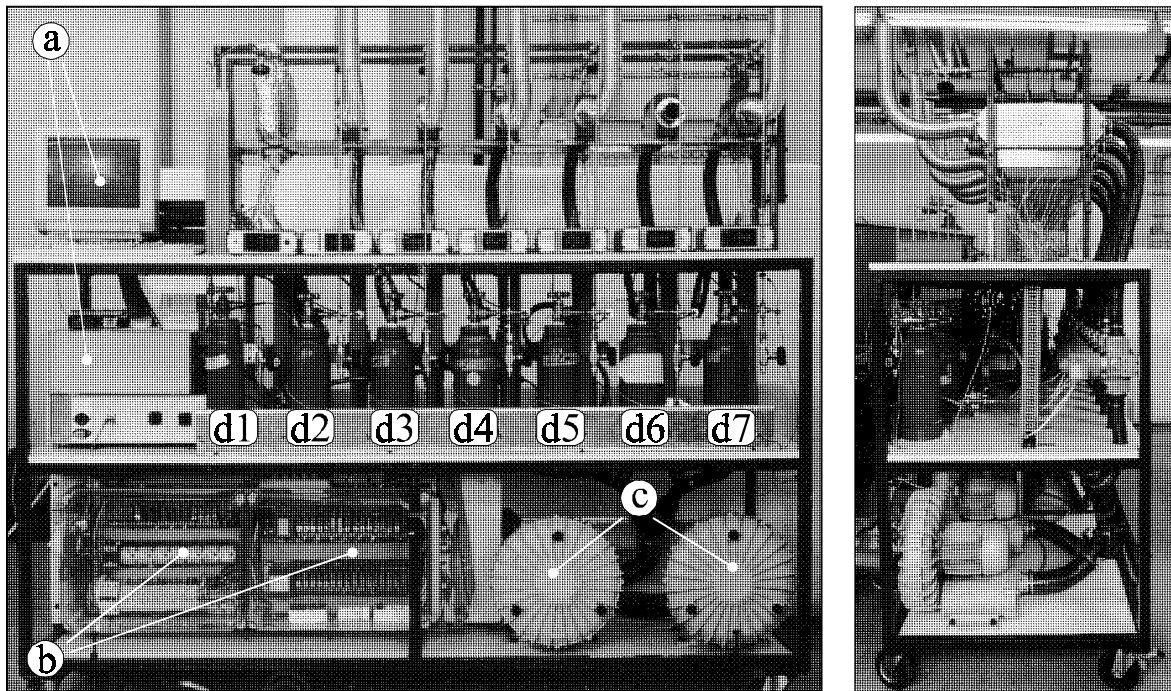


Bild 5.11: Anlage II

Wie bei der in Kap. 5.3 beschriebenen Zyklusanlage, werden die untersuchten Materialien auch in diesem Versuchstand (Bild 5.11) thermisch und isochor zyklisiert. Bis zu sieben Materialien können gleichzeitig auf ihre Zyklusstabilität getestet werden. Die sieben Versuchsstränge (d1-d7) sind parallel angeordnet. Der Aufbau eines einzelnen Strangs ist in Bild 5.12 schematisch dargestellt. Er besteht jeweils aus einer Zwei-Liter-Gasflasche (e) als

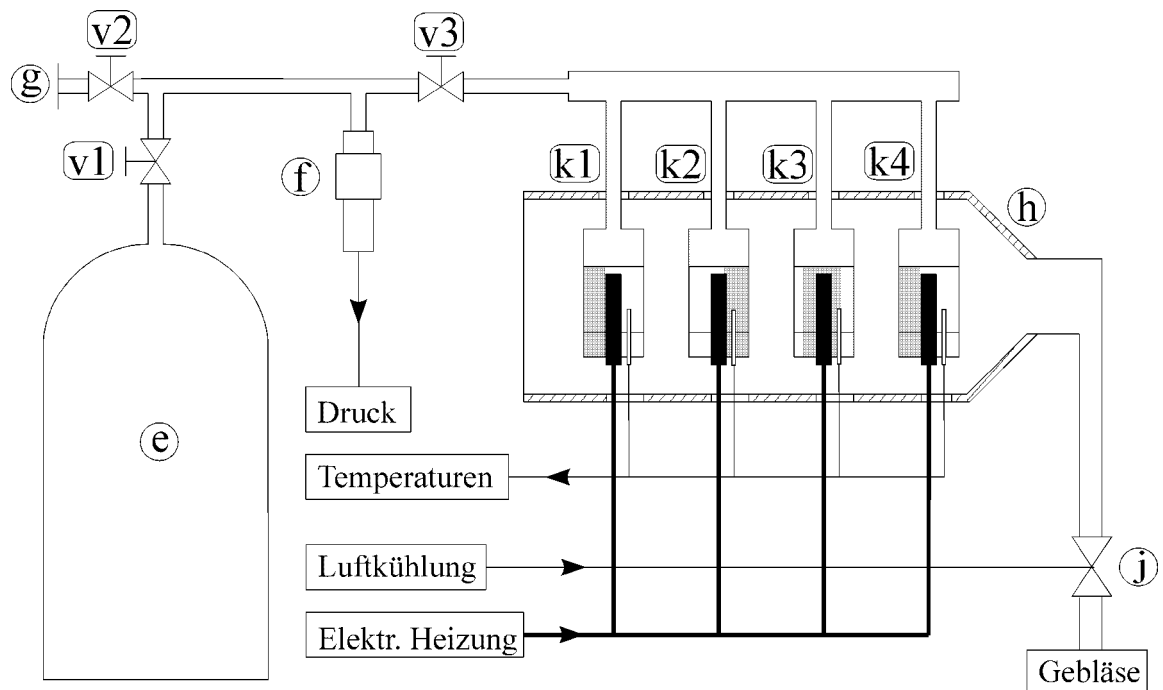


Bild 5.12: Schema eines Versuchsstrangs von Anlage II

Wasserstoffreservoir, vier identischen Edelstahl-Reaktoren (k1-k4) und einem piezoresistiven Absolutdruckaufnehmer (f).

Die vier Reaktoren (s. Bild 5.13) werden durch axiale elektrische Widerstandsheizpatronen auf ihre Maximaltemperatur gebracht. Sie ragen in einen Luftkanal (h) mit rechteckigem Querschnitt hinein. Während des Absorptions-Halbzyklus wird dieser Kanal über das Magnetventil (j) an das Gebläse angekoppelt. Die vorbeiströmende Umgebungsluft kühlt die Reaktoren ab. Zu diesem Zweck sind die zylindrischen Reaktoren mit Kühlrippen versehen. Das Probenpulver befindet sich in dem Ringspalt zwischen Heizpatrone und Reaktorwand. In diesen Ringspalt ist bei jedem Reaktor eine Hülse eingeschweißt, in die ein 1 mm NiCr-Ni-Thermoelement eingeschoben wird.

Die Regelung der Heizer, die Steuerung der Magnetventile sowie die Datenerfassung und -speicherung übernimmt ein PC mit Datenerfassungseinschubkarte von *Intelligent Instrumentation*.

KDI-Messungen an zyklisierten Proben sind in diesem Versuchsstand nicht möglich. Für diese und andere Experimente zur Charakterisierung des degradierten Materials müssen die Reaktoren ausgebaut werden. Dies ist auch der Grund, warum für jedes in dieser Anlage untersuchte Material vier identische Reaktoren eingebaut werden: Einzelne Reaktoren können zur Probenentnahme in der Handschuhbox demontiert und geöffnet werden.

Die Anlage ist ausgelegt für Drücke bis 10 MPa. Die möglichen Zyklisierungstemperaturen liegen im Bereich von 45°C - 450°C.

Für weitere Details sei an dieser Stelle auf frühere Veröffentlichungen über Zyklustests an dieser Anlage verwiesen [42, 81, 84].

Die Berechnung des Wasserstoffgehalts der Proben erfolgt ebenso, wie in Kap. 5.2 beschrieben. Für die Reaktortemperatur wird der Mittelwert der vier Reaktoren eingesetzt.

Der hier beschriebene Zyklus-Versuchsstand wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als *Anlage II* bezeichnet.

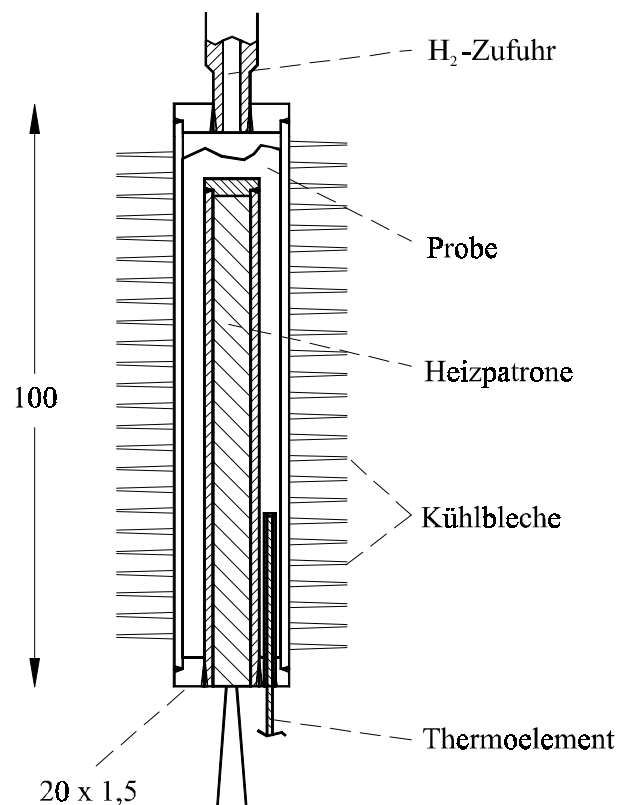


Bild 5.13: Reaktorlängsschnitt, Anlage II

5.5 Material- und Parameterauswahl

Die Materialien und die Zyklustemperaturen wurden so gewählt, daß die Einflüsse verschiedener Faktoren (Zyklustemperatur, La-Substitution, Ni-Substitution, Al- und Sn-Anteil) auf die Zyklusstabilität überprüft werden konnten. Dabei wurden die acht Stränge von Anlage I komplett belegt. Von den in Anlage II getesteten Materialien wurden für diese Arbeit drei Materialien berücksichtigt. Insgesamt ergibt sich die in der folgenden Tabelle 5.3 zusammengestellte Liste an untersuchten AB₅-Materialien. Hierbei wird auch für jedes Material ein Kürzel eingeführt: Die römische Ziffer gibt an, in welcher Zyklusanlage das jeweilige Material getestet wurde; die arabische Ziffer bezeichnet die Nummer des betreffenden Versuchsstrangs.

Tabelle 5.3: Zusammenstellung der untersuchten Materialien

Material	Kürzel	Zyklustemperaturen [°C]	Zahl der Zyklen
LaNi₅	I-8	-10 / 80	10 240
	I-3	60 / 140	12 942
LaNi_{4,7}Al_{0,3}	I-5	60 / 140	12 965
	I-2	80 / 160	9 676
LaNi_{4,75}Al_{0,25}	I-4	60 / 140	12 973
LaNi_{4,85}Al_{0,15}	II-7	50 / 110	25 070
La-Ni_{4,5}Al_{0,29}Mn_{0,21}	I-1	80 / 160	9 374
LaNi_{4,7}Sn_{0,3}	II-4	50 / 170	22 000
LaNi_{4,55}Sn_{0,45}	II-5	100 / 200	82 300
MmNi₅ ¹⁾	I-6	-10 / 80	10 127

Für die Planung der Experimente wurden die folgenden Zielvorstellungen der Reihe nach berücksichtigt:

Zunächst wurden zwei Legierungen (LaNi₅, LaNi_{4,7}Al_{0,3}) ausgewählt, die bei verschiedenen Temperaturpaarungen zyklisiert werden sollten. Dann wurde sichergestellt, daß Materialgruppen mit eng verwandter Stöchiometrie (Legierungen mit verschiedenem Al-Anteil, Legierungen mit verschiedenem Sn-Anteil, Legierungen mit verschiedenen La-Substituenten) bei gleichen oder ähnlichen Temperaturen zyklisiert werden. Als letztes war zu berücksichtigen, daß die gewählten Zyklustemperaturen repräsentativ für potentielle Anwendungen sind.

¹⁾ Mit "Mm" wird hier ein La-reiches Mischmetall (La_{0,555}Ce_{0,03}Pr_{0,12}Nd_{0,295}) bezeichnet.

Die Vorgaben konnten infolge der begrenzten apparativen Ausstattung zwar nicht vollständig aber dennoch weitgehend erfüllt werden.

Das Systemgesamtvolumen und das Reaktorvolumen wurden bereits bei der Konzeption der Anlage so aufeinander abgestimmt, daß bei einer Probenmasse von 60 g pro Strang im Laufe eines Zyklus eine Druckdifferenz von ca. 0,5 MPa durchlaufen wird. Dadurch ist auch die Steigung der Reaktionsgerade (s. Bild 5.2) festgelegt. Anhand der vor Zyklierungsbeginn extern gemessenen KDI konnte das Wasserstoffinventar so ausgelegt werden, daß eine möglichst große Menge Wasserstoff bei der Zyklierung reversibel ausgetauscht werden kann. Anschaulich gesprochen wird dabei die Reaktionsgerade fiktiv in Richtung der p -Achse in Bild 5.2 verschoben.

Zu Beginn der Zyklierung wurde der berechnete Wert durch eine Variation des Wasserstoffinventars verifiziert oder ggfs. leicht modifiziert.

In Anlage I konnten in Abständen von 2000 bis 5000 Zyklen bei allen untersuchten Materialien KDI gemessen werden. Bei den in Anlage II eingesetzten Proben wurden nur vor und nach der Zyklierung KDI-Messungen durchgeführt. In Anlage I wurde nach ca. 10000 Zyklen bei allen Versuchssträngen ein Reaktor für externe Untersuchungen ausgebaut. Die Zyklierung wurde anschließend fortgesetzt. Bei den Materialien in Anlage II fand die Probenentnahme frühestens nach 22000 Zyklen statt.

5.6 Fehlerrechnung

In diesem Abschnitt soll dargestellt werden, wie sich die möglichen Ungenauigkeiten Δz_i der einzelnen Meßgrößen z_i im Zyklusbetrieb auf die Fehlergrenzen des daraus errechneten reversiblen Wasserstoffgehalts Δx auswirken. Die Berechnung von Δx erfolgt nach Gl. 5.8 (s. Kap. 5.2), die an dieser Stelle aus Gründen der Übersichtlichkeit noch einmal eingefügt wird.

$$\Delta x(t) = \frac{1}{3Rn_{Me}} \left[p_{max} \left(\frac{V_1}{Z(p_{max}, T_{amb}) T_{amb}(t_0)} + \frac{V_2}{Z(p_{max}, T_{rkt,max}) T_{rkt,max}} \right) - p(t) \left(\frac{V_1}{Z(p, T_{amb}) T_{amb}(t)} + \frac{V_2}{Z(p, T_{rkt}) T_{rkt}(t)} \right) \right] \quad (5.8)$$

Insgesamt gehen in die Berechnung also neun Meßwerte z_i ein. Die Temperaturen sind mit einer möglichen Ungenauigkeit von $\pm 2,5$ K behaftet (s. Kap. 5.3.5). Die Drücke werden auf 5 kPa genau gemessen. Die relevanten Anlagenvolumina V_1 und V_2 wurden von Oberle [121] für alle Stränge mit einer Genauigkeit von $\Delta V_1 = 29$ ml bzw. $\Delta V_2 = 20$ ml gemessen. Die Werte sind im Anhang tabelliert (s. Tabellen 9.12 und 9.13). Die eingesetzte Molmenge beruht auf der durch Wägung ermittelten Massendifferenz m_{Me} zwischen leerem und vollem Reaktor. m_{Me} konnte auf $\pm 0,3$ g genau ermittelt werden. Für die Molmenge n_{Me} bedeutet dies eine maximale Ungenauigkeit von $\Delta n_{Me} = 10^{-3}$ mol.

Bei häufig wiederholten Druck- und Temperaturmessungen zeigte sich, daß die statistischen Schwankungen deutlich kleiner waren als die angegebenen Fehlergrenzen. Im Prinzip sind die oben genannten Abweichungen also systematischer Natur. Dies gilt auch für die der Berechnung zugrunde gelegten Werte von V_1 , V_2 und n_{Me} . Die Abweichungsrichtung dieser Fehler ist jedoch unbekannt und z.T. möglicherweise auch wechselnd. Diese Fehler werden deshalb als *quasistatistische Fehler* bezeichnet und können bei der Berechnung der Fehlerfortpflanzung wie statistische Fehler behandelt werden.

Ist nun eine gesuchte physikalische Größe y_a als Funktion f von q unabhängigen Meßgrößen z_i darstellbar,

$$y_a = f(z_i) \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (5.9)$$

so kann der absolute Fehler Δy_a aus den maximalen Abweichungen Δz_i der einzelnen Meßgrößen gemäß dem quadratischen Fehlerfortpflanzungsgesetz [122] berechnet werden.

$$\Delta y_a = \sqrt{\sum_{i=1}^q \left(\frac{\partial f}{\partial z_i} \Delta z_i \right)^2} \quad (5.10)$$

Gl. 5.10 wurde auf einen kompletten Zyklus (LaNi₅, zyklert zwischen -10°C und 80°C, Zyklus Nr.1450) angewandt. Bei den partiellen Ableitungen wurden auch die Abhängigkeiten des Realgasfaktors von den jeweiligen Drücken und Temperaturen berücksichtigt. Die Fehlergrenzen für die errechnete systembezogene reversible Wasserstoffkapazität Δx sind in Bild 5.14 eingetragen. Der maximale Fehler $\Delta(\Delta x)_{max}$ tritt am Ende der Absorption auf. Die maximal mögliche absolute Abweichung des gemessenen Wertes vom realen Wert beträgt

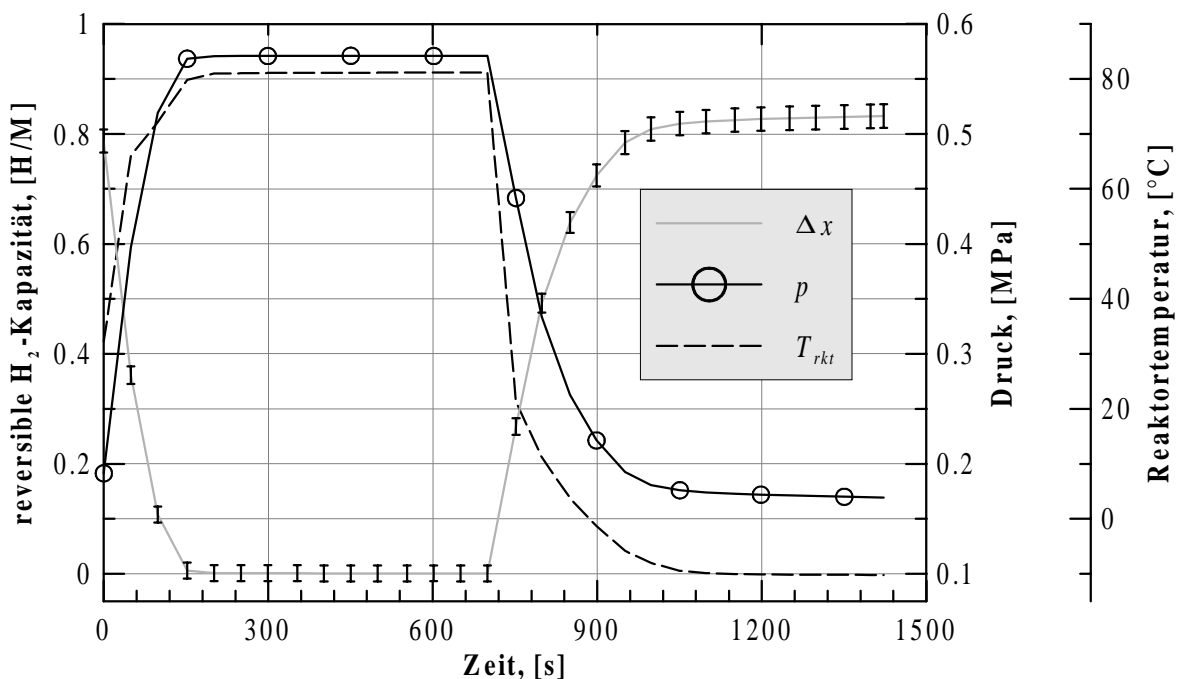


Bild 5.14: Fehlergrenzen bei der Berechnung der reversiblen Wasserstoffkapazität

dort $\Delta(\Delta x)_{max,abt} = 0,022 \text{ H/M}$. Der relative Fehler beläuft sich dann auf $\Delta(\Delta x)_{max,rel} = 2,6\%$. Bei der detaillierten Untersuchung der Zyklen anderer Materialien, die unter anderen Bedingungen zyklisiert wurden, ergaben sich vergleichbare Werte für die Genauigkeit der berechneten Werte. Die maximal mögliche absolute Abweichung $\Delta(\Delta x)_{max,abt}$ unterschied sich in keinem Fall um mehr als 10% von dem Wert, der für den in Bild 5.14 dargestellten Beispielzyklus errechnet wurde.

Die größten Beiträge zu $\Delta(\Delta x)_{max}$ stammen von den Druckmessungen ($\Delta p \approx \Delta p_{max} \approx 23\%$) und von der Bestimmung des Strangvolumens V_1 ($\Delta V_1 \approx 29\%$). Durch den Einsatz der hochpräzisen Absolutdruckaufnehmer (s. Kap. 5.3.5) konnte der Fehler $\Delta(\Delta x)_{max}$ auf ein tolerables Maß begrenzt werden.

6 Weitere Experimente

6.1 KDI-Messung

Die *Konzentrations-Druck-Isotherme* ist das entscheidende Materialcharakteristikum der hydridbildenden Metalle. Kennt man mehrere KDI eines Materials, so kann man über die *van't-Hoff-Beziehung* (s. Gl. 2.4) zu jeder beliebigen Temperatur in ihrem Geltungsbereich ($T < T_{kr}$) den Gleichgewichtsdruck ermitteln. Darüber hinaus enthält eine KDI weitere Informationen, die für eine technische Nutzung der Hydridbildung relevant sind. Hierzu zählen Plateauneigung, Plateaulänge und Hysterese. Die bei der Meßtemperatur erreichbare Wasserstoffkapazität x_{max} kann ebenfalls der KDI entnommen werden. Nur über KDI-Messungen der zyklerten Proben lassen sich verlässliche Aussagen über den tatsächlichen Grad der Degradation treffen. An allen untersuchten Materialien wurden im frischen Zustand jeweils drei KDI bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Messungen während und nach der Zyklierung wurden jeweils bei einer bestimmten Temperatur durchgeführt.

Für die Messungen am unzyklierten Material wurde eine eigens dafür konzipierte KDI-Anlage eingesetzt (dort durchgeführte Messungen werden im weiteren Verlauf der Arbeit als *externe KDI* bezeichnet). Der Aufbau der Anlage und der Versuchsablauf sind dem KDI-Teil von Anlage I (s. Kap. 5.4) sehr ähnlich und werden deshalb hier nicht weiter ausgeführt. Die Bestimmung des Wasserstoffgehalts der Probe erfolgte volumetrisch. Der Wasserstoff wurde mit einer konstanten Rate von ca. $1 \text{ ml}_n / (\text{min} \cdot \text{g})$ ¹⁾ zu- bzw. abgeführt; dieses Verfahren wird in der Literatur als das *dynamische Verfahren* zur Messung von KDI bezeichnet.

Eine detaillierte Beschreibung der KDI-Anlage, des Versuchsablaufs sowie des Verfahrens zur Berechnung des Wasserstoffgehalts der jeweiligen Probe ist [7, 123] zu entnehmen. Nach [7] beträgt die mögliche relative Abweichung des volumetrisch berechneten Wasserstoffgehalts bei der Absorption (Desorption) im ungünstigsten Fall (d.h. am Ende der Absorption (Desorption)) ca. 2% (3%). Dabei sind die möglichen Abweichungen sämtlicher in die Berechnung eingehenden Variablen berücksichtigt.

Bei den in Anlage II zyklerten Materialien wurden die KDI nach Beendigung der Zyklierung bzw. nach erfolgter Regenerierung ebenfalls in der separaten KDI-Anlage durchgeführt. Alle weiteren KDI-Messungen (an den in Anlage I zyklerten Materialien) konnten direkt in Anlage I durchgeführt werden. Bei diesen Messungen belief sich der H₂-Strom auf $0,4 \text{ ml}_n / (\text{min} \cdot \text{g})$.

Für einzelne KDI wurde überprüft, wie sich die Konzentrationswerte unterscheiden, wenn man statt der Realgasgleichung (Gl. 5.1) die Zustandsgleichung für ideale Gase verwendet. Bild 6.1 zeigt eine KDI (bei 130°C) von $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$, das bis zum Zeitpunkt der

¹⁾ Der H₂-Strom wird gemessen in ml Wasserstoff bei Normbedingungen (Index n). Um bei verschiedenen Messungen vergleichbare Bedingungen zu erhalten, muß der Wasserstoffstrom auf die Probenmenge oder -masse bezogen werden.

Messung 3240 Zyklen durchlaufen hatte. Von allen nachgeprüften Fällen trat bei dieser Messung die größte Abweichung zwischen der Realgasgleichung und der Gleichung für ideale Gase auf: Am Ende der Absorption sind die mit der Idealgasgleichung berechneten Werte um 0,03 H/M (3,5 %) zu groß; nach der Desorption akkumulierte sich der Fehler auf ca. 0,04 H/M.

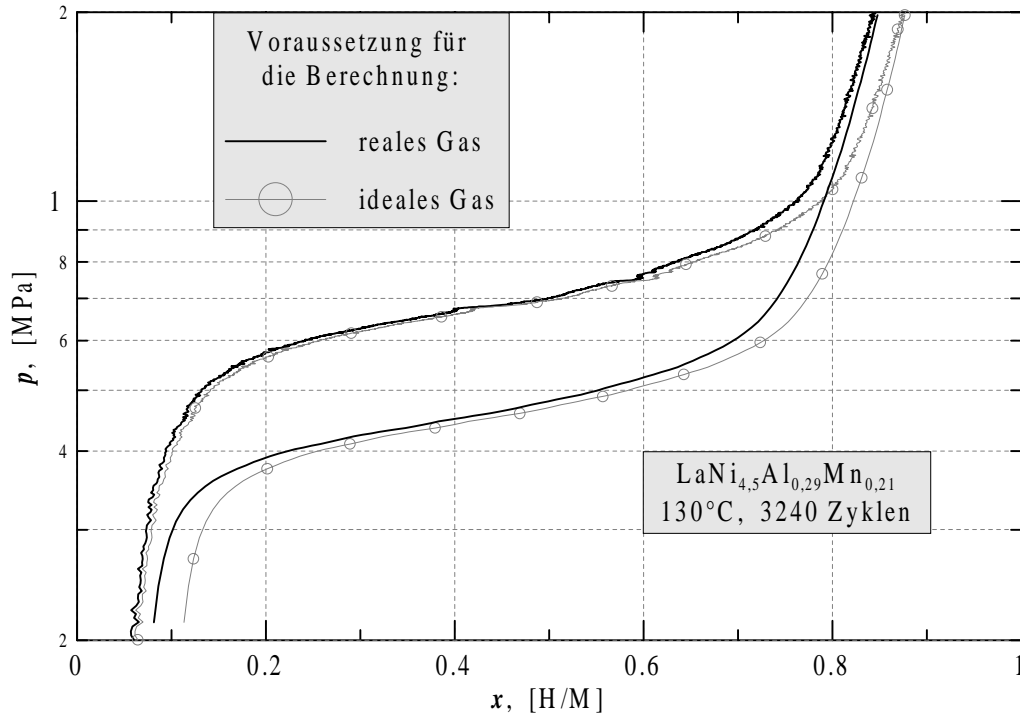


Bild 6.1: Berechnung des Wasserstoffgehalts mit der Zustandsgleichung für ideale Gase

6.2 Thermische Desorptionsspektroskopie

6.2.1 Versuchsapparatur

Hinter dem Begriff *Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)* verbirgt sich folgender Versuchsablauf (s. Bild 6.2):

Der Reaktor (a) mit der Probe wird in einem elektronisch regelbaren Ofen (b) mit konstanter Heizrate aufgeheizt. Der während des Aufheizens ausgetriebene Wasserstoff wird in einem zuvor evakuierten Behälter (e) aufgefangen. Die Gasmenge wird aus dem Differenzdruck (d) gegenüber einem evakuierten Referenzvolumen bestimmt. Bei ihrer Berechnung müssen die unterschiedlichen Gastemperaturen in den drei Bereichen (I-III) berücksichtigt werden:

$$n = \sum_{i=I}^{III} \frac{p_i V_i}{RT_i} \quad (6.1)$$

n Molmenge des ausgetriebenen Wasserstoffs

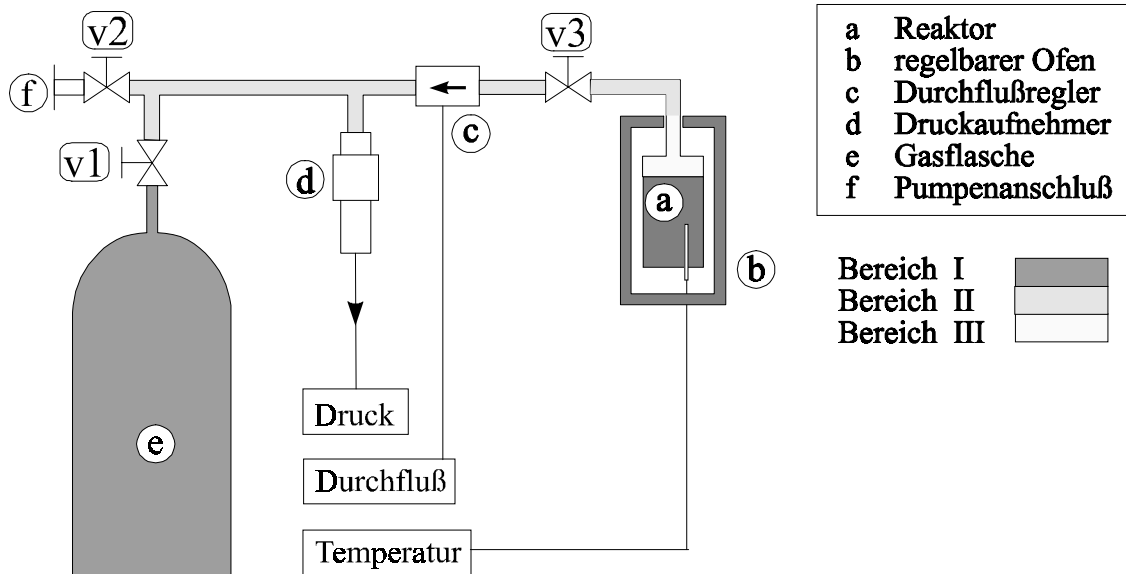


Bild 6.2: Thermische Desorptionsspektroskopie, schematischer Versuchsaufbau

Für die Berechnung in Gl. 6.1 wurde die Idealgasgleichung verwandt. Bei den geringen, hier auftretenden Drücken ($p < 300 \text{ hPa}$) führt dies allenfalls zu sehr geringen Abweichungen ($< 0,5\%$). Diese können gegenüber dem möglichen relativen Fehler, der infolge der Fehlerfortpflanzung der Meßunsicherheiten auftritt (2% bis 4%, [84]) vernachlässigt werden.

Die Wasserstoffevolutionsrate $\dot{n}(t)$ (in ml_n/min) kann bei diesem Aufbau aus zwei Meßgrößen ermittelt werden. Sie wird zum einen direkt mit einem Durchflußmeßgerät (c) gemessen. Zum anderen ergibt sie sich als Ableitung des Molmengenverlaufs $n(t)$ nach der Zeit.

Für diese Experimente konnte die in Kap. 6.1 erwähnte KDI-Anlage verwendet werden. Die Heizraten Φ lagen zwischen 1 K/min und 11 K/min . Die Maximaltemperatur betrug 650°C . Experimente bei höheren Temperaturen führten nicht zu einer weiteren Wasserstoffentwicklung über der Probe. Außerdem ist bei diesen Temperaturen der Wasserstoffverlust des Gesamtsystems durch Diffusion deutlich meßbar, so daß bei weiterer Temperatursteigerung ohnehin keine belastbaren Ergebnisse zu erwarten sind.

6.2.2 Theorie

Welche Erkenntnisse können nun aus der TDS gewonnen werden? Zunächst kann aus $n(T_{max})$ mittels Gl. 6.1 die Menge des, auf den normalen Zyklusverlauf bezogen, irreversibel gebundenen Wasserstoffs (vergleiche Kap. 7.1.3) berechnet werden.

Trägt man die Evolutionsrate $\dot{n}(t)$ über der Proben temperatur auf, so erhält man bei den hier untersuchten Proben ein Spektrum mit zwei oder drei mehr oder minder scharfen Maxima. Dies legt die Vermutung nahe, daß der Wasserstoff im degradierten Material in zwei oder drei verschiedenen Bindungszuständen vorliegt. Die Identifikation dieser Bindungszustände ist jedoch nicht trivial, da sich die Probe während des Versuchs nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Außerdem hängt die Lage der Evolutionsmaxima von der Heizrate, der Diffusionsrate, der Partikelgröße und der Reaktionskinetik bzw. vom ratenbegrenzenden

Reaktionsschritt ab. Der im folgenden detailliert ausgeführte theoretische Ansatz von Choo und Lee [124] stellt eine Beziehung zwischen der Lage des Evolutionsmaximums und der Bindungsenthalpie ΔH der zugehörigen Wasserstoffverbindung her. Den Ausgangspunkt bildet die Annahme, daß die Evolutionsrate $\dot{n}(t)$ proportional zur Molmenge des gebundenen Wasserstoffs ist.

$$\dot{n}(t) = k_1 (n_0 - n(t)) \quad (6.2)$$

n_0 Molmenge des zum Zeitpunkt $t = 0$ gebundenen Wasserstoffs
 $n(t)$ bis zum Zeitpunkt t freigesetzte Molmenge Wasserstoff

Für die Temperaturabhängigkeit der Proportionalitätskonstante k_1 kann eine Arrhenius-Beziehung angenommen werden:

$$k_1(T) = k_2 \exp\left[-\frac{\Delta H}{R T}\right] \quad (6.3)$$

Berücksichtigt man den Temperaturverlauf während des Versuchs (konstante Heizrate Φ), so ergibt sich k_1 als Funktion der Zeit:

$$k_1(t) = k_2 \exp\left[-\frac{\Delta H}{R (T_0 + \Phi t)}\right] \quad (6.4)$$

Beim Erreichen des Maximums der Wasserstoffentwicklung verschwindet deren zeitliche Ableitung.

$$\frac{d}{dt} \dot{n}(t) = 0 \quad (6.5)$$

Durch Einsetzen von Gl. 6.2 in Gl. 6.5 erhält man zunächst

$$(n_0 - n(t)) \frac{dk_1}{dt} - k_1 \dot{n}(t) = 0 \quad (6.6)$$

Mit der Ableitung von Gl. 6.4 ergibt sich schließlich

$$\dot{n}(t) \left[\frac{\Phi \Delta H}{R T^2} - k_1 \right] = 0 \quad (6.7)$$

Es reicht also aus, wenn die Temperatur so gewählt wird ($T = T_c$), daß der Klammerausdruck verschwindet.

$$\frac{\Phi \Delta H}{R T_c^2} = k_2 \exp\left[-\frac{\Delta H}{R T_c}\right] \quad (6.8)$$

T_c Temperatur, für die $\dot{n}(t)$ maximal wird

Wird Gl. 6.8 logarithmiert und anschließend nach $1/T_c$ differenziert,

$$\frac{\partial \ln \left[\frac{\Phi}{T_c^2} \right]}{\partial \left[\frac{1}{T_c} \right]} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (6.9)$$

so wird ersichtlich, daß ΔH bei geeigneter Auftragung mehrerer Wertepaare (T_c , Φ) aus der Geradensteigung ermittelt werden kann.

Diese Theorie setzt natürlich voraus, daß alle nicht explizit berücksichtigten Reaktionsteilschritte (Diffusion, Rekombination und Desorption) so schnell ablaufen, bzw. so leicht aktivierbar sind, daß sie hier nicht miteinbezogen werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit der Versuchsführung besteht darin, die Temperatur in Stufen zu erhöhen und auf jeder Stufe solange zu warten, bis sich der Gleichgewichtsdruck einstellt. Diese Methode gibt Aufschluß über die Absolutwerte des Gleichgewichtsdrucks. Da jedoch offenbar mehrere Zersetzungsreaktionen involviert sind, ist es nicht möglich aus den gemessenen Gleichgewichtsdrücken die Bindungsenthalpien der einzelnen beteiligten Zersetzungsreaktionen zu ermitteln.

Insgesamt erhält man mittels der TDS wertvolle qualitative und quantitative Aussagen über die der Regenerierung zugrundeliegenden Zersetzungsmechanismen und damit indirekt auch über die Degradation selbst. Die TDS bildet eine wichtige Grundlage zur Ermittlung der Regenerierbedingungen. Für die Quantifizierung des irreversibel gebundenen Wasserstoffs sind die Untersuchungen unverzichtbar.

6.2.3 Experimente

TDS-Experimente wurden an den degradierten Proben von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$, $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ und LaNi_5 durchgeführt. Beim letzteren wurden die Versuche mit vier verschiedenen Heizraten wiederholt, um eine ausreichende Datengrundlage für die Auswertung gemäß der Theorie von Choo und Lee [124] zu erhalten.

6.3 Röntgenbeugung

6.3.1 Funktionsprinzip

In einem Kristall, also einem regelmäßigen dreidimensionalen Gitter, lassen sich beliebig viele Gitternetzebenen definieren. Alle zueinander parallelen Ebenen bilden jeweils eine Ebenenschar. Diese wird durch den Abstand d zweier benachbarter Ebenen charakterisiert. Jede Ebenenschar bezeichnet man mit einem Zahlentripel hkl , den sogenannten *Millerschen Indizes* [25].

Trifft monochromatische Röntgenstrahlung auf den Kristall, so wird sie von den Elektronenhüllen der einzelnen Atome gestreut. Die Streustrahlung der Atome einer Netzebenen-schar zeigt nur in einer bestimmten Richtung konstruktive Interferenz (solange man nur die Beugungsmaxima erster Ordnung betrachtet). Würde nun der Kristall um die Einfallsrichtung gedreht, so umschriebe der Reflex einen Kegel mit dem Öffnungswinkel 4θ und der Einfallsrichtung als Symmetrieachse [125] (s. Bild 6.3).

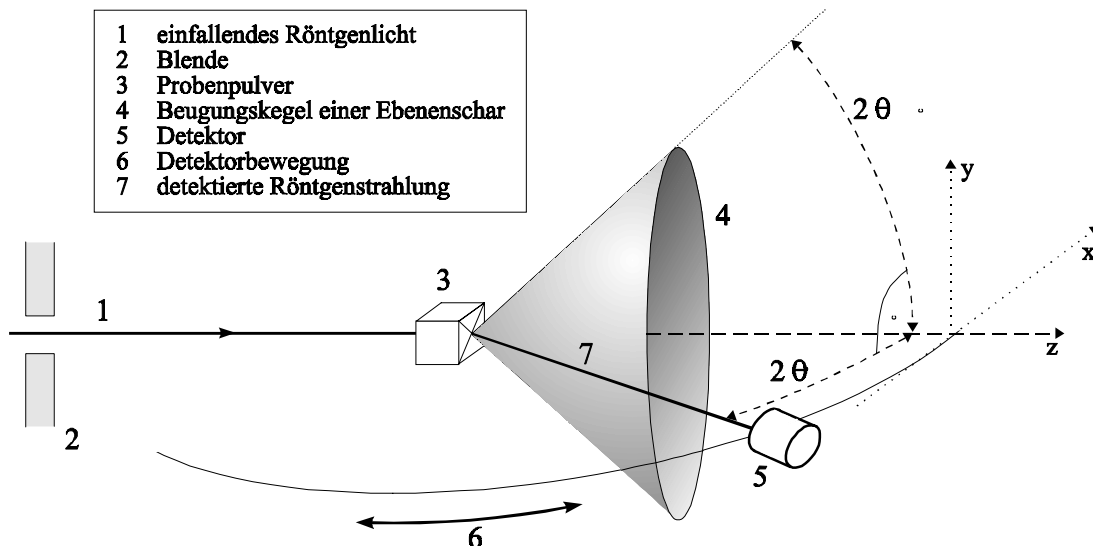


Bild 6.3: Röntgendiffraktometer

In einer pulverförmigen Probe liegen Kristalle in jeder Orientierung vor. Anstatt eines einzelnen Reflexes tritt dann also für jede Ebenenschar ein Reflexkegel auf. Mit dem Detektor braucht dann nur noch eine beliebige Halbebene abgerastert zu werden, um die komplette Information zu erhalten.

Kennt man die Wellenlänge λ_l der einfallenden Röntgenstrahlung, so kann man aus dem Winkel 2θ , unter dem der Reflex auftritt, mittels der *Braggschen Beziehung* auf den charakteristischen Abstand d der betreffenden Ebenenschar schließen.

$$d = \frac{n_b \cdot \lambda_l}{2 \cdot \sin \theta} \quad ; \quad n_b = 1, 2, 3, \dots \quad (6.10)$$

n_b Ordnung des betreffenden Beugungsmaximums

Für jede Kristallisationsform eines Materials existiert ein charakteristisches Ensemble von d -Werten. Diese sind mitsamt den relativen Intensitäten der zugehörigen Reflexe für alle bisher gemessenen Materialien in der PDF-Kartei (powder diffraction file) des JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) erfaßt. Auf diese Weise können die im Material vorliegenden Phasen durch das Röntgenbeugungsspektrum identifiziert werden. Kristallite mit $\varnothing < 100 \text{ \AA}$ können mit dieser Methode nicht detektiert werden, da eine gewisse Mindestanzahl von Ebenen pro Schar vorhanden sein muß, damit es zu hinreichend intensiven Beugungsmaxima kommt.

In der Praxis werden zwei prinzipiell verschiedene Arten der Detektion eingesetzt: Bei *Guinier-Aufnahmen* wird ein Film (halb-)kreisförmig um die Probe gelegt und mehrere Stunden belichtet. Diese Methode hat den Multiplex-Vorteil, weil der ganze Winkelbereich simultan beobachtet wird. Bei *Zählrohr-* oder *Halbleiterzählerdiffraktometern* wird der Winkelbereich vom Detektor auf einer Kreisbahn abgefahren, so daß sich bei gleicher Gesamtmeßzeit eine sehr viel kürzere Meßzeit pro Winkelelement ergibt.

6.3.2 Experimente und Auswertung

Die wichtigste Information, die aus den Röntgenspektren gewonnen werden kann, ist die Identifikation der auftretenden Phasen durch Vergleich mit den relevanten Einträgen in der oben genannten PDF-Kartei.

Außerdem besteht, was anschaulich leicht einzusehen ist, ein direkter Zusammenhang zwischen den d -Werten und den Gitterparametern, welche die Abmessungen der Elementarzelle eines Kristallgitters darstellen. Für die hexagonale CaCu_5 -Struktur, in der alle hier untersuchten Materialien kristallisieren (s. Kap. 3.3), gilt:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.11)$$

h, k, l	Millersche Indizes
d_{hkl}	Gitterebenenabstand der mit den Indizes hkl bezeichneten Ebenenschar
a, c	Gitterparameter: Abstände direkt benachbarter La-Atome

Mit einem selbst verfaßten Computerprogramm wurden für jede untersuchte Probe die Gitterparameter a und c berechnet, um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Probengeschichte und den Ausmaßen der Elementarzelle feststellen und daraus eventuell Rückschlüsse auf strukturelle Veränderungen ziehen zu können.

Von allen Materialien (außer $\text{LaNi}_{4,55}\text{Sn}_{0,45}$) wurden frische und degradierte Proben untersucht. Bei einigen Legierungen wurde zusätzlich eine regenerierte Probe bestrahlt.

Die Messungen wurden mit einem Pulverdiffraktometer, Typ D 5000, der Fa. Siemens im *Pulvermetallurgischen Laboratorium (PML)* des *Max-Planck-Instituts für Metallforschung* in Stuttgart durchgeführt.

6.4 Magnetisierung

6.4.1 Meßprinzip

Bild 6.4 zeigt das Schema des Meßaufbaus. Die Magnetisierung wurde in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld (4) gemessen. Dazu wurde ein leicht verändertes *Magnetometer VTS 805* der Firma *SHE* verwendet. Die Messungen erfolgten am *Max-Planck-Institut für Metallforschung* in Stuttgart.

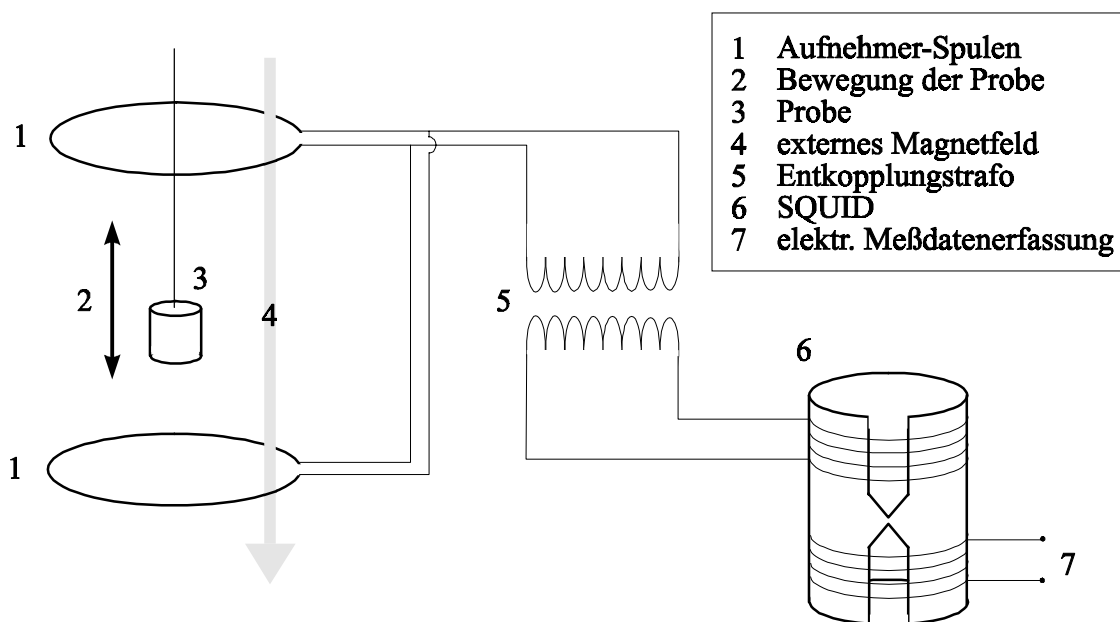


Bild 6.4: SQUID-Magnetometer

Das VTS 805 bietet die Möglichkeit, rechnergesteuert Temperatur (4,5 K bis 400 K) und Magnetfeld (0 bis ± 45 kOe) zu variieren und zeitabhängig zu messen. Die Aufnehmer-Spulen (1) sind gegeneinander geschaltet, so daß räumlich konstante Magnetfelder (4) nicht erfaßt werden. Die Probe (3) wird in Achsenrichtung auf und ab bewegt (2). Die Differenz der von den beiden Spulen (1) wahrgenommenen Flüsse wird induktiv (5) auf das sogenannte *SQUID* (6), ein *Superconducting quantum interference device*, übertragen. Ein SQUID-Kontakt [126] besteht aus einer geschlossenen Schleife supraleitenden Materials, die an einer Stelle unterbrochen bzw. nur punktuell kontaktiert ist.

Dieser Aufbau erweist sich als hervorragender Sensor zur Messung magnetischer Flüsse Φ_m und damit auch magnetischer Momente $\vec{\mu}_m$. Der Strom durch diese Leiterschleife ist nach oben begrenzt und periodisch in Φ_m mit der Periode Φ_0 ($\Phi_0 =$ Flußquant). Steigt also der äußere Fluß um Φ_0 an, so dringt sprunghaft Fluß in das SQUID ein. Diese Sprünge können gezählt und so der äußere Fluß gemessen werden. Durch spezielle (in Bild 6.4 nicht näher dargestellte) Beschaltung und Überlagerung eines periodischen Testflusses kann die Auflösung der Meßeinrichtung auf $10^{-4} \cdot \Phi_0$ gesteigert werden. Der Zusammenhang zwischen dem gemessenen Fluß und dem ihn erzeugenden magnetischen Moment $\vec{\mu}_m$ wird für kleine

Abstände z der Probe (3) von der Aufnehmerspule (1) beschrieben durch [127]

$$\Phi_m = - \frac{2\pi \mu_m}{r_0} \quad ; (z \ll r_0) \quad (6.12)$$

Φ_m	magnetischer Fluß
μ_m	Betrag des magnetischen Moments $\vec{\mu}_m$ der Probe
r_0	Radius der Aufnehmerspule

6.4.2 Experimente und ihre Bedeutung

Es wurde die Magnetisierung einer degradierten Probe von LaNi_5 gemessen. Dazu wurde das äußere Magnetfeld von -30 bis 30 kOe variiert.

Aus den Daten kann sowohl die Sättigungsmagnetisierung M_∞ der superparamagnetischen Komponente als auch die Suszeptibilität χ des paramagnetischen Anteils bestimmt werden (s. Kap. 3.5). Aus M_∞ kann auf die vorhandene Menge metallischen Nickels geschlossen werden. Der Verlauf des Anstiegs der Magnetisierung gibt Aufschluß über die Größe der Ni-Partikel (s. Kap. 3.5; s. Gl. 3.3). Das (Nicht-)Auftreten von Hysterese, das durch zwischenzeitliches Umpolen des äußeren Feldes überprüft wurde, läßt ebenfalls wichtige Schlüsse über die Größe und das Verhalten der Ni-Partikel zu.

7 Ergebnisse

7.1 LaNi₅ und MmNi₅

Zunächst werden die Ergebnisse für LaNi₅ und MmNi₅ referiert. Durch die Auswahl der Materialien und der Zyklierungsparameter kann sowohl der Einfluß der Zyklierungstemperaturen als auch die Auswirkung der La-Substitution auf die Zyklusstabilität dargestellt werden. LaNi₅ wurde 12 942 mal zwischen 60°C und 140°C (Probe I-3) und 10 240 mal zwischen -10°C und 80°C (Probe I-8) zyklert, um den Temperatureinfluß studieren zu können. MmNi₅ (I-6) durchlief 10 127 Zyklen bei derselben Temperaturpaarung und derselben Zykluszeit (800 s) wie Probe I-8, um Erkenntnisse über den Einfluß der La-Substitution zu erhalten. Das Druckniveau bzw. das Wasserstoffinventar in den einzelnen Strängen wurde gemäß der Konzentrations-Druck-Charakteristik so bemessen, daß bei den gegebenen Temperaturen im Laufe eines Zyklus eine möglichst große Menge Wasserstoff ab- bzw. desorbiert werden kann.

7.1.1 Verlauf der Zyklierung

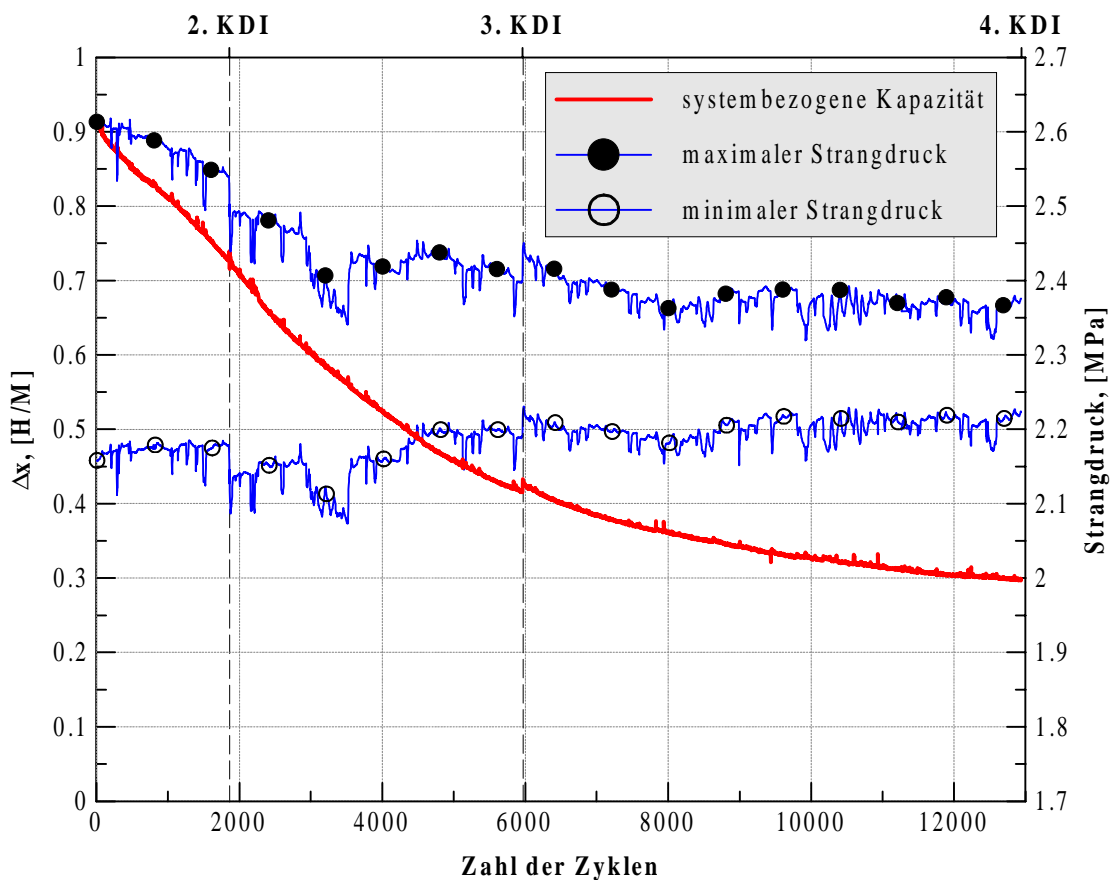


Bild 7.1: Zyklusverlauf von LaNi₅, 60°C / 140°C, Probe I-3

Wie in Bild 7.1 zu sehen, nimmt die reversible, systembezogene Wasserstoffspeicherkapazität Δx im Laufe der Zyklisierung von 0,91 H/M auf 0,30 H/M, also auf 33% des Ausgangswerts ab. Der Verlauf des maximalen Strangdrucks p_{max} in dem geschlossenen System zeigt, daß nicht nur die Speicherkapazität zurückgeht sondern auch ein Teil des Wasserstoffinventars dem Zyklisierungsprozeß entzogen und mithin irreversibel in der untersuchten Probe gespeichert wird. In Bild 7.1 ist außerdem vermerkt, wann die KDI-Messungen an der Probe durchgeführt wurden (s. Kap. 7.1.3). Nach Beendigung der KDI-Messung wurde jeweils versucht, das Wasserstoffinventar wieder auf denselben Wert einzustellen wie vor der Messung. Die kleinen Unstetigkeiten im Druckverlauf zeigen, daß dies bei dieser Probe nicht vollständig gelungen ist. Dies hat jedoch keine Auswirkung auf die systembezogene Speicherkapazität Δx .

Die unterschiedlichen Kühlleistungen der Kryostaten im Absorptionshalbzyklus konnten nur teilweise durch den Einsatz von zusätzlichen Kühlvorrichtungen ausgeglichen werden. Deshalb betrug bei der Probe I-8 die Zykluszeit $t_{zyk} = 800$ s im Gegensatz zu 720 s bei Probe I-3. Nach 10 240 Zyklen betrug die reversible Kapazität Δx noch 60% (0,56 H/M) des Anfangswerts (0,94 H/M) wie auf Bild 7.2 zu sehen ist. Nach der zweiten KDI wurde wieder derselbe Systemdruck eingestellt wie zu Beginn der Zyklisierung. Dadurch konnte gezeigt werden, daß der Druckabfall eine Folge der Kapazitätsabnahme darstellt und nicht umgekehrt.

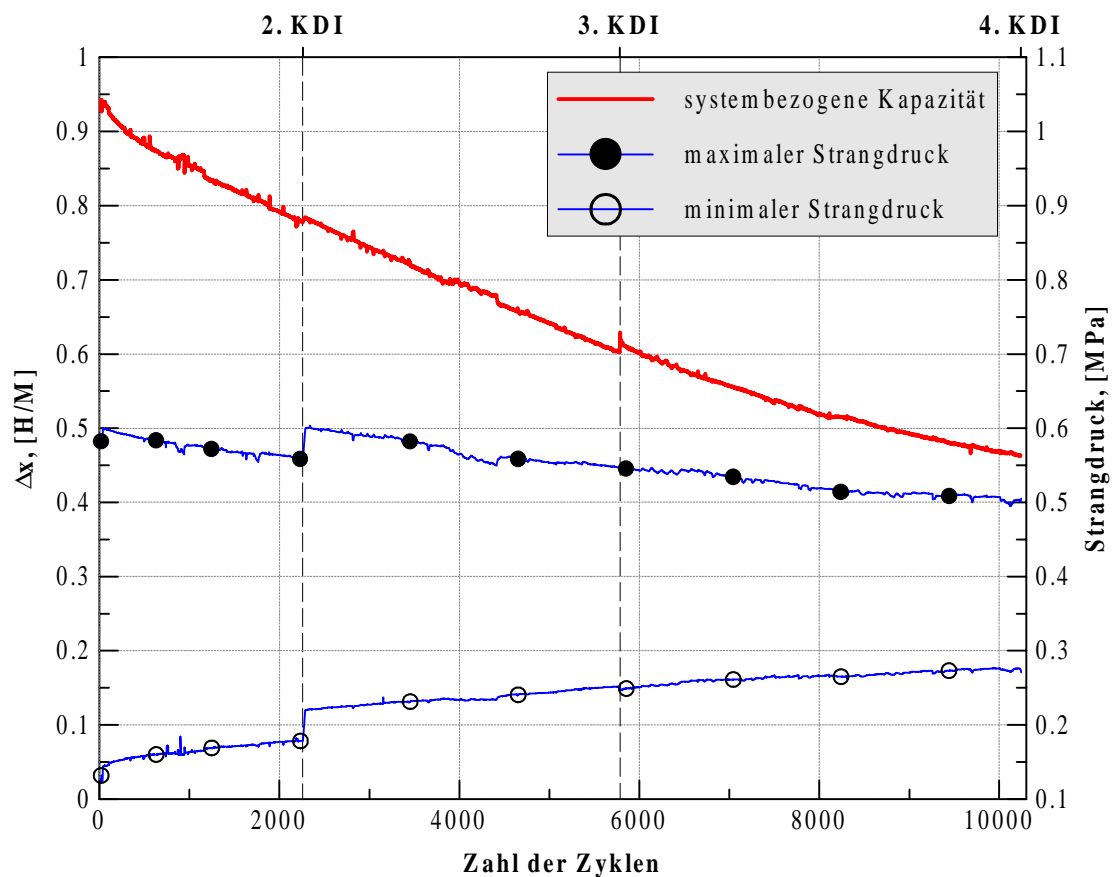


Bild 7.2: Zyklusverlauf von LaNi_5 , $-10^\circ\text{C} / 80^\circ\text{C}$, Probe I-8

MmNi₅ (Probe I-6) wurde unter denselben Bedingungen wie Probe I-8 zyklert ($t_{zyk} = 800$ s; $T_{min} = -10^{\circ}\text{C}$; $T_{max} = 80^{\circ}\text{C}$). Der maximale Strangdruck p_{max} lag materialbedingt bei ca. 1 MPa. Der Kapazitätsrückgang von 0,94 H/M auf 0,73 H/M, also auf 78% des Anfangswerts, ist nach 10 127 Zyklen deutlich geringer als beim reinen LaNi₅.

Der genaue Ablauf der Zyklierungsversuche und die zugehörigen Parameter sind im Anhang in den Tabellen 9.3, 9.6 und 9.8 zusammengestellt.

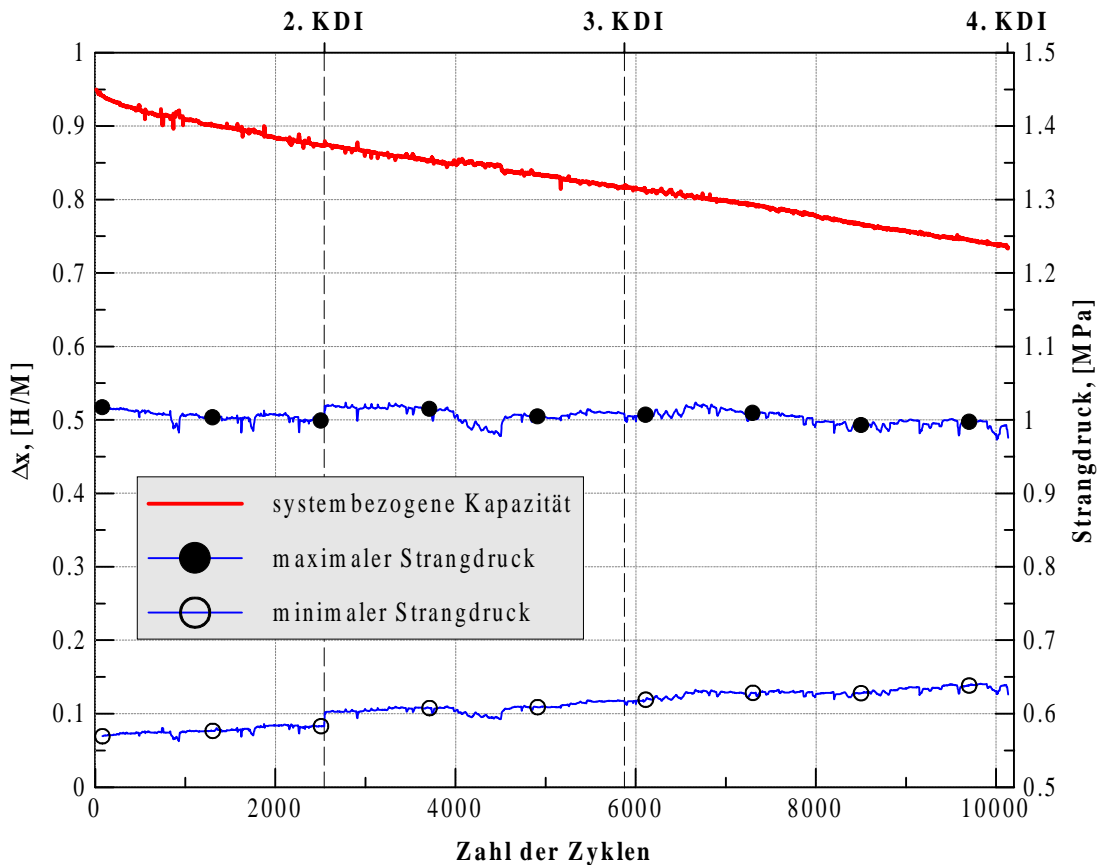


Bild 7.3: Zyklusverlauf von MmNi₅, -10°C / 80°C, Probe I-6

7.1.2 Degradationsrate

Zur genauen Beschreibung des Degradationsverhaltens ist es zweckmäßig, Parameter zu definieren, die den Kapazitätsrückgang als Funktion der Zykluszahl N ausreichend genau beschreiben können. Im einfachsten Fall eines linearen Kapazitätsrückgangs wird eine Regressionsgerade durch die gemessenen Wertepaare $(N, \Delta x)$ errechnet; deren Steigung m und Achsenabschnitt $(\Delta x)_0$ werden als Parameter verwandt.

$$\Delta x(N) = (\Delta x)_0 - mN \quad (7.1)$$

In den meisten Experimenten zeigt das Degradationsverhalten jedoch einen deutlich exponentiellen Charakter, so daß die obige Vorgehensweise keine adäquate Beschreibung des Phäno-

mens zuläßt. Das dreiparametrische Modell des exponentiellen Abfalls, das schon von Goodell [79] und anderen verwendet wurde (s. Kap. 4.2.2, Gl. 4.2), schafft hier Abhilfe.

$$\Delta x(N) = (\Delta x)_{\infty} + [(\Delta x)_0 - (\Delta x)_{\infty}] \exp[-k_0 N] \quad (4.2)$$

Die Parameter, die durch die Anwendung von Gl. 4.2 und Gl. 7.1, berechnet werden können, gelten jeweils nur für die betrachtete Versuchsreihe, da die Degradation außer von der Zykluszahl N auch von zahlreichen weiteren Versuchsbedingungen (z.B. Maximaltemperatur T_{max} , Temperaturspreizung $T_{max} - T_{min}$, Druck, Art der Zyklierung, Probenpräparation, Probenmenge, Reaktorgeometrie u.a.) abhängt. Solange nicht verschiedene Materialien miteinander verglichen werden, hat die Maximaltemperatur den größten Einfluß auf den Verlauf des Kapazitätsrückgangs beim thermischen Zyklieren in geschlossenen Systemen. Aus diesem Grund wurden zwei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien (LaNi_5 und $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$) jeweils bei verschiedenen Temperaturpaaren zyklert.

Im Falle von LaNi_5 ist die Degradation bei Probe I-3 ($140^\circ\text{C} / 60^\circ\text{C}$) wesentlich ausgeprägter als bei Probe I-8 (Bild 7.1, Bild 7.2 und Bild 7.4). In Tabelle 7.1 sind die nach Gl. 4.2 für die Proben I-3 und I-8 erhaltenen Parameter zusammengestellt. Darüberhinaus wurde für beide Proben noch die Zahl $N_{1/2}$ errechnet, bei der die Hälfte des zu erwartenden Kapazitätsabfalls erreicht wird.

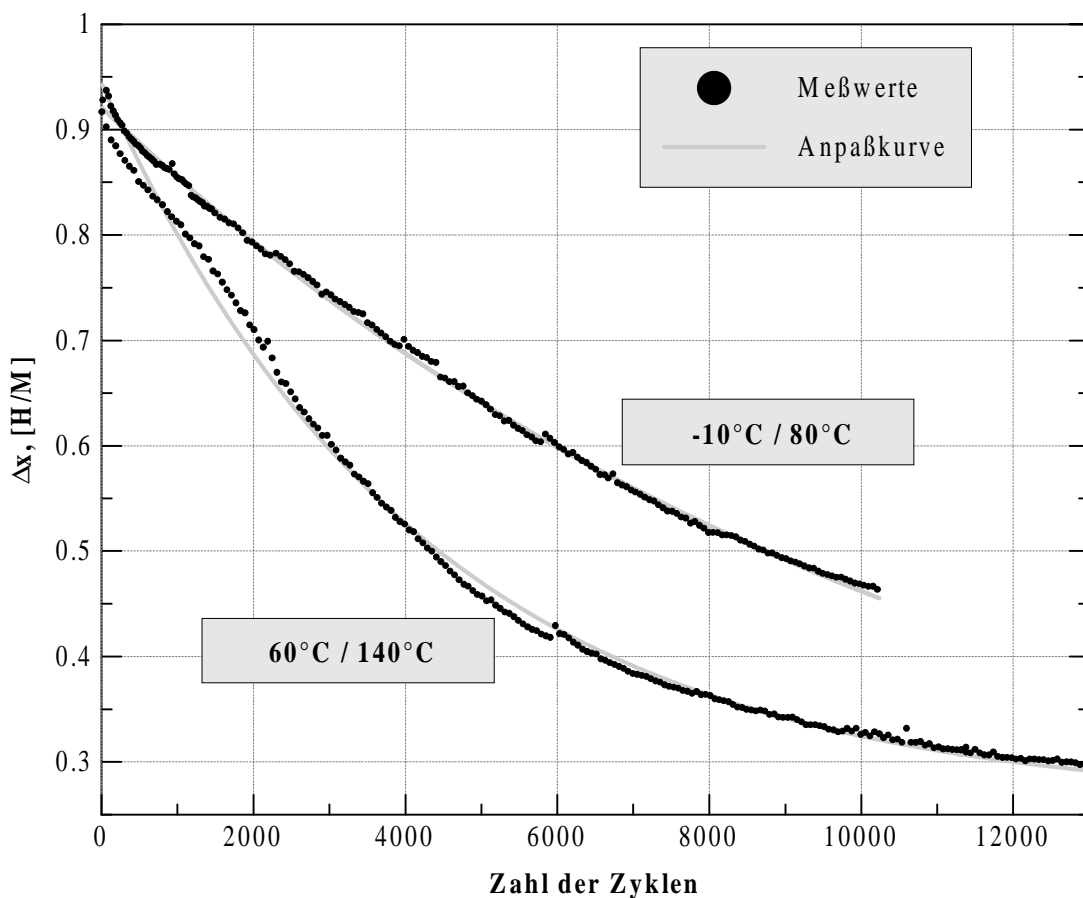


Bild 7.4: Meßwerte und Anpaßkurven für LaNi_5 , Proben I-3 und I-8

Tabelle 7.1: Degradationsparameter der Proben I-3 und I-8

Probe	$(\Delta x)_0$ [H/M]	$(\Delta x)_\infty$ [H/M]	k_0 [10^{-5}]	$N_{1/2}$
I-3	0,944	0,260	23,61	2936
I-8	0,921	0,143	8,924	7767

Wie aus Bild 7.4 ersichtlich, ist mit dem angegebenen Modell (Gl. 4.2) eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment zu erreichen.

In einem weiteren Schritt wurde versucht, die maximale Zyklierungstemperatur T_{max} in das Modell mit einzubeziehen. Ausgehend von der Überlegung, daß der Kapazitätsrückgang pro Zyklus $d(\Delta x)/dN$ zum Einen proportional zum degradierbaren Anteil $(\Delta x - (\Delta x)_\infty)$ der momentanen Kapazität Δx ist und zum Anderen eine Funktion der maximalen Zyklierungstemperatur T_{max} ist, ergibt sich folgender Ansatz:

$$\frac{d(\Delta x)}{dN} = k(T_{max})[\Delta x - (\Delta x)_\infty] \quad (7.2)$$

Da es sich bei der Degradation offenbar um einen thermisch aktivierten Prozeß handelt, kann für $k(T_{max})$ - analog zur Diffusion (vgl. Gl. 2.12) - folgender Ansatz gemacht werden:

$$k(T_{max}) = k_0 \exp\left[\frac{-E_a}{k_B T_{max}}\right] \quad (7.3)$$

Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung $\Delta x(0) = (\Delta x)_0$ erhält man durch Integration von Gl. 7.2 insgesamt

$$\Delta x(N, T_{max}) = (\Delta x)_\infty + [(\Delta x)_0 - (\Delta x)_\infty] \exp\left[-k(T_{max})N\right] \quad (7.4)$$

wobei für $k(T_{max})$ Gl. 7.3 eingesetzt werden muß.

Offensichtlich kann aber das 4-parametrische Modell ($(\Delta x)_0$, $(\Delta x)_\infty$, k_0 und E_a) in Gl. 7.4 nicht an die in Bild 7.4 gezeigten Meßergebnisse angepaßt werden, weil auch $(\Delta x)_\infty$ von der Temperatur abhängt (vgl. Tabelle 7.1). Wenn man nun aufgrund dessen einen oder zwei weitere Parameter in das Modell einführt, läßt sich der Parametersatz mit den gemessenen Daten (bei nur zwei verschiedenen Temperaturen) nicht mehr verläßlich bestimmen.

Der Kapazitätsabfall bei der Probe I-6 weist im untersuchten Zeitraum (bis ca. 10 000 Zyklen) keine signifikante Krümmung auf. Das Modell des exponentiellen Abfalls (Gl. 4.2) läßt sich also nicht sinnvoll anwenden. Der lineare Verlauf kann dagegen mit den Parametern $(\Delta x)_0$ und m aus Gl. 7.1 sehr gut wiedergegeben werden ($(\Delta x)_0 = 0,925$ H/M; $m = 1,874 \cdot 10^{-5}$ H/M pro Zyklus).

7.1.3 KDI-Messungen

Zur detaillierten Beschreibung des Kapazitätsrückgangs sind KDI-Messungen von großer Bedeutung. Aus den Verläufen der systembezogenen Kapazität sind nur einzelne Werte, die

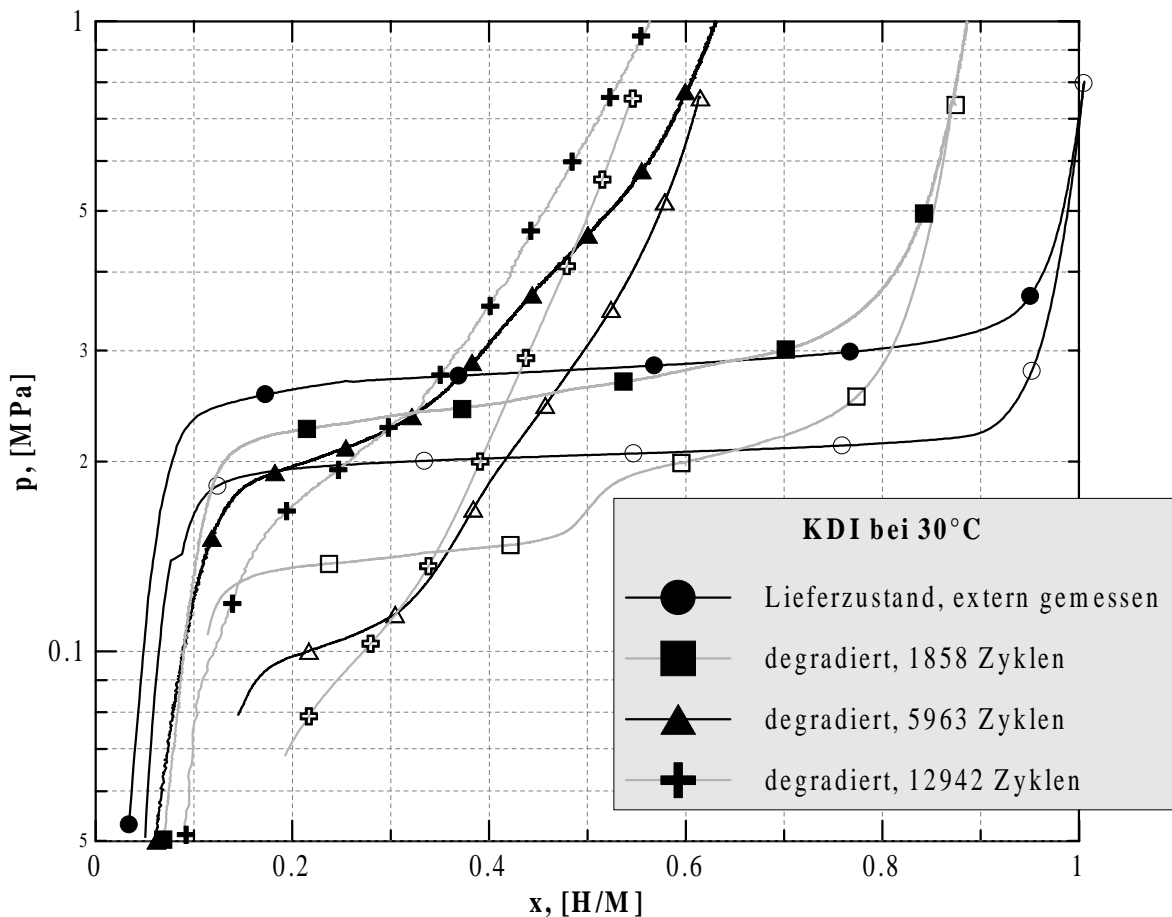


Bild 7.5: LaNi₅, Probe I-3, KDI des zyklisierten Materials

zudem stark von verschiedenen Parametern des Versuchsaufbaus (s. Kap. 7.1.2) abhängen, ablesbar. Bei KDI-Messungen wird die gesamte Druck-Temperatur-Charakteristik des Phasenübergangs vom Metall zum Hydrid sichtbar. Es zeigt sich, daß der in den beiden vorangegangenen Abschnitten beschriebene Kapazitätsverlust nur teilweise auf den Rückgang der absoluten Wasserstoffspeicherkapazität x zurückzuführen ist. Die Absorptions- bzw. Desorptionsplateaus wurden im Laufe der Zyklisierung immer kürzer und steiler. Dies führte unter den bei der Zyklisierung gewählten Bedingungen (geschlossenes System, thermische Zyklisierung) dazu, daß ein immer geringerer Teil der absoluten Kapazität bei der Zyklisierung genutzt werden konnte (s. auch Bild 5.2).

Bei Probe I-3 (Bild 7.5) trat bereits bei der zweiten KDI-Messung nach 1858 Zyklen eine Stufe im Desorptionsplateau auf, wie sie auch von einigen anderen Autoren (s. Kap. 4.3) beobachtet wurde. Die Stufe liegt ungefähr in der Mitte des Plateaus und entspricht somit der Zusammensetzung LaNi₅H₃. Nach etwa 6000 Zyklen hat sich diese Stufe zu einem Knick entwickelt, der sowohl bei der Absorption als auch bei der Desorption zu sehen ist. Die linke Plateauhälfte ist gegenüber der 2. KDI noch einmal deutlich verkürzt (auf ca. 0,3 H/M). Die rechte Hälfte kann aufgrund ihrer großen Steigung nicht mehr als Plateau bezeichnet werden. Am Ende der Zyklisierung, nach weiteren 7000 Zyklen, geht die absolute Kapazität auf 0,56 H/M (gemessen bei 1 MPa) zurück. Der Knick im Verlauf der KDI ist immer noch zu sehen; er fällt jedoch schwächer aus, weil nun die linke Plateauhälfte ebenfalls steil ansteigt.

Wenn man die Entstehung der Stufe (bzw. des Knicks) dem Auftreten einer weiteren Hydridphase (γ -Phase) im System $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2$ zuschreibt, so zeigen die Experimente, daß der Phasenübergang $\gamma \leftrightarrow \beta$ stärker von der Degradation infolge der Zyklisierung betroffen ist.

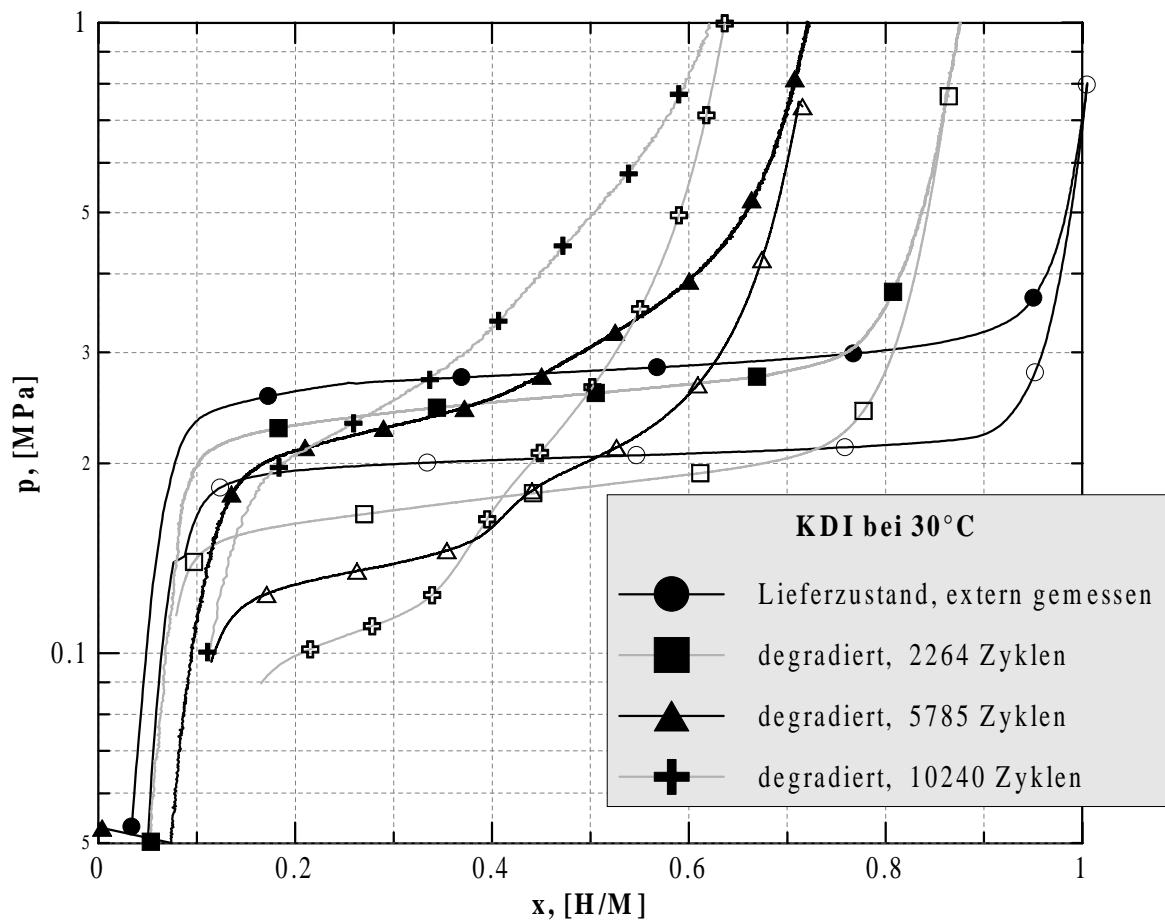


Bild 7.6: LaNi_5 , Probe I-8, KDI des zyklisierten Materials

Bei geringeren Zyklisierungstemperaturen ($T_{max}(\text{I-3}) = 140^\circ\text{C}$; $T_{max}(\text{I-8}) = 80^\circ\text{C}$) dauert es sehr viel länger bis das Auftreten der γ -Phase durch die Stufe im Plateau nachgewiesen werden kann. Die absolute Kapazität ging bei der Probe I-8 (Bild 7.6) nach 2264 Zyklen bei leicht gesunkenen Plateaudrücken und geringfügig angewachsener Hysterese lediglich um 14% zurück.

Bis zu diesem Zeitpunkt bestand Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Buckley *et al.* [94], die bereits in Abschnitt 4.3 ausführlich referiert wurden: Nach Buckley tritt die γ -Phase nur dann auf, wenn die Probe mindestens einen Zyklus bei Temperaturen oberhalb 90°C durchlaufen hat. In der vorliegenden Arbeit wurden in diesem Zusammenhang erstmalig vierstellige Zykluszahlen erreicht. Tatsächlich kommt man dadurch zu anderen Ergebnissen, wie die nach 5785 Zyklen gemessene KDI zeigt. Denn bei dieser Messung trat nun ebenfalls ein Knick im Absorptionsast und eine Stufe bei der Desorption auf. Die absolute Kapazität (gemessen bei 1 MPa) ist gegenüber der frischen Probe um 28% zurückgegangen. Nach weiteren ca. 4500 Zyklen, in denen - wie bereits bei Probe I-3 - vor allem der Phasenübergang

$\gamma \leftrightarrow \beta$ von der Degradation betroffen war, wurde die Kapazität auf 63% des Ausgangswerts reduziert. Bezogen auf die linke Plateauhälfte ist ein stetiger Anstieg der Hysterese zu beobachten.

Im Rückgang der absoluten Kapazität x unterscheiden sich die Proben I-3 und I-8 weniger stark (Bild 7.5 \leftrightarrow Bild 7.6), als nach dem Verlauf der reversiblen systembezogenen Kapazität Δx zu erwarten ist. Der zusätzliche Kapazitätsrückgang bei Probe I-3 beruht auf der größeren Steigung der p - T -Charakteristik (Bild 7.6).

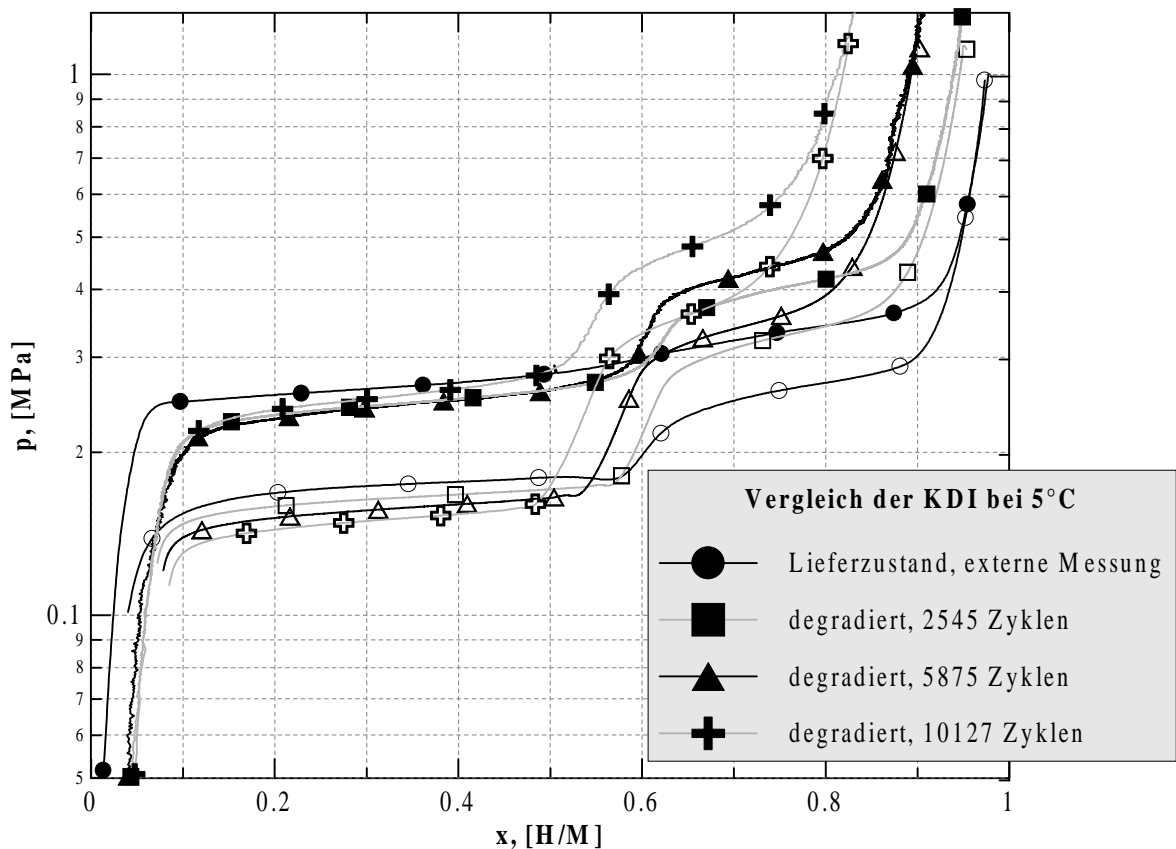


Bild 7.7: MmNi₅, Probe I-6, KDI des zyklerten Materials

Für die Herstellung von Probe I-6 wurde anstelle von reinem La eine La-reiche Mischung seltener Erden (55,5% La; 29,5% Nd; 12% Pr und 3% Ce) verwendet. Wie bereits an Bild 7.3 zu sehen ist, wird dadurch eine deutliche Verbesserung der Zyklusstabilität erreicht. Für die regelmäßig durchgeführten KDI-Messungen (Bild 7.7) wurde mit 5°C eine geringere Temperatur gewählt, damit die Messungen trotz der geringeren Hydridstabilität auf einem vergleichbaren Druckniveau stattfinden können.

Die Veränderungen an den KDI fielen bei MmNi₅ wesentlich geringer aus. Die absolute Kapazität ging nach der gesamten Versuchszeit lediglich um ca. 16% zurück und auch die Steigung der Plateaus veränderte sich nur geringfügig. Die Hysterese stieg im Laufe der Zyklisierung an.

Bereits bei der frischen Probe trat bei der Absorption ein Knick und bei der Desorption eine Stufe im Plateau auf, obwohl die Proben temperatur bei der Aktivierung der Probe maximal

60°C betrug. Die KDI-Plateaus der zyklerten Probe waren alle in gleicher Weise gestuft. Die Plateaulängen verhalten sich wie 3:2, wobei das linke Plateau jeweils die größere Länge aufweist. Beide Plateaus verkürzten sich gleichmäßig durch die fortschreitende Zyklierung. Wie auch bei LaNi_5 war jeweils beim rechten Plateau ein stärkeres Anwachsen der Steigung zu beobachten.

7.1.4 Thermische Desorptionsspektroskopie

An den beiden degradierten LaNi_5 -Proben (I-3 u. I-8) wurden verschiedene Entgasungsversuche durchgeführt, die unter der Bezeichnung Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) subsummiert werden. I.d.R. wurden - wie bereits in Kap. 6.2 beschrieben - die Proben mit einer konstanten Heizrate auf bis zu 650°C erhitzt. Der dabei austretende Wasserstoff wurde in einem Behälter aufgefangen, dessen Größe so gewählt wurde, daß der Wasserstoffdruck am Ende der Heizphase zwischen 80 hPa und 250 hPa lag.

Bei beiden Proben wurde je ein Versuch so durchgeführt, daß die freigesetzte Wasserstoffmenge exakt bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse sind zusammen mit der jeweiligen Probenmasse in Tabelle 7.2 zusammengestellt. Die Heizrate Φ lag bei diesen beiden Versuchen bei 3 K/min.

Tabelle 7.2: Wasserstoffentwicklung bei TDS an degradiertem LaNi_5

Probe	Probenmasse [g]	freigesetzte Wasserstoffmenge [H/M]
I-3	5,56	0,276
I-8	4,95	0,264

Offenbar wird also während der Zyklierung ein Teil des Wasserstoffs so fest in der Probe gebunden, daß dieser unter den normalen Zyklierungsbedingungen nicht mehr desorbiert werden kann. Bei höheren Temperaturen (s. Tabelle 7.3) wird dieser Wasserstoff dann wieder freigesetzt. Die Menge des so gebundenen Wasserstoffs ist jedoch in beiden Fällen deutlich geringer als der damit einhergehende Rückgang der absoluten Kapazität (vgl. Bild 7.5 und 7.6; s. auch Kap. 7.5).

An der Probe I-8 wurden drei weitere TDS-Versuche mit unterschiedlichen Heizraten (1 K/min, 6 K/min und 9 K/min) durchgeführt. Die Wasserstoffevolutionsrate $\dot{n}(t)$ aller fünf Versuche ist in Bild 7.8 über der Probentemperatur aufgetragen. Es zeigt sich, daß der Wasserstoff nicht gleichmäßig und kontinuierlich sondern (reproduzierbar) in drei Stufen von der Probe freigesetzt wird. Jede dieser Stufen entspricht der Zersetzung eines bestimmten Bindungszustands des Wasserstoffs in der degradierten Probe. Die gezeigten Spektren zeigen qualitativ ein- und denselben Verlauf. Die jeweilige Lage der Maxima der Wasserstoffentwicklung ist in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Bei Probe I-8 verschieben sich die Maxima im Diagramm mit zunehmender Heizrate Φ nach rechts - hin zu größeren Temperaturen. Vergleicht man die verschiedenen Proben bei ein und derselben Heizrate, so stimmt die Lage der Maxima gut überein; bei Probe I-8 sind jedoch die ersten beiden Peaks sehr viel schwächer ausgeprägt.

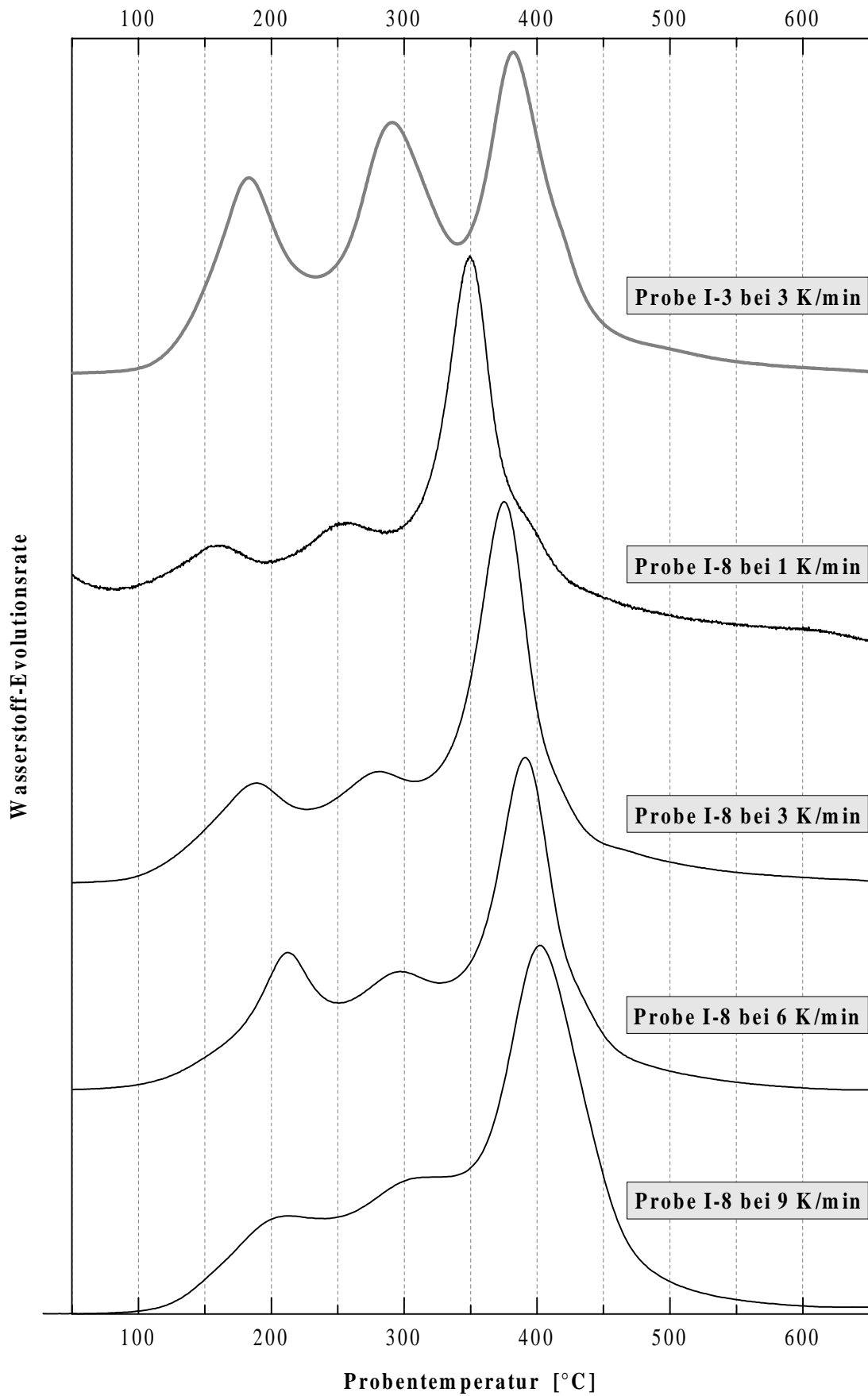


Bild 7.8: LaNi₅, Proben I-3 und I-8, TDS bei verschiedenen Heizraten

Tabelle 7.3: Lage der Evolutionsmaxima

Probe	Lage der Evolutionsmaxima [°C] / Heizrate Φ [K/min]		
I-3	183 / 3,22	291 / 3,25	382 / 3,18
I-8	159 / 1,03	257 / 1,03	350 / 1,03
I-8	189 / 3,27	283 / 3,28	375 / 3,19
I-8	212 / 7,12	297 / 7,12	391 / 6,65
I-8	213 / 10,6	320 / 11,2	402 / 9,31

Aufgrund der großen thermischen Trägheit des eingesetzten Ofens weichen die tatsächlich gemessenen Heizraten, die in Tabelle 7.3 aufgeführt sind, von den vorgegebenen Werten (1 K/min, 3 K/min, 6 K/min u. 9 K/min) ab. Für die Auswertung (s. Bild 7.9) gemäß Gl. 6.9 aus Kap. 6.2.2 wurden die gemessenen Werte herangezogen. Die aus der Steigung der Regressionsgeraden ermittelten Enthalpiewerte für die Zersetzungsreaktionen sind direkt im Diagramm eingetragen. Die gestrichelten Ellipsen deuten an, welche Punkte aus welcher Meßreihe stammen. Aus der Messung mit der nominellen Heizrate von 9 K/min wurde nur das Wertepaar für den ersten Peak berücksichtigt; es zeigte sich, daß der bei dieser Heizrate in der Probe auftretende Temperaturgradient keine repräsentative Messung der Proben-temperatur zuläßt.

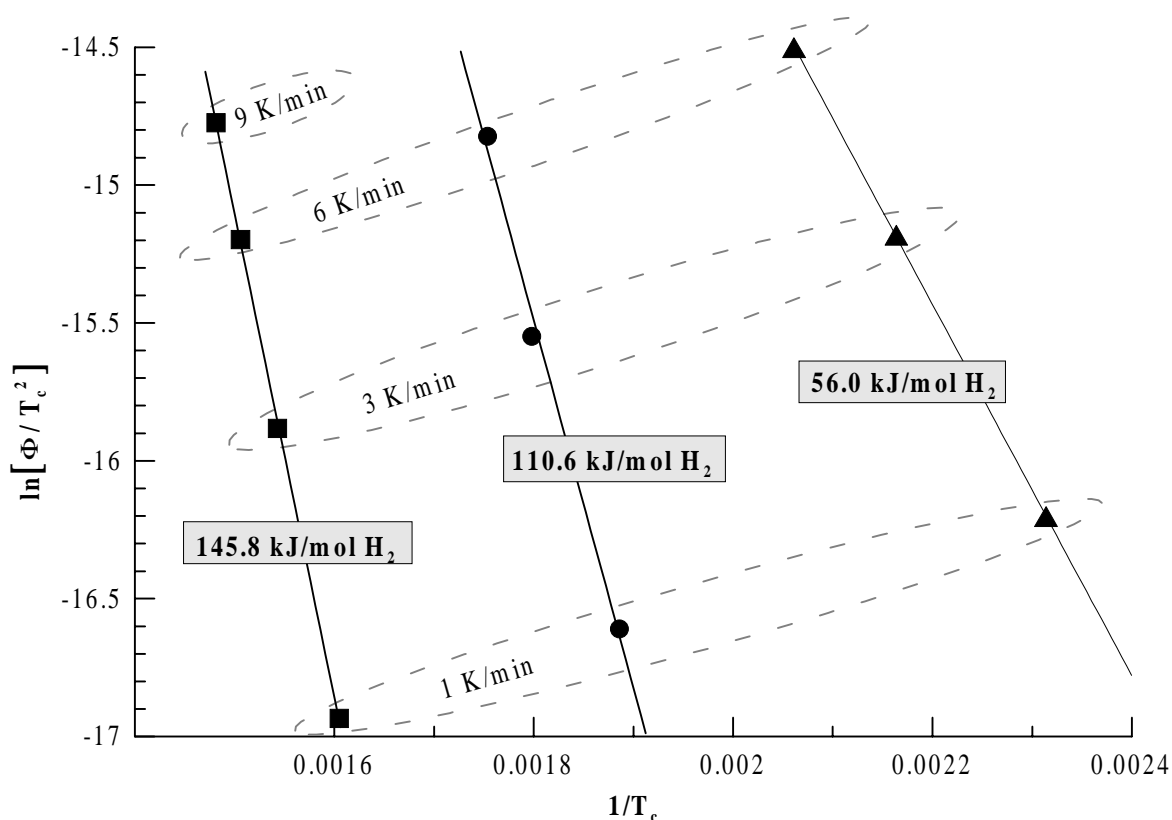


Bild 7.9: LaNi₅, Probe I-8, TDS-Auswertung

Der Vergleich mit Tabelle 4.4 zeigt, daß die Maxima in den TD-Spektren der Zersetzung einzelner La-Ni-H Verbindungen (incl. Regenerierung von LaNi₅) zugeordnet werden können. In Tabelle 7.4 sind die Werte aus Kap. 4.4.3 den bei der TDS ermittelten Enthalpiewerten gegenübergestellt.

Tabelle 7.4: Zuordnung der TDS-Peaks zu möglichen Zersetzungsreaktionen

Gesamtreaktion	ΔH_{ges} [kJ/mol H ₂]	Enthalpiewerte aus TDS-Auswertung [kJ/mol H ₂]
LaH ₃ + 5Ni → LaNi ₅ + 1,5H ₂	150	146
LaNiH _{3,8} + 4Ni → LaNi ₅ + 1,9H ₂	103	111
LaNi ₂ H ₂ + 3Ni → LaNi ₅ + H ₂	57	56

Eine weitere Möglichkeit zur Identifikation der Zersetzungsreaktion besteht prinzipiell darin, den Gleichgewichtsdruck der Zersetzungsreaktion bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Da es sich aber in diesem Fall offensichtlich um mehrere Dissoziationsreaktionen handelt, kann diese Methode nicht zum gewünschten Erfolg führen. Dennoch wurde ein Experiment dieser Art durchgeführt. Degradiertes Material der Probe I-3 wurde stufenweise (Stufen zu je 50 K und 3 h) im Reaktor erhitzt. Das umgebende Gasvolumen wurde bereits zu Beginn des Versuchs bis zu einem Druck von 1 MPa mit Wasserstoff gefüllt. Dieser Gegen- druck verhinderte jedoch die Wasserstoffentwicklung beim weiteren Aufheizen nicht. Der Druck stieg an bis auf 2,5 MPa bei 450°C. Diese Grenze kennzeichnet nicht das Erreichen eines Gleichgewichtszustands; sie konnte allein wegen der begrenzten Menge des in der degradierten Probe gespeicherten Wasserstoffs nicht überschritten werden.

7.1.5 Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung

Von den untersuchten pulverförmigen Proben wurden im frischen, im degradierten und im regenerierten Zustand Röntgenbeugungsspektren aufgezeichnet. Im frischen Zustand beträgt die mittlere Partikelgröße ca. 200 µm. Sie nimmt im Laufe der Zyklierung ab und bereits nach einigen hundert Zyklen [22, 84] wird eine stabile mittlere Partikelgröße zwischen 5 µm und 10 µm erreicht. Die Partikel des frischen Materials sind teilweise so groß, daß dies im Pulverdiffraktometer zu verrauchten, unscharfen Spektren führen kann. Diese Proben wurden deshalb vor der Messung gemörsert.

Die von LaNi₅ aufgenommenen Spektren sind in Bild 7.10 gezeigt. Zum leichteren Verständnis ist diesem Diagramm das LaNi₅-Standardspektrum gemäß JCPDS (**J**oint **C**ommittee on **P**owder **D**iffraction **S**tandards) in Form dünner Linien hinterlegt. Die einzelnen Peaks sind mit den Millerschen Indizes der zugehörigen Ebenenschar gekennzeichnet. Im Lieferzustand und nach der Regenerierung entsprechen die gemessenen Spektren dem Standard, wobei dasjenige der regenerierten Probe leicht zu größeren Beugungswinkeln hin verschoben ist.

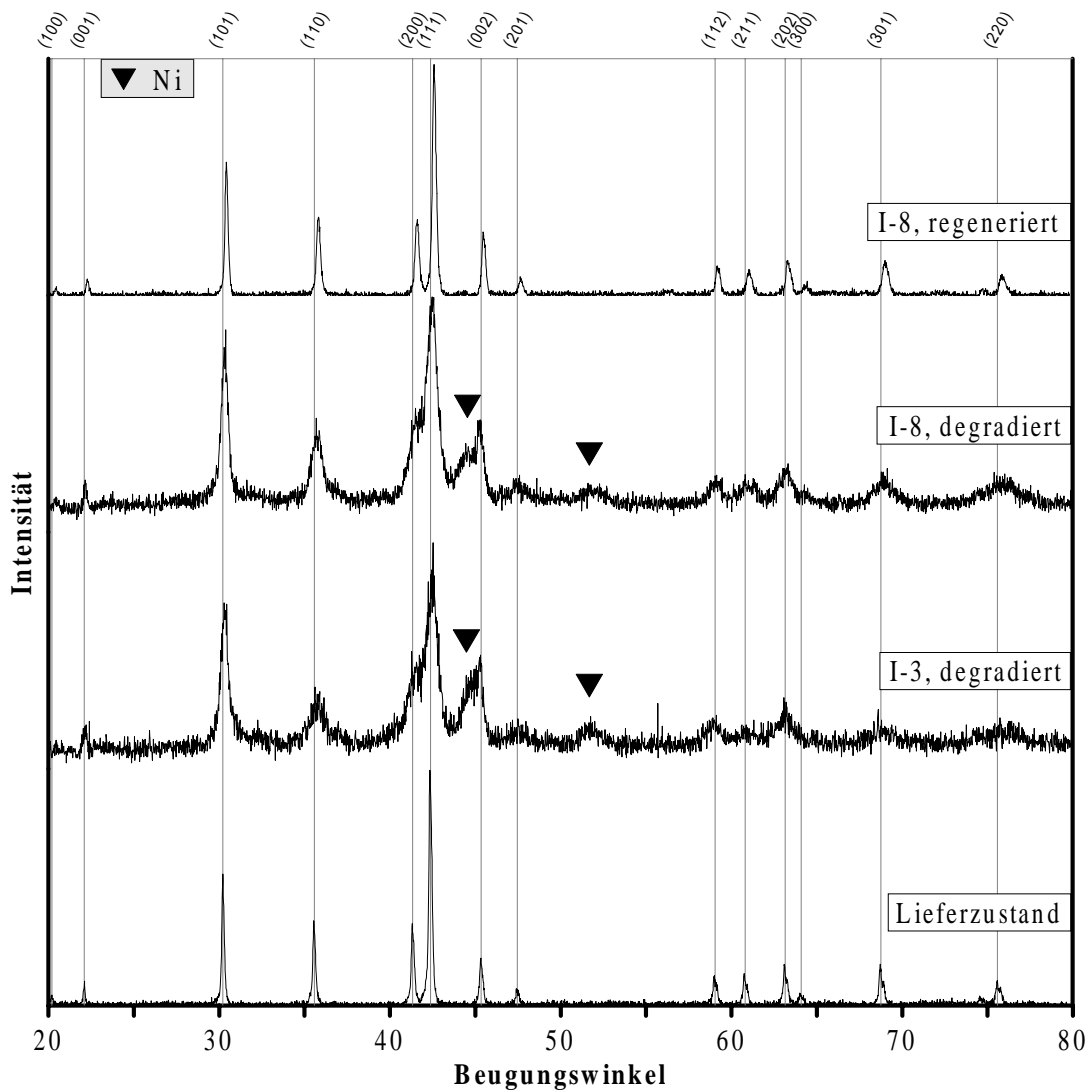


Bild 7.10: LaNi₅, Röntgenbeugungsspektren der Proben I-3 und I-8

Dies macht sich auch bei den aus der Lage der Peaks berechneten Gitterparametern (Tabelle 7.5) bemerkbar: Die größeren Winkel korrespondieren mit kleineren Gitterparametern.

Die Spektren der degradierten Proben zeigen ein geringeres Signal-Rausch-Verhältnis; die Maxima sind deutlich verbreitert. Außerdem treten zwei zusätzliche Peaks auf, die in ihrer Lage und im Verhältnis ihrer Intensitäten den zwei stärksten Peaks aus dem Spektrum metallischen Nickels (Millersche Indizes: 111, 200) entsprechen. Diese Peaks sind im Diagramm durch schwarze Dreiecke indiziert.

Bei der Probe I-6 (Bild 7.11) sind im degradierten Zustand keine Ni-Peaks zu sehen. Die Reflexe sind ebenfalls verbreitert und weniger ausgeprägt als im Lieferzustand. Dies weist auf eine Zunahme der Spannungen und Verzerrungen in der zyklisierten Probe hin.

Tabelle 7.5: Gitterparameter der Proben I-3, I-6 und I-8

Material	Probe	Zustand	Gitterparameter	
			a [Å]	c [Å]
LaNi ₅	I-3, I-8	Lieferzustand	5,051	4,100
	I-3	degradiert	5,015	4,012
	I-8	degradiert	5,016	4,005
	I-3	regeneriert	4,992	3,962
	I-8	regeneriert	5,014	3,985
MmNi ₅	I-6	Lieferzustand	4,998	3,997
		degradiert	4,983	3,987

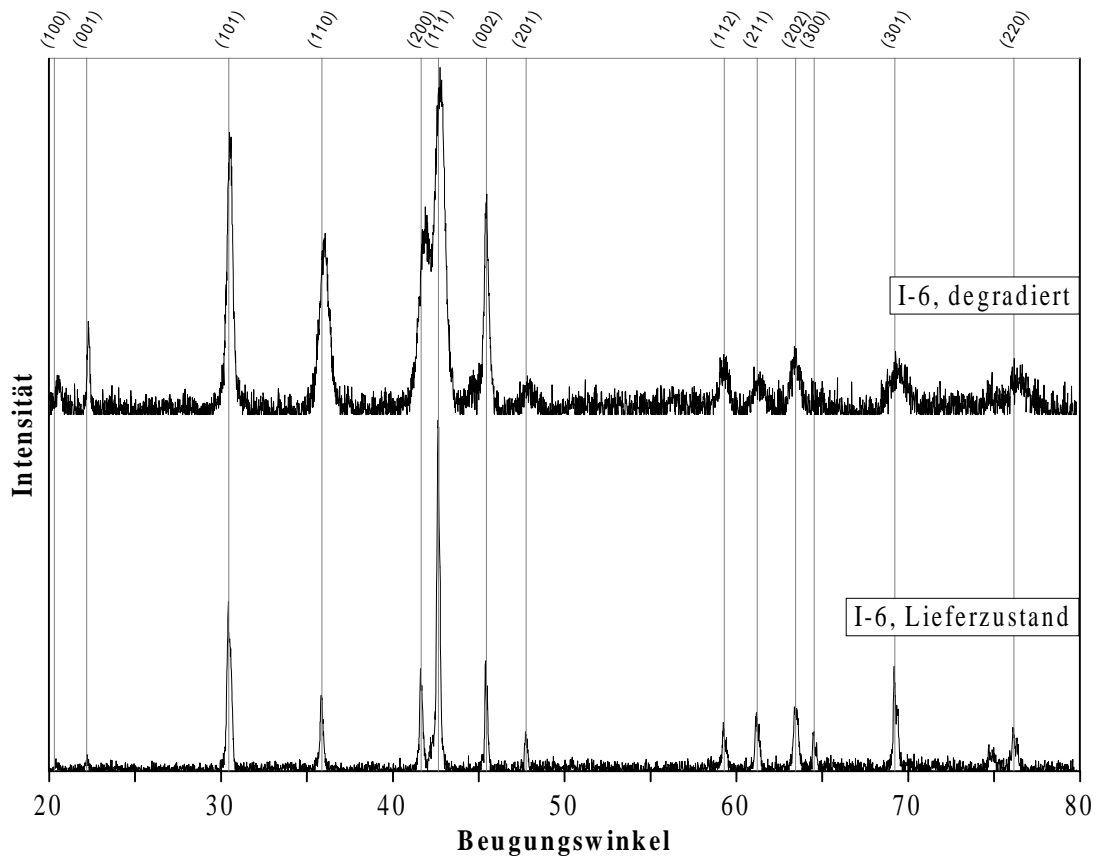


Bild 7.11: MmNi₅, Röntgenbeugungsspektren der Probe I-6

7.1.6 Magnetisierung und magnetische Suszeptibilität

Zur Messung der magnetischen Eigenschaften wurde degradiertes Material ($m = 0,227 \text{ g}$) der Probe I-3 bei Raumtemperatur in ein homogenes äußeres Magnetfeld gebracht. Die Feldstärke wurde von -30 kOe bis 30 kOe variiert. Die gemessene Magnetisierung ist in Bild 7.12 aufgetragen.

Die Vermessung des Ausgangsmaterials LaNi_5 (Lieferzustand) würde in dieser Darstellung eine Ursprungsgerade ergeben (s. Kap. 3.5). Im Gegensatz dazu ist beim degradierten Material eine Überlagerung von Paramagnetismus und Ferromagnetismus zu sehen. Die Suszeptibilität des paramagnetischen Anteils konnte aus der Steigung der Asymptoten zu $\chi = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt werden. Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie beim einphasigen LaNi_5 ($\chi(\text{LaNi}_5) = (4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ [69, 70]). Dies wird zum einen auf den Einfluß der Oberflächenoxidation und zum anderen auf die Auswirkungen anderer Phasen (z.B. Lanthanhydrid) zurückgeführt.

Aus der Sättigungsmagnetisierung von $M_\infty = (6,21 \pm 0,1) \text{ emu/g}$ wurde errechnet, daß $(16,6 \pm 1)\%$ des in der Probe vorhandenen Ni als elementares, metallisches Ni vorliegen. Die geringe Hysterese zeigt, daß die entstandenen Ni-Partikel zumindest teilweise so groß sind ($> 1 \mu\text{m}$), daß sie kein superparamagnetisches sondern ein ferromagnetisches Verhalten aufweisen. Aus diesem Grund war es nicht möglich und auch nicht sinnvoll, gemäß Gl. 3.3 einen einheitlichen Wert für die Ni-Partikelgröße zu bestimmen.

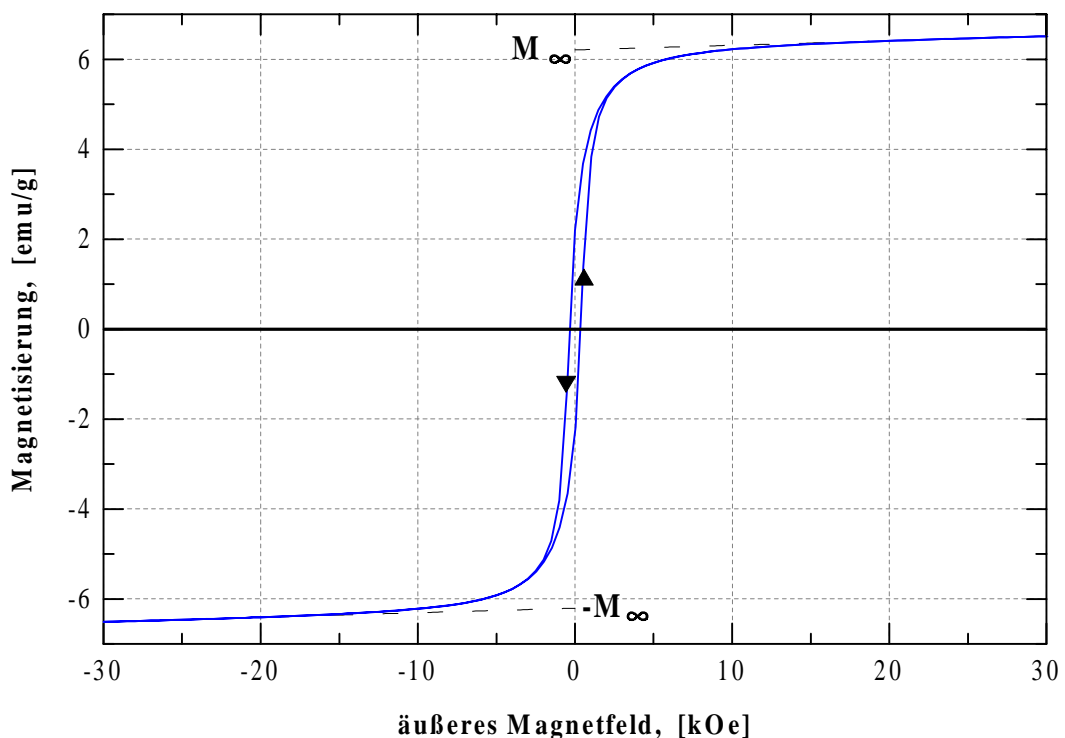


Bild 7.12: Magnetisierung von LaNi_5 im degradierten Zustand, Probe I-3

7.1.7 Diskussion der Ergebnisse

Qualitativ führen die Meßergebnisse zu folgendem Bild der Degradation: Ein Teil des Wasserstoffinventars wird im Laufe der Zyklisierung so fest im Metall eingelagert, daß unter den normalen Zyklisierungsbedingungen keine Dissoziation möglich ist (Druckverlauf bei der Zyklisierung, TDS). Diese Bindung beruht auf der Entstehung von La-reicheren La-Ni-Verbindungen, der sogenannten Disproportionierung (TDS). Das überschüssige Ni agglomeriert zu superparamagnetischen und ferromagnetischen Ni-Körnern (Röntgenbeugung, Messung der Magnetisierung).

Bei höheren Temperaturen wird der so gebundene Wasserstoff in drei Stufen wieder freigesetzt (TDS). Dabei wird die ursprüngliche Legierung wieder reproporioniert (KDI, Röntgenbeugung). Die mikroskopischen Umstrukturierungen, die mit der Degradation einhergehen, führen zu Spannungen und Verzerrungen im Kristall, die sich in den steilen KDI-Plateaus und in verbreiterten Röntgenbeugungsreflexen widerspiegeln.

Gemessen bei $p = 1$ MPa liegt die absolute Kapazität der Probe I-3 nach der Zyklisierung bei 56% des Anfangswerts. Der steilere KDI-Verlauf führt unter den gegebenen Zyklisierungsbedingungen zu einem Rückgang der reversiblen, systembezogenen Kapazität auf 33%. Die bei höheren Temperaturen ausgetriebene Wasserstoffmenge beläuft sich auf 0,276 H/M. Dies führt dann zu einem konsistenten Bild, wenn man berücksichtigt, daß bei den unter Zyklisierungsbedingungen irreversiblen Hydriden (s. Tabelle 7.4) weniger H-Atome pro La-Atom gespeichert werden als beim Ausgangshydrid LaNi_5H_6 ; die irreversiblen Hydride belegen also deutlich mehr als 27,6% der La-Atome in der Probe. Ein weiterer wichtiger Beleg für die fortschreitende Disproportionierung ist die Entstehung von Kristallisationskeimen metallischen Nickels. Dies wurde durch die Röntgenbeugung und durch die Messung der Magnetisierung nachgewiesen. Der Anteil des ferromagnetisch wirksamen Ni beläuft sich auf 17%. Auch dieser Wert bleibt deutlich hinter dem Kapazitätsrückgang zurück: Ein Teil des Ni ist im degradierten Zustand an den in Tabelle 7.4 genannten Hydriden beteiligt. Ein weiterer Anteil bildet Ni-Körner, die zu klein sind ($< 40 \text{ \AA}$, s. Kap. 3.5), um superparamagnetisch oder ferromagnetisch wirksam zu werden.

Bei der Probe I-8 gelten qualitativ dieselben Aussagen; die Degradation ist infolge der geringeren Zyklisierungstemperaturen weniger ausgeprägt. Die absolute Kapazität geht um 37% zurück. Die Abnahme der reversiblen Speicherfähigkeit fällt mit 40% nur geringfügig höher aus. Bei der angewandten Temperaturpaarung ($-10^\circ\text{C} / 80^\circ\text{C}$) kann die Speicherfähigkeit also deutlich besser ausgenutzt werden als bei der Probe I-3. Entsprechend dem geringeren Kapazitätsrückgang ist auch die beim Ausheizen ausgetriebene Wasserstoffmenge mit 0,264 H/M kleiner als bei Probe I-3.

Bei denselben Zyklisierungstemperaturen wie Probe I-8 erweist sich MmNi_5 als wesentlich stabiler gegenüber der Disproportionierung. Die absolute Kapazität geht lediglich um 16%, die reversible um 22% zurück. Im Röntgenbeugungsspektrum fanden sich keine Hinweise auf die Bildung neuer Phasen. Die Substitution von La durch eine Mischung seltener Erden hat offenbar großen Einfluß auf die Eigenschaften der Kristallstruktur. Die Bildung der γ -Phase wird erleichtert; die Stufe im KDI-Plateau ist bereits im Lieferzustand deutlich zu erkennen. Andererseits wird die zur Disproportionierung erforderliche kurzreichweitige Diffusion der Metallatome erschwert.

7.2 $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$

Wie LaNi_5 , so wurde auch $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ bei zwei verschiedenen Temperaturpaarungen (I-2: $80^\circ\text{C} / 160^\circ\text{C}$; I-5: $60^\circ\text{C} / 140^\circ\text{C}$) zyklert. Die Strangdrücke wurden so gewählt (I-2: $p_{\max} = 1,5 \text{ MPa}$; I-5: $p_{\max} = 1,1 \text{ MPa}$), daß die reversibel nutzbare Speicherkapazität maximal war. Die Zykluszeiten betragen 680 s (I-2) bzw. 720 s (I-5). Einzelheiten zum Verlauf der Zyklisierung sind im Anhang in den Tabellen 9.2 und 9.5 zusammengestellt. Der Verlauf der Zyklisierung und die Ergebnisse der begleitenden Experimente werden in diesem Abschnitt referiert.

7.2.1 Verlauf der Zyklisierung

Bei Probe I-5 ging die reversible Speicherfähigkeit von 0,81 H/M auf 0,52 H/M, also um 36% zurück (Bild 7.13). Die Abnahme erfolgte annähernd linear mit einer Steigung von $-2,26 \cdot 10^{-5} \text{ H/M}$. Die Abnahme des maximalen Strangdrucks zeigt, daß ein Teil des Wasserstoffs für den Zyklisierungsprozeß durch irreversible Einlagerung verloren geht.

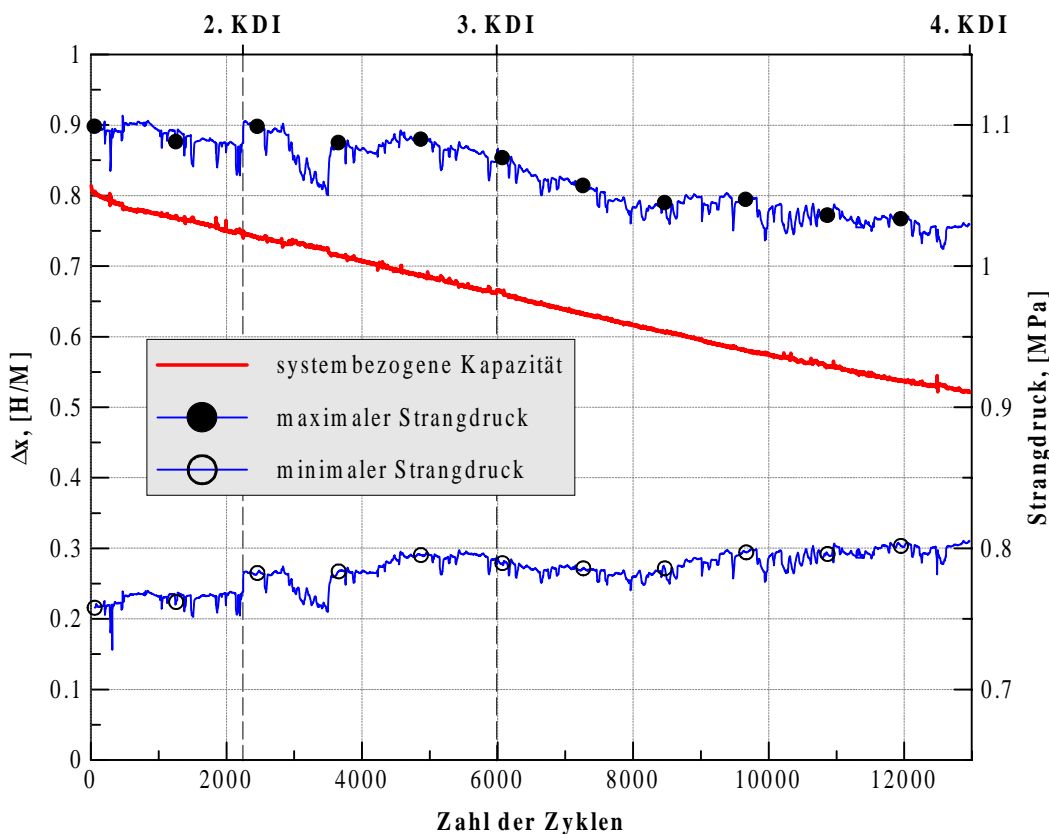


Bild 7.13: Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, $60^\circ\text{C} / 140^\circ\text{C}$, Probe I-5

Während den ersten 5967 Zyklen der Zyklisierung von Probe I-2 (Bild 7.14) ging die Kapazität von 0,81 H/M auf 0,58 H/M zurück. Dies entspricht einem linearen Abfall mit einer Rate von $-3,93 \cdot 10^{-5} \text{ H/M}$ pro Zyklus. Aufgrund einer Absenkung des Strangdrucks nach der dritten KDI-Messung konnte fortan nur ein reduzierter Anteil der absoluten Kapazität ausgeschöpft

werden. Die weitere Degradation verlief mit einer nur geringfügig abweichenden Steigung von $-3,79 \cdot 10^{-5}$ H/M. Am Ende der Zyklisierung standen noch 0,38 H/M, also 47% des Startwerts als reversible Speicherkapazität zur Verfügung.

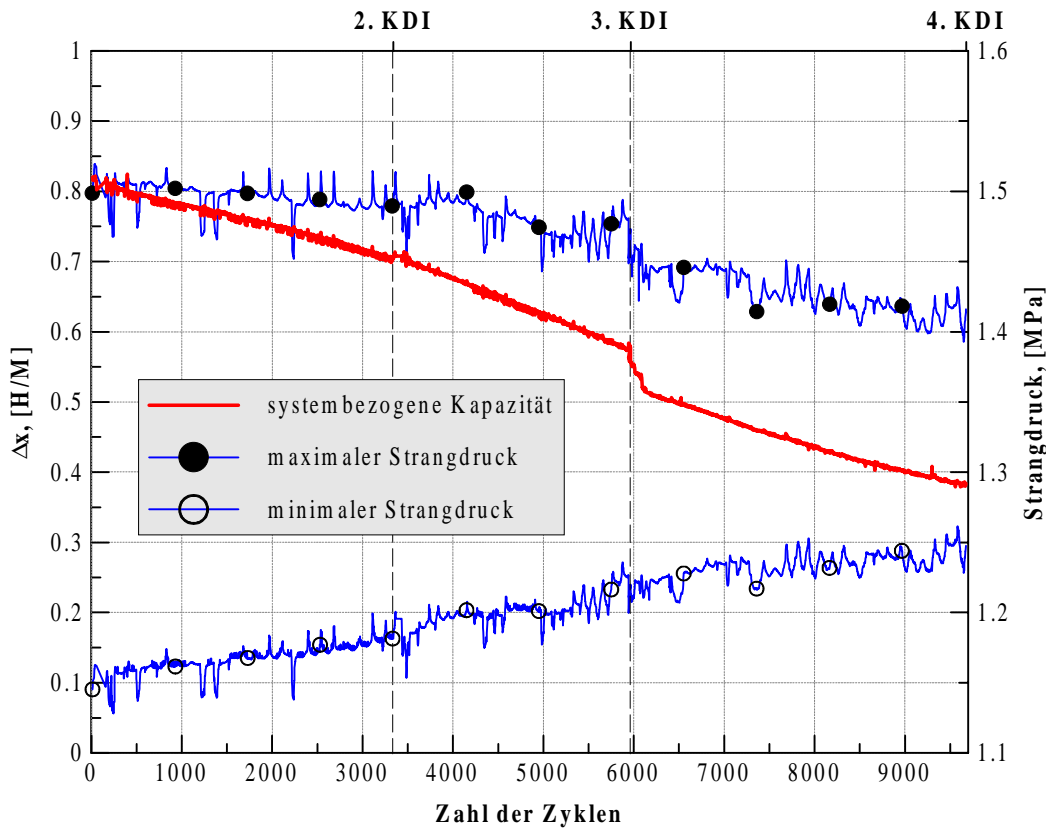


Bild 7.14: Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, $80^\circ\text{C} / 160^\circ\text{C}$, Probe I-2

7.2.2 KDI-Messungen

Bei den KDI-Messungen (Bild 7.15 und 7.16) fällt zunächst auf, daß durch die Al-Substitution bereits im Lieferzustand steilere Plateaus auftreten und die absolute Kapazität gegenüber LaNi_5 um 10% verringert wird. Bis zur letzten KDI-Messung geht die Speicherkapazität bei der Probe I-5 von 0,90 H/M (gemessen bei 1 MPa) auf 0,60 H/M zurück (-33%). Plateauanstieg und Hysterese ändern sich nur geringfügig im Laufe der Zyklisierung. Dementsprechend fällt auch der Rückgang der reversiblen Kapazität (Bild 7.13) mit 36% nur unwesentlich größer aus.

Wird dasselbe Material bei nur um 20 K höheren Temperaturen zyklisiert (Probe I-2), so ergibt sich ein anderes Bild (Bild 7.16). Bereits nach 3828 Zyklen nehmen die Steigung des Absorptionsplateaus und die Hysterese deutlich zu. Dieser Trend setzt sich fort, bis nach 9676 Zyklen schließlich das Plateau ganz verschwunden ist. Die absolute Kapazität beläuft sich dann noch auf 0,48 H/M (Rückgang um 47%) gemessen bei 1 MPa. Die im Zyklusbetrieb reversibel nutzbare Kapazität ging um 54% zurück. Bei beiden Proben ist auch am Ende der Zyklisierung keine Plateaufenspaltung zu erkennen. Die geringfügige Al-Substitution verhindert das Auftreten der sogenannten γ -Phase vollständig.

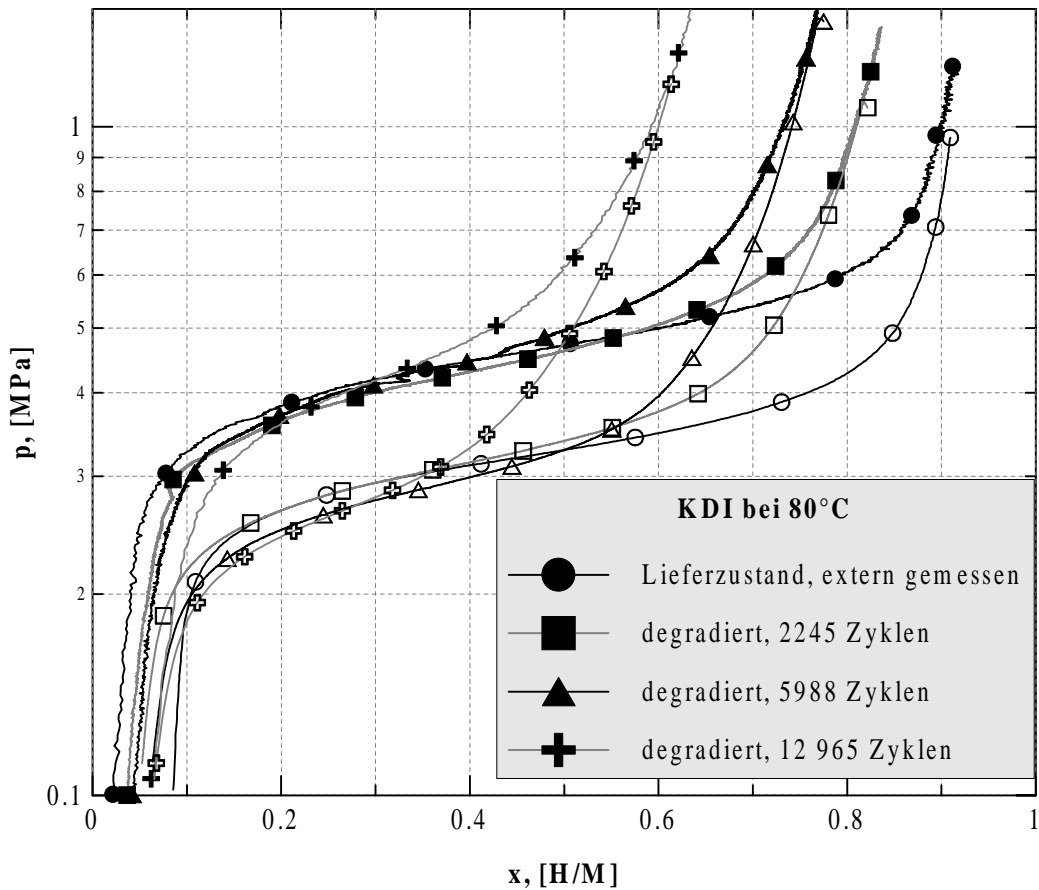


Bild 7.15: LaNi_{4,7}Al_{0,3}, Probe I-5, KDI des zyklerten Materials

7.2.3 Thermische Desorptionsspektroskopie

Beide Proben wurden einem Entgasungsversuch unterzogen. Die Heizrate Φ betrug in beiden Fällen 3 K/min; geheizt wurde von 100°C bis zur Maximaltemperatur von 650°C. Der Wasserstoffdruck im angeschlossenen Behälter betrug am Ende des Versuchs jeweils etwa 140 hPa. In Bild 7.17 sind die Evolutionsraten über der Reaktortemperatur aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß aus der Probe I-2 mehr Wasserstoff ausgetrieben wird. Die genauen Zahlenwerte sind Tabelle 7.6 zu entnehmen.

Tabelle 7.6: Wasserstoffentwicklung bei TDS an degradiertem LaNi_{4,7}Al_{0,3}

Probe	Probenmasse [g]	freigesetzte Wasserstoffmenge [H/M]
I-5	4,92	0,155
I-2	5,29	0,217

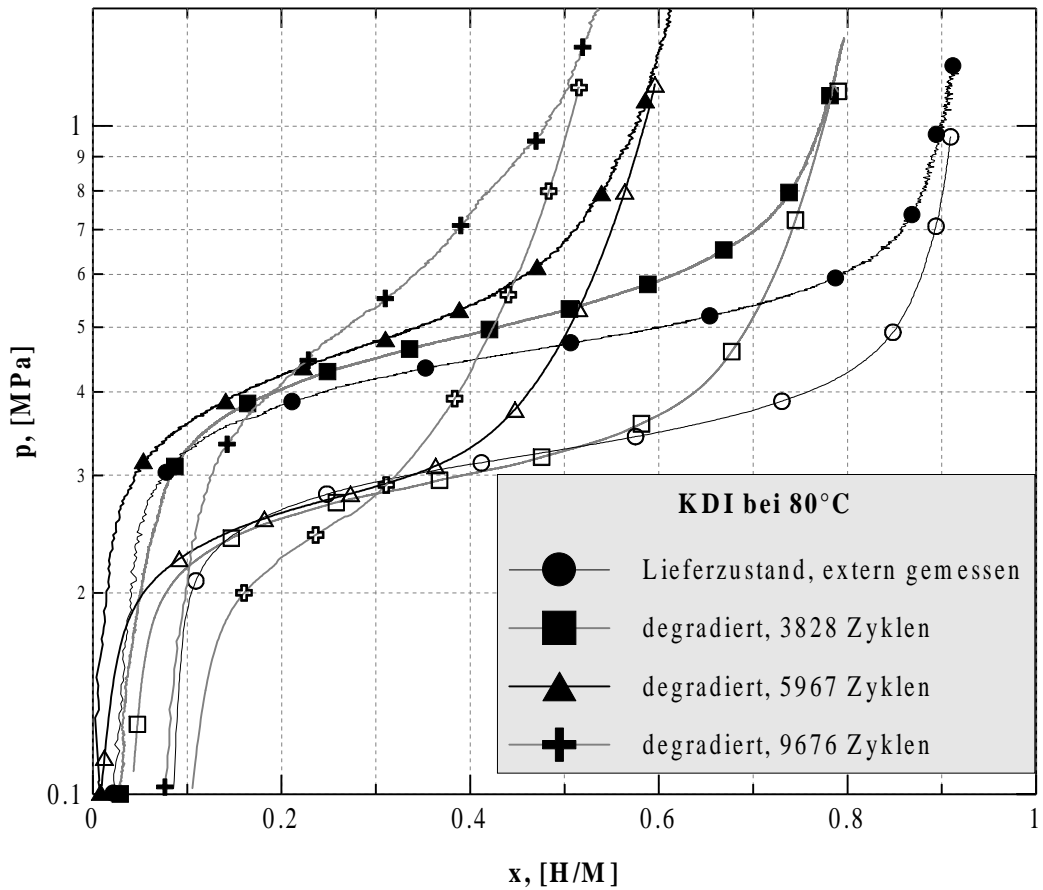


Bild 7.16: $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, I-2, KDI des zyklerten Materials

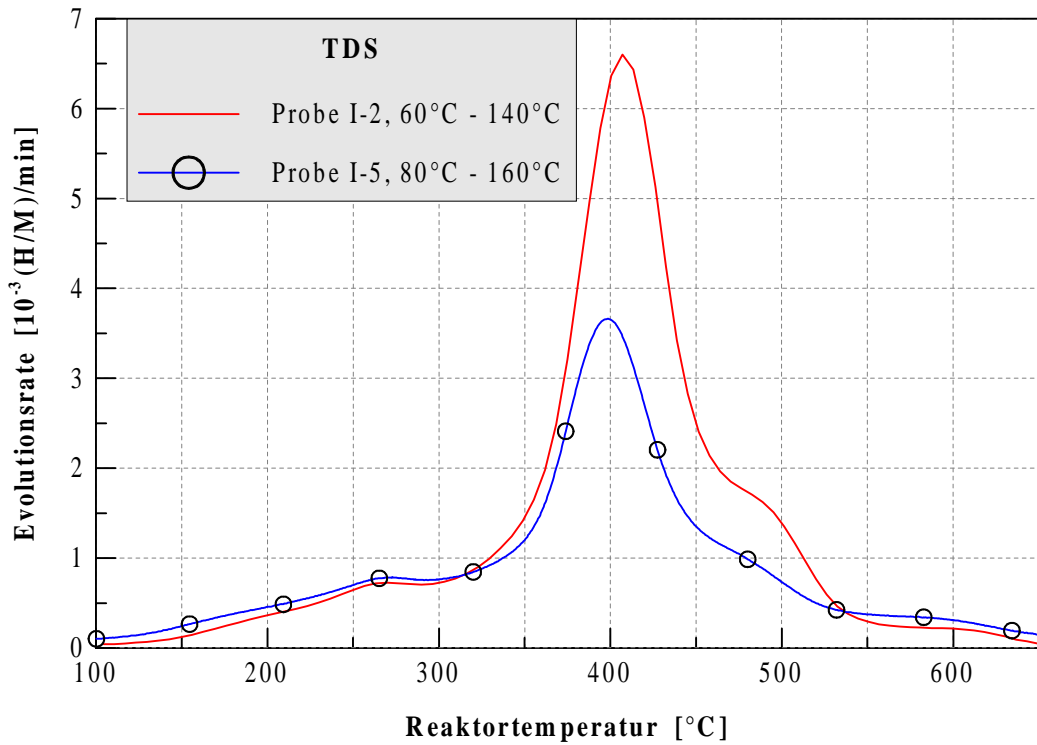


Bild 7.17: $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, Thermische Desorptionsspektroskopie an den Proben I-2 und I-5

Der Wasserstoff wird in drei Stufen ausgetrieben. Das erste und das letzte Evolutionsmaximum sind nur schwach ausgeprägt als Schultern des zentralen Peaks zu sehen. Ihre Lage läßt sich nur durch Subtraktion des mittleren Maximums vom Gesamtspektrum ermitteln. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 7.7 zusammengestellt.

Tabelle 7.7: Lage der Evolutionsmaxima bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$

Probe	Lage der Evolutionsmaxima [°C]		
I-5	273	398	470
I-2	280	408	480

7.2.4 Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung

Bei allen Messungen dominiert die hexagonale, sogenannte CaCu_5 -Struktur (s. Kapitel 3.3), deren Reflexe am oberen Rand der Abbildung (Bild 7.18) mit den zugehörigen Millerschen Indizes versehen sind. Die Gitterparameter der untersuchten Materialien ändern sich im Laufe der Zyklisierung bzw. Regenerierung nur geringfügig (s. Tabelle 7.8). Die Verbreiterung der Reflexe fällt bei den degradierten Stichproben weit schwächer aus als bei LaNi_5 (Bild 7.10, Bild 7.18).

Bei der Probe I-5 sind die beiden Ni-Reflexe im degradierten Zustand nur ansatzweise zu sehen. Bei der bei höherer Temperatur zyklisierten Probe I-2 sind sie dagegen deutlich zu erkennen. Hier tritt auch an der Stelle des stärksten Peaks von LaH_2 bzw. LaH_3 eine erhöhte Zählrate auf. Für sich allein gesehen kann dies jedoch nur als Hinweis, keinesfalls aber als Nachweis dieser Phase gewertet werden.

Tabelle 7.8: Gitterparameter der Proben I-5 und I-2

Probe	Zustand	Gitterparameter	
		a [Å]	c [Å]
I-5, I-2	Lieferzustand	5,041	4,020
I-5	degradiert	5,044	4,025
I-2	degradiert	5,042	4,022
I-5	regeneriert	5,028	4,003
I-2	regeneriert	5,032	4,008

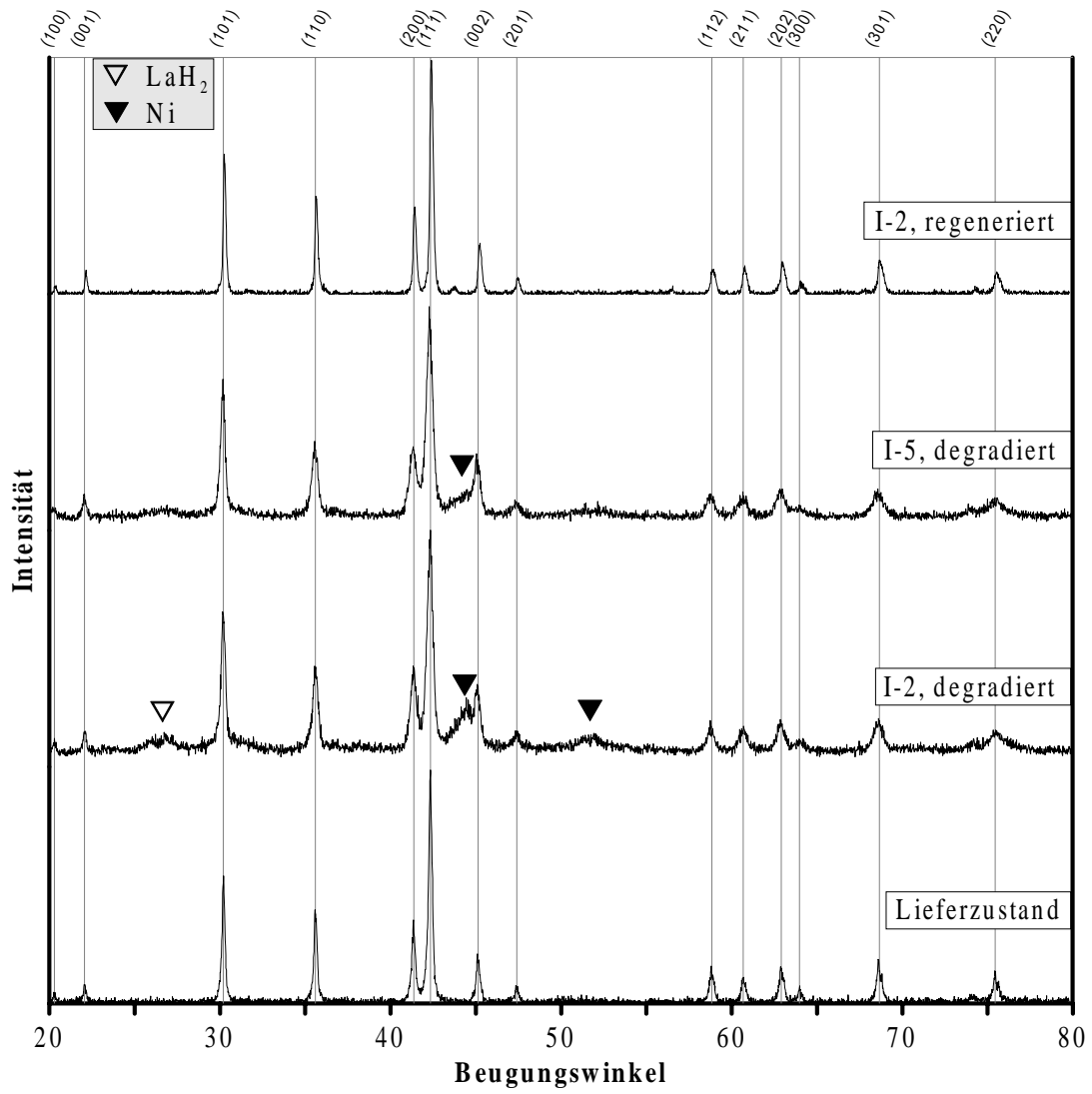


Bild 7.18: $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, Röntgenbeugungsspektren der Proben I-2 und I-5

7.3 Weitere Al-substituierte LaNi₅-Derivate

Zum Zwecke der systematischen Untersuchung des Einflusses der Al-Substitution wurden an drei weiteren LaNi₅-Derivaten Zyklustests durchgeführt. LaNi_{4,75}Al_{0,25} (Probe I-4) wurde zwischen 60°C und 140°C zyklisiert (Zyklusdauer: 720 s). Bei LaNi_{4,85}Al_{0,15} (Probe II-7) dauerte ein kompletter Zyklus zwischen 50°C und 110°C etwa 14 min. Die beiden genannten Materialien unterscheiden sich von den Proben I-2 bzw. I-5 nur durch den Grad der Substitution. Die ternäre intermetallische Verbindung LaNi_{4,5}Al_{0,29}Mn_{0,21} (Probe I-1) hingegen hat den gleichen Al-Anteil wie die in Kap. 7.2 behandelten Proben; jedoch ist zusätzlich ein weiterer Teil des Ni durch Mn substituiert. Das letztgenannte Material wurde bei den gleichen Zyklustemperaturen und -zeiten getestet wie die Probe I-2 (80°C/160°C und $t_{\text{zyk}} = 680$ s), um den Einfluß des Mangans isoliert dokumentieren zu können. Weitere Details zur Zyklisierung sind den Tabellen 9.1, 9.4 und 9.10 im Anhang zu entnehmen.

7.3.1 Zyklisierung von LaNi_{4,75}Al_{0,25}

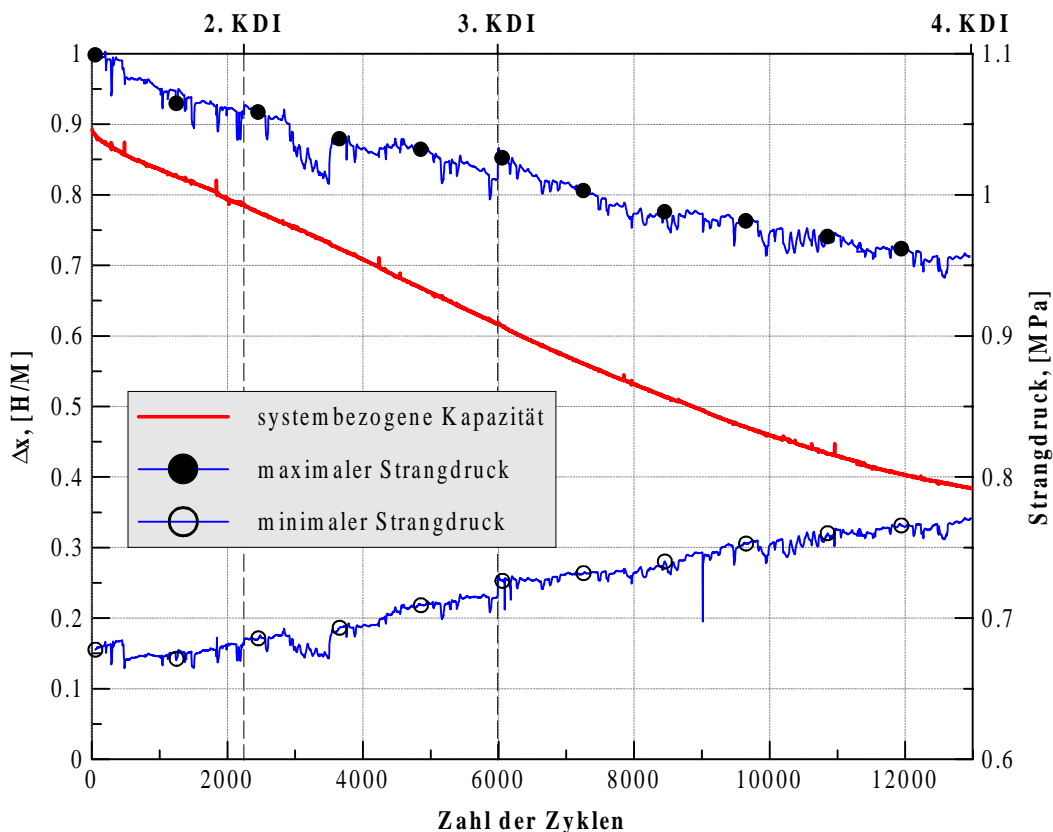


Bild 7.19: Zyklusverlauf von LaNi_{4,75}Al_{0,25}, 60°C / 140°C, Probe I-4

Die reversible, systembezogene Wasserstoffkapazität (Bild 7.19) ging im Lauf der Zyklisierung von 0,89 H/M auf 0,38 H/M, also um 57% zurück. Damit ging ein Rückgang des für die Zyklisierung zur Verfügung stehenden Wasserstoffinventars einher: Der maximale Strangdruck sank von 1,10 MPa auf 0,96 MPa. Der Verlauf der Zyklisierung kann mit Gl. 4.2 modelliert

werden. Die errechneten Parameter sind in Tabelle 7.9 aufgeführt. Der scheinbare Rückgang des Wasserstoffinventars zeigt, daß es auch bei diesem Material zur Bildung von stabileren Hydriden kommt, die unter den Zyklierungsbedingungen nicht mehr zersetzt werden können.

Tabelle 7.9: Degradationsparameter der Proben I-4, II-7 und I-1

Probe	$(\Delta x)_0$ [H/M]	$(\Delta x)_\infty$ [H/M]	k_0 [10^{-5}]	$N_{1/2}$
I-4	0,913	0,089	5,95	11645
II-7	0,783	0,259	13,76	5036
I-1	0,779	0,560	12,68	5465

7.3.2 KDI-Messungen an $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$

Die absolute Wasserstoffspeicherkapazität ging nach 2241 Zyklen von 0,96 H/M (gemessen bei 1 MPa) auf 0,84 H/M, also um 12,5% zurück. Nach ca. 6000 Zyklen waren noch 73% (0,70 H/M) und am Ende der Zyklierung noch 52% (0,50 H/M) der ursprünglichen Kapazität vorhanden (s. Bild 7.20). Bei den ersten drei KDI-Messungen nahmen Plateauausdehnung und Hysterese kontinuierlich zu; zum Ende der Zyklierung war die Phasenübergangscharakteristik ganz verschwunden. Die Steigung der Plateaus steht im Zusammenhang mit Inhomogenitäten

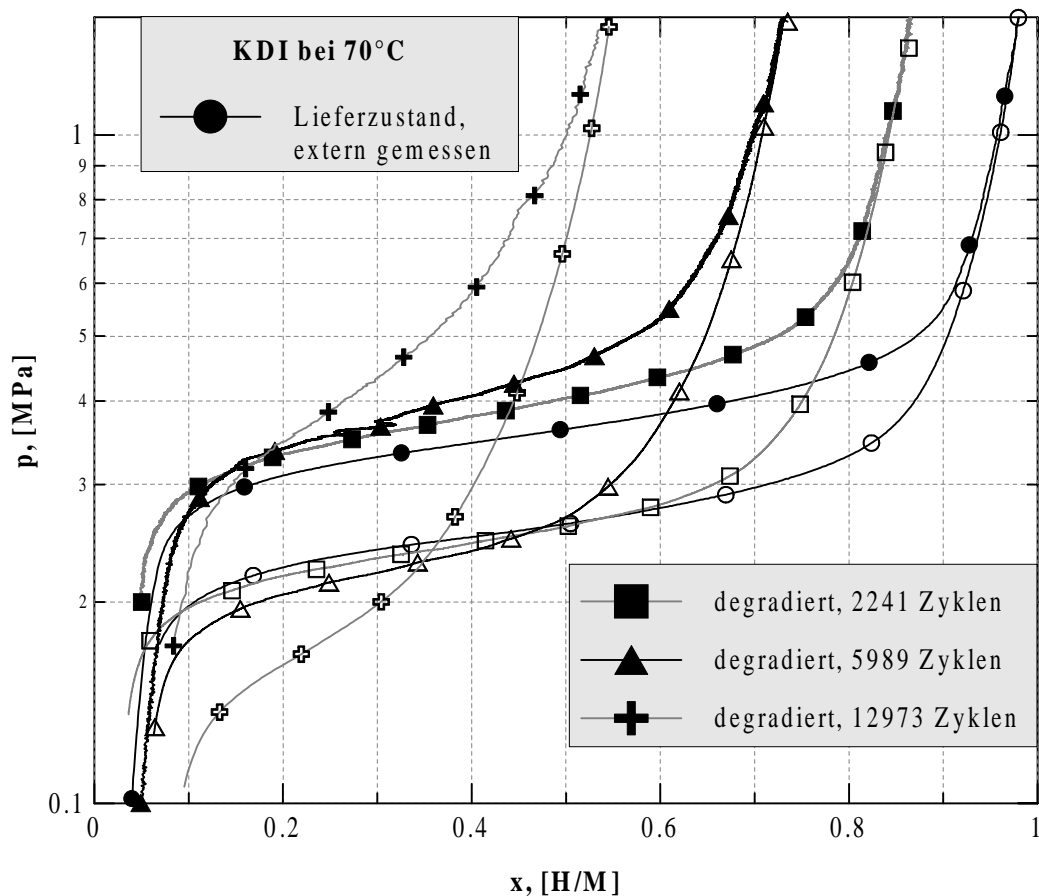


Bild 7.20: $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$, I-4, KDI des zyklerten Materials

in der Struktur und in der Zusammensetzung (s. Kap. 2.2.3). Dies stimmt überein mit dem Befund der Bildung stabiler, La-reicherer Hydride infolge der Disproportionierung.

7.3.3 Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung an $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$

Strukturelle Inhomogenitäten (Spannungen, Verzerrungen) sind auch die Ursache für die Verbreiterung der Beugungsreflexe, die bei der Untersuchung der degradierten Probe auftraten (Bild 7.21). Die Absenkung der Ni-Substitution von 6% Al bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ (Proben I-2 und I-5) auf 5% bei Probe I-4 führt bei identischen Zyklierungsbedingungen (vgl. I-5 in Kap. 7.2) zu einer deutlich ausgeprägteren Disproportionierung. Sowohl die beiden Ni-Peaks als auch der Hauptpeak des Lanthanhydridspektrums sind bei diesem Material deutlich zu sehen. Außerdem sind die Maxima im Spektrum der degradierten Probe zu größeren Beugungswinkeln hin verschoben. Die Gitterparameter der Legierung gehen (s. Tabelle 7.10) in allen Raumrichtungen leicht zurück. Die Strukturaufklärung bestätigt so die Ergebnisse aus den beiden vorangegangenen Abschnitten.

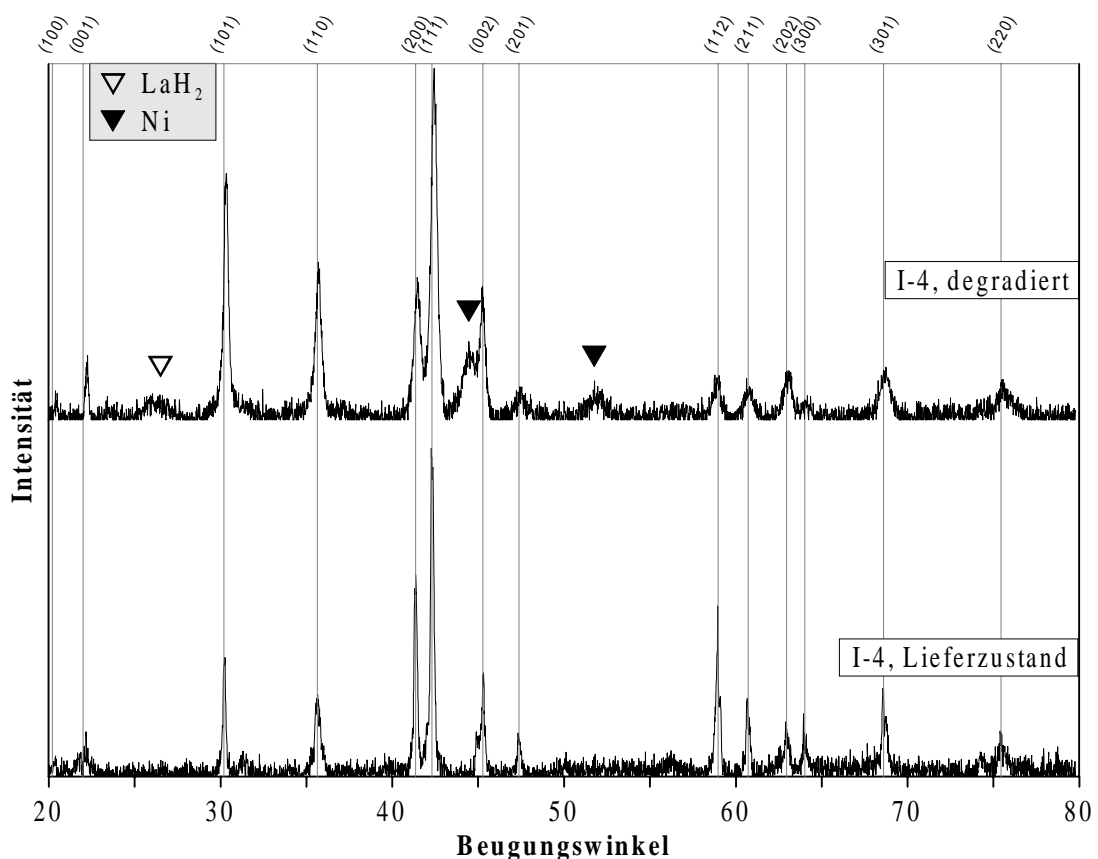


Bild 7.21: $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$, Röntgenbeugungsspektren der Probe I-4

Tabelle 7.10: Gitterparameter der Proben I-4, II-7 und I-1

Material	Probe	Zustand	Gitterparameter	
			a [Å]	c [Å]
$\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$	I-4	Lieferzustand	5,037	4,007
		degradiert	5,027	4,000
$\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$	II-7	Lieferzustand	5,002	3,995
		degradiert	5,022	3,994
		regeneriert	5,015	3,993
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$	I-1	Lieferzustand	5,022	4,011
		degradiert	5,049	4,042

7.3.4 Zyklisierung von $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$

Bei der Zyklisierung von Probe II-7 in der luftgekühlten Anlage II wurden sehr viel größere Zykluszahlen erreicht. In der ersten Zyklisierungsphase bis 25070 Zyklen degradierte das Material exponentiell mit einem k_0 -Wert von $13,76 \cdot 10^{-5}$ (Bild 7.22; vgl. Tabelle 7.9) und damit schneller als die anderen Al-substituierten LaNi_5 -Derivate. Durch die großen Zykluszahlen ist der exponentielle Charakter des Kapazitätsrückgangs deutlich zu erkennen.

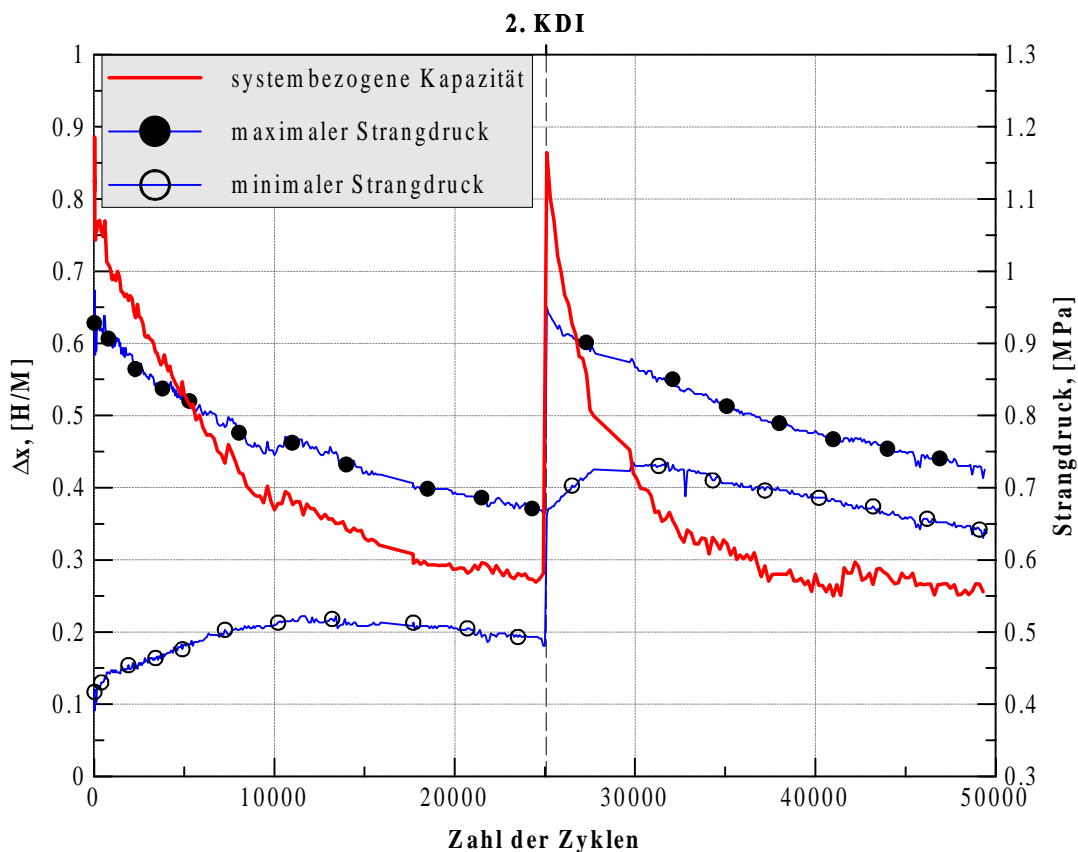


Bild 7.22: Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$, Probe II-7

Bereits nach 5036 Zyklen ist bei dieser Probe die Hälfte des zu erwartenden Rückgangs der Speicherkapazität erreicht ($(\Delta x)_\infty = 0,255 \text{ H/M}$). Nach 25070 Zyklen wurde einer der vier Reaktoren zur weiteren Untersuchung des degradierten Materials (KDI, XRPD) ausgebaut. Das Probenpulver in den verbleibenden drei Reaktoren wurde in der Zyklusanlage regeneriert, d.h. die drei Reaktoren wurden evakuiert und auf 400°C aufgeheizt. Bei angeschlossener Vakuumpumpe wurde die Temperatur 17 h lang konstant gehalten. Dann kühlte die Probe wieder auf Raumtemperatur ab. Die Entnahme eines weiteren Reaktors ermöglichte die Validierung der Regenerierungsprozedur. Tatsächlich wurde mit $\Delta x = 0,87 \text{ H/M}$ ein ähnlich großer Startwert erreicht wie zu Beginn der ersten Zyklierungsphase ($0,88 \text{ H/M}$).

In der zweiten Zyklierungsphase wurde der maximale Systemdruck mit $p_{max} = 0,94 \text{ MPa}$ auf denselben Wert eingestellt wie zu Anfang der Zyklierung (s. Bild 7.22). Durch die Halbierung der Probenmenge (Entnahme von zwei der vier Reaktoren) halbierte sich auch die während eines Zyklus durchlaufene Druckdifferenz. In der zweiten Zyklierungsphase degradierte das Material deutlich schneller; der zu erwartende Endwert $(\Delta x)_\infty = 0,22 \text{ H/M}$ weicht jedoch nur geringfügig ab. Nach insgesamt 49.300 Zyklen betrug die verbleibende reversible Wasserkapazität $0,255 \text{ H/M}$.

Im Unterschied zu allen anderen untersuchten Proben steigt der minimale Systemdruck im Laufe der Zyklierung nicht kontinuierlich an. Dieses Verhalten zeigt, daß eine Leckage im System vorliegt. Mit der einschränkenden Maßgabe, daß eine Kontamination oder eine Überhitzung des Probenpulvers unter allen Umständen zu vermeiden war, gelang es trotz intensiver Bemühungen leider nicht, das Leck zu lokalisieren.

7.3.5 KDI-Messungen an $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$

Bei der Zyklusanlage II sind in-situ keine KDI-Messungen möglich. Bei der Probe II-7 wurden deshalb die KDI-Messungen vor Beginn der Zyklierung, nach Abschluß der ersten Zyklierungsphase und nach der Regenerierung durchgeführt (Bild 7.23). Gemessen bei 2 MPa ging die absolute Speicherkapazität von $1,02 \text{ H/M}$ auf $0,66 \text{ H/M}$ zurück (-35%). Plateausteigung und Hysterese waren im degradierten Zustand deutlich größer. Auffallend ist vor allem der geringe Plateaudruck bei der Desorptions-KDI.

Durch die Regenerierung gelang es, die ursprüngliche Speicherkapazität weitgehend wiederherzustellen ($0,98 \text{ H/M}$). Die Hysterese erreichte jedoch nicht ihren Ausgangswert. Die Plateausteigung ging lediglich bei der Absorption auf den im Lieferzustand gemessenen Wert zurück.

Bei den TDS-Versuchen an den Proben I-2 und I-5 zeigte sich (s. Tab. 7.7) das letzte Evolutionsmaximum erst bei ca. 475°C . Im Vergleich dazu war die Regenerierungstemperatur hier mit 400°C relativ gering und konnte auch durch die lange Haltezeit von 17 h nicht vollständig kompensiert werden.

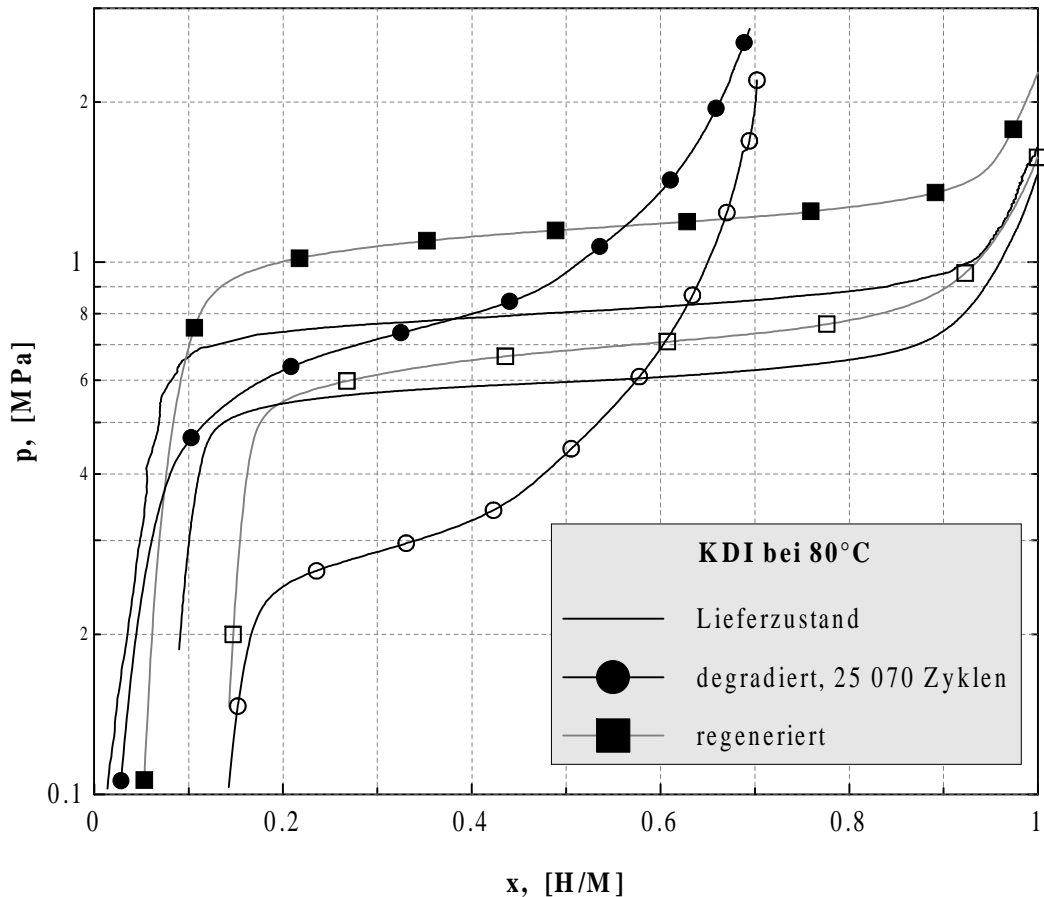


Bild 7.23: $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$, II-7, KDI des zyklerten Materials

7.3.6 Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung an $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$

Die bei der Strukturaufklärung ermittelten Gitterparameter ($5,002 \text{ \AA} \leq a \leq 5,022 \text{ \AA}$; $3,993 \text{ \AA} \leq c \leq 3,995 \text{ \AA}$; s. Tab. 7.10) liegen für dieses Material etwas unter den Werten, die für die Proben I-4 und I-1 gemessen wurden. Im Laufe der Zyklierung änderte sich lediglich der Parameter a ; der Abstand zweier benachbarter La-Atome entlang der sechszähligen Symmetrieachse (Gitterparameter c) blieb im Rahmen der Meßunsicherheit konstant.

Die Beugungsspektren im Lieferzustand und im regenerierten Zustand der Probe sind qualitativ nicht unterscheidbar. In Bild 7.24 sind deshalb nur die Spektren im degradierten und im regenerierten Zustand eingetragen. Während das Material bei Lieferung und nach der Regenerierung vollständig einphasig vorliegt, sind im Spektrum der degradierten Probe zwei zusätzliche Peaks an den Positionen der beiden intensivsten Ni-Maxima zu erkennen. Auch hier disproportioniert also ein Teil des Materials in La-reiche La-Ni-Verbindungen und elementares Ni. Die Verbreiterung der Reflexe im degradierten Zustand kann auf Verzerrungen und auf die Verkleinerung der einkristallinen Bereiche zurückgeführt werden. Da die Verbreiterung bei der Regenerierung deutlich zurückgeht, kann der Partikelzerfall, der durch die Regenerierung nicht beeinflußt wird, als Ursache für die Verbreiterung ausgeschlossen werden.

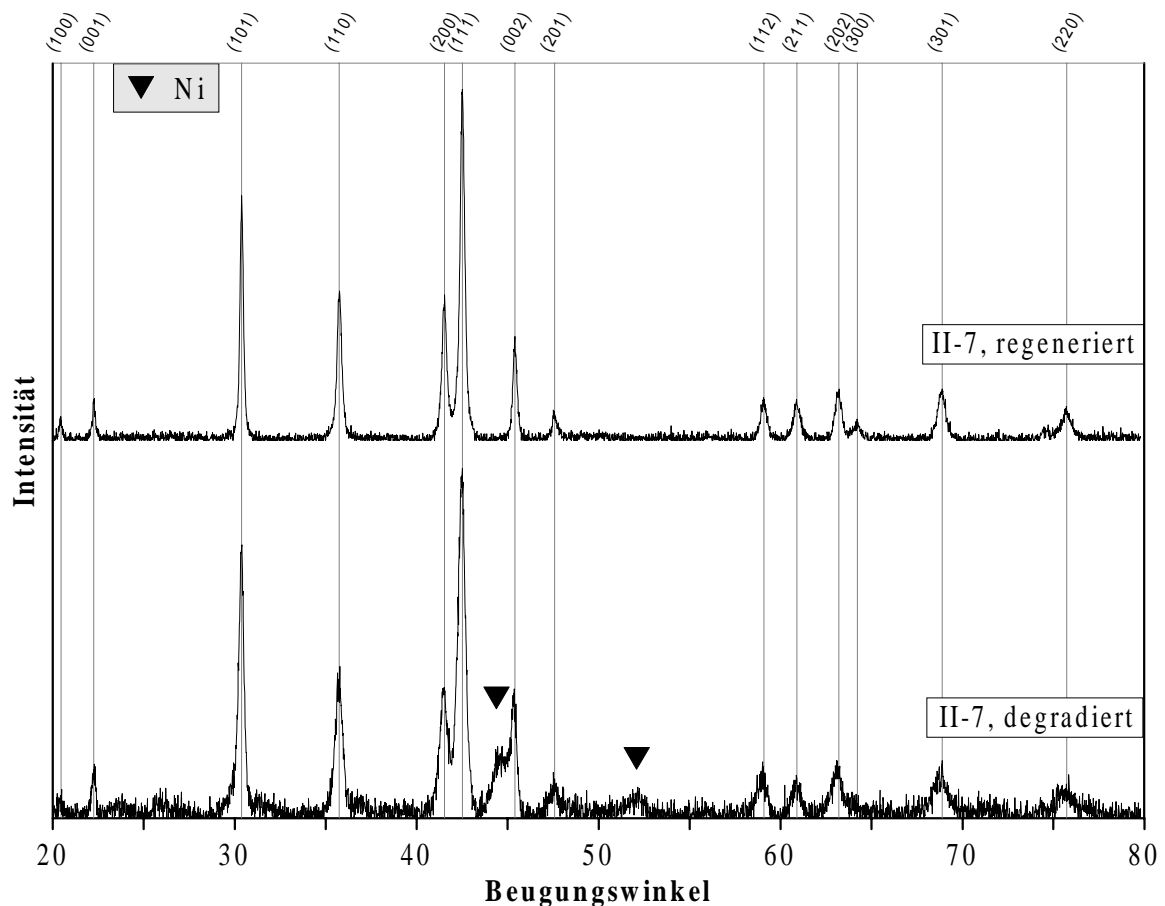


Bild 7.24: $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$, Röntgenbeugungsspektren der Probe II-7

7.3.7 Zyklisierung von $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$

Bei der Zyklisierung von Probe I-1 konnte die maximale Probertemperatur von $T_{max} = 160^\circ\text{C}$ infolge eines technischen Defekts in der Zeit zwischen der zweiten und der dritten KDI-Messung nicht erreicht werden. T_{max} ging zurück bis auf ca. 145°C . Dies führte zu einer unvollständigen Desorption - es konnte nicht mehr die ganze zur Verfügung stehende Plateaulänge im Zyklusbetrieb ausgenutzt werden - und deshalb kam es in dieser Phase auch zu einem Rückgang des maximalen Strangdrucks p_{max} (s. Bild 7.25). Die Zyklisierung wurde trotz des Defekts weitergeführt, um möglichst große Zykluszahlen zu erreichen.

Bei der mathematischen Modellierung des Kapazitätsrückgangs wurden die Meßwerte aus dieser Phase nicht berücksichtigt (s. Tab. 7.9). Der Grenzwert $(\Delta x)_\infty$ der reversiblen Kapazität liegt mit einem Wert von 0,560 H/M deutlich höher als bei den ähnlich zusammengesetzten Materialien I-4 (0,089 H/M) und II-7 (0,259 H/M). Bei einem k_0 -Wert von $12,68 \cdot 10^{-5}$ wird die Hälfte des zu erwartenden Kapazitätsrückgangs nach 5465 Zyklen erreicht.

Die für den Zyklusbetrieb relevante, reversible Wasserstoffspeicherfähigkeit ging im Laufe der insgesamt 9374 Zyklen von 0,80 H/M auf 0,62 H/M (-23%) zurück. Analog zu den anderen untersuchten Proben deutet auch in diesem Fall der Verlauf des minimalen und des maximalen Strangdrucks darauf hin, daß ein Teil des Wasserstoffinventars dergestalt in der Probe gebunden wurde, daß im Zyklusbetrieb keine Desorption möglich war.

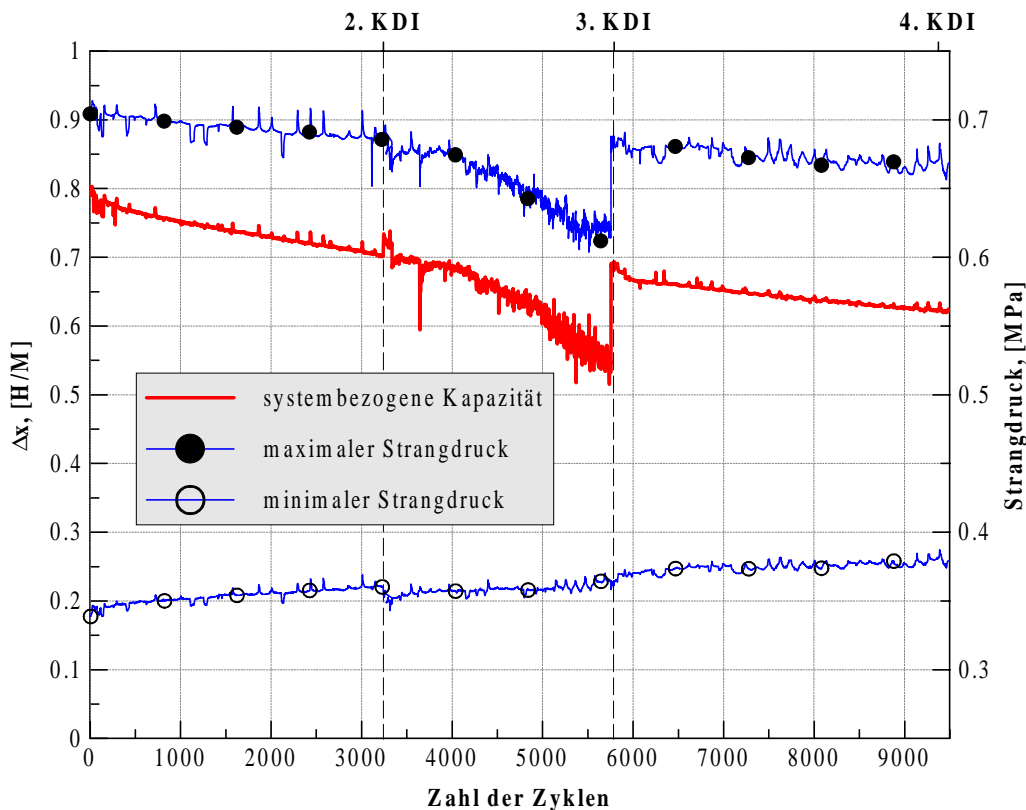


Bild 7.25: Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$, Probe I-1

7.3.8 KDI-Messungen an $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$

Gegenüber Material I-2 bzw. I-5 bewirkt die zusätzliche Mn-Substitution eine Absenkung der Gleichgewichtsdrücke. Die KDI-Serienmessungen wurden deshalb bei Probe I-1 bei 130°C durchgeführt (Bild 7.26).

Die Wasserstoffkapazität (abgelesen bei 2 MPa) betrug zunächst 0,88 H/M. Nach 3240 Zyklen ging sie um 5% auf 0,84 H/M zurück. Nach weiteren 2553 Zyklen wurden 0,78 H/M, also 89% des Ausgangswerts gemessen. Nach Abschluß der Zyklierung (insgesamt 9374 Zyklen) standen noch 0,71 H/M bzw. 81% der ursprünglichen Speicherkapazität zur Verfügung.

Die Steigung der Plateaus und die Hysterese zwischen Absorption und Desorption wuchsen von Messung zu Messung. Die Hysterese veränderte sich allerdings zwischen der zweiten und der dritten KDI-Messung nur geringfügig. In diesem Zeitraum lag T_{max} unterhalb des Sollwerts von 160°C (s. Kap. 7.3.7). Dies deutet darauf hin, daß die Entwicklung der Hysterese im Zyklusbetrieb stark von den Zyklierungstemperaturen abhängt. Ob es sich um eine direkte Abhängigkeit handelt oder ob die Temperatur dabei nur indirekt eine Rolle spielt (die kleinere Temperaturdifferenz bewirkt bei festgehaltener Zykluszeit bspw. auch eine Verringerung der Reaktionsrate), kann aufgrund dieses Befundes nicht geklärt werden.

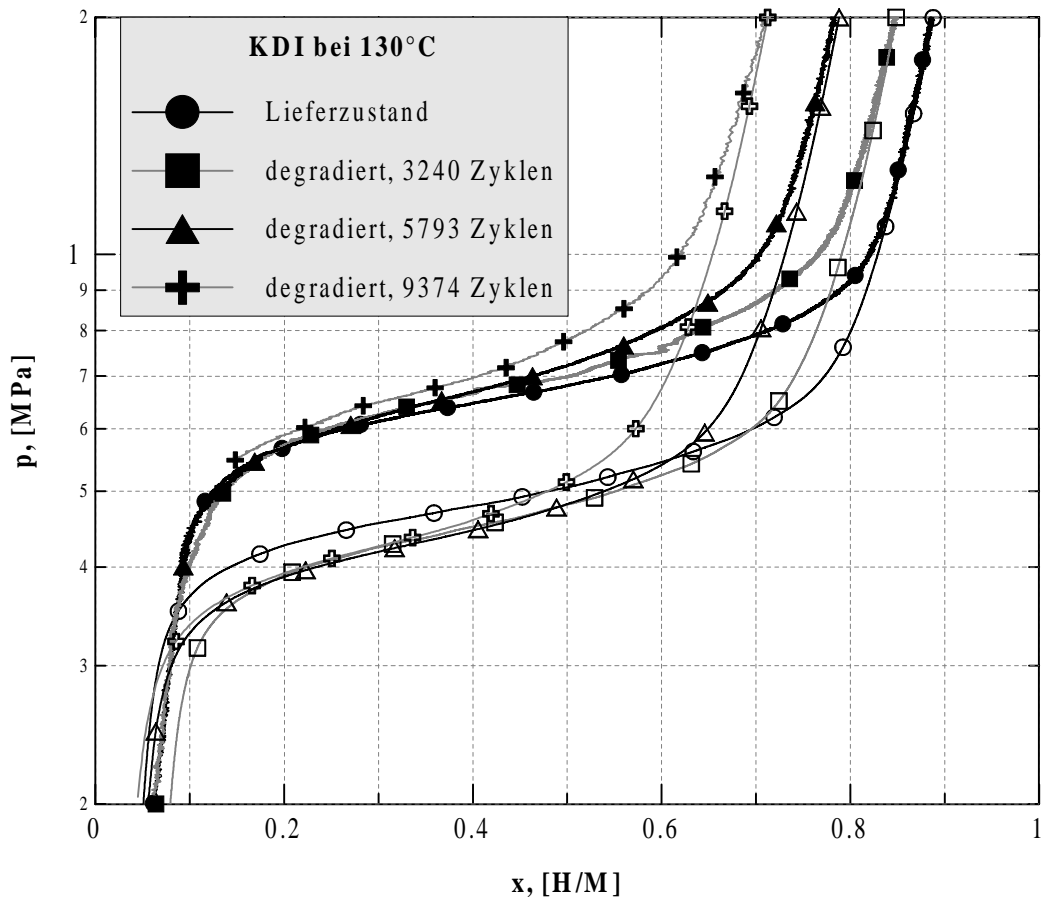


Bild 7.26: $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$, I-1, KDI des zyklerten Materials

7.3.9 Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung an $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$

Das Spektrum der Probe im Lieferzustand zeigt relativ breite Beugungsreflexe (Bild 7.27). Dies ist wahrscheinlich eine Folge der unzureichenden Zerkleinerung der für die Messung eingesetzten Pulverpartikel, die im Lieferzustand einen mittleren Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ - $200\ \mu\text{m}$ aufwiesen.

Nach Beendigung der Zyklierung hat sich das Spektrum aufgespalten. Die intensiveren Peaks wurden für die Berechnung der Gitterparameter herangezogen (s. Tab. 7.10). Die so abgeleiteten Werte für a und c weichen um ca. $0,03\ \text{\AA}$ und damit um wesentlich mehr als bei den anderen in Tabelle 7.10 zum Vergleich aufgeführten Materialien von den ursprünglichen Werten ab (a : $5,022\ \text{\AA} \rightarrow 5,049\ \text{\AA}$; c : $4,011\ \text{\AA} \rightarrow 4,042\ \text{\AA}$). Hierfür sind verschiedene Ursachen denkbar: Zum Einen ist es möglich, daß die Probe vor der Messung nicht vollständig desorbiert wurde und somit in einem Teil der Probe noch Wasserstoff gelöst ist (α -Phase). Tatsächlich zeichnet sich die α -Phase durch eine geringfügige Volumenzunahme aus - allerdings existieren für das vorliegende Material keine Referenzmessungen. Bei LaNi_5 weichen die Gitterparameter in der α -Phase höchstens um $0,01\ \text{\AA}$ von den Werten für die reine Legierung ab (s. Tab. 3.3) [128]. Weitere mögliche Ursachen sind eine Entmischung der Substituenten oder die Bildung von Überstrukturen. Eine eingehende Überprüfung der verschiedenen Möglichkeiten war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Im Spektrum der degradierten Probe zeigten sich keine Hinweise auf evtl. durch eine Disproportionierung entstandene zusätzliche Phasen.

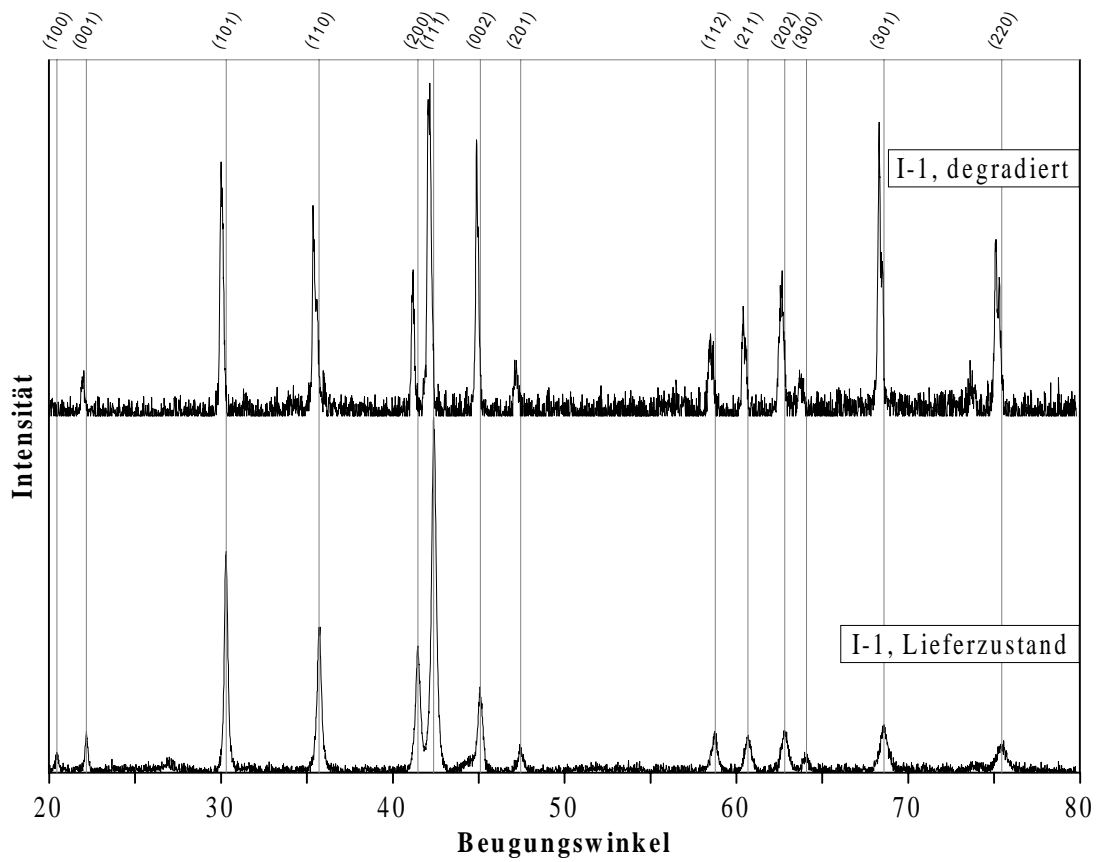


Bild 7.27: $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.29}\text{Mn}_{0.21}$, Röntgenbeugungsspektren der Probe I-1

7.4 Sn-substituierte LaNi₅-Derivate

Sn-substituierte LaNi₅-Abkömmlinge sind vielversprechende Kandidaten bei der Suche nach chemischen Wasserstoffspeichern für den Zyklusbetrieb [37]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Langzeit-Zyklustests an LaNi_{4,7}Sn_{0,3} (II-4) und LaNi_{4,55}Sn_{0,45} (II-5) durchgeführt. Beide Materialien wurden in der Anlage II (elektrisch beheizt, luftgekühlt) untersucht.

Probe II-4 wurde bei einer Zykluszeit von ca. 700 s 22 000 mal zwischen 50°C und 170°C zyklert. Der maximale Systemdruck betrug zu Beginn 1,17 MPa. Probe II-5 durchlief insgesamt 82 300 Zyklen zwischen 100°C und 200°C bei einer Zykluszeit von ca. 600 s. Der maximale Systemdruck wurde im Laufe der Zyklierung mehrfach variiert. Weitere Details zur Zyklierung sind den Tabellen 9.8 und 9.9 im Anhang zu entnehmen.

7.4.1 Zyklierung von LaNi_{4,7}Sn_{0,3}

In Bild 7.28 fällt zunächst auf, daß die anfängliche reversible Speicherkapazität mit einem Wert von 0,69 H/M geringer ist als bei den Al-substituierten Legierungen (s. Kap. 7.3). Im Laufe der Zyklierung geht sie um 23% auf 0,53 H/M zurück. Nach 22 000 durchlaufenen Zyklen ist kein oder evtl. noch kein exponentieller Verlauf der Kapazität zu erkennen; die Steigung der linear beschreibbaren Degradation beträgt $-7,5 \cdot 10^{-6}$ H/M pro Zyklus.

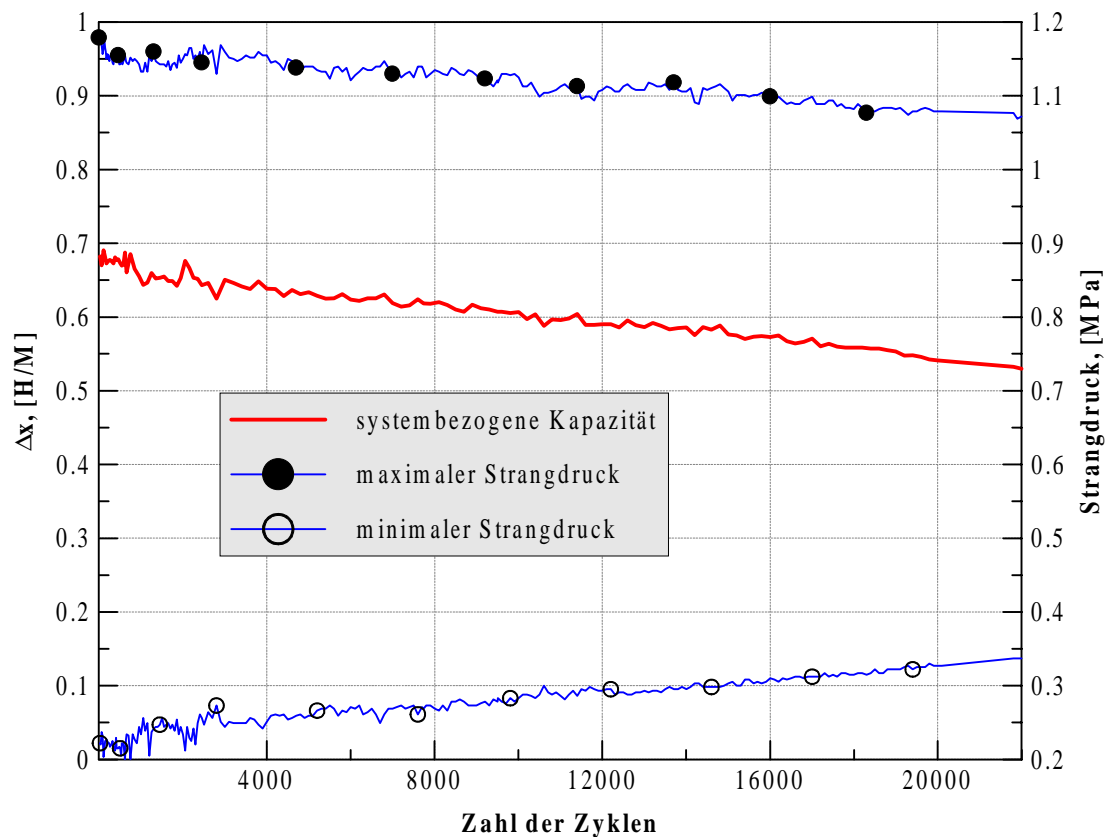


Bild 7.28: Zyklusverlauf von LaNi_{4,7}Sn_{0,3}, Probe II-4

7.4.2 KDI-Messungen an $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$

Gemessen bei 2 MPa geht die absolute Speicherkapazität von 0,92 H/M auf 0,69 H/M, also um 25% zurück (Bild 7.29). Gleichgewichtsdruck und Plateausteigung nehmen zu. Im Vergleich zu den in Kap. 7.3 beschriebenen Materialien sind die Plateaus bereits im Lieferzustand deutlich gekrümmt und stark geneigt. Der Übergang vom Plateaubereich in den Lösungsast der β -Phase ist fließend. Darin liegt auch der Grund für die geringere reversible Kapazität (75% der absoluten Kapazität) bereits zu Beginn der Zyklostests.

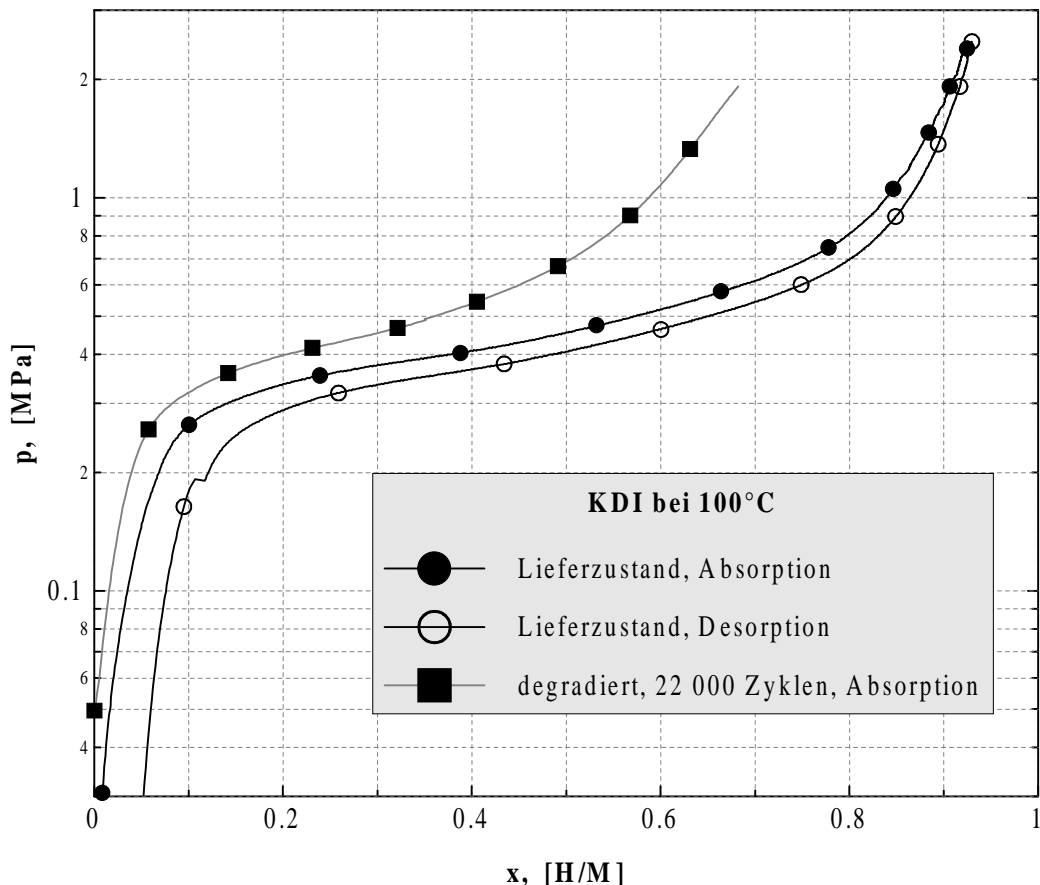


Bild 7.29: $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$, II-4, KDI des zyklisierten Materials

7.4.3 Thermische Desorptionsspektroskopie an $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$

Der TDS-Versuch wurde am degradierten Material der Probe II-4 durchgeführt. Die Probenmasse betrug 45,11 g. Die Temperatur stieg von 100°C mit einer Heizrate von 3 K/min bis auf 600°C an. Der Wasserstoffdruck im angeschlossenen Behälter betrug am Ende der Aufheizzeit $p = 8,5 \text{ kPa}$. Die ausgetriebene Wasserstoffmenge belief sich auf 0,0425 H/M und war damit nur etwa halb so groß wie die Wasserstoffmenge (0,084 H/M), die gemäß dem Verlauf von p_{max} in Bild 7.28 während der Zyklisierung irreversibel in der Probe gespeichert wurde.

Die Wasserstoffentwicklung (Bild 7.30) erfolgte auch bei diesem Material in drei Stufen; die Evolutionsmaxima liegen bei 309°C , 438°C und 500°C .

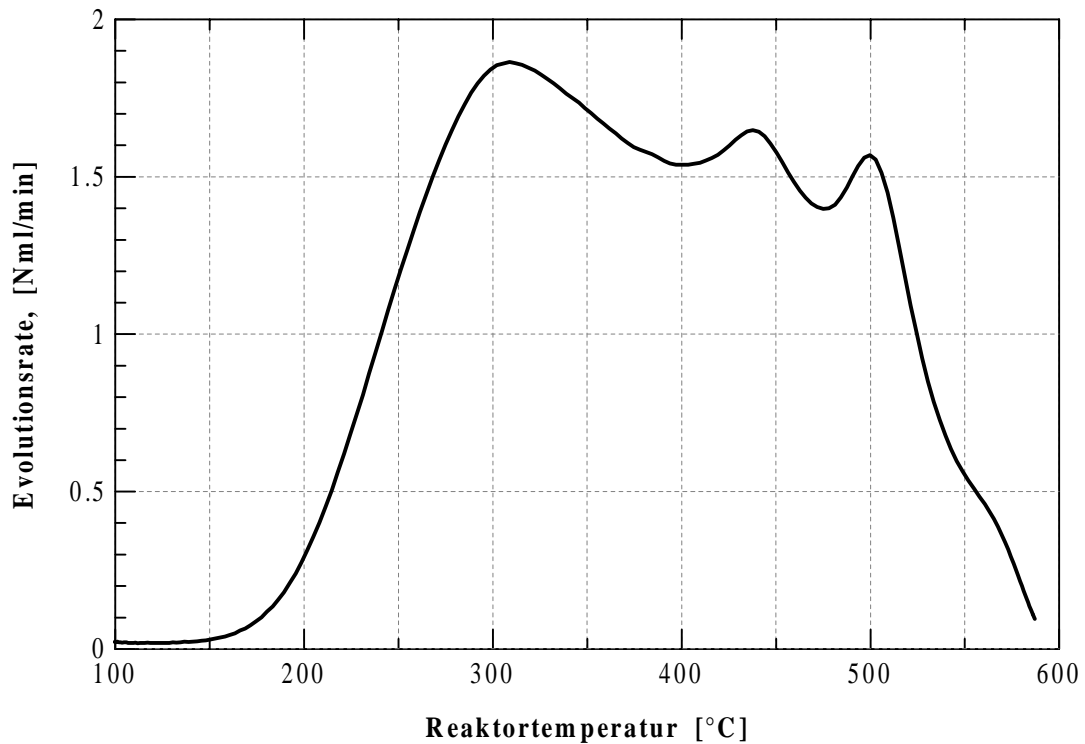


Bild 7.30: LaNi_{4,7}Sn_{0,3}, Thermische Desorptionsspektroskopie an der Probe II-4

7.4.4 Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung an LaNi_{4,7}Sn_{0,3}

In den Röntgenbeugungsspektren der drei untersuchten Proben des Materials II-4 (Bild 7.31) sind weder quantitativ noch qualitativ signifikante Unterschiede zu erkennen. Es zeigt sich jeweils das Bild eines einphasigen Materials der LaNi₅-Struktur. Dies spiegelt sich auch in den aus den Spektren berechneten Gitterparametern (s. Tab. 7.11) wider.

Die Sn-Atome haben einen deutlich größeren Radius als die von ihnen ersetzten Ni-Atome. Dies führt im Vergleich zu LaNi₅ zu größeren Gitterparametern bzw. zu einer Zunahme des Volumens der Elementarzelle.

Tabelle 7.11: Gitterparameter der Probe II-4

Material	Probe	Zustand	Gitterparameter	
			<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]
LaNi _{4,7} Sn _{0,3}	II-4	Lieferzustand	5,079	4,046
		degradiert	5,073	4,034
		regeneriert	5,068	4,040

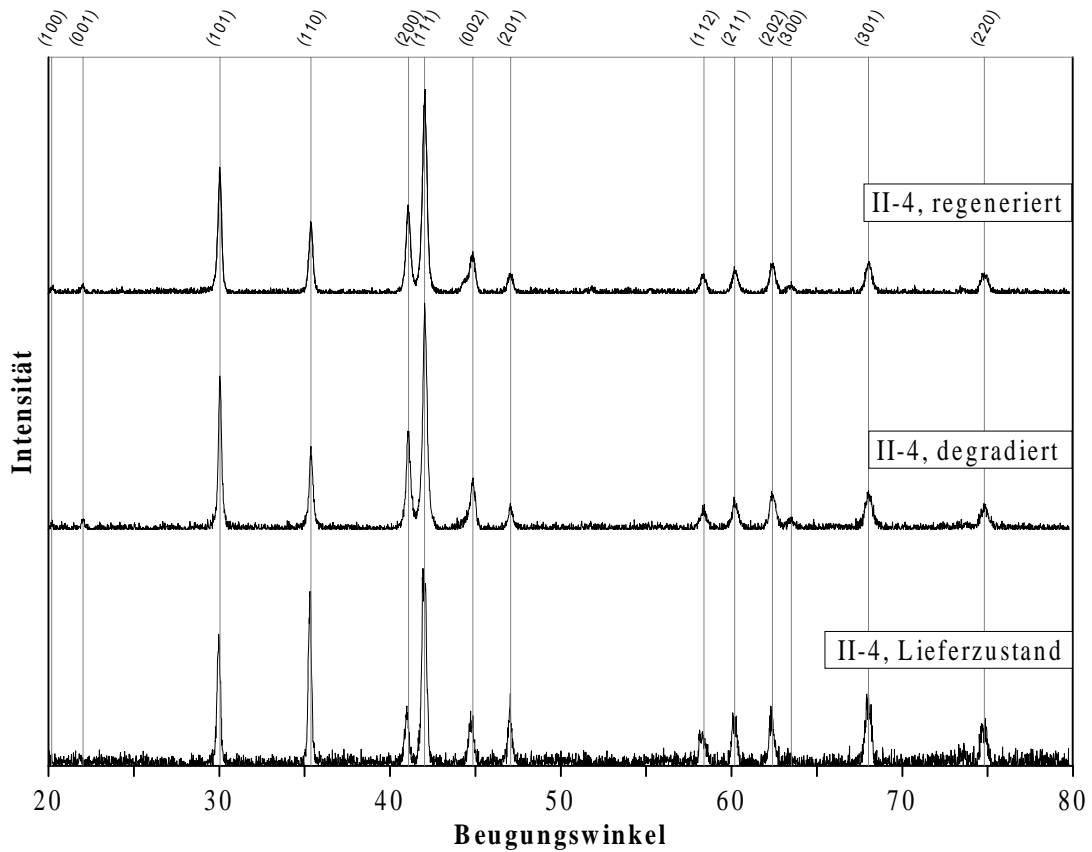


Bild 7.31 : $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}$, Röntgenbeugungsspektren der Probe II-4

7.4.5 Zyklisierung von $\text{LaNi}_{4.55}\text{Sn}_{0.45}$

Material II-5 durchlief mit insgesamt 82 300 Zyklen die weitaus größte Zahl von Testzyklen aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien. Infolge der vergleichsweise steilen und wenig ausgeprägten Plateaubereiche in der p - T -Charakteristik (Bild 7.33) betrug die maximale, im Zyklusbetrieb reversibel nutzbare Speicherkapazität nur 0,565 H/M (Bild 7.32). Das Druckniveau in dem geschlossenen System wurde mehrfach variiert. Für die erste Zyklisierungsphase (bis 24 000 Zyklen) wurden aus den Meßwerten die Parameter der Modellfunktion nach Gl. 4.2 bzw. 4.6 berechnet. Sie sind in der folgenden Tabelle 7.12 zusammengestellt.

Tabelle 7.12: Degradationsparameter der Probe II-5

Probe	$(\Delta x)_0$ [H/M]	$(\Delta x)_\infty$ [H/M]	k_0 [10^{-5}]	$N_{1/2}$
II-5	0,555	0,454	11,73	5906

Die reversible Speicherkapazität nahm in dieser Phase von 0,565 H/M auf 0,455 H/M um 19,5% ab. Der Rückgang fiel also geringer aus als nach 22 000 Zyklen bei Material II-4 (23%).

Nach 53 340 Zyklen wurde einer der vier identischen Reaktoren für KDI-Messungen am degradierten Material ausgebaut. Die übrigen Reaktoren wurden in der Zyklusanlage regene-

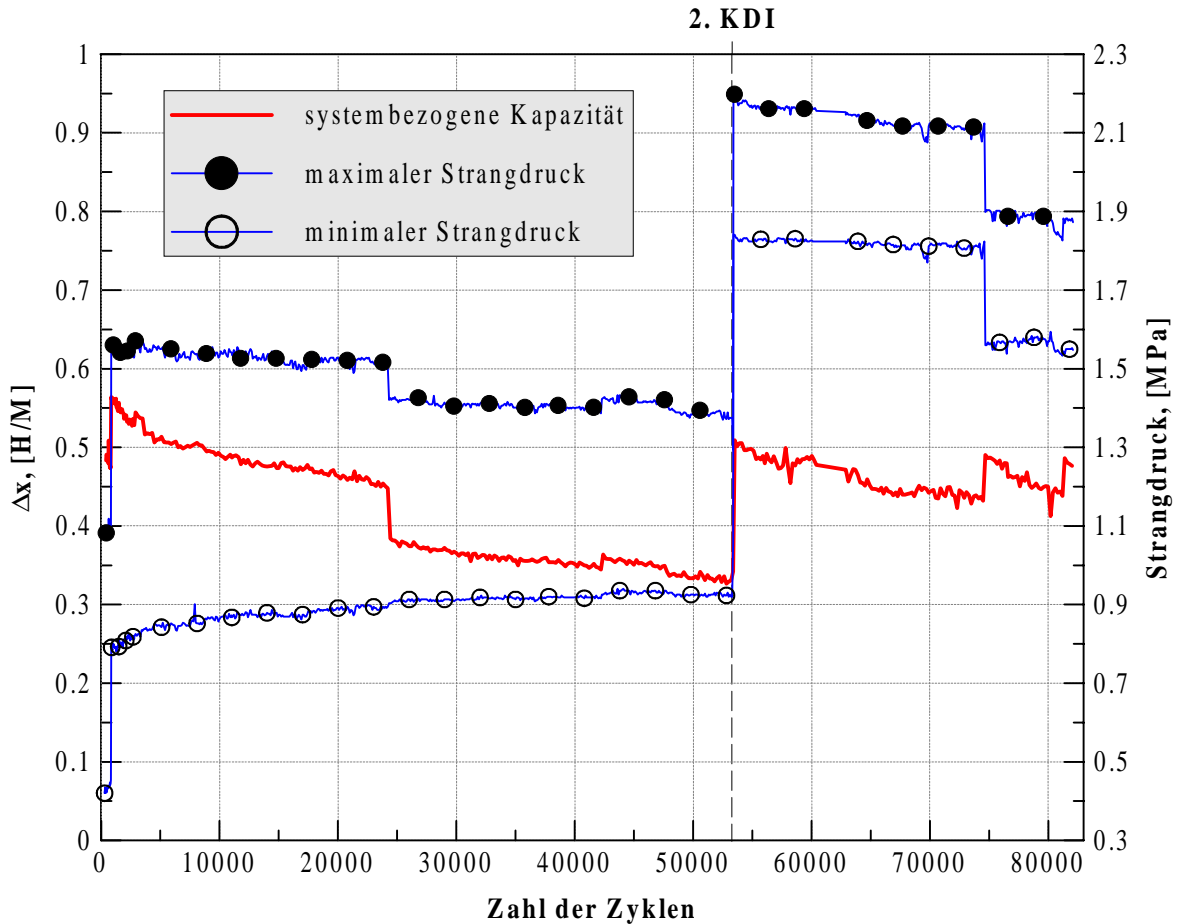


Bild 7.32: Zyklusverlauf von $\text{LaNi}_{4.55}\text{Sn}_{0.45}$, Probe II-5

riert. Sie wurden bei angeschlossener Vakuumpumpe ($p < 1 \text{ Pa}$) auf 400°C erhitzt. Die Temperatur wurde 24 h lang konstant gehalten; anschließend kühlten die Reaktoren auf Umgebungstemperatur ab. Im regenerierten Zustand wurde das Material einer weiteren KDI-Messung unterzogen.

In der darauffolgenden Phase der Zyklustests (Zyklus Nr. 53 340 bis 73 800) wurde untersucht, welchen Einfluß eine Anhebung des Systemdrucks ($p_{max} = 2,20 \text{ MPa}$) auf den Verlauf der Degradation hat. p_{max} wurde dabei lediglich soweit erhöht, daß sich dadurch noch keine Verringerung der nutzbaren Kapazität einstellte. Die reversible Kapazität sank im Laufe der ca. 20 000 Zyklen um 16% von 0,51 H/M auf 0,43 H/M. Das Ausmaß der Degradation entspricht also genau den in der ersten Zyklierungsphase gemessenen Ergebnissen (19% Rückgang während 24 000 Zyklen).

Die Anhebung der Kapazität nach 73 800 bzw. nach 82 000 Zyklen beruht lediglich auf Variationen des Wasserstoffinventars im untersuchten System. Nach 24 000 Zyklen konnte durch eine vergleichbare Druckabsenkung keine Kapazitätssteigerung erzielt werden. Die p - T -Charakteristik hat sich also im Laufe der Zyklisierung so verändert, daß nun durch eine Druckabsenkung der nutzbare Anteil der absoluten Speicherkapazität gesteigert werden konnte.

7.4.6 KDI-Messungen an $\text{LaNi}_{4,55}\text{Sn}_{0,45}$

Wie bei Material II-4 fällt auch hier auf, daß der Plateaubereich wenig ausgeprägt ist. Bezogen auf einen Druck von 2 MPa geht die absolute Kapazität nach 53 340 Zyklen um 28% von 0,86 H/M auf 0,62 H/M zurück. Während sich die Hysterese kaum verändert, steigt die Plateauneigung nach der Zyklisierung deutlich an.

Durch die Regenerierung wird die ursprüngliche Kapazität wiederhergestellt. Auch Plateausteigung und Hysterese erreichen wieder ihre Ausgangswerte. Die Plateaus liegen jedoch bei den KDI des regenerierten Materials um ca. 0,02 MPa höher als im Lieferzustand. Die Regenerierung war also erfolgreich. Die moderate Regenerierungstemperatur von 400°C konnte durch die lange Haltezeit von 24 h kompensiert werden.

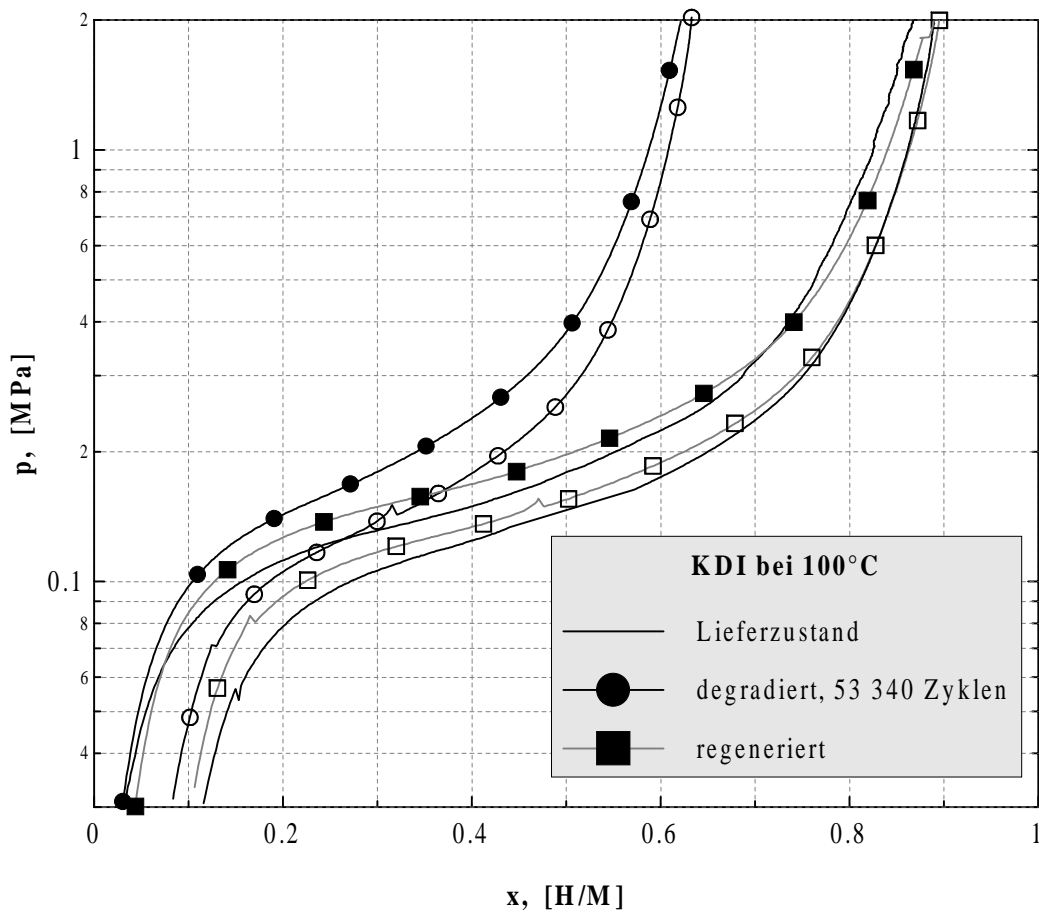


Bild 7.33: $\text{LaNi}_{4,55}\text{Sn}_{0,45}$, II-5, KDI des zyklisierten Materials

8 Zusammenfassung

Die Entwicklung von periodisch arbeitenden thermodynamischen Maschinen zum Heizen oder Kühlen bildet den Ausgangspunkt für die vorliegende Forschungsarbeit. Metalle und intermetallische Verbindungen, die in der Lage sind, durch eine exotherme, chemische Gas-Feststoff-Reaktion Wasserstoff zu speichern, stellen ein mögliches Arbeitsmedium für solche Anlagen dar. Neben der Speicherkapazität und der Druck-Temperatur-Charakteristik ist die sogenannte Zyklusstabilität ein wesentliches Auswahlkriterium für die hierbei in Frage kommenden Materialien. Die Zyklusstabilität gibt Auskunft darüber, inwieweit die relevanten Charakteristika eines Materials durch eine große Zahl von Be- und Entladezyklen beeinflusst werden.

Gegenstand und Methoden der Untersuchung

LaNi₅ und daraus abgeleitete intermetallische Verbindungen bilden eine vielversprechende Materialfamilie für die oben genannten Anwendungszwecke. In dieser Arbeit wurden LaNi₅ selbst so wie sieben weitere, partiell substituierte Derivate (MmNi₅, LaNi_{4,85}Al_{0,15}, LaNi_{4,75}Al_{0,25}, LaNi_{4,7}Al_{0,3}, LaNi_{4,5}Al_{0,29}Mn_{0,21}, LaNi_{4,7}Sn_{0,3}, LaNi_{4,55}Sn_{0,45}) ausführlichen Zyklustests unterzogen. Die Zyklisierungsparameter wurden möglichst realitätsnah eingestellt. Während und nach der Zyklisierung wurden die Proben mittels verschiedener physikalischer Untersuchungsmethoden charakterisiert (Konzentrations-Druck-Isothermen, Thermische Desorptionsspektroskopie, Röntgenbeugung, Messung der Magnetisierung und der magnetischen Suszeptibilität). Eine der beiden verwendeten Zyklisierungsapparaturen wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und aufgebaut.

Rückgang der Speicherkapazität

Bei 9 000 bis 25 000 Zyklen je Probe ging die reversibel nutzbare Speicherkapazität Δx um 16% - 69% zurück (s. Tab. 8.1). Der Verlauf des Rückgangs ist exponentiell abfallend mit einem von 0 H/M verschiedenen Grenzwert (s. z.B. Bild 7.22). Die Degradation kommt also bei genügend großen Zykluszahlen zum Stillstand. Die Lage dieser Asymptote wurde durch die mathematische Modellierung des Kapazitätsverlaufs ermittelt.

Die ursprüngliche Speicherkapazität kann durch eine geeignete Regenerierungsprozedur wiederhergestellt werden.

Ursachen der Degradation

Die Experimente belegen, daß die Disproportionierung des Ausgangsmaterials in La-reichere La-Ni-Verbindungen und elementares Ni die Hauptursache der Degradation darstellt. In stark degradierten Proben konnte mittels Röntgenbeugung elementares Ni nachgewiesen werden. In einigen Spektren zeigten sich auch Hinweise auf LaH₂. Die veränderte Magnetisierung degradierten Materials konnte ebenfalls durch die Bildung von Clustern elementaren Nickels erklärt werden.

Ein Teil des bei den Zyklustests eingesetzten Wasserstoffs wurde im Laufe der Zyklisierung so fest in der Probe gebunden, daß er unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr desorbiert werden konnte. Dieser Wasserstoff konnte bei hohen Temperaturen (bis 600°C) wieder freigesetzt und exakt quantifiziert werden. Dadurch wurde belegt, daß dieser zunächst irreversibel gespeicherte Wasserstoff spezifisch mehr La-Atome bindet, als dies beim Hydrid des Ausgangsmaterials der Fall ist. Tatsächlich weisen alle La-reicheren La-Ni-Verbindungen ein größeres La:H-Verhältnis (Verhältnis der Zahl der La-Atome zur Zahl der H-Atome pro Formeleinheit des jeweiligen Hydrids) auf als LaNi_5H_6 .

Bei der Thermischen Desorptionsspektroskopie konnte außerdem gezeigt werden, daß der Wasserstoff bei gleichmäßigem Temperaturanstieg in drei Stufen freigesetzt wird. Die zugehörigen Bindungszustände (LaH_3 , $\text{LaNiH}_{3,8}$ und LaNi_2H_2) konnten über ihre Zersetzungsenthalpie identifiziert werden.

Die Entmischung der Legierung verläuft also in mehreren Zwischenschritten von LaNi_5 bis hin zu den reinen Elementen. Dieser Befund wird auch durch die rein thermodynamische Betrachtung untermauert: Im System La-Ni ist die intermetallische Verbindung LaNi_5 thermodynamisch stabil. Ihr Hydrid hingegen ist im ternären System La-Ni-H nur metastabil; die Koexistenz von LaH_x ($2 \leq x \leq 3$) und Ni bildet den thermodynamisch stabilen Zustand.

Mikroskopisch beruht die Disproportionierung auf der kurzreichweitigen Diffusion der Metallatome. Diese erfolgt normalerweise erst oberhalb von 500°C. Im vorliegenden Fall wird sie durch die Verzerrungen im Material und durch die bei der Zyklisierung im Kristall periodisch hin- und herwandernde Phasengrenze zwischen Metall und Hydrid begünstigt. Dies wird anschaulich verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das Volumen der Elementarzelle bei der Hydrierung der hier untersuchten Materialien um 25% bis 30% zunimmt.

Regenerierung

Von den Ursachen der Degradation ausgehend, kommt es bei der Regenerierung darauf an, den Wasserstoff aus dem System zu entfernen und gleichzeitig eine für die Reproportionierung der Legierung ausreichende Mobilität der Metallatome zu gewährleisten.

Letzteres wird durch die anhaltende (ca. 20 h) Erwärmung des degradierten Materials auf Temperaturen oberhalb 450°C erreicht. Höhere Temperaturen verkürzen die Dauer der Regenerierungsprozedur (z.B. 3 h bei 600°C). Entgegen früheren Annahmen spielt die Vakuumqualität keine bestimmende Rolle, da die Gleichgewichtsdrücke der bei der Regenerierung ablaufenden Zersetzungsreaktionen oberhalb von 2 MPa liegen.

Einfluß von Temperatur und Wasserstoffdruck auf den Grad der Degradation

Zwei der untersuchten Legierungen (LaNi_5 und $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$) wurden bei je zwei verschiedenen Temperaturpaarungen untersucht. Obwohl sich die Zyklisierungstemperaturen im Falle von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ nur um 20 K unterschieden (s. Tab. 8.1), degradierte die heißer zyklisierte Probe deutlich stärker (47% statt 33% Kapazitätsrückgang). Noch größere Unterschiede zeigten sich bei LaNi_5 . Mit Gl. 7.4 wurde ein Modell für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Degradation entwickelt.

LaNi_{4,55}Sn_{0,45} wurde bei identischen Temperaturen auf zwei verschiedenen Druckniveaus zyklisiert (s. Tab. 8.1). Im Ausmaß der Degradation war kein signifikanter Unterschied zu erkennen.

Tabelle 8.1: Zusammenfassung der Ergebnisse

Material	T _{min} / T _{max} [°C]	p _{max} [MPa]	Zahl der Zyklen	(Δx) _{rest} [H/M]	(Δx) _{ende} / (Δx) _{anfang}
LaNi ₅	-10 / 80	0,60	10 240	0,56	0,60
	60 / 140	2,61	12 942	0,30	0,33
LaNi _{4,7} Al _{0,3}	60 / 140	1,10	12 965	0,52	0,64
	80 / 160	1,50	9 676	0,38	0,47
LaNi _{4,75} Al _{0,25}	60 / 140	1,10	12 973	0,38	0,43
LaNi _{4,85} Al _{0,15}	50 / 110	0,93	25 070	0,28	0,31
LaNi _{4,5} Al _{0,29} Mn _{0,21}	80 / 160	0,71	9 374	0,62	0,77
LaNi _{4,7} Sn _{0,3}	50 / 170	1,17	22 000	0,53	0,77
LaNi _{4,55} Sn _{0,45}	100 / 200	1,56	24 000	0,46	0,80
		2,20	20 460	0,43	0,84
MmNi ₅	-10 / 80	1,02	10 127	0,73	0,78

Einfluß verschiedener Substituenten

Substituiert man La oder Ni teilweise durch chemisch ähnliche Elemente, so erhält man neue Materialien mit veränderten Hydrierungseigenschaften. Mikroskopisch betrachtet beruht der Einfluß der Substituenten auf der Größe der Atome und ihrer elektronischen Struktur. Dadurch werden bspw. die Mobilität der Metallatome, die Größe der Zwischengitterplätze und die Bindungsenthalpie des Hydrids verändert.

Makroskopisch betrachtet werden durch eine Substitution die für die Hydrierung relevanten Materialeigenschaften wie Speicherkapazität, *p-T*-Charakteristik (Gleichgewichtsdruck, Plateauneigung und Hysterese) und Zyklusstabilität beeinflusst.

Die Al-substituierten Verbindungen waren durchweg stabiler gegenüber der Zyklisierung als LaNi₅. Unter ihnen erwies sich LaNi_{4,7}Al_{0,3} als das Material mit der geringsten Degradation. Für den wachsenden Al-Anteil muß man allerdings eine sinkende Anfangskapazität, eine größere Hysterese und etwas steilere Plateaus in Kauf nehmen. Die zusätzliche Mn-Substitution bei LaNi_{4,5}Al_{0,29}Mn_{0,21} führt zu einer weiteren Steigerung der Zyklusstabilität.

Bezüglich der Degradation wirkt sich Sn noch vorteilhafter aus als Al. Materialien mit Sn-Anteil reagierten im Langzeitversuch mit den geringsten Kapazitätsverlusten. Außerdem verkleinert Sn die Hysterese. Das starke Anwachsen der Plateausteigung führt jedoch dazu, daß der reversibel nutzbare Anteil Δx der absoluten Speicherkapazität x_{max} bei diesen Verbindungen mit wachsendem Sn-Anteil zurückgeht.

Bei MmNi_5 wurde La knapp zur Hälfte mit anderen Metallen aus der Gruppe der *Seltenen Erden* substituiert ($\text{La} \rightarrow \text{La}_{0,555}\text{Ce}_{0,03}\text{Pr}_{0,12}\text{Nd}_{0,295}$). Dies führte zu einer Halbierung des Kapazitätsrückgangs gegenüber dem Ausgangsmaterial. Bei dieser Verbindung ist bemerkenswert, daß die p - T -Charakteristik bereits im Lieferzustand zwei Plateaus aufweist. Bei LaNi_5 tritt dieses Phänomen, abhängig von den Zyklisierungstemperaturen, erst im Laufe der Zyklisierung auf.

Bedeutung für die Entwicklung wasserstoffgetriebener Sorptionsmaschinen

Ungeachtet der Bedeutung der hier zusammengestellten Ergebnisse für die Grundlagenforschung stellt sich auch die Frage nach den praktischen, ingenieurtechnischen Konsequenzen für die Entwicklung von Sorptionsmaschinen:

Wenn man von der Anforderung ausgeht, daß ein hydridbildendes Material in einer periodisch arbeitenden thermodynamischen Maschine mehr als 10 000 Zyklen durchläuft, so kommt ein Teil der hier untersuchten intermetallischen Verbindungen für solche Anwendungen nur bedingt in Frage. Darüberhinaus sind die Maschinen so auszulegen, daß kleine Veränderungen in den Materialeigenschaften der beteiligten Hydridbildner die Funktionsfähigkeit der Anlage nicht beeinträchtigen. Ferner muß berücksichtigt werden, daß die eingesetzten intermetallischen Verbindungen in festen Abständen regeneriert werden sollen. Bei entsprechender Konstruktion der Anlage kann dies *in situ* geschehen; es ist ebenso möglich, austauschbare Reaktoren zu konstruieren, und die Regenerierung extern durchzuführen.

Ausblick

Langzeit-Zyklustests sind technisch aufwendig und sehr zeitintensiv. Sie sind derzeit dennoch unverzichtbar, da sie beim gegenwärtigen Wissensstand nicht in ausreichender Qualität simuliert werden können. Sie sollten auf weitere Materialgruppen ausgedehnt werden, um das Verständnis für die Degradationsprozesse weiter zu vertiefen. Nur so wird es in Zukunft möglich sein, gezielt und effektiv neue Materialien für die Wasserstoffspeicherung zu entwickeln bzw. zu verbessern.

9 Anhang

9.1 Aktionen und Parameter bei den Zyklusversuchen

Tabelle 9.1: Aktionen und Parameter an Material I-1 ($\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,29}\text{Mn}_{0,21}$)

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
1		Externe KDI-Messung	$T = 130^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 3 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
2	-	Reaktionsrechen befüllt	Reaktor 1 : 17,85 g Reaktor 2 : 17,95 g Reaktor 3 : 17,70 g insgesamt $(53,5 \pm 0,3) \text{ g}$ oder $0,127 \text{ mol}$ (Molmasse: $422,372 \text{ g/mol}$)
3	-	Bestimmung der Volumina	siehe Tabelle 9.12
4	-	Aktivierung	
5	1	Zyklisierung gestartet	Temperaturen: $T_{\text{des}} = 160^\circ\text{C}$; $T_{\text{abs}} = 80^\circ\text{C}$ Zyklusdauer: $t_{\text{zyk}} = 680 \text{ s}$
6	3240	2.KDI-Messung, intern	$T = 130^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 3 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
7	4000 - 5793		unvollständige Desorption infolge technischer Probleme am Thermostat ($T_{\text{des}} < 160^\circ\text{C}$)
8	5793	3.KDI-Messung, intern	$T = 130^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 3 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
9	9374	4.KDI-Messung, intern	$T = 130^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 3 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
10	-	Reaktor 1.2 ausgebaut	
11	-	Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersuchungen	

Tabelle 9.2: Aktionen und Parameter an Material I-2 ($\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$)

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
1		Externe KDI-Messung	$T = 80^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
2	-	Reaktionsrechen befüllt	Reaktor 1 : 16,66 g Reaktor 2 : 16,58 g Reaktor 3 : 16,54 g insgesamt $(49,8 \pm 0,3) \text{ g}$ oder $0,118 \text{ mol}$ (Molmasse: $422,843 \text{ g/mol}$)
3	-	Bestimmung der Volumina	siehe Tabelle 9.12
4	-	Aktivierung	
5	1	Zyklisierung gestartet	Temperaturen: $T_{\text{des}} = 160^\circ\text{C}$; $T_{\text{abs}} = 80^\circ\text{C}$ Zyklusdauer: $t_{\text{zyk}} = 680 \text{ s}$
6	3828	2.KDI-Messung, intern	$T = 80^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
7	4000 - 5967		unvollständige Desorption infolge technischer Probleme am Thermostat ($T_{\text{des}} < 160^\circ\text{C}$)
8	5967	3.KDI-Messung, intern	$T = 80^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 2 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
9	9676	4.KDI-Messung, intern	$T = 80^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 2 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
10	-	Reaktor 2.3 ausgebaut	
11	-	Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersuchungen	

Tabelle 9.3: Aktionen und Parameter an Material I-3 (LaNi₅)

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
1		Externe KDI-Messung	$T = 30^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
2	-	Reaktionsrechen befüllt	Reaktor 1 : 18,82 g Reaktor 2 : 19,10 g Reaktor 3 : 19,15 g insgesamt (57,1 ± 0,3) g oder 0,132 mol (Molmasse: 432,356 g/mol)
3	-	Bestimmung der Volumina	siehe Tabelle 9.12
4	-	Aktivierung	
5	1	Zyklisierung gestartet	Temperaturen: $T_{des} = 140^{\circ}\text{C}$; $T_{abs} = 60^{\circ}\text{C}$ Zyklusdauer: $t_{zyk} = 720 \text{ s}$
6	1858	2.KDI-Messung, intern	$T = 30^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
7	5963	3.KDI-Messung, intern	$T = 30^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
8	12942	4.KDI-Messung, intern	$T = 30^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
9	-	Reaktor 3.2 ausgebaut	
10	-	Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersuchungen	

Tabelle 9.4: Aktionen und Parameter an Material I-4 ($\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$)

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
1		Externe KDI-Messung	$T = 70^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 2 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
2	-	Reaktionsrechen befüllt	Reaktor 1 : 18,39 g Reaktor 2 : 18,50 g Reaktor 3 : 18,70 g insgesamt $(55,6 \pm 0,3) \text{ g}$ oder $0,131 \text{ mol}$ (Molmasse: $424,428 \text{ g/mol}$)
3	-	Bestimmung der Volumina	siehe Tabelle 9.12
4	-	Aktivierung	
5	1	Zyklisierung gestartet	Temperaturen: $T_{\text{des}} = 140^\circ\text{C}$; $T_{\text{abs}} = 60^\circ\text{C}$ Zyklusdauer: $t_{\text{zyk}} = 720 \text{ s}$
6	2241	2.KDI-Messung, intern	$T = 70^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 2 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
7	5989	3.KDI-Messung, intern	$T = 70^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 2 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
8	12973	4.KDI-Messung, intern	$T = 70^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 2 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
9	-	Reaktor 4.2 ausgebaut	
10	-	Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersuchungen	

Tabelle 9.5: Aktionen und Parameter an Material I-5 ($\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$)

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
1		Externe KDI-Messung	$T = 80^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
2	-	Reaktionsrechen befüllt	Reaktor 1 : 16,60 g Reaktor 2 : 16,25 g Reaktor 3 : 16,20 g insgesamt $(49,05 \pm 0,3) \text{ g}$ oder $0,116 \text{ mol}$ (Molmasse: $422,843 \text{ g/mol}$)
3	-	Bestimmung der Volumina	siehe Tabelle 9.12
4	-	Aktivierung	
5	1	Zyklisierung gestartet	Temperaturen: $T_{\text{des}} = 140^\circ\text{C}$; $T_{\text{abs}} = 60^\circ\text{C}$ Zyklusdauer: $t_{\text{zyk}} = 720 \text{ s}$
6	2245	2.KDI-Messung, intern	$T = 80^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
7	5988	3.KDI-Messung, intern	$T = 80^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 2 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
8	12965	4.KDI-Messung, intern	$T = 80^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 2 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
9	-	Reaktor 5.2 ausgebaut	
10	-	Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersuchungen	

Tabelle 9.6: Aktionen und Parameter an Material I-6 (MmNi₅)

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
1		Externe KDI-Messung	$T = 5^{\circ}\text{C}; p_{max} = 1 \text{ MPa}; \dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
2	-	Reaktionsrechen befüllt	Reaktor 1 : 18,77 g Reaktor 2 : 18,81 g Reaktor 3 : 18,75 g insgesamt (56,3 ± 0,3) g oder 0,130 mol (Molmasse: 433,450 g/mol)
3	-	Bestimmung der Volumina	siehe Tabelle 9.12
4	-	Aktivierung	
5	1	Zyklisierung gestartet	Temperaturen: $T_{des} = 80^{\circ}\text{C}; T_{abs} = -10^{\circ}\text{C}$ Zyklusdauer: $t_{zyk} = 800 \text{ s}$
6	2545	2.KDI-Messung, intern	$T = 5^{\circ}\text{C}; p_{max} = 1,5 \text{ MPa}; \dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
7	5875	3.KDI-Messung, intern	$T = 5^{\circ}\text{C}; p_{max} = 1,5 \text{ MPa}; \dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
8	10127	4.KDI-Messung, intern	$T = 5^{\circ}\text{C}; p_{max} = 1,5 \text{ MPa}; \dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
9	-	Reaktor 6.3 ausgebaut	
10	-	Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersuchungen	

Tabelle 9.7: Aktionen und Parameter an Material I-8 (LaNi₅)

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
1		Externe KDI-Messung	$T = 30^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
2	-	Reaktionsrechen befüllt	Reaktor 1 : 19,15 g Reaktor 2 : 19,04 g Reaktor 3 : 19,39 g insgesamt (57,6 ± 0,3) g oder 0,133 mol (Molmasse: 432,356 g/mol)
3	-	Bestimmung der Volumina	siehe Tabelle 9.12
4	-	Aktivierung	
5	1	Zyklisierung gestartet	Temperaturen: $T_{des} = 80^{\circ}\text{C}$; $T_{abs} = -10^{\circ}\text{C}$ Zyklusdauer: $t_{zyk} = 800 \text{ s}$
6	2264	2.KDI-Messung, intern	$T = 30^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
7	5785	3.KDI-Messung, intern	$T = 30^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
8	10240	4.KDI-Messung, intern	$T = 30^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 1,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
9	-	Reaktor 8.2 ausgebaut	
10	-	Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersuchungen	

Tabelle 9.8: Aktionen und Parameter an Material II-4 (LaNi_{4,7}Sn_{0,3})

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
1		Externe KDI-Messung	$T = 100^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 2,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 10^{-2} \text{ (H/M)min}^{-1}$
2	-	Reaktionsrechen befüllt	Reaktor 4.1 : 45,11 g Reaktor 4.2 : 44,93 g Reaktor 4.3 : 45,15 g Reaktor 4.4 : 45,02 g insgesamt 180,21 g oder 0,400 mol (Molmasse: 450,356 g/mol)
3	-	Bestimmung der Volumina	Flasche: $V_1 = (2058 \pm 1)\text{ml}$ Leitungen: $V_2 = (20,8 \pm 0,1)\text{ml}$ Reaktor: $V_3 = (67,5 \pm 3)\text{ml}$
4		Aktivierung	
5	1	Zyklierung gestartet	Temperaturen: $T_{des} = 170^{\circ}\text{C}$; $T_{abs} = 50^{\circ}\text{C}$ Haltezeiten: $t_{des} = 180 \text{ s}$; $t_{abs} = 180 \text{ s}$ Druck (dehydriert): $p_0 = 1,17 \text{ MPa}$
6	2 860	Parameteränderung	$t_{abs} = 240 \text{ s}$
7	12 210	Parameteränderung	$t_{abs} = 300 \text{ s}$
8	22 000	Reaktoren 4.1 und 4.4 (degradiert) ausgebaut	
9		Externe KDI-Messung	$T = 100^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 2,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
10		Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersuchungen	

Tabelle 9.9: Aktionen und Parameter an Material II-5 ($\text{LaNi}_{4,55}\text{Sn}_{0,45}$)

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
1		Externe KDI-Messung	$T = 100^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 2,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 10^{-2} \text{ (H/M)min}^{-1}$
2	-	Reaktionsrechen befüllt	Reaktor 5.1 : 45,25 g Reaktor 5.2 : 45,12 g Reaktor 5.3 : 45,04 g Reaktor 5.4 : 45,01 g insgesamt 180,42 g oder 0,393 mol (Molmasse: 459,356 g/mol)
3	-	Bestimmung der Volumina	Flasche: $V_1 = (2060 \pm 4)\text{ml}$ Leitungen: $V_2 = (21 \pm 1)\text{ml}$ Reaktor: $V_3 = (67,5 \pm 3)\text{ml}$
4	-	Aktivierung	
5	1	Zyklisierung gestartet	Temperaturen: $T_{\text{des}} = 200^\circ\text{C}$; $T_{\text{abs}} = 100^\circ\text{C}$ Haltezeiten: $t_{\text{des}} = 180 \text{ s}$; $t_{\text{abs}} = 180 \text{ s}$ Druck (dehydriert): $p_{\text{des}} = 1,080 \text{ MPa}$
6	838	Optimierung durch Variation des H_2 -Inventars	$p_{\text{des}} = 1,562 \text{ MPa}$
7	3.362	Parameteränderung	$t_{\text{des}} = 120 \text{ s}$
8	53.340	Reaktor 5.4 (degradiert) ausgebaut	
9		Externe KDI-Messung	$T = 100^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 3 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
10		Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersuchungen	
11	53.340 - 53.364	Reaktoren 5.1 - 5.3 <i>in-situ</i> regeneriert	$p = 1 \text{ Pa}$; $T = 400^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ h}$
12		Reaktor 5.1 (regeneriert) ausgebaut	
13		Externe KDI-Messung	$T = 100^\circ\text{C}$; $p_{\max} = 2,5 \text{ MPa}$; $\dot{n} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (H/M)min}^{-1}$
14		Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersuchungen	

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
15	53.365	Zyklisierung fortgesetzt mit den verbleibenden Reaktoren 5.2 und 5.3	Temperaturen: $T_{des} = 200^{\circ}\text{C}$; $T_{abs} = 100^{\circ}\text{C}$ Haltezeiten: $t_{des} = 120\text{ s}$; $t_{abs} = 180\text{ s}$ Druck (dehydriert): $p_{des} = 2,204\text{ MPa}$
16	56.850	Parameteränderung	$t_{abs} = 120\text{ s}$
17	73.800	Parameteränderung	$p_{des} = 1,90\text{ MPa}$
18	82.000	Parameteränderung	$p_{des} = 1,83\text{ MPa}$
19	82.300	Ende der Zyklisierung	

Tabelle 9.10: Aktionen und Parameter an Material II-7 ($\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$)

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
1		Externe KDI-Messung	$T = 80^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 2,5\text{ MPa}$; $\dot{n} = 5 \cdot 10^{-3}\text{ (H/M)min}^{-1}$
2	-	Reaktionsrechen befüllt	Reaktor 7.1 : 20,11 g Reaktor 7.2 : 20,02 g Reaktor 7.3 : 19,94 g Reaktor 7.4 : 20,06 g insgesamt 80,13 g oder 0,187 mol (Molmasse: 427,599 g/mol)
3	-	Bestimmung der Volumina	Flasche: $V_1 = (2060 \pm 4)\text{ml}$ Leitungen: $V_2 = (21 \pm 1)\text{ml}$ Reaktor: $V_3 = (75 \pm 3)\text{ml}$
4	-	1.Aktivierung	
5	1 - 11	Zyklisierung gestartet	Temperaturen: $T_{des} = 110^{\circ}\text{C}$; $T_{abs} = 50^{\circ}\text{C}$ Haltezeiten: $t_{des} = 180\text{ s}$; $t_{abs} = 180\text{ s}$
6	11	2.Aktivierung	Wiederholt wegen Verdacht auf unvollständige Aktivierung. Der Verdacht hat sich nicht bestätigt.
7	11 - 27	Zyklisierung fortgesetzt	Temperaturen: $T_{des} = 110^{\circ}\text{C}$; $T_{abs} = 50^{\circ}\text{C}$ Haltezeiten: $t_{des} = 240\text{ s}$; $t_{abs} = 120\text{ s}$
8	27	Parameteränderung	Haltezeiten: $t_{des} = 3600\text{ s}$ Druck (dehydriert): $p_{des} = 0,858\text{ MPa}$

Pos.	Zyklus-Nr.	Aktion	Parameter / Bemerkungen
9	44	Parameteränderung	Haltezeiten: $t_{des} = 300$ s ; $t_{abs} = 120$ s
10	534	Parameteränderung	$t_{des} = 360$ s
11	10.505	Parameteränderung	$t_{des} = 480$ s
12	25.070	Reaktionsrechen evakuiert	$p = 1$ Pa ; $T = 110^{\circ}\text{C}$
13	-	Reaktor 7.4 (degradiert) ausgebaut	
14		Externe KDI-Messung	$T = 80^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 3,3$ MPa; $\dot{n} = 10^{-3}$ (H/M)min ⁻¹
15		Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersu- chungen	
16	-	Reaktoren 7.1 - 7.3 <i>in-situ</i> regeneriert	$p < 1$ Pa; $T = 400^{\circ}\text{C}$; $t = 17$ h
17	-	Reaktor 7.3 (regeneriert) ausgebaut	
18		Externe KDI-Messung	$T = 80^{\circ}\text{C}$; $p_{max} = 3,3$ MPa; $\dot{n} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ (H/M)min ⁻¹
19		Probe entnommen unter Inertgas (Ar) und abgefüllt für ergänzende Untersu- chungen	

9.2 Untersuchungen zur Zyklusstabilität

Erläuterungen zur folgenden Tabelle 9.11:

$(\Delta x)_q$ bezeichnet das Verhältnis der Kapazität der degradierten Probe zur Anfangskapazität.

$$(\Delta x)_q = (\Delta x)_{\text{ende}} / (\Delta x)_{\text{anfang}}$$

Hys. bedeutet Hysterese der Konzentrations-Druck-Isothermen.

Stg. meint die Plateauneigung der Konzentrations-Druck-Isothermen.

p_{Gl} bezeichnet den Gleichgewichtsdruck der Hydrierungsreaktion.

t_{zyk} Dauer eines Zyklus

In den drei letztgenannten Spalten zeigen die eingetragenen Pfeile qualitativ die Entwicklung dieser Werte im Laufe der Zyklisierung:

- ↑ Wert steigt an
- ↗ Wert steigt geringfügig
- Wert bleibt konstant
- ↓ Wert sinkt ab

Für quantitative Angaben fehlt meist die Datengrundlage.

Der Spalteneintrag "systembezogene Werte" bedeutet, daß die Daten zur Kapazität in den betreffenden Untersuchungen direkt (volumetrisch) während der Zyklisierung gemessen wurden.

Eingang in die Tabelle fanden nur Untersuchungen über AB_5 -Materialien mit einer ausreichenden, einen Vergleich ermöglichenden Datengrundlage.

Arbeiten, die sich ausschließlich mit der Methode der statischen Alterung oder der Plateaufspaltung beschäftigen, wurden nicht berücksichtigt.

Quelle	Autoren	Jahr	Material	Zyklusbedingungen	p_{Gl}	Stg.	Hys.	Zykluszahl	$(\Delta x)_q$	Bemerkungen
[129]	Cohen <i>et al.</i>	80	LaNi ₅	$T_{abs} = 27^\circ\text{C}$, $T_{des} = 200^\circ\text{C}$ $p = 0,21\text{ MPa}$ $t_{zyk} = 20\text{ min}$				1550	0,26	systembezogene Kapazitätswerte (keine separate KDI-Messung)
[119]	Cohen <i>et al.</i>	83	LaNi ₅	$T_{abs} = 30^\circ\text{C}$, $T_{des} = 300^\circ\text{C}$ $p = 0,21\text{ MPa}$				1584	0,24	systembezogene Werte (keine separate KDI-Messung)
[79]	Goodell	84	LaNi ₅ LaNi _{4,7} Al _{0,3} CaNi ₅	$T = 85^\circ\text{C}$ $p_{abs} = 2\text{ MPa}$, $p_{des} = 0\text{ MPa}$ $t_{zyk} = 30\text{ min}$		↑	↑	1500	0,78 0,96 0,28	Plateauaufspaltung p_{eq} höher nach Regenerierung (sinkt wieder!) systembezogene Werte
[130]	Kim <i>et al.</i>	87	MmNi _{4,5} Al _{0,5}	$T_{abs} = 30^\circ\text{C}$, $T_{des} = 150^\circ\text{C}$ $p = 1,5\text{ MPa}$ $t_{zyk} = 10\text{ min}$		↑	↑	3000	0,92	
			MmNi _{4,15} Fe _{0,85}	$T_{abs} = 25^\circ\text{C}$, $T_{des} = 60^\circ\text{C}$ $p = 2\text{ MPa}$ $t_{zyk} = 10\text{ min}$		↑	↑	3000	0,94	
[86]	Park <i>et al.</i>	87	LaNi ₅	$T_{abs} = 30^\circ\text{C}$, $T_{des} = 185^\circ\text{C}$ $p = 1,5\text{ MPa}$ $t_{zyk} = 10\text{ min}$	↑	↑	↑	3500	0,38	geschl. System, großes Volumen \Rightarrow fast isobar
			LaNi _{4,7} Al _{0,3}	$T_{abs} = 30^\circ\text{C}$, $T_{des} = 185^\circ\text{C}$ $p = 1\text{ MPa}$ $t_{zyk} = 10\text{ min}$	↗	↗	↗	2500	0,88	Plateausplit bei Desorption

Tabelle 9.11a: Zusammenstellung von Untersuchungen zur Zyklusstabilität - Teil 1

Quelle	Autoren	Jahr	Material	Zyklusbedingungen	p_{Gl}	Stg.	Hys.	Zyklus- zahl	$(\Delta x)_q$	Bemerkungen
[73] [74]	Dantzer Bonnet <i>et al.</i>	87	LaNi ₅	$T_{abs}=25^\circ\text{C}$, $T_{des}=80^\circ\text{C}$ $t_{zyk}=18\text{ min}$	→	→		1250	≈ 1	gekoppelte Zyklisierung, Heizrate: 10 K/min
			LaNi _{4,77} Al _{0,22}	$T = 76^\circ\text{C}$	→	→				
[48]	Han <i>et al.</i>	88	LaNi ₅	$p_{abs} = 0,33\text{ MPa}$, $p_{des} = 1\text{ Pa}$ $t_{des} = 10\text{ min}$	↑	↑		1820	0,65	
[87]	Ahn u. Lee	91	LaNi ₅	$T_{abs} = 30^\circ\text{C}$, $T_{des} = 200^\circ\text{C}$ $p = (4\pm 0,08)\text{ MPa}$				3150	0,13	geschl. System kein Plateau mehr
[131]	Wang u. Wu	89	Lm _{0,7} Ca _{0,3} Ni _{4,95} Al _{0,05} Lm _{0,7} Ca _{0,25} Si _{0,05} Ni _{4,95} Al _{0,05} Lm _{0,95} Cu _{0,05} Ni _{4,925} Al _{0,05} Zr _{0,125} Lm _{0,7} Ca _{0,25} Cu _{0,05} Ni _{4,95} Al _{0,05} LmNi _{4,95} Al _{0,05}	$T_{abs}=10^\circ\text{C}$, $T_{des}=80^\circ\text{C}$ (125°C)	↑	↑		2124	0,61 0,59 0,46 0,67 0,64	technischer Wasserstoff
[132]	Mordkovich <i>et al.</i>	90	LaNi ₅	$T_{abs}=40^\circ\text{C}$; $T_{des}=150^\circ\text{C}$ $T_{abs}=40^\circ\text{C}$; $T_{des}=150^\circ\text{C}$ $T_{abs}=40^\circ\text{C}$; $T_{des}=100^\circ\text{C}$		↑		2000 5500 7000	siehe Text	H ₂ -N ₂ -Gemisch H ₂ H ₂
[133]	Josephy <i>et al.</i>	91	LaNi ₅	$T_{abs}=20^\circ\text{C}$, $T_{des}=80^\circ\text{C}$ $p_{abs}=0,8\text{ MPa}$, $p_{des}=0,4\text{ MPa}$ $t_{zyk}=7\text{ min}$				45000	0,7	geschlossenes System
[88]	Lambert <i>et al.</i>	92	La _{0,9} Gd _{0,1} Ni ₅ LaNi _{4,8} Sn _{0,2}	$T_{abs}=25^\circ\text{C}$, $T_{des}=125^\circ\text{C}$ $t_{zyk}=60\text{ min}$	↑	↑	↓	1500 10000 1500 10000	0,83 0,2 0,9 0,85	ähnliche Ergebnisse auch bei thermischem Altern (jedoch keine Hysterese)

Tabelle 9.11b: Zusammenstellung von Untersuchungen zur Zyklusstabilität - Teil 2

Tabelle 9.11c: Zusammenstellung von Untersuchungen zur Zyklusstabilität - Teil 3

Quelle	Autoren	Jahr	Material	Zyklusbedingungen	p_{Gl}	Stg.	Hys.	Zyklus- zahl	$(\Delta x)_q$	Bemerkungen
[83]	Chandra <i>et al.</i>	93	LaNi _{5,2}	$T_{abs}=25^\circ\text{C}$, $T_{des}=125^\circ\text{C}$ $t_{zyk}=60$ min				1500 10000	0,8 0,25	kein Plateau mehr geschlossenes System c anisotrop verlängert
[37]	Bowman <i>et al.</i>	95	LaNi ₅ LaNi _{4,9} Sn _{0,1} LaNi _{4,8} Sn _{0,2}	$T_{abs}=20^\circ\text{C}$, $T_{des}=230^\circ\text{C}$ $t_{zyk}=60$ min	→	↑		520 1453 1330	0,44 0,30 0,90	systembezogene Werte
[78]	Nakamura <i>et al.</i>	96	La _{0,8} Y _{0,2} Ni _{4,8} Mn _{0,2}	$T = 0^\circ\text{C}$ $p_{abs} = 1$ MPa, $p_{des} = 0$ MPa	↓	↑		30000	0,61	XRPD: Ni-Keime detektiert

9.3 Volumina in Anlage I

Erläuterungen zur folgenden Tabelle 9.12:

- V_1 Gasvolumen in den drei Reaktoren bis Ventil b (s. Bild 5.5)
 V_2 Leitungsvolumen zwischen den Ventilen a, b und c und dem Absolutdruckaufnehmer (s. Bild 5.5)
 V_3 Gesamtvolumen des Versuchsstrangs (Reaktoren, Leitungen und Behälter bis Ventil a (s. Bild 5.5))

Tabelle 9.12: Gemessene Strangvolumina

Strang Nr.	V_1 [ml]	V_2 [ml]	V_3 [ml]
1	$24,76 \pm 0,25$	$16,49 \pm 0,16$	$2082,92 \pm 21$
2	$25,45 \pm 0,25$	$16,86 \pm 0,17$	$2080,52 \pm 21$
3	$24,49 \pm 0,24$	$15,78 \pm 0,16$	$2077,64 \pm 21$
4	$24,34 \pm 0,24$	$17,84 \pm 0,18$	$2079,53 \pm 21$
5	$25,79 \pm 0,26$	$17,96 \pm 0,18$	$2080,52 \pm 21$
6	$24,54 \pm 0,25$	$15,47 \pm 0,15$	$2076,155 \pm 21$
7	$24,33 \pm 0,24$	$17,19 \pm 0,17$	$2074,228 \pm 21$
8	$24,44 \pm 0,24$	$16,43 \pm 0,16$	$2072,936 \pm 21$

Tabelle 9.13: Gemessene Volumina im KDI-Teil von Anlage I

Begrenzende Ventile bzw. Bauteile (gemäß Bild 5.6)	Volumen [ml]
Ventile 15 - 17, Ventile zur H_2 -Zufuhr und zur Vakuumpumpe	$67,06 \pm 0,67$
Ventil 13 und 15, Durchflußregler	$21,35 \pm 0,21$
Ventil 14 und 16, Durchflußregler	$9,60 \pm 0,10$
Ventile 9 - 14	$30,60 \pm 0,31$
Ventile 11 und 12	$11,41 \pm 0,11$
Ventil 9	$10072,13 \pm 101$
Ventil 10	$10051,10 \pm 101$

10 Literaturverzeichnis

- [1] R. Werner, G. Friedlmeier, A. Isselhorst, M. Groll, Untersuchungen zur technischen Reaktionskinetik von Metallhydrid-Reaktionsbetten, Jahreskolloquium 1991 des Sonderforschungsbereichs 270: Wasserstoff als Energieträger, Univ. Stuttgart, VDI Verlag, Düsseldorf (1991)
- [2] G. Friedlmeier, A. Isselhorst, M. Groll, Untersuchungen zur technischen Reaktionskinetik von Metallhydrid-Reaktionsbetten, Jahreskolloquium 1994 des Sonderforschungsbereichs 270: Wasserstoff als Energieträger, Univ. Stuttgart, VDI Verlag, Düsseldorf (1994)
- [3] M. Groll, M. Wanner, E. Willers, Materialcharakterisierung und energietechnische Anwendung von Metallhydriden, Jahreskolloquium 1997 des Sonderforschungsbereichs 270: Wasserstoff als Energieträger, Univ. Stuttgart, VDI Verlag, Düsseldorf (1997)
- [4] K. Stephan, F. Mayinger, *Thermodynamik, Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*, 13. Auflage, Springer, Berlin, 1992, S. 60
- [5] A. Sieverts, Palladium und Wasserstoff II., *Z. Phys. Chem.*, 88 (1914) 451
- [6] R. Griessen, T. Riesterer, in L. Schlapbach (Hrsg.), *Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Topics in Applied Physics, Vol. 63*, Springer, Berlin (1988) S. 222
- [7] G. Friedlmeier, Charakterisierung von Hochtemperatur-Metallhydriden auf Magnesium-Basis, Dissertation, Univ. Stuttgart, *Fortschritt-Berichte VDI*, 5/466, VDI, Düsseldorf, 1997
- [8] A. Ubbelohde, Some properties of the metallic state I, Metallic hydrogen and its alloys, *Proc. Roy. Soc., London, Ser. A*, 159 (1937) 295
- [9] C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* 193 (1937) 5
- [10] C.-N. Park, T.B. Flanagan, The Effect of Interface Velocity on the Plateau Pressure of Intermetallic Compounds, *Berichte d. Buns. Ges. f. Phys. Chemie*, 89 (1985) 1305
- [11] C.-N. Park, T.B. Flanagan, Experimental Observations on the Effect of the Rates of Hydride Formation and Decomposition on the Plateau Pressure of Intermetallic Compounds, *Berichte d. Buns. Ges. f. Phys. Chemie*, 89 (1985) 1300
- [12] E.M. Gray, C.E. Buckley, E.H. Kisi, New Experiments on Pressure Hysteresis in LaNi_5H_x , *Z. Phys. Chem.*, 179 (1993) 85

- [13] K. Nomura, Effects of the Lattice Strain on the Hysteresis of Pressure-Composition-Isotherms for the LaNi₅-H₂-System, *J. Less-Common Met.*, 107 (1985) 221
- [14] C.E. Buckley, E.M. Gray, E.H. Kisi, Stability of the Hydrogen Absorption and Desorption Plateaux in LaNi₅-H₂, *J. Alloys Comp.*, 215 (1994) 195
- [15] E.H. Kisi, C.E. Buckley, E.M. Gray, The Hydrogen Activation of LaNi₅, *J. Alloys Comp.*, 185 (1992) 369
- [16] T.B. Flanagan, W. Oates, in L. Schlapbach (Hrsg.), *Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Topics in Applied Physics, Vol. 63*, Springer, Berlin (1988) S. 81
- [17] S. Qian, D.O. Northwood, Elastic and Plastic Accomodation Effects on Hysteresis During Hydride Formation and Decomposition, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 15, 9 (1990) 649
- [18] D.G. Ivey, D.O. Northrup, *Scripta Metall.*, 19, 1319 (1985)
- [19] T. von Waldkirch, P. Zürcher, Surface segregation in LaNi₅ induced by oxygen, *Applied Physics Letters*, 33-8 (1978) 689
- [20] L. Schlapbach *et al.*, Self Restoring of the Active Surface in LaNi₅, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.4 (1979) 21
- [21] V.N. Verbetski, A.A. Salamova, K.N. Semenenko, Effect of Hydrogen Absorption-Desorption Cycles on the Particle Size of Intermetallic Compounds, *Englische Übersetzung von: Izvestiya Akademii NAUK SSSR, Metallurgy Iss: No.4* (1989) 196
- [22] J. Kallweit, Effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Materialien zur Speicherung von Wasserstoff, Dissertation, Univ. Stuttgart (1991)
- [23] N. Gérard, S. Ono, in L. Schlapbach (Hrsg.), *Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics, Vol. 67*, Springer, Berlin (1992) Kap.4
- [24] P. Spoerel, *Experimente mit technischen Magnesiumhydrid-Reaktionsbetten*, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart, IKE-Bericht 5D-271 (1996)
- [25] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik, 8. Auflage*, Oldenbourg, München (1989)
- [26] O. Bernauer, *Metallhydridtechnik, VDI-Bericht 602*, VDI-Verlag, Düsseldorf (1987) 79
- [27] H.H. van Mal, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema, Hydrogen Absorption in LaNi₅ and Related Compounds, *J. Less-Common Met.* 35 (1974) 65

- [28] H.H. van Mal, Stability of Ternary Hydrides and some Applications, *Philips Res. Repts. Suppl. 1* (1976) 1-88
- [29] D.G. Westlake, Stabilities, Stoichiometries and Site Occupancies in Hydrides of Intermetallic Compounds in P. Jena, G.B. Satterthwaite (Hrsg.): *Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals*, Plenum, New York (1983) 85
- [30] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met.* 90 (1983) 251
- [31] G. Sandrock, S. Suda, L. Schlapbach, in L. Schlapbach (Hrsg.), *Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics, Vol. 67*, Springer, Berlin (1992) Kap.5.3
- [32] G. Sandrock, Development of Low Cost Nickel-Rare Earth Hydrides for Hydrogen Storage, *Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zürich, Schweiz* (1978) 1625
- [33] M.H. Mendelsohn, D.M. Gruen, A.E. Dwight, The effect on hydrogen decomposition pressures of group 3A and 4A element substitutions for Ni in LaNi_5 , *Mat. Res. Bull.* 13 (1978) 1221-1224
- [34] R. Balasubramaniam, M.N. Mungole, K.N. Rai, Hydriding Properties of MmNi_5 System with Aluminium, Manganese and Tin Substitutions, *J. Alloys Comp.*, 196 (1993), 63-70
- [35] Q.D. Wang, J. Wu, C.P. Chen, Development of New Mischmetal-Nickel Hydrogen Storage Alloys According to the Specific Requirements, *Z. Phys. Chem. NF*, 164 (1989) 1293
- [36] Y. Osumi, Hydrogen Absorption-Desorption Characteristics of Mischmetal-Nickel-Aluminium Alloys, *J. Less-Common Met.*, 66 (1979), 67-75
- [37] R.C. Bowman Jr., C.H. Luo, C.C. Ahn, C.K. Witham, B. Fultz, The Degradation of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Sn}_y$ Metal Hydrides During Thermal Cycling, *J. Alloys Comp.*, 217 (1995) 185-192
- [38] S. Luo, W. Luo, J.D. Clewley, T.B. Flanagan, R.C. Bowman jr., Thermodynamic and Degradation Studies of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ -H Using Isotherms and Calorimetry, *J. Alloys Comp.*, 231 (1995) 473
- [39] H. Díaz *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, (1979) 445-454
- [40] A. Percheron-Guégan *et al.*, Neutron and X-Ray Diffraction Profile Analysis and Structure of LaNi_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ and $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$, *J. Less-Common Met.*, 74 (1980), 1-12
- [41] M. Pons, Transfer de Chaleur dans la Poudre de LaNi_5 et leur Couplage avec la Reaction d'Hydruration, Dissertation Université de Paris 6 (1991)

- [42] G. Friedlmeier, A. Manthey, M. Wanner, M. Groll, Cyclic Stability of Various Application-Relevant Metal Hydrides, *J. Alloys Comp.* 231 (1995) 880
- [43] L. Schlapbach (Hrsg.), *Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics, Vol. 67*, Springer, Berlin (1992)
- [44] P.D. Goodell, P.S. Rudman, Hydriding and Dehydriding Rates of the LaNi₅-H System, *J. Less-Common Met.* 89 (1983) 117-125
- [45] P. Dantzer, E. Orgaz, Hydriding Kinetics: The Role of Thermal Transfer, *J. Less-Common Met.* 147 (1989) 27-39
- [46] A. Pasturel, C. Colinet, C. Allibert, A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, Theoretical and Experimental Study of the Enthalpies of Formation of LaNi₅-Type Compounds, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 125 (1984) 101
- [47] R. L. Cohen, K. W. West, J. H. Wernick, Degradation of LaNi₅ Hydrogen Absorbing Material by Cycling, *J. Less-Common Met.*, 70 (1980) 229-241
- [48] J. I. Han, J. Y. Lee, An Investigation of the Intrinsic Degradation Mechanism of LaNi₅ by Thermal Desorption Technique, *Int. J. Hydrogen Energy* 13 (1988) 577-581
- [49] D. Ohlendorf, H.E. Flotow, Heat Capacities and Thermodynamic Functions of LaNi₅, LaNi₅H_{0.36} and LaNi₅H_{6.39} from 5 to 300K, *J. Less-Common Met.* 73 (1980) 25
- [50] J.J. Murray, M.L. Post, J.B. Taylor, The Thermodynamics of the LaNi₅-H₂ System by Differential Heat Flow Calorimetry, *J. Less-Common Met.* 80 (1981) 201
- [51] B.S. Bowerman, C.S. Wulff, T.B. Flanagan, *Z. Phys. Chem. NF* 116 (1979) 197
- [52] G.G. Libowitz, A.J. Maeland, Hydrides, in K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.): *Handbooks on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 3*, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1979) 299
- [53] K. Yvon, P. Fischer, in L. Schlapbach (Hrsg.), *Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics, Vol. 67*, Springer, Berlin (1992) 118
- [54] J. L. Soubeyroux, A. Percheron-Guégan, J. C. Achard, Localization of Hydrogen (Deuterium) in Alpha-LaNi₅H_x (x=0,1 and 0,4), *J. Less-Common Met.*, 129 (1987) 181-186
- [55] C. Lartigue, A. le Bail, A. Percheron-Guégan, A New Study of the Structure of LaNi₅D_{6.7} Using a Modified Rietveld Method for the Refinement of Neutron Diffraction Spectra, *J. Less-Common Met.*, 129 (1987) 65-76

- [56] C. Lartigue, A. Percheron-Guégan, J. C. Achard, J. L. Soubeyroux, Hydrogen (Deuterium) Ordering in the Beta-LaNi₅D_x (x>5) Phases: A Neutron Diffraction Study, *J. Less-Common Met.* 113 (1985), 127-148
- [57] P. Thompson *et al.*, The Crystal Structure of LaNi₅D₇, *J. Physics F: Met. Phys.* 16 (1986) 675-685
- [58] H. Diaz, A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, C. Chatillion, J.C. Mathieu, Thermodynamic and Structural Properties of LaNi_{5-y}Al_y Compounds, *Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zürich, Schweiz* (1978)
- [59] G. Busch, L. Schlapbach, W. Thöni, T. von Waldkirch, P. Fischer, A. Furrer, W. Hälig, L'Hydrogène Dans les Composés LaNi: Localisation et Diffusion, *Int. Kongress: Wasserstoff in Metallen, Paris, Frankreich* (1977)
- [60] J.L. Anderson, T.C. Wallace, A.L. Bowman, C.L. Radosevich, M.L. Courtney, Hydrogen Absorption by AB₅ Compounds, *Bericht Nr. 87544 der Universität von Kalifornien, Los Alamos* (1973)
- [61] S. Luo, J.D. Clewley, T.B. Flanagan, R.C. Bowman jr., J.S. Cantrell, Split Plateaux in the LaNi₅-H System and the Effect of Sn-Substitution on Splitting, *J. Alloys Comp.* 253-254 (1997) 226
- [62] A.F. Andresen, Structural Studies of Hydrides by Neutron Diffraction, *Proceedings of the Int. Symposium on Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norwegen* (1977) 61
- [63] A. Furrer, P. Fischer, W. Hälig, L. Schlapbach, Localisation and Diffusion of Hydrogen in Lanthanum-Nickel Compounds, *Proceedings of the Int. Symposium on Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norwegen* (1977) 73
- [64] J. Schefer, P. Fischer, W. Hälig, F. Stucki, L. Schlapbach, J. Didisheim, K. Yvon, A.F. Andresen, New Structure Results for Hydrides and Deuterides of the Hydrogen Storage Material Mg₂Ni, *J. Less-Common Met.* 74 (1980) 65-73
- [65] A. Percheron-Guégan, C. Lartigue, J.C. Achard, Correlations Between the Structural Properties, the Stability and the Hydrogen Content of Substituted LaNi₅ Compounds, *J. Less-Common Met.* 109 (1985) 287-309
- [66] L. Schlapbach, Magnetic Properties of LaNi₅ and Their Variation with Hydrogen Absorption and Desorption, *Journal of Physics F: Met. Phys.* 10 (1980) 2477-2490
- [67] T. von Waldkirch, P. Zürcher, Surface Segregation in LaNi₅ Induced by Oxygen, *Applied Physics Letters* 33-8 (1978) 689-691

- [68] L. Schlapbach *et al.*, Self Restoring of the Active Surface in LaNi_5 , *Int. J. Hydrogen Energy* 4 (1979) 21-28
- [69] H. C. Siegmann, L. Schlapbach und C. R. Brundle, Self-Restoring of the Active Surface in the Hydrogen Sponge LaNi_5 , *Phys. Rev. Letters* 14 (1978) 972-975
- [70] F. Stucki, L. Schlapbach, Magnetic Properties of LaNi_5 , FeTi , Mg_2Ni and their Hydrides, *J. of the Less-Common Metals* 74 (1980) 143-151
- [71] R.L. Cohen, R.C. Sherwood, K.W. West, Particle Size Distribution of Ni Microprecipitates in LaNi_5 Used for Hydrogen Storage, *Applied Physics Letters* 10 (1982) 999-1001
- [72] V.Z. Mordkovich, N.N. Korostyshevsky, Yu.K. Baichtok, N.V. Dudakova, V.P. Mordovin, M.H. Sosna, LaNi_5 and $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_5$: Changes in the Course of Thermobaric Cycling in Hydrogen and Nitrogen/Hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy Vol. 18*, 9 (1993) 747-749
- [73] P. Dantzer, Static, Dynamic and Cycling Studies on Hydrogen in the Intermetallics LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4.77}\text{Al}_{0.22}$, *J. Less-Common Met.* 131 (1987) 349-363
- [74] J.E. Bonnet, P. Dantzer, H. Dexpert, J.M. Esteva, R. Karnatak, Modifications Near the Surface Owing to Hydrogen Cycling of the Intermetallics LaNi_5 and $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$, *J. Less-Common Met.* 130 (1987) 491-495
- [75] M. Klein, B.S. Baker, Nickel-Hydrogen Battery System, Proc. 9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf., Am. Soc. Mech. Eng., New York (1974) 118
- [76] G.D. Sandrock, P.D. Goodell, Cyclic Life of Metal Hydrides With Impure Hydrogen: Overview and Engineering Considerations, *J. Less-Common Met.* 104 (1984) 159-173
- [77] M.J. Benham, D.K. Ross, Inelastic Neutron Scattering Studies of Multiply Cycled Lanthanum-Nickel-Hydride, *Z. Phys. Chem. NF* 147 (1986) 219-229
- [78] H. Nakamura, Y. Nakamura, S. Fujitani, I. Yonezu, Cycle Performance of a Hydrogen Absorbing $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ -Alloy, *Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 21*, 6 (1996) 457-460
- [79] P.D. Goodell, Stability of Rechargeable Hydriding Alloys During Extended Cycling, *J. Less-Common Met.* 99 (1984) 1-14
- [80] A. Züttel, F. Meli, L. Schlapbach, AB_2 and AB_5 Metal Hydride Electrodes: A Phenomenological Model for the Cycle Life, *J. Alloys Comp.* 200 (1993) 157-163

- [81] A. Manthey, Untersuchungen über die Zyklusstabilität von Mg(Ni) und $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart, IKE-Bericht 5D-211 (1994)
- [82] G. Sandrock, S. Suda, L. Schlapbach, in L. Schlapbach (Hrsg.), *Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics, Vol. 67*, Springer, Berlin (1992) Kap.5
- [83] D. Chandra, S. Bagchi, S.W. Lambert, W.N. Cathey, F.E. Lynch, R.C. Bowman jr., Long-Term Thermal Cycling Studies on $\text{LaNi}_{5,2}$, *J. Alloys Comp. 199* (1993) 93-100
- [84] M. Wanner, Untersuchungen über die Zyklusstabilität verschiedener Metallhydride vom Typ AB_5 , Diplomarbeit, Univ. Stuttgart, IKE-Bericht 5D-236 (1994)
- [85] G.D. Sandrock, P.D. Goodell, E.L. Huston, P.M. Golben, On the Disproportionation of Intermetallic Hydrides, *Z. Phys. Chem. NF 164* (1989) 1285-1290
- [86] J.M. Park, J.Y. Lee, The Intrinsic Degradation Phenomena of LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ by Temperature Induced Hydrogen Absorption-Desorption Cycling, *Mat. Res. Bull. 22* (1987) 455-465
- [87] H.J. Ahn, J.Y. Lee, Intrinsic Degradation of LaNi_5 by Temperature Induced Absorption-Desorption Cycling, *Int. J. Hydrogen Energy Vol. 16, 2* (1991) 93-99
- [88] S.W. Lambert, D. Chandra, W.N. Cathey, F.E. Lynch, R.C. Bowman jr., Investigation of Hydriding Properties of $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$, $\text{LaNi}_{4,27}\text{Sn}_{0,24}$ and $\text{La}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Ni}_5$ after Thermal Cycling and Aging, *J. Alloys Comp. 187* (1992) 113-135
- [89] H.Y. Zhu, J. Wu, Q.D. Wang, Disproportionation of LaNi_5 and TiFe in 4 MPa H_2 at 300°C, *J. Alloys Comp. 185* (1992) 1-6
- [90] T. Matsumoto, A. Matsushita, A New Intermediate Hydride in the LaNi_5 - H_2 System Studied by In-Situ X-Ray Diffractometry, *J. Less-Common Met. 123* (1986) 135-144
- [91] P. Selvam, K. Yvon, Investigation of the Intermediate Hydride Phase β - $\text{LaNi}_5\text{H}_{3,5}$ by High Pressure and High Temperature Gravimetry, *J. Less-Common Met. 171* (1991) L17-L21
- [92] E. Akiba, K. Nomura, S. Ono, A New Hydride Phase of LaNi_5H_3 , *J. Less-Common Met. 129* (1987) 159-164
- [93] E. Akiba, H. Hayakawa, Y. Ishido, K. Nomura, S. Shin, The Structure and Properties of LaNi_5H_3 , *Z. Phys. Chem. NF 163* (1989) 291-296

- [94] C.E. Buckley, E.M. Gray, E.H. Kisi, Stability of the Hydrogen Absorption and Desorption Plateaux in $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2$ / Part 4: Thermal History Effects, *J. Alloys Comp.*, 231 (1995) 460-466
- [95] R. Vogel, *Zeitschrift f. Metallkunde* 38 (1947) 59
- [96] A.V. Virkar, A. Raman, *J. Less-Common Met.* 18 (1969) 59
- [97] K.A. Gschneidner, Jr., Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand, New York (1961) 221
- [98] A.V. Klimyenko, J. Seuntjens, L.L. Miller, B.J. Beaudry, R.A. Jacobson und K.A. Gschneidner, Jr., *J. Less-Common Met.* 144 (1988) 133
- [99] D. Zhang, J. Tang, K.A. Gschneidner, Jr., *J. Less-Common Met.* 169 (1991) 45
- [100] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Springer, Berlin (1988), New Series IV/5G, 283
- [101] S. Watanabe, Q.J. Kleppa, *J. Chemical Thermodynamics* 15 (1983) 633
- [102] A.J. Maeland, A.F. Andresen, K. Videm, *J. Less-Common Met.* 45 (1976) 347
- [103] T.N. Rezukhina, S.V. Kutsev, Thermodynamic Properties of Intermetallic Compounds of La-Ni-System, *Zh. Fiz. Khim* 56 (1982) 1
- [104] K.N. Semenenko, R.A. Sirotnina, A.I. Savchenkova, T.S. Ilina, Standard Enthalpies of Formation of Intermetallic Compounds CeCo_2 , CeCo_3 and LaNi_2 , *Zh. Fiz. Khim* 56 (1982) 2555
- [105] C. Colinet, A. Pasturel, A Thermodynamic Study of Cerium Behaviour in Hexagonal CeNi_5 -Compounds, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 80 (1983), K75
- [106] W.N. Hubbard, P.L. Rawlins, P.A. Connick, R.E. Stadwell, Jr., *J. Chemical Thermodynamics* 15 (1983) 785
- [107] A.R. Miedema, R. Boom, F.R. de Boer, *J. Less-Common Met.* 41 (1975) 283
- [108] L.C. Beavis, Characteristics of Some Binary Transition Metal Hydrides, *J. Less-Common Met.* 19 (1969) 315
- [109] D.H.W. Carstens, *J. Less-Common Met.*, 61 (1978) 253
- [110] G. Busch, L. Schlapbach, T. von Waldkirch, *Hydrides of Rare Earth-Nickel Compounds: Structure and Formation Enthalpies* in A.F. Andresen, A.J. Maeland (Hrsg.): Hydrides for Energy Storage, Pergamon, Oxford (1978) 287

- [111] K. Ensslen, E. Bucher, H. Oesterreicher, *J. Less-Common Met.* 92 (1983) 343
- [112] B.S. Bowerman, C.A. Wulff, T.B. Flanagan, *Z. Phys. Chem. NF* 116 (1979) 197
- [113] D. Ohlendorf, H.E. Flotow, *J. Less-Common Met.* 52 (1977) 323
- [114] W. Dietz, in E. Fromm, E. Gebhardt (Hrsg.): *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer, Berlin (1976)
- [115] M.L. Post, J.J. Murray, Calorimetric Identification of a Eutectoid Phase Separation in the $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ System at $T=350\text{ K}$, *J. Solid State Chemistry* 86 (1990) 160-163
- [116] M.P. Dariel, *Diffusion in Rare-Earth Metals* in K.A. Gschneidner, Jr. und L. Eyring (Hrsg.): *Handbooks on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1978) 847
- [117] G.R. Purdy, *Transformations Involving Interfacial Diffusion* in R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Hrsg.): *Materials Science and Technology*, Vol. 5 (Phase Transformations in Materials), VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1991) 335
- [118] A.L. Shilov, M.E. Kost, N.T. Kuznetsov, Reversible and Irreversible Transformations in Intermetallic Compound Hydrogen Systems, *J. Less-Common Met.* 147 (1989) 185-193
- [119] R.L. Cohen, K.W. West, Intrinsic Cycling Degradation in LaNi_5 and Annealing Procedures for Re-forming the Material, *J. Less-Common Met.* 95 (1983) 17-23
- [120] VDI-Wärmeatlas, 7. erweiterte Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf (1994)
- [121] T. Oberle, Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Untersuchung der Zyklusstabilität von Metallhydriden, Studienarbeit, Univ. Stuttgart, IKE-Bericht 5-D-321 (1998)
- [122] J. Taylor, *An Introduction to Error Analysis*, University Science, Mill Valley (1982)
- [123] M. Schaaf, Untersuchungen zum Phänomen der dynamischen Konzentrations-Druck-Isothermen bei Metallhydriden, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart, IKE Bericht 5-D-182 (1992)
- [124] W.Y. Choo, J.Y. Lee, Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 13A (1982)
- [125] H. Krischner, *Einführung in die Röntgen-Feinstrukturanalyse* (3. Auflage), Vieweg, Braunschweig (1987)

- [126] W. Buckel, Supraleitung (2. Auflage), Physik-Verlag, Weinheim (1977)
- [127] T. Becker, Einfluß der Mikrostruktur auf die thermisch aktivierte Bewegung von Flußlinien in Hochtemperatur-Supraleitern, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart (1992)
- [128] K. Yvon, P. Fischer, in L. Schlapbach (Hrsg.), *Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Topics in Applied Physics, Vol. 63*, Springer, Berlin (1988) S. 98
- [129] R.L. Cohen, K.W. West, J.H. Wernick, Degradation of LaNi_5 by Temperature Induced Cycling, *J. Less-Common Met.* 73 (1980) 273-279
- [130] G.H. Kim, J.Y. Lee, The Changes of Hydrogenation Properties Induced by Thermal Cycling in $\text{MmNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$ and $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$, *J. Less-Common Met.* 132 (1987) 123-132
- [131] Q.D. Wang, J. Wu, The Cycling Behaviour of Multi-Component Mischmetal-Nickel Hydrogen Storage Alloys on Cycling with Impure Hydrogen, *Z. Phys. Chem. NF* 164 (1989) 1305-1311
- [132] V.Z. Mordkovich, N.N. Korostyshevsky, Y.K. Baychtok, E.I. Mazus, N.V. Dudakova, Degradation of LaNi_5 by Thermobaric Cycling in Hydrogen and Hydrogen-Nitrogen Mixture, *Int. J. Hydrogen Energy* 10 (1990) 723-726
- [133] Y. Josephy, E. Bershadsky, M. Ron, Investigation of LaNi_5 After Prolonged Cycling, *J. Less-Common Met.* 172-174 (1991) 997-1008

Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit im vorliegenden Umfang ist nicht möglich ohne Unterstützung aus dem persönlichen und dem Arbeitsumfeld des Verfassers:

Meine wichtigste und tatkräftigste Unterstützerin war meine Frau, deren selbstloser Einsatz es mir erst ermöglichte, das während der Promotionszeit nötige, weit überdurchschnittliche Arbeitspensum zu leisten. Hierbei wurden mehr als einmal die Grenzen des familiär zumutbaren erreicht.

Auch unseren Kindern sei an diese Stelle gedankt für ihr Verständnis und ihre Geduld mit dem "Papa am Schreibtisch" oder dem "Papa im Labor".

Dass "es überhaupt soweit kommen konnte" habe ich meiner Mutter zu verdanken, die es mir - trotz erschwelter Bedingungen durch den frühen Todes meines Vaters - ermöglicht hat, meinen Neigungen nachzugehen und meine Fähigkeiten zu entwickeln.

Im Arbeitsumfeld habe ich profitiert von ebenso netten und hilfsbereiten wie fachlich hoch kompetenten Kolleginnen und Kollegen. Neben zahlreichen Ungenannten möchte ich hier vor allem den nachfolgend Aufgeführten meinen ganz herzlichen Dank aussprechen: Martin Wierse, Gerardo Friedlmeier, Eike Willers, Thomas Oberle, Horst Angerer, Manfred Knupper, Rainer Mertz, Rudi Kulenovic, Karin Westermann, Bettina Schmidt und Markus Schneider.

Ausserdem möchte ich noch den Kolleginnen und Kollegen des Max-Planck-Instituts für Metallforschung (Prof. Kronmüller, Prof. Sommer, Michael Hirscher, Günther Majer, Martina Thomas, Hans-Peter Reule u.a.), die mich in vielen Fachgesprächen und bei zahlreichen Versuchen jederzeit unbürokratisch über die Institutsgrenzen hinweg unterstützt haben, danken.

Mein ganz besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Manfred Groll für seine Unterstützung und Förderung und für das Vertrauen, das er mir entgegenbrachte.