

Effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Materialien zur Speicherung von Wasserstoff

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

**vorgelegt von
Jörg Kallweit
aus Ulm**

**Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. E. Hahne
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. M. Groll
Tag der mündlichen Prüfung: 4.2.1994**

**Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik
der Universität Stuttgart**

1994

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart.

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Hahne, dem Direktor des Instituts, danke ich sehr herzlich für seine wohlwollende Unterstützung und Förderung der Arbeit.

Für die freundliche Übernahme des Mitberichts bedanke ich mich sehr bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. M. Groll.

Mein Dank gilt ebenso allen Mitarbeitern des Instituts, die in vielfältiger Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders hervorheben möchte ich dabei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. U. Groß, den ehemaligen Leiter der Abteilung "Wärme- und Kältetechnik".

Weiterhin bedanke ich mich beim Personal der Institutswerkstatt, insbesondere bei Herrn H. Rausch für seine sehr sorgfältige Arbeit beim Aufbau der Versuchsanlage.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 270 "Energieträger Wasserstoff" gefördert. Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich.

Stuttgart, im Februar 1994

Jörg Kallweit

ABSTRACT**Effective thermal conductivity of metal-hydrides for storage of hydrogen**

Based on the cellular-model for bulk goods with inert void gases by Zehner, Bauer and Schlünder an extended model is developed to calculate the effective thermal conductivity λ_e of powdery materials with a reaction between fluid and solid. This extended model takes into account different methods of increasing λ_e such as a built in metallic matrix or the application of an external force. Measured and calculated values of the effective thermal conductivity of different metal-hydrides show good agreement.

Experimental investigations have been carried out on the low temperature hydride HWT 5800 and on the medium temperature hydride $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_x$ within the temperature range between -80 and 140 °C and the pressure range between 10^{-6} and 60 bar. The porosity of the pure metal-powder is varied between 0,445 and 0,6. The measurement principle used is the transient hotwire method.

λ_e depends primarily on the hydrogen pressure while the temperature only has an indirect influence. In the region of the pressure plateau of each pressure-concentration-isotherm (PCT) the typical S-shape of the effective thermal conductivity is overlapped by an additional effect: the interstitial dissolution of hydrogen in metals causes a phase change which in turn leads to an elastic expansion of the particles. The resulting additional compression of the particles causes a growth of their contact areas and a corresponding growth of λ_e . On the other hand the thermal conductivity of the solid decreases with increasing hydrogen concentration.

The extended model is also capable of taking into account the decomposition of the particles during the first cycles of hydrogen absorption and desorption. During this time the grain size distribution changes from polydisperse to monodisperse. Consequently the void dimensions decrease and reach the mean free path of the hydrogen molecules even in technical applications.

KURZFASSUNG

Effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Materialien zur Speicherung von Wasserstoff

Aufbauend auf dem Modell der Einheitszelle von Zehner, Bauer und Schlünder für pulverförmige Stoffe mit inerten Füllgasen wird ein erweitertes Modell zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_e für Schüttungen mit Reaktion zwischen Feststoff und Füllgas erstellt. Maßnahmen zur Erhöhung von λ_e wie das Einbringen einer metallischen Wärmeleitmatrix oder das Aufbringen einer zusätzlichen äußeren Last können mit diesem erweiterten Modell ebenfalls berücksichtigt werden. Ein Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Werten der effektiven Wärmeleitfähigkeit sehr unterschiedlicher Metallhydrid-Materialien zeigt eine gute Übereinstimmung.

Experimentelle Untersuchungen erfolgen am Niedertemperatur-Metallhydrid HWT 5800 und am Mitteltemperatur-Metallhydrid $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ bei Temperaturen und Drücken im Bereich $-80 < \vartheta < 140 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $10^{-6} < p < 60 \text{ bar}$. Die Porosität des nicht hydrierten Metallpulvers wird zwischen 0,445 und 0,6 variiert. Die Versuchsanlage arbeitet nach dem transienten Heißdrahtverfahren.

Als Haupteinflußgröße für die effektive Wärmeleitfähigkeit erweist sich der anliegende Wasserstoffdruck, während die Temperatur nur indirekt einen Einfluß zeigt. Im Bereich des jeweiligen Druckplateaus der Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) wird der für Schüttungen typische Smoluchowski-Verlauf von einem zusätzlichen Effekt überlagert: Die Einlagerung von Wasserstoffatomen auf Zwischengitterplätzen im Metallgitter bewirkt einen Phasenwechsel, der eine Volumendehnung der Partikel nach sich zieht. Die damit verbundene zusätzliche Pressung der Partikel verursacht eine Vergrößerung des Kontaktflächenanteils und damit eine Erhöhung von λ_e . Dem entgegen wirkt die Abnahme der Feststoffwärmeleitfähigkeit mit zunehmender Hydrierung.

Ergänzend wird im erweiterten Modell für reagierende Schüttungen der während der ersten Be- und Entladezyklen stattfindende Partikelzerfall berücksichtigt, der die anfänglich polydisperse Schüttung in Richtung monodispers verschiebt. Die mittlere freie Weglänge der Wasserstoffmoleküle erreicht aufgrund des Partikelzerfalls auch im technisch noch relevanten Druckbereich eine mit den Porenabmessungen vergleichbare Größenordnung.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
KURZFASSUNG	3
INHALTSVERZEICHNIS	4
FORMELZEICHEN	6
1 EINLEITUNG	9
2 LITERATURÜBERBLICK	12
2.1 Experimentelle Untersuchungen	12
2.2 Berechnungsverfahren	15
3 AUFGABENSTELLUNG	21
4 VERSUCHSEINRICHTUNGEN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	22
4.1 Prinzip des Meßverfahrens	22
4.2 Umsetzung des Meßverfahrens	24
4.3 Beschreibung der Versuchsanlage	26
4.4 Versuchsstoffe	30
4.5 Durchführung der Versuche	35
4.5.1 Versuche mit Metallpulver (ohne Hydridbildung)	35
4.5.2 Versuche mit Metallhydridpulver	37
5 ANALYSE DER MEßGENAUIGKEIT	39
5.1 Wärmeleitfähigkeit	39
5.1.1 Systematische Fehler	39
5.1.1.1 Abbruchfehler der Näherungslösung	39
5.1.1.2 Fehler durch unterschiedliche volumetrische Wärmekapazität von Draht und Versuchsstoff	40
5.1.1.3 Fehler durch äußere Berandung des Versuchsstoffs	40
5.1.1.4 Fehler durch Randeffect am Draht und durch elektrische Isolation des Drahtes	41
5.1.1.5 Fehler durch axialen Wärmeverlust des Drahtes	47
5.1.1.6 Fehler durch Temperaturabhängigkeit des Heizwärmestromes	50
5.1.1.7 Fehler durch Temperaturunterschied zwischen Feststoff und Füllgas	51
5.1.2 Zufällige Fehler	51
5.1.3 Zusammenfassung der Fehlerbetrachtung	53
5.2 Temperatur	54
5.3 Druck	55

	Seite
5.4 Porosität	55
5.5 Wasserstoffkonzentration	56
6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	57
6.1 Untersuchungen an Metallpulver (ohne Hydridbildung)	57
6.1.1 Einfluß des Partikelzerfalls	60
6.2 Untersuchungen an Metallhydridpulver	62
6.2.1 Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI)	62
6.2.2 Einfluß der Wasserstoffkonzentration	63
6.2.3 Einfluß des Druckes	65
6.2.4 Einfluß der Temperatur	68
7 BERECHNUNG DER EFFEKTIVEN WÄRMELEITFÄHIGKEIT	69
7.1 Modellbildung	69
7.1.1 Das Modell von Zehner, Bauer und Schlünder für nicht reagierende Pulverschüttungen	70
7.1.2 Berechnungsverfahren zur Abschätzung der Rest-Wärmeleitfähigkeit	74
7.1.3 Einfluß der Wasserstoffbeladung auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen	77
7.1.3.1 Volumendehnung der Partikel	78
7.1.3.2 Änderung der Porosität	79
7.1.3.3 Änderung der Partikelgröße bei freier Dehnung	80
7.1.3.4 Änderung des Kontaktflächenanteils	81
7.1.3.5 Änderung der Festkörperwärmeleitfähigkeit	83
7.1.4 Berücksichtigung einer inerten Wärmeleitmatrix	84
7.2 Zusammenfassende Beschreibung des erweiterten Modells für reagierende Pulverschüttungen	88
7.3 Vergleich von berechneten und gemessenen Werten der effektiven Wärmeleitfähigkeit	93
7.3.1 Eigene Meßwerte	93
7.3.2 Metallhydride ohne Wärmeleitmatrix (Literaturwerte)	102
7.3.3 Metallhydride mit Wärmeleitmatrix (Literaturwerte)	107
8 ZUSAMMENFASSUNG	112
9 LITERATURVERZEICHNIS	114

FORMELZEICHEN**Lateinische Buchstaben**

a	Temperaturleitfähigkeit	m^2/s
A	Fläche	m^2
b	Breite	m
B	Verformungsparameter	-
c	spezifische Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{kg K})$
C_f	Formfaktor	-
C_s	Strahlungskonstante des schwarzen Körpers	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{K}^4)$
d	Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
E	Elastizitätsmodul	N/mm^2
f	Faktor	-
F	Kraft	N
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
h	Höhe	m
ΔH	molare Reaktionsenthalpie (Bildungswärme)	$\text{J}/\text{mol H}_2$
I	Strom	A
k	Proportionalitätsfaktor	-
l	Länge	m
m	Masse	kg
M	molare Masse	g/mol
p	Druck	bar
p_p	Schüttungspreßdruck	bar
$\dot{q}$	Wärmestromdichte	W/m^2
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
R	elektrischer Widerstand	Ω
R_i	spezifische Gaskonstante	$\text{J}/(\text{kg K})$
R	universelle Gaskonstante	$\text{J}/(\text{mol K})$
r	Koordinate in radialer Richtung, Radius	m
s	Wandstärke	m
ΔS	molare Reaktionsentropie	$\text{J}/(\text{mol H}_2 \text{K})$
t	Zeit	s
T	thermodynamische Temperatur	K
U	elektrische Spannung	V
V	Volumen	m^3
w_0	auf freien Querschnitt bezogener Volumenstrom	m/s

x	Wasserstoffkonzentration	g H ₂ /mol Metall
x _{max}	Sättigungskonzentration	g H ₂ /mol Metall
z	Koordinate in vertikaler Richtung	m

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
α	thermischer Längenausdehnungskoeffizient	1/K
α_t	Temperaturkoeffizient des elektr. Widerstandes	1/°C
β	Hysteresefaktor	-
γ	Akkommodationskoeffizient	-
ϵ	Emissionsverhältnis	-
$\epsilon_{x,y,z}$	Hauptdehnungen	-
η	dynamische Viskosität	Ns/m ²
θ	Winkel	Grad
κ	Adiabatenexponent (c_p/c_v)	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
λ_f^*	Wärmeleitfähigkeit des gesättigten Hydrids	W/(m K)
Λ	mittlere freie Weglänge	m
μ	Querkontraktion	-
ν	Eulersche Konstante ($\nu = 0,5772$)	-
ξ	Flächenanteil	-
ϕ	Längenanteil	-
ρ	Dichte	kg/m ³
$\sigma_{x,y,z}$	Hauptnormalspannungen	N/mm ²
ϕ	Plateauneigungsfaktor	-
ψ	Porosität = Leervolumen/Gesamtvolumen	-
ϑ	Temperatur	°C
φ	Abflachungskoeffizient	-

Indizes

a	aufgeprägt
Abs	Absorption
B	Reaktionsbett

D	Heißdraht (Platin)
Des	Desorption
e	effektiv
eq	Gleichgewicht
Ez	Einheitszelle
f	Feststoff, fest
g	Gas, gasförmig
ges	Gesamt-
H	Hohlraum, Leerraum
i	innen
k	kritisch
K	Kontakt-
L	längenbezogen
M	Wärmeleitmatrix
Mz	Meßzelle
p	bei konstantem Druck
P	Partikel
r	Strahlung
R	Rest-
S	Spalt
T	Teflon (PTFE)
v	bei konstantem Volumen
V	Volumendehnung
O	Anfang, wasserstofffrei
*	modifizierte Größe

1 EINLEITUNG

Seit geraumer Zeit werden weltweit erhebliche Anstrengungen unternommen, alternative Kraftstoffe zu den heutigen fossilen Energieträgern, insbesondere dem Erdöl, für den mobilen und stationären Einsatz zu erforschen. In diesem Zusammenhang wird der Wasserstoff als zukünftiger Energieträger für Industrie, Haushalt und Verkehr diskutiert. Als erhebliche Vorteile werden neben der Umweltfreundlichkeit bei der Verbrennung die gute Transportfähigkeit (z.B. in Rohrleitungen), die Unabhängigkeit von fossilen Vorkommen und der geschlossene Stoffkreislauf angesehen /1/.

Schwierigkeiten bei der Einführung der Wasserstoff-Ökonomie bereitet einerseits eine umweltfreundliche und wirtschaftliche Herstellung von Wasserstoff in großen Mengen und andererseits die Speicherung von Wasserstoff bei ausreichend hohen Energiedichten. Die konventionellen Methoden, Speicherung in Drucktanks oder Speicherung als Flüssigkeit in Kryotanks, verursachen neben dem großen Energieaufwand auch Sicherheitsprobleme. Für viele Anwendungen bieten sich deshalb Metallhydride als Wasserstoffspeicher an. Zudem werden sie wegen der hohen volumenbezogenen Reaktionswärme als vielversprechende Arbeitsstoffe für periodisch arbeitende thermische Maschinen diskutiert und untersucht.

Metallhydride entstehen aus Metallen oder intermetallischen Verbindungen, die mit Wasserstoff gemäß folgendem Schema reagieren: Nach der katalytischen Dissoziation der Wasserstoffmoleküle an der Metalloberfläche werden in der ersten Phase (α -Phase) einige Atomprozent Wasserstoff in der Metallmatrix als Einlagerungs- oder Zwischengitteratome gelöst. In diesem Zustand existiert keine Fernordnung zwischen den Wasserstoffatomen, so daß hier von Wasserstoff als "Gittergas" gesprochen wird /2, 3, 4/. Erhöht man den äußeren Wasserstoffdruck und damit die Wasserstoffkonzentration im Metall bzw. in der intermetallischen Verbindung, so spielt die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Wasserstoffatomen eine immer wichtigere Rolle. Es wird energetisch günstiger, in einzelnen Bereichen Metallhydrid (β -Phase) zu bilden. Der das Koexistenzgebiet der α - und β -Phase charakterisierende Druck heißt Plateaudruck (Bild 1.1). Entlang des Plateaus wird Bildungsenthalpie bzw. Reaktionswärme frei. Die Wärmetönung erhält man aus der Bilanz der Umgruppierungen der elektronischen Zustände. Diese Reaktionswärme muß abgeführt werden, da sich bei Temperaturerhöhung die Differenz zwischen aufgeprägtem Wasserstoffdruck und Plateaudruck verringert und die Reaktion somit zum Stillstand kommen kann. Bei der Desorption des Wasserstoffs muß die Reaktionswärme dementsprechend wieder zugeführt werden. Der Phasenübergang (α - β -Phase) ist häufig mit einer Änderung der Struktur des Wirtsgitters

verbunden. In vielen Fällen zerfällt das Ausgangsmaterial wegen der großen Volumendehnung in feines Pulver mit Partikelgrößen zwischen 1 und 10 μm .

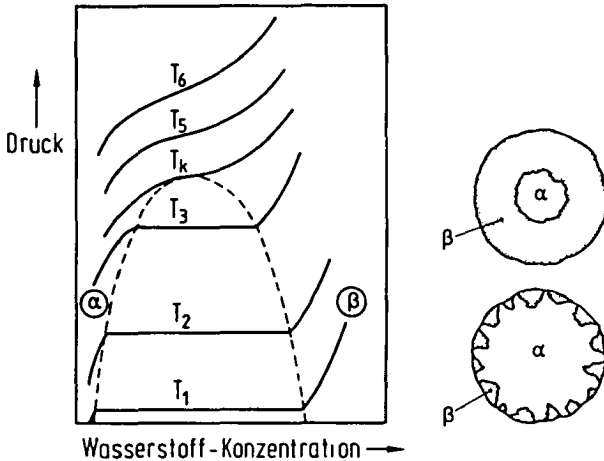


Bild 1.1: Schematischer Verlauf der Konzentrations-Druck-Isothermen von Metallhydriden

Folgende Metalle sind als Hydridbildner bekannt (Gruppe A):

Mg, Ca, Ti, Zr, V, La, Li, Na, K, Cs, Rb, Sr, Ba, Sc, Y, Hf, Nb, Ta, Cr.

Ergänzend zur Gruppe der Hydridbildner findet man in der Literatur die Abkürzungen Mm und Lm, die Mischmetall bzw. lanthanreiches Mischmetall bedeuten. Die Angaben bezüglich der Zusammensetzung dieser Mischungen sind uneinheitlich. Bei technisch interessanten Temperaturen sind folgende Metalle (Gruppe B) keine Hydridbildner, werden aber zur Legierung mit den oben genannten verwendet, um ein bestimmtes Gleichgewichtsverhalten und/oder eine leichte Aktivierbarkeit zu erreichen:

Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Au.

Der Wärmetransport im Innern des Reaktionsbettes erfolgt einerseits - falls vorhanden - in einer inerten Wärmeleitmatrix, andererseits in dem pulverförmigen,

schlecht leitenden Metallhydrid, das die Zwischenräume der Matrix ausfüllt. Der Wärmetransport in pulverförmigen Stoffen ist aufgrund der unregelmäßigen Form und der zufälligen Verteilung der Partikel ein komplizierter Vorgang, der - abseits vom Metallhydrid - bereits vielfältig untersucht worden ist (z.B. /5 - 18/). Wenn die Partikel im Vergleich zur Ausdehnung des untersuchten Stoffes sehr klein sind, kann die Schüttung als kontinuierliches Medium betrachtet werden. Der Wärmetransport läßt sich dann mit der "effektiven Wärmeleitfähigkeit" λ_e beschreiben:

$$\dot{Q} = \lambda_e A \frac{\Delta T}{\Delta L} \quad (1.1)$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit schließt folgende Transport-Mechanismen ein:

1. Wärmeleitung durch die Feststoffpartikel und über die Kontaktflächen hinweg;
2. Wärmeleitung im Gas, das die Poren der Schüttung ausfüllt;
3. Temperaturstrahlung in den Poren.

Der konvektive Wärmetransport infolge der Wasserstoffdiffusion in den Poren im instationären Fall wird von der effektiven Wärmeleitfähigkeit nicht erfaßt. Dieser Anteil muß in der Energiegleichung am Reaktionsbett mit der auf das Leerraumvolumen bezogenen Strömungsgeschwindigkeit beschrieben werden, die über das Darcy-Gesetz mit dem treibenden Druckabfall gekoppelt ist.

Die Kenntnis der effektiven Wärmeleitfähigkeit wird - neben anderen thermophysikalischen Stoffeigenschaften - zur praktischen Auslegung von Metallhydrid-Speichern und für die mathematische Modellierung benötigt.

In der vorliegenden Arbeit wurden anhand von Versuchen an zwei technisch interessanten Metallhydriden (Nieder- und Mitteltemperatur) die Einflüsse der wichtigsten Parameter systematisch untersucht. Die Ergebnisse ermöglichten das Erstellen eines erweiterten Modells zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von beliebigen Metallhydriden. Ein unvermeidbarer Anpassungsfaktor konnte durch umfangreiche Vergleichsrechnungen in Abhängigkeit zweier bekannter Parameter eingegrenzt werden. Diese Eingrenzung behält auch bei Metallhydriden mit Wärmeleitmatrix ihre Gültigkeit.

2 LITERATURÜBERBLICK

Bis in jüngster Zeit wird in Arbeiten, die sich mit der mathematischen Modellierung des transienten Wärme- und Stofftransports in Metallhydrid-Reaktionsbetten (technische Reaktionskinetik) befassen, z.B. /19 - 24/, eine konstante effektive Wärmeleitfähigkeit verwendet. Den Autoren ist dabei durchaus bewußt, daß die Wärmeleitfähigkeit der Hydridschüttung für die Ausbildung des Temperaturfeldes im Speichermaterial und somit für die örtliche Reaktionsrate des Wasserstoffs eine entscheidende Rolle spielt. Diese stark vereinfachende Vorgehensweise wird mit dem Fehlen einer allgemein gültigen Beziehung zur Berechnung von λ_e begründet.

2.1 Experimentelle Untersuchungen

Die Literatur enthält eine Reihe von Arbeiten /25 - 39/ (s. Tabelle 2.1), in denen die effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen mit unterschiedlichen Verfahren experimentell untersucht worden ist. In Einzelfällen (z.B. Suda et al. /30/) wurden die Ergebnisse mittels einfacher Korrelationen (Polynomansätze) wiedergegeben. Physikalisch begründete Modellrechnungen für reagierende Schüttungen sind nur von Sun und Deng /37, 40/ bekannt. Eine Vorstudie von Pons und Dantzer /41/ befaßt sich ebenfalls mit dieser Problemstellung. Auf eine graphische Darstellung der in der Literatur zugänglichen Meßwerte wird an dieser Stelle verzichtet, da im Rahmen der Vergleichsrechnungen (Abschnitt 7) eine solche Vorgehensweise unerläßlich ist. Zusammenfassend lassen sich aus den aufgeführten Literaturstellen folgende Schlüsse ziehen:

Der Druck beeinflusst die effektive Wärmeleitfähigkeit von pulverförmigem Metallhydrid nur in geringem Maße, sofern die mittlere freie Weglänge des Füllgases klein ist gegenüber den Porenabmessungen, d.h. bei hinreichend hohem Druck. Unterhalb eines bestimmten Grenzwertes nimmt λ_e infolge des Smoluchowski-Effekts stark ab. Dies wird in einem Druckbereich beobachtet /25, 31, 32, 34 - 37/, der nicht eindeutig festzulegen ist. Die obere Grenze liegt bei ungefähr $p = 20$ bis 40 bar /32, 34, 37/, die untere Grenze zwischen $p = 0,03$ bis 1 bar /34, 35, 37/. Für sehr kleine Drücke /25, 26, 35/ findet Wärmeleitung schließlich nur noch im evakuierten Partikelgerüst statt. Die dabei ermittelte "Rest-Wärmeleitfähigkeit" ist dann sehr gering und druckunabhängig.

Tabelle 2.1: Messungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Pulver

<u>Jahr</u>	<u>Autor</u>	<u>Stoff</u>	<u>Verfahren</u>	<u>Temperatur</u> (°C)	<u>Druck</u> (bar)	$\frac{\lambda}{\kappa}$ (W/m K)
1974	Reilly, Wiswall /25/	TiFe	Heißdraht	?	10^{-6} - 34	0,01 - 1,77
1979	Rosso, Strickland /26/	TiFe	Temp.-Sprung	30 - 80	10^{-6} - 14	0,03 - 1,65
		+ Cu-Draht		30 - 80	10^{-6} - 14	0,10 - 1,60
		+ Al-Schaum		30 - 80	10^{-6} - 14	0,19 - 4,32
1980	Goode11 /27/	LaNi ₅	aus Kinetik	ca 20	ca 2	1,32
		TiFe		ca. 20	ca. 2	1,34 / 1,49
1980	Ono et al. /28/	Mg ₂ Ni	Heißdraht	35 - 200	1 - 40	0,38 - 0,81
1980	Ron et al /29/	LaNi ₅	Platten-Verf (rel.)			
		+ Al-Pulver		?	10^{-4}	32,5
1980/1	Suda et al. /30, 31/	TiMn _{1,5}	Zyl -Verf. (rel)	30 - 50	0,5 - 40	0,25 - 0,90
1982	Ishido et al. /32/	Mg ₂ Ni	Heißdraht	35 - 200	1 - 40	0,41 - 0,87
		Mg		40 - 200	1 - 40	0,93 - 1,57
		Mg _{0,956} Ni _{0,044}		30 - 200	1 - 40	0,87 - 1,48
1983	Suda et al. /33/	MnNi _{4,5} Al _{0,5}	Zyl -Verf. (rel.)			
		+ Al-Schaum		25 - 60	1 - 40	3,80 - 4,40
		+ Ni-Schaum		25 - 60	1 - 40	1,40 - 3,10
		LaNi _{4,7} Al _{0,3}				
		+ Cu-Draht		25 - 60	1 - 40	0,90 - 1,40
1984	Suisa et al /34/	MnNi ₄ Fe	Zyl -Verf (rel)	-20 - 60	2 - 40	0,80 - 1,05
		Mg ₂ Ni		100 - 500	2 - 40	0,67 - 0,83
1986	Kempf, Martin /35/	TiFe _{0,85} Mn _{0,15}	Platten-Verf	25 - 100	10^{-8} - 55	0,10 - 1,50
1986	Nagel et al. /36/	MnNi _{4,46} Al _{0,54}	Zyl.-Verf (rel)			
		+ Cu-Draht		10 - 60	10^{-4} - 40	0,44 - 2,70
1990	Sun, Deng /37/	LaNi _{4,5} Mn _{0,5}	Zyl -Verf. (rel)	40 - 60	1 - 30	0,70 - 1,30
1991	Ron et al. /38/	LaNi ₅	Platten-Verf (rel)			
		+ Al-Pulver		?	10^{-4}	8,0 / 23,0
1991	Suda, Komazaki /39/	MnNi _{4,51} Al _{0,47}	Zyl -Verf (rel.)			
		+ Cu-Band		75	0,01 - 90	11,0 - 14,0

Die Temperatur hat nur einen geringen Einfluß auf die effektive Wärmeleitfähigkeit. Bei sehr kleinem Druck nimmt λ_e mit steigender Temperatur aufgrund der sinkenden Feststoffwärmeleitfähigkeit leicht ab /34/, bei gasgefüllter Schüttung aufgrund der steigenden Gaswärmeleitfähigkeit etwas zu /32, 35/.

Die Aussagen über den Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die effektive Wärmeleitfähigkeit sind widersprüchlich. Teilweise wird mit wachsender Konzentration eine Zunahme von λ_e beobachtet /31, 34/, teilweise nicht /25, 35, 37/. Bei der Be- und Entladung des Metallhydrids wird - ähnlich wie bei den Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) - eine Hysterese registriert /31, 36/.

Die Partikelgröße nimmt bei wiederholter Be- und Entladung durch Zerfall größerer Partikel ab. Die effektive Wärmeleitfähigkeit wird dabei im oberen Druckbereich etwas kleiner /34, 35/. Dieser Effekt scheint bereits nach ungefähr 6 bis 10 Zyklen zu verschwinden.

Diese früheren Untersuchungen haben gezeigt, daß die effektive Wärmeleitfähigkeit bei sämtlichen vermessenen Stoffen ohne zusätzliche Wärmeleitmatrix den Wert $\lambda_e = 1 \text{ W/m K}$ kaum überschreitet. Versuche, das Verhalten durch Verwendung einfacher Wärmeleitstrukturen (Geflecht aus Kupferdraht) zu verbessern, zeigen nur mäßigen Erfolg /26, 33, 36/. Bessere Resultate werden mit dem Einbringen des Metallhydrids in hochporöse Wärmeleitstrukturen aus Aluminium- oder Nickel-Schaum erzielt /26, 33/. Einen anderen Weg schlagen Ron et al. /29 und 38/ ein, indem sie das hydridbildende Pulver mit Aluminium-Pulver ähnlicher Partikelgröße vermischen und anschließend verpressen, so daß eine Versinterung einsetzt. Die so erhaltenen Pellets weisen zwar eine äußerst hohe effektive Wärmeleitfähigkeit auf, diese wird jedoch durch eine verminderte Wasserstoffkapazität erkauft, da bis zu 40 Vol.-% Aluminium-Pulver zugesetzt werden. Zudem ist hier besonders darauf zu achten, daß nicht zu große Spannungen im Festbett bei der Beladung entstehen, da dies die Hysterese verbreitert, und daß der konvektive Gastransport in der Gasphase nicht behindert wird. Den interessantesten Vorschlag unterbreiten Suda und Komazaki /39/ in Form einer Wärmeleitstruktur aus gewelltem und gelöchertem Kupferblech mit sehr geringer Wandstärke, welches in mehreren Schichten verlegt ist.

2.2 Berechnungsverfahren

Einige der in Tabelle 2.1 aufgeführten Autoren haben versucht, vorhandene experimentelle Ergebnisse spezieller Metallhydrid-Pulver auszuwerten und zu korrelieren.

Suda et al. /30, 31/ geben für die effektive Wärmeleitfähigkeit von $\text{TiMn}_{1,5}\text{H}_x$ den folgenden empirischen Ausdruck an:

$$\lambda_e = 0,56 + 0,19 \ln p + 0,006 (\ln p)^2 - 0,0052 (\ln p)^3 + 0,46 (x/x_{\max}) \quad (2.1)$$

Hierin bedeutet p den anliegenden Gasdruck und der Ausdruck $x/x_{\max}$ die auf den erreichbaren Maximalwert bezogene Wasserstoffkonzentration.

Eine ähnliche Beziehung erhalten Nagel et al. /36/ für $\text{MmNi}_{4,46}\text{Al}_{0,54}\text{H}_x$ mit Wärmeleitmatrix:

$$\lambda_e = 0,44 + [0,55 (x/x_{\max}) - 0,025 p] + \ln(1,734 + 0,375 p) \quad (2.2)$$

Luxenburger /44/ benutzt bei der mathematischen Modellierung eines Metallhydridspeichers für Verbrennungsmotoren eine Beziehung der Form

$$\lambda_e = f_{\text{ULF}} \lambda_{e,0} \quad (2.3)$$

Dabei stellt $\lambda_{e,0}$ einen druckabhängigen Anteil dar. Der Faktor f_{ULF} wird jeweils empirisch ermittelt und so gewählt, daß die effektive Wärmeleitfähigkeit nach Gl. (2.3) innerhalb der zur damaligen Zeit in der Literatur vorgegeben Grenzen liegt ($0,5 < \lambda_e < 1,8 \text{ W/m K}$).

Vereinzelte wurde der Versuch unternommen, die effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Pulvern mit Hilfe von Modellen für nicht reagierende Schüttungen zu berechnen. So benutzen Suda et al. /33/ das Modell von Wakao und Vortmeyer /14/ und Suissa et al. /34/ das von Yagi und Kunii /12/. Auch dieses Vorgehen ist eher als ein empirisches Anpassen an Meßwerte zu betrachten, da in beiden Fällen einige Parameter in gewissen Grenzen variiert werden können.

Eine Vorausberechnung im eigentlichen Sinne ist bisher nur von Sun und Deng /40/ bekannt, die das Modell von Masamune und Smith /16/ für nicht reagierende Schüttungen auf Metallhydrid-Pulver erweiterten. Vor der detaillierten Erläuterung dieses erweiterten Modells soll hier zunächst ein allgemeiner Überblick über die verschiedenen Arten von Berechnungsmodellen gegeben werden.

Die zahlreich in der Literatur vorgeschlagenen Modelle zur Vorausberechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von nicht reagierenden Schüttungen, z.B. /5 - 16/, lassen sich in drei Kategorien unterteilen /42/:

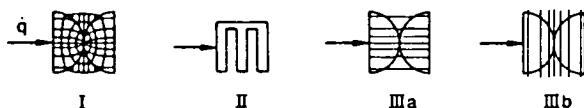


Bild 2.1: Modelltypen zur Vorausberechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von nicht reagierenden Schüttungen

Typ I. Exakte Berechnung des Temperaturfeldes (analytisch oder numerisch).

Typ II. Schaltung von Widerständen.

Typ IIIa. Einheitszelle, parallele Wärmestromlinien.

Typ IIIb. Einheitszelle, parallele Isothermen.

Bei Modellen vom Typ I wird das Temperaturfeld in und um die Partikel möglichst exakt berechnet und zur Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit verwendet. Es können analytische Lösungen basierend auf der Potentialtheorie und numerische Lösungen mit Anwendung der Relaxationsmethode an einer Einheitszelle der Schüttung unterschieden werden.

In Modellen des zweiten Typs wird die Schüttung von einer fiktiven jedoch als repräsentativ angesehenen Schaltung der beteiligten Widerstände ersetzt.

Bei Modellen des dritten Typs wird ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit einer Einheitszelle ermittelt, die man für die gesamte Schüttung als repräsentativ ansieht. Um eine einfache Berechnung zu ermöglichen, werden entweder parallele Wärmestromlinien (Typ IIIa) oder parallele, zur Wärmeflußrichtung senkrechte Isothermen (Typ IIIb) angenommen. Beide Annahmen sind nur dann korrekt, wenn die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs gleich der des Fluids ist. Die Modelle dieses Typs stellen einen Kompromiß zwischen den realitätsgetreuen, aber umständlichen Modellen des ersten und den einfachen, aber groben Modellen des zweiten Typs dar. Umfangreiche Vergleiche zwischen verschiedenen Modellen führten zu dem Schluß, daß ein Modell des Typs IIIa für den praktischen Gebrauch empfohlen werden kann /43/. Sowohl Sun und Deng /40/ als auch Pons und Dantzer /41/ schließen sich dieser Auffassung hinsichtlich der Vorausberechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Metallhydriden durch ihre Modellauswahl an.

In Bild 2.2 ist das von Masamune und Smith /16/ übernommene Modell gezeigt, wie es Sun und Deng /40/ für eine Metallhydrid-Schüttung vorschlagen. Die schraffierte Fläche soll eine für die Wärmeübertragung repräsentative Einheitszelle darstellen.

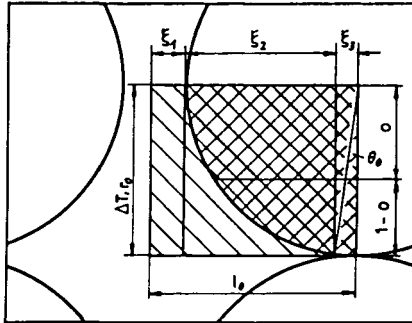


Bild 2.2: Vereinfachtes Modell einer Metallhydrid-Schüttung nach /40/

Insgesamt werden hier drei Mechanismen der Wärmeübertragung berücksichtigt:

- 1.) Im Hohlraum durch Wärmeleitung und Strahlung (Flächenanteil ξ_1).
- 2.) In hintereinander geschalteten Bereichen von Feststoff und Hohlraum mit jeweiligem Längeanteil o bzw. $(1-o)$ (Flächenanteil ξ_2).
- 3.) Im Feststoffpfad über die Kontaktfläche hinweg (Flächenanteil ξ_3).

Aus der geometrischen Betrachtung der schraffierten Fläche erhält man für die Porosität dieser Einheitszelle den folgenden Ausdruck:

$$\phi = 1 - \pi r_o / (4 l_o) \quad (2.4)$$

Die drei Flächenanteile für die zuvor erläuterten Mechanismen der Wärmeübertragung lauten damit:

$$\xi_1 = 1 - (1 - \phi) 4/\pi \quad (2.5)$$

$$\xi_2 = (1 - \phi) (1 - \tan \theta_o) 4/\pi \quad (2.6)$$

$$\xi_3 = (1 - \phi) (\tan \theta_o) 4/\pi \quad (2.7)$$

Speziell für den Flächenanteil ξ_2 (Hintereinanderschaltung von Feststoff und Hohlraum) ist die Ermittlung des Längenanteils o erforderlich. Auch dies wird in /40/ durch eine rein geometrische Betrachtung dieser inneren schraffierten Fläche bewerkstelligt:

$$o = \frac{\pi/4 - \tan \theta_0}{1 - \tan \theta_0} \quad (2.8)$$

$$1 - o = \frac{1 - \pi/4}{1 - \tan \theta_0} \quad (2.9)$$

Der gesamte übertragene Wärmestrom kann sowohl als Einzelgröße mit Hilfe der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Einheitszelle als auch als Summe der drei Wärmeströme durch die Flächenanteile ausgedrückt werden:

$$\dot{q} = \lambda_e \Delta T / r_0 = \xi_1 \alpha_H \Delta T + \xi_2 \alpha_s \Delta T + \xi_3 \lambda_f \Delta T / r_0 \quad (2.10)$$

Der Wärmetransport im Hohlraum (α_H) beinhaltet Wärmeleitung und Strahlung in Parallelschaltung, der Wärmetransport im Spalt (α_s) setzt sich aus hintereinandergeschalteter Gas- und Feststoffwärmeleitfähigkeit sowie Strahlung zwischen den Partikeln zusammen:

$$\alpha_H = \alpha_{rH} + \lambda_g^* / r_0 \quad (2.11)$$

$$\alpha_s^{-1} = \frac{o r_0}{\lambda_f} + \frac{1}{\alpha_{rf} + \lambda_g^* / [r_0 (1-o)]} \quad (2.12)$$

Die äquivalenten Wärmeübergangskoeffizienten zur Beschreibung des Wärmetransports durch Strahlung sowohl von Hohlraum zu Hohlraum als auch von Partikeloberfläche zu Partikeloberfläche, α_{rH} und α_{rf} , werden Yagi und Kunii /12/ bzw. Dammköhler /45/ entnommen. Die druckabhängige Gaswärmeleitfähigkeit λ_g^* wird bei Chapman und Cowling /46/ als Funktion der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle und der Abmessung des Gasraums angegeben. Sie ist nicht mit der molekularen Wärmeleitfähigkeit des Gases λ_g im unendlich ausgedehnten Raum zu verwechseln.

Die mit der Hydrierung einhergehende Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes wird mit dem Ansatz gemäß Gl. (2.13) beschrieben, ohne jedoch Hinweise auf den "Anpassungsfaktor" f zu geben.

$$\lambda_f = \lambda_{f,0} (1 + f x/x_{\max}) \quad (2.13)$$

Ebenso kann der Kontaktwinkel θ_0 nur empirisch mit Hilfe von Meßwerten der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Vakuum ermittelt werden.

Die unzutreffenden Annahmen und die unzulässigen Vereinfachungen dieses bisher einzigen Berechnungsmodells für die effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen lassen sich in vier Punkten darlegen:

1.) Die Annahme paralleler Wärmestromlinien trifft nur dann zu, wenn die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes gleich der des Fluids ist. Selbst bei Atmosphärendruck weist Wasserstoff jedoch eine um den Faktor 10 kleinere molekulare Wärmeleitfähigkeit auf als eine hydridbildende Legierung.

2.) In der Regel handelt es sich bei Metallhydriden nicht um kugelförmige Partikel, so daß die aufgrund der Geometrie aus Bild 2.2 gewonnenen Beziehungen nur bedingt auf reale Schüttungen übertragbar sind. Dies zeigt sich in einem Vergleich der relativen Querschnittsfläche des Hohlraumanteils (ξ_1) mit an Zufallsschüttungen im Porositätsbereich $0,2 < \phi < 0,95$ gemessenen Diffusionskoeffizienten /47/. Die gemessenen und normierten Diffusionskoeffizienten weisen für sehr unterschiedliche Materialien einen einheitlichen Zusammenhang mit der Porosität dieser Materialien auf. Derselbe funktionale Zusammenhang muß zwischen der relativen Querschnittsfläche des Hohlraumanteils und der Porosität der Einheitszelle gelten (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Vergleich analytisch /40/ und empirisch /47/ gewonnener relativer Querschnittsflächen von Hohlraum und Feststoff in der Einheitszelle

Anteil von der Querschnittsfläche der Einheitszelle	/40/	/47/
Hohlraum	$1 - (1-\phi) 4/\pi$	$1 - \sqrt{1-\phi}$
Festkörper	$(1-\phi) 4/\pi$	$\sqrt{1-\phi}$

3.) Der Kontaktwinkel θ_0 wird anhand von Meßwerten der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Vakuum berechnet und anschließend als konstant angenommen. Während der Hydridbildung erfolgt jedoch eine Volumenzunahme der Partikel um bis zu 25 %, was zwangsläufig eine Veränderung dieses Winkels nach sich ziehen muß. Dieses Verhalten findet keine Berücksichtigung.

4.) Es wird davon ausgegangen, daß die Feststoffwärmeleitfähigkeit mit der Hydrierung zunimmt. Durch die Störungen der Festkörperstruktur aufgrund der eingelagerten Wasserstoffatome wird jedoch das Gegenteil der Fall sein.

3 AUFGABENSTELLUNG

Mit dieser Arbeit soll die Vorausberechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit beliebiger Metallhydride in Pulverform ermöglicht werden. Dazu sind umfangreiche experimentelle Untersuchungen notwendig, da in der Literatur bisher kein ausreichendes Datenmaterial für eine systematische Bearbeitung dieses Themas zu Verfügung steht.

Basierend auf einem bewährten Modell zur Vorausberechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von nicht reagierenden Schüttungen soll ein erweitertes Modell entwickelt werden, das sämtliche Auswirkungen der Metall-Wasserstoff-Reaktion auf die relevanten Einflußgrößen beinhaltet. Zudem soll das Modell in der Lage sein, die verschiedenen Maßnahmen zur Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. das Einbringen einer inerten Wärmeleitmatrix, ebenfalls zu erfassen.

Stimmen die theoretisch und experimentell erhaltenen Ergebnisse gut überein, so kann dieses erweiterte Modell einen Beitrag zur besseren Auslegung von Wasserstoffspeichern auf Metallhydrid-Basis liefern.

4 VERSUCHSEINRICHTUNGEN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Literaturübersicht in Tabelle 2.1 zeigt, daß die effektive Wärmeleitfähigkeit bisher im wesentlichen mit drei Meßverfahren (Heißdraht-, Zylinder- und Plattenverfahren) untersucht worden ist. In der vorliegenden Arbeit wurde das instationär arbeitende Heißdrahtverfahren ausgewählt. Mit diesem Verfahren kann die effektive Wärmeleitfähigkeit bei nahezu einheitlicher Proben temperatur gemessen werden, was bei den verschiedenen anderen Methoden nicht annähernd möglich ist. Die erwähnten stationären Verfahren in zylindrischer oder Plattenanordnung erfordern große Temperaturunterschiede im Metallhydrid (typischerweise 20 - 40 K, maximal auch bis 200 K), um eine befriedigende Meßgenauigkeit zu erzielen. Für andere, instationäre Meßverfahren - z.B. mit oszillierenden Oberflächentemperaturen - gilt ähnliches. Dabei kann es zu konvektivem Wärmetransport aufgrund örtlicher Desorption bzw. Absorption von Wasserstoff kommen, der den gemessenen Wert der effektiven Wärmeleitfähigkeit verfälscht. Bei den hier vorgestellten Messungen ist der maximale Temperaturunterschied innerhalb des Metallhydrids typischerweise $\Delta T < 1$ K, er steigt in ungünstigen Fällen (Vakuum) bis maximal $\Delta T < 4,2$ K an. Bei letzterem ist jedoch Wasserstoffdiffusion bzw. -konvektion von vornherein ausgeschlossen.

4.1 Prinzip des Meßverfahrens

Eine unendlich lange zylindrische Wärmequelle (Draht mit dem Radius r_0) ist von der - unendlich ausgedehnten - Schüttung umgeben, deren effektive Wärmeleitfähigkeit gemessen werden soll. Anfangs herrscht überall die einheitliche Temperatur ϑ_0 . Vom Zeitpunkt $t = 0$ an wird der Draht elektrisch beheizt, d.h. er liefert einen konstanten Wärmestrom pro Längeneinheit $\dot{Q}_L$, die Temperatur und der elektrische Widerstand des Drahtes beginnen zu steigen. Ein kleiner Teil des Wärmestroms dient zur Aufheizung des dünnen Drahtes, der überwiegende Teil fließt in die umgebende Schüttung ab. Der zeitliche Temperaturanstieg des Drahtes und der am Draht anliegenden Schüttung hängt von der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung und vom Wärmestrom ab.

Die instationäre eindimensionale Wärmeleitgleichung für eine Schüttung lautet in Zylinderkoordinaten:

$$\left[\psi (\rho c_p)_g + (1-\psi) (\rho c)_r \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_e \left[\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad (4.1)$$

Hierin beschreibt die Porosität ψ das Verhältnis von Leervolumen zu Gesamtvolumen.

Wird die Wärmequelle als unendlich lang und unendlich dünn angenommen, wird also ihre Wärmekapazität und ihr Wärmeleitwiderstand vernachlässigt, so erhält man den zeitlichen Temperaturanstieg $\Delta T(r, t)$ an einer beliebigen Stelle r nach Carslaw und Jaeger /48/ zu:

$$\Delta T(r, t) = \theta(r, t) - \theta_0 = - \frac{\dot{Q}_L}{4\pi \lambda_e} \operatorname{Ei} \left[- \frac{r^2}{4 a_e t} \right] \quad (4.2)$$

mit a_e als der effektiven Temperaturleitfähigkeit der Schüttung:

$$a_e = \frac{\lambda_e}{\psi (\rho c_p)_g + (1-\psi) (\rho c)_f} \quad (4.3)$$

Die Reihenentwicklung der Exponential-Integralfunktion $\operatorname{Ei}(x)$ lautet mit der Eulerschen Konstanten ($\ln C = \nu = 0,5772$):

$$\operatorname{Ei}(-x) = \nu + \ln x - x + O(x^2) \quad (4.4)$$

Hieraus ergibt sich der zeitliche Temperaturverlauf am Drahtumfang $r = r_0$. Für kleine Werte von $(r_0^2/4 a_e t)$, d. h. für große Zeiten oder kleine Radien, kann Gl. (4.2) durch Abbruch der Reihe (Gl. (4.4)) nach dem zweiten Glied in die folgende Näherungsgleichung überführt werden:

$$\Delta T = \Delta T(r_0, t) = - \frac{\dot{Q}_L}{4\pi \lambda_e} \ln \left[\frac{4 a_e t}{r_0^2 C} \right] \quad (4.5)$$

Gl. (4.5) liefert somit den zeitlichen Verlauf der Übertemperatur der idealen Wärmequelle mit idealem Kontakt zur umgebenden Schüttung. Dieser Verlauf stellt im logarithmischen Zeitmaß eine Gerade dar mit der Steigung:

$$\frac{d(\Delta T)}{d(\ln t)} = \frac{\dot{Q}_L}{4\pi \lambda_e} \quad (4.6)$$

Ist diese Steigung aus Messungen bekannt, so erhält man die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung zu:

$$\lambda_e = \frac{\dot{Q}_L}{4\pi} \bigg/ \frac{d(\Delta T)}{d(\ln t)} \quad (4.7)$$

Die aus den Vereinfachungen bei der mathematischen Herleitung von Gl. (4.5) resultierenden systematischen Fehler werden in Abschnitt 5.1.1 diskutiert.

Zur Bestimmung der zeitlichen Änderung der Drahttemperatur wird dieser als Widerstandsthermometer verwendet. Der temperaturbedingte Anstieg des elektrischen Widerstandes bzw. des Spannungsabfalls bei aufgeprägtem Strom läßt sich mittels einer Brückenschaltung messen, wie im folgenden Abschnitt dargestellt wird.

4.2 Umsetzung des Meßverfahrens

Zur Bestimmung der Drahttemperatur wird der in der Schüttung aufgespannte Platindraht (siehe Bild 4.2) als Widerstandsthermometer eingesetzt. Dessen Widerstandsänderung wird in einer Brückenschaltung gemessen, Bild 4.1. Die Umschalter S_1 und S_2 ermöglichen es, zu Beginn einer Messung den absoluten Widerstand des Platindrahtes $R_D(\vartheta_0)$ bei der jeweiligen Anfangstemperatur ϑ_0 zu ermitteln. Hierzu werden die beiden Umschalter betätigt und der Platindraht mit einem relativ kleinem Strom (0,01 A) beaufschlagt. Der dann meßbare Spannungsabfall am Draht wird zur Berechnung von $R_D(\vartheta_0)$ nach dem Ohmschen Gesetz herangezogen. R_m kennzeichnet einen einstellbaren Widerstand mit sehr niedrigem Temperaturkoeffizienten.

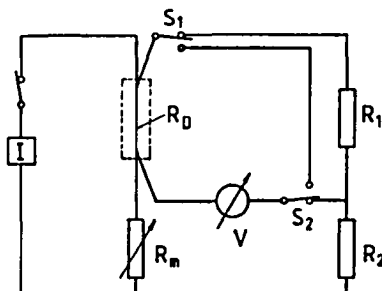


Bild 4.1: Schaltschema der Meßbrücke

Die Ausgangsspannung der Brücke ergibt sich aus:

$$U = I \frac{R_2 R_D - R_1 R_m}{R_1 + R_2 + R_D + R_m} \quad (4.8)$$

Zu Beginn des Meßvorgangs ist die Brücke abgeglichen:

$$\frac{R_D(\vartheta_0)}{R_m} = \frac{R_1}{R_2}, \text{ wobei } R_1 = 0,1 R_2 \gg R_D(\vartheta_0) \text{ und } R_m.$$

Bei Stromdurchgang und Erwärmung des Drahtes um ΔT erfolgt eine Widerstandserhöhung ΔR_D und ein Spannungsabfall ΔU

$$\Delta U = I_D f_R \Delta R_D = I_D f_R R_D(0^\circ \text{C}) \alpha_t \Delta T \quad (4.9)$$

mit

$$f_R = \frac{R_2}{R_1 + R_2 + R_D + R_m} \approx \frac{R_2}{R_1 + R_2}.$$

Der Ausdruck α_t stellt den Temperaturkoeffizienten von Platin dar, der von der jeweiligen Anfangstemperatur ϑ_0 abhängt. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand von Platin und der Temperatur mit zwei unterschiedlichen Ansätzen beschrieben wird und sich somit auch zwei unterschiedliche Beziehungen für α_t ergeben. Für den Temperaturbereich von -200°C bis 0°C gilt

$$R_D(\vartheta_0) = R_D(0^\circ \text{C}) [1 + C_1 \vartheta_0 + C_2 \vartheta_0^2 + C_3 (\vartheta_0 - 100^\circ \text{C}) \vartheta_0^3] \quad (4.10)$$

$$\text{und} \quad \alpha_t = C_1 + 2 C_2 \vartheta_0 + C_3 (4 \vartheta_0^3 - 300 \vartheta_0^2), \quad (4.11)$$

für den Temperaturbereich von 0°C bis 850°C gilt

$$R_D(\vartheta_0) = R_D(0^\circ \text{C}) [1 + C_1 \vartheta_0 + C_2 \vartheta_0^2] \quad (4.12)$$

$$\text{und} \quad \alpha_t = C_1 + 2 C_2 \vartheta_0. \quad (4.13)$$

Die hier auftretenden Konstanten C_1 bis C_3 werden in DIN IEC 751 für chemisch reines Platin mit den folgenden Werten angegeben:

$$C_1 = 3,90802 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$$

$$C_2 = -5,802 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ \text{C}^{-2}$$

$$C_3 = -4,2735 \cdot 10^{-12} \text{ } ^\circ \text{C}^{-4}$$

Wird Gl. (4.9) in Gl. (4.7) eingesetzt, erhält man für die effektive Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda_e = \frac{\dot{Q}_L I_D f_R \alpha_t R_D(0^\circ \text{C})}{4\pi} \bigg/ \frac{d(\Delta U)}{d(\ln t)}$$

Mit

$$\dot{Q}_L = \frac{I_D^2 R_D(\vartheta)}{l_D} = I_D^2 R_{D/L}(\vartheta)$$

ergibt sich schließlich

$$\lambda_e = \frac{I_0^3 f_R R_{D/L}(0^\circ\text{C}) \alpha_t R_D(\vartheta)}{4\pi} \bigg/ \frac{d(\Delta U)}{d(\ln t)}, \quad (4.14)$$

wobei der Ausdruck $R_{D/L}$ den auf einen Meter Länge bezogenen Widerstand des Platindrahtes darstellt.

4.3 Beschreibung der Versuchsanlage

Als Meßzelle für Drücke bis 60 bar und Temperaturen bis 370 °C dient ein Zylinder aus Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4571), Bild 4.2 (Pos. "1"). In diesem befindet sich konzentrisch ein weiterer Edelstahlzylinder (Pos. "3", $l_{B,1} = 191$ mm, $d_{B,1} = 40$ mm, $V_{B,netto} = 217$ cm³), welcher stirnseitig mit Sintermetallscheiben (Pos. "2") verschlossen ist und das Reaktionsbett enthält. Die Sintermetallscheiben (Werkstoff-Nr. 1.4404) weisen eine Filterfeinheit von 0,5 µm und eine Scherfestigkeit von 330 N/mm² auf. Der innere Zylinder kann zum Befüllen mit Metallpulver aus dem Druckzylinder entnommen werden. Durch den verbleibenden 0,2 mm breiten Ringspalt zwischen innerem Zylinder und Druckzylinder wird der von unten in die Meßzelle eintretende Wasserstoff gleichmäßig auf beide Stirnflächen des Reaktionsbettes verteilt.

Zur Überwachung isothermer Versuchsbedingungen befinden sich in der Meßzelle an fünf Stellen Mantelthermoelemente (Pos. "4"). Zwei Mantelthermoelemente sind direkt im Metallhydridpulver in unterschiedlicher Entfernung vom Heißdraht angebracht, die drei anderen im Ringspalt zwischen Druckzylinder und Reaktionsbett in unterschiedlicher Höhenposition. Die elektrischen Zuleitungen zu dem im Reaktionsbett aufgespannten Platindraht (Pos. "5", $d_D = 0,2$ mm, $l_D = 117,1$ mm, $R_{D/L}(0^\circ\text{C}) = 3,128$ Ω/m) bestehen aus Silberdraht (Pos. "6", $d_{Ag} = 0,8$ mm) und werden durch Keramikröhrchen (Pos. "7") elektrisch isoliert. Platin- und Silberdraht werden autogen ohne Zusatzwerkstoffe verschweißt. Die dazu erforderliche äußerst feine Gasflamme wird mit Hilfe eines in der Schmuckindustrie verbreiteten Wasserstoffgenerators erzeugt.

Bei den ersten Probeversuchen war der Platindraht blank, was eine optimale Anpassung an das theoretische Modell der Linienquelle darstellt. Es zeigte sich jedoch, daß mit dieser Anordnung nur Messungen in nicht aktiviertem Material

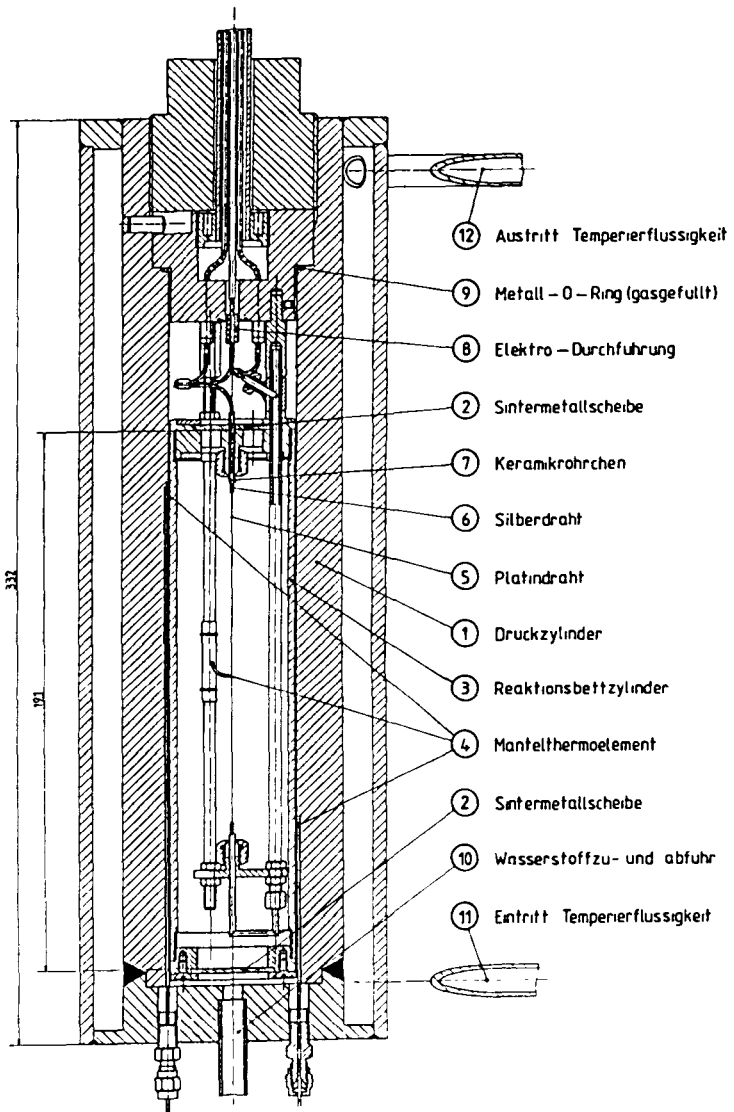


Bild 4.2: Meßzelle zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit nach der Heißdraht-Methode

möglich sind. Mehrmaliges Evakuieren bis auf Drücke $< 10^{-5}$ bar (bei 20 °C) befreit die Partikeloberflächen von adsorbierten Stoffen wie Luft und Wasserdampf und teilweise auch von chemisorbierten Stoffen wie Sauerstoff-, Schwefel- und Kohlenstoffverbindungen. Der elektrische Widerstand zwischen dem blanken Platindraht (Pos. "5") und dem Druckzylinder (Pos. "1") fällt dabei in die Größenordnung einiger Ω , während er im Anlieferungszustand des Metallpulvers in der Größenordnung $10^9 \Omega$ liegt. Dies macht Heißdrahtmessungen unmöglich und erfordert eine elektrische Isolierung des Platindrahts, wofür nun eine gleichmäßige Umwicklung mit sehr dünnem PTFE-Band verwendet wird.

Die Bauelemente zur Durchführung der vier elektrischen Zuleitungen (Pos. "8") und zur Durchführung der zwei im Metallpulver befindlichen Mantelthermoelemente in den Druckraum werden mittels Elektronenstrahlschweißung im Verschlußflansch befestigt. Die elektrischen Durchführungen bestehen aus Aluminiumoxid-Isolierrohrchen, die metallisiert und anschließend mit Stromleiter und Schweißaufnahme hart verlötet werden. Der spezifische elektrische Widerstand der Isolierrohrchen liegt im relevanten Temperaturbereich bei $10^{12} \Omega \text{cm}$. Der Übergang auf vier einzelne Durchführungen für die Zuleitungen zum Platindraht ist durch die druckseitige Anforderung der Meßzelle bedingt.

Die Mantelthermoelemente sind jeweils mit einer speziell angefertigten Hülse verlötet, deren äußeren Abmaße den elektrischen Durchführungen nachgeformt sind. Bei der Elektronenstrahlschweißung kann somit bei allen sechs Durchführungen in gleicher Weise verfahren werden.

Die bewegliche Abdichtung zwischen Verschlußflansch und Druckzylinder übernimmt ein gasgefüllter Metall-O-Ring mit Silberbeschichtung. Beide Auflageflächen des Metall-O-Rings müssen mit Diamantpaste geläppt werden, da die maximale Einzelrauhtiefe $1 \mu\text{m}$ bzw. der Mittenrauhwert $0,2 \mu\text{m}$ nicht überschreiten darf. Die Einhaltung dieser Werte wurde von der staatlichen Materialprüfanstalt der Universität Stuttgart nachgewiesen.

Der Druckzylinder ist über die gesamte Länge von Temperierflüssigkeit (Pos. "11" und "12") umgeben, die von unten nach oben durch den äußeren Ringspalt strömt.

Bild 4.3 zeigt das Schema der gesamten Versuchsanlage. Neben dem Reaktionsbett (Pos. "1") sind zwei sogenannte Standardvolumina (Pos. "4" und "5"), die Diffusionspumpe (Pos. "6"), Ventile bzw. Druckminderer und die Anordnung der Temperatur- und Druckmeßstellen zu erkennen. Sowohl deren Meßsignale als auch der Ausgang der Brückenschaltung (Pos. "2") für die Messung des Drahtwiderstandes liegen an einer PC-gesteuerten Meßdatenerfassungsanlage an. Die Stromstärke im Platindraht wird ebenfalls von hier aus gesteuert.

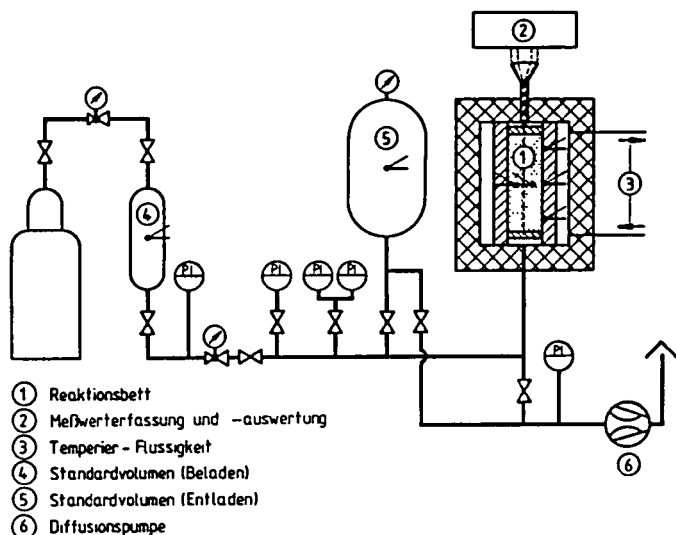


Bild 4.3: Schema der Versuchsanlage

In den beiden Standardvolumina (Druckbehälter mit $V_4 = 1 \text{ dm}^3$ bzw. $V_5 = 11 \text{ dm}^3$) werden Druck und Temperatur gemessen, so daß sich mit Hilfe der van der Waals'schen Zustandsgleichung die jeweils enthaltene Wasserstoffmasse berechnen läßt. Die dem Reaktionsbett zugeführte bzw. die aus ihm entnommene Wasserstoffmasse entspricht der Änderung des Inhalts der Standardvolumina. Damit kann die mittlere Wasserstoffkonzentration im Reaktionsbett bestimmt werden. Das kleine Standardvolumen ("Pos. 4") ist für Drücke bis 200 bar zugelassen und dient somit zur Wasserstoffbeladung des Reaktionsbettes. Insbesondere bei hoher Temperatur und Wasserstoffkonzentration muß aufgrund des stark ansteigenden Gleichgewichtsdruckes ein ausreichend hoher aufzuprägender Druck gewährleistet sein. Bei der Entladung wird der Wasserstoff im großen Standardvolumen, das für Drücke bis 15 bar zugelassen ist, entspannt.

4.4 Versuchsstoffe

Als erster Versuchsstoff wurde das Mitteltemperatur-Metallhydrid $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ ($x_{\text{max}} = 6$) ausgewählt, das für die Anwendung in Sorptions-Wärmepumpen und -Wärmetransformatoren vorgeschlagen worden ist [21, 49 - 52]. Diese Substanz zeichnet sich durch leichte Aktivierbarkeit, geringe Plateauabnahme und Hysterese aus. Der Vorgang der Aktivierung beschränkt sich auf ein Ausheizen des Pulvers unter Vakuum bei einer Temperatur von etwa 70 °C. Anschließend wird das Pulver bei Raumtemperatur mit Wasserstoff beaufschlagt, was die umgehende Freisetzung von Reaktionsenthalpie nach sich zieht. Die volle Wasserstoffkapazität des Hydridmaterials wird jedoch noch nicht erreicht. Dazu muß das Pulver erneut (bei Raumtemperatur) einige Male wechselweise evakuiert und mit Wasserstoff beaufschlagt werden. Erst dann sind durch die starke Aufweitung des Metallgitters bei Einlagerung der Wasserstoffatome genügend viele Risse, abgespaltene Partikelteile und damit reaktive Oberflächen erzeugt worden, um eine Umwandlung des gesamten Metalls zu Metallhydrid zu ermöglichen. Sowohl der Aktivierungsvorgang als auch die ersten Be- und Entladezyklen sind also mit Partikelzerfall verbunden. Eine

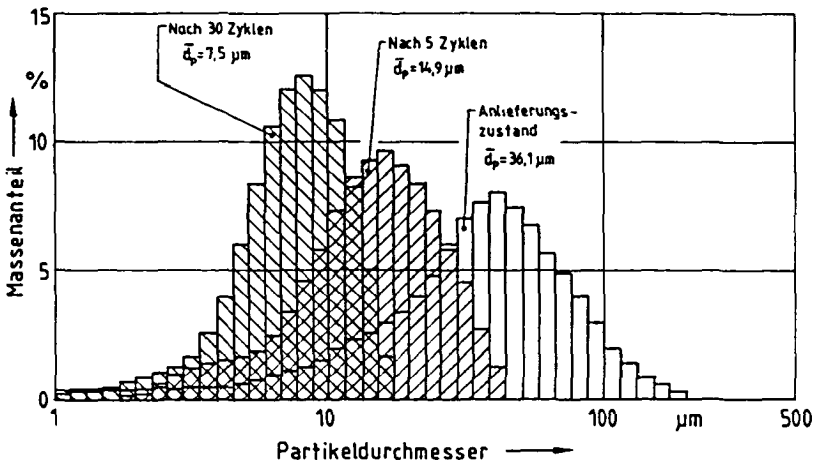


Bild 4.4: Partikelgrößenverteilung von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ im Anlieferungszustand und nach 5 bzw. 30 Be- und Entladezyklen

quantitative Beschreibung des Partikelzerfalls von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ ist in Bild 4.4 dargestellt. Hier ist die Partikelgrößenverteilung im Anlieferungszustand sowie nach 5 und nach 30 Be- und Entladezyklen gezeigt, wie sie mit Hilfe eines Cilas/Alcatel-Granulometers am MPI für Metallforschung (Stuttgart) ermittelt wurde. Die mittlere Partikelgröße reduziert sich von $36,1 \mu\text{m}$ auf $7,5 \mu\text{m}$, wobei bereits nach 5 Zyklen eine mittlere Partikelgröße von $14,9 \mu\text{m}$ vorliegt. Mit dem fortschreitenden Zerfall wird die Anzahl der Partikelgrößenklassen signifikant vermindert, die anfänglich polydisperse Pulverschüttung bewegt sich in Richtung monodispers.

Die Legierung $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ stellt einen extrem spröden Werkstoff dar, so daß vom Lieferanten nur pulverförmiges Material bezogen werden kann. Durch Erschmelzen unter Vakuum und anschließendes Planschleifen gelang es, eine massive zylindrische Probe ($d = 1 \text{ cm}$, $h = 0,4 \text{ cm}$) herzustellen. Damit konnte an einer instituts-eigenen Laserflash-Anlage die Temperaturleitfähigkeit des Feststoffes gemessen werden /53/. Zudem wurden die Literaturangaben bezüglich der spezifischen Wärmekapazität des Materials mit einem Kalorimeter experimentell überprüft /54/. Die Temperaturleitfähigkeit, die spezifische Wärmekapazität und andere wichtige Stoffeigenschaften sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Alle hier auftretende Zahlenwertangaben ohne Literaturhinweis wurden experimentell bzw. rechnerisch in dieser Arbeit ermittelt.

Das Niedertemperatur-Metallhydrid HWT 5800 ($\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{V}_{0,43}\text{Fe}_{0,09}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}\text{H}_x$, $x_{\text{max}} = 2,982$) diente als zweiter Versuchsstoff. HWT 5800 wird in erster Linie für die Anwendung als Wasserstoffspeicher für mobile und stationäre Verbrennungsmaschinen diskutiert /20, 55 - 57/, da dieses Material auch bei tiefen Temperaturen (bis -20°C) einen Gleichgewichtsdruck $p_{\text{eq}} > 1 \text{ bar}$ aufweist.

Die Aktivierung von HWT 5800 ist jedoch aufwendiger als beim ersten Versuchsstoff. Es muß bei einer Temperatur von etwa 300°C evakuiert werden, um insbesondere die chemisorbierten Stoffe von den Partikeloberflächen entfernen zu können. Auch hier schließt sich das mehrmalige wechselweise Beladen mit Wasserstoff und Evakuieren bei Raumtemperatur an, um die volle Wasserstoffkapazität zu erreichen. Aktiviertes HWT 5800 darf nur unter kontrollierbaren Bedingungen wieder mit Luftsauerstoff in Verbindung gebracht werden, da die bei der Oxidation frei werdende Wärme das Pulver in Brand setzen kann.

Auch von diesem Material wurde die Partikelgrößenverteilung im Granulometer ermittelt, jedoch lediglich nach 11 Be- und Entladezyklen (Bild 4.5). Im Anlieferungszustand konnte aufgrund eines Partikelanteils mit einer Größe bis zu $500 \mu\text{m}$ keine Verteilung angegeben werden. Der in Bild 4.5 stattdessen eingegrenzte Bereich entspricht der Spezifikation des Herstellers (90 bis $500 \mu\text{m}$). Auffällig

ist, daß sich auch bei diesem Material bereits nach 11 Zyklen die mittlere Partikelgröße auf $6,6 \mu\text{m}$ reduziert hat. Die wichtigsten Stoffeigenschaften sind ebenfalls in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

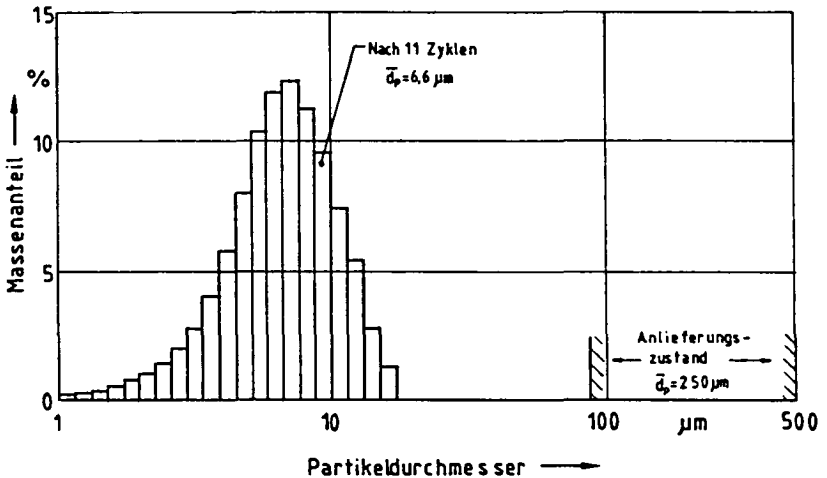


Bild 4.5: Partikelgrößenverteilung von HWT 5800 nach 11 Be- und Entladezyklen

Neben der molaren Reaktionsenthalpie und -entropie sind in Tabelle 4.1 Anpassungsfaktoren für die Plateauneigung (ϕ , ϕ_0) und die Hysterese (β) angegeben, die zur Beschreibung der statischen Konzentrations-Druck-Isothermen mit einem üblichen Ansatz (Gl. 4.15)) benötigt werden [21, 58/]. Das positive Vorzeichen steht jeweils für Absorption, das negative für Desorption. Der daraus erhaltene Gleichgewichtsdruck ist mit der Einheit (bar) behaftet.

$$\ln p_{eq} = \frac{\Delta H}{R T} - \frac{\Delta S}{R} + (\phi \pm \phi_0) \tan[\pi ((x/x_{max}) - 0,5)] \pm \beta/2 \quad (4.15)$$

Ein Vergleich von gemessenen und berechneten KDI ist in den Bildern 4.6 und 4.7 gezeigt. Die für die Berechnung der KDI relevanten Stoffwerte konnten bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ direkt von Choi und Mills [21/ übernommen werden, bei HWT 5800 wurden sie anhand der vom Hersteller mitgeteilten KDI-Verläufe ermittelt. In beiden

Tabelle 4.1: Stoffwerte von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ und HWT 5800

	$\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$	HWT 5800
Reaktionsenthalpie ΔH [J/mol H_2]	- 33820 /21/ - 33750 /19/ - 34010 /50/ - 34090 /51/	- 23280 - 25000 /20/
Reaktionsentropie ΔS [J/mol H_2 K]	- 107,4 /21/ - 108,1 /19/ - 106,8 /50/ - 109,5 /51/	- 104,1
Anpassungsfaktoren für: Plateauneigung ϕ [-] ϕ_0 [-]	0,3 /21/ 0,005 /21/	0,5 0,01
Hysterese β [-]	0,098 /21/	0,3
Dichte ρ_f [g/cm ³]	7,44	6,07
molare Masse M_f [g/mol]	422,9	160,7
spez. Wärmekapazität c_f [J/kg K]	420 /19/ 365 /54/	540 /20/
Temperaturleitfähigkeit a_f [m ² /s]	$4,0 \cdot 10^{-6}$ /53/	$3,5 \cdot 10^{-6}$ /20/
Wärmeleitfähigkeit λ_f [W/m K]	12,5 /19/ 10,9 /54/	12,0 /20/
max. Beladungsgrad [Gew.-% H_2]	1,43 /19/	1,87 /20/
Partikelgröße bei Anlieferung d_p [μm]	< 200	< 500
Porosität beim ersten Befüllen ϕ_0 [-]	0,531	0,445

Bildern ist eine sehr gute Übereinstimmung bezüglich Niveau und Neigung der jeweiligen Druckplateaus zu erkennen, in Bild 4.7 zusätzlich die Hysterese zwischen Absorption und Desorption. Die entscheidende Abweichung stellt in beiden Fällen der starke Druckanstieg bei Erreichen der β -Phase dar (vgl. Bild 1.1), der bei den gemessenen KDI bei niedrigerer Wasserstoffkonzentration einsetzt als bei den berechneten. Die theoretische Wasserstoffkapazität wird im Versuchs-Reaktionsbett also nur zu etwa 90 % erreicht. Die eingefüllte Masse an Metallpulver beträgt 757 g bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ bzw. 731 g bei HWT 5800.

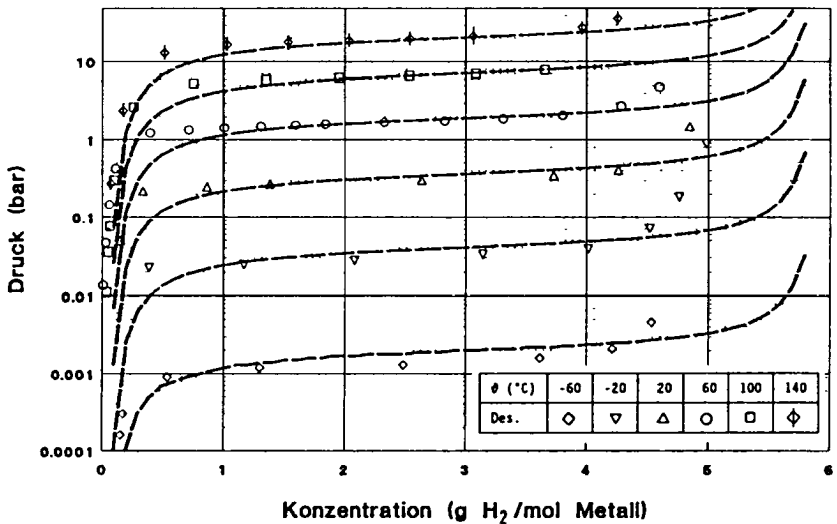


Bild 4.6: Gemessene und berechnete KDI von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ bei Desorption

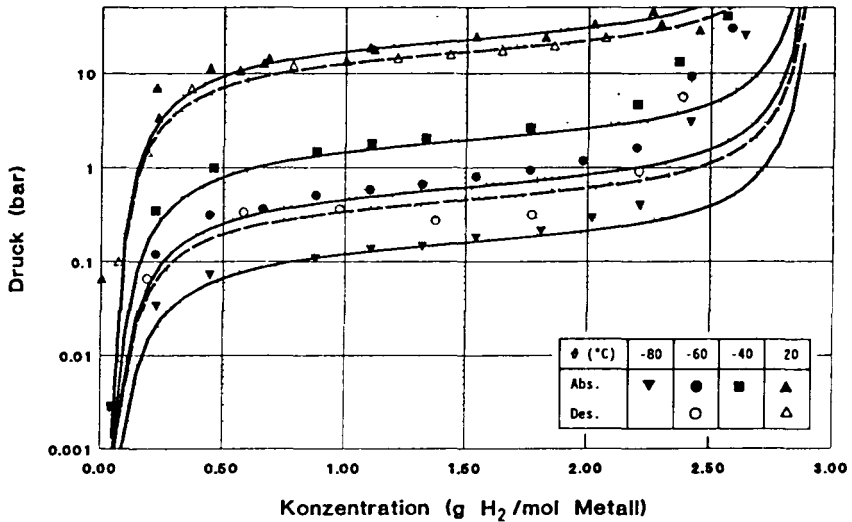


Bild 4.7: Gemessene und berechnete KDI von HWT 5800 bei Absorption und Desorption

4.5 Durchführung der Versuche

4.5.1 Versuche mit Metallpulver (ohne Hydridbildung)

Das Pulver im Anlieferungszustand (Bilder 4.4 bzw. 4.5) wird in den Reaktionsbettzylinder (Bild 4.2) eingefüllt. Aufgrund der hohen Festkörperdichte der beiden Metallegierungen bewirkt ein leichtes Rütteln des Zylinders nur eine geringe zusätzliche Verdichtung der Partikel. Die dann erzielte Porosität kann auch mit zerfallenem Material im zyklerten Zustand wieder erreicht werden. Dies trifft nicht zu, wenn das Pulver bereits im Anlieferungszustand auf die geringst mögliche Porosität verdichtet wird. Mit fortschreitendem Partikelzerfall wird die Anzahl der Partikelgrößenklassen signifikant vermindert (Bild 4.4), die anfänglich polydisperse Pulverschüttung bewegt sich in Richtung monodispers. Dies ist mit einer Zunahme der Porosität verbunden, da bei Vergleichmäßigung der Partikelgrößen nicht mehr genügend Raum zwischen großen Partikeln zur Verfügung steht, der von kleineren Partikeln ausgefüllt werden kann /59/. Wird also zyklertes Pulver

auf die gleiche Weise in den Reaktionsbettzylinder eingefüllt wie Pulver im Anlieferungszustand, so zieht dies eine reduzierte Füllmenge bzw. eine erhöhte Porosität nach sich. Zur Gewährleistung einer einheitlichen Porosität beim eventuellen Entleeren und Befüllen von zyklisiertem Pulver während einer Meßreihe, darf also bei der Erstbefüllung das Pulver praktisch nur durch sein Eigengewicht verdichtet werden.

Anschließend wird das vollständig gefüllte Reaktionsbett mit der unteren Sintermetallscheibe verschlossen, in den Druckzylinder eingeführt und dieser druckdicht verschraubt.

Die Vorversuche mit nicht aktiviertem Material im Anlieferungszustand werden jeweils mit den Füllgasen Argon, Stickstoff, Helium und Wasserstoff bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt (Ergebnisse in Abschnitt 6.1, Bilder 6.1 und 6.2). Zu Beginn einer Versuchsreihe wird das Reaktionsbett so lange unter Vakuum gehalten, bis auch nach dem Abschalten der Diffusionspumpe der Druck von 10^{-5} bar nicht mehr überschritten wird. In diesem Zustand wird davon ausgegangen, daß sich vernachlässigbar wenig Restgas in den Hohlräumen der Schüttung befindet. Danach wird das erste Füllgas mit einem Druck von etwa 30 bar eingefüllt und das Reaktionsbett auf 20 °C temperiert. Bei beiden Materialien wurde mit dem Füllgas Wasserstoff begonnen, um zunächst eine Reaktion mit der Metallegierung zu vermeiden. Ist das Material nur einmal bei Raumtemperatur unter Vakuum gehalten worden, so gibt es noch keine freien Partikeloberflächen, die die Adsorption und Dissoziation der Wasserstoffmoleküle erlauben. Nach mehrmaliger Evakuierung kann insbesondere bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ eine partielle Aktivierung des Materials nicht mehr ausgeschlossen werden.

Das Prinzip des Meßverfahrens verlangt einen isothermen Zustand des Reaktionsbettes. Dieser wird sowohl durch Einbringen bzw. Ablassen des Füllgases als auch durch den Meßvorgang selbst gestört. Als Kriterium für isotherme Bedingungen dient die Temperaturdifferenz zwischen den beiden direkt in der Schüttung befindlichen Mantelthermoelementen. Die Messung der effektiven Wärmeleitfähigkeit wird dann durchgeführt, wenn diese Temperaturdifferenz $\leq 0,02$ K ist.

Bei jedem Meßpunkt werden zunächst sämtliche Temperatur- und Druckmeßwerte registriert. Daraufhin wird der Heißdraht mit einem Strom von 0,01 A beaufschlagt, um seinen aktuellen Widerstand $R_p(\theta_p)$ mit Hilfe des gemessenen Spannungsabfalls nach dem Ohmschen Gesetz berechnen zu können. Dies entspricht einer Wärmeleistung von etwa $0,3 \cdot 10^{-3}$ W/m, so daß es zu keiner merklichen Erwärmung des Heißdrahtes kommt. Anschließend wird der Heißdraht für einen Zeitraum von 100 s mit einem Strom zwischen 0,15 und 0,5 A beaufschlagt, je nach der erwarteten effek-

tiven Wärmeleitfähigkeit der umgebenden Metallhydrid-Schüttung. Der untere Stromwert gilt für niedrige Werte von λ_e im Vakuumbereich, der obere für große Werte von λ_e im Bereich hohen Druckes. Die Widerstandsänderung des Heißdrahtes wird über den ansteigenden Spannungsabfall einmal pro Sekunde registriert. Den Abschluß bildet die Regression dieser Meßwerte im typischen Auswertezeitraum zwischen 40 und 100 s nach Einschalten des Stromes. Aufgrund des endlichen Durchmessers des Heißdrahtes und der unterschiedlichen Wärmekapazität von Heißdraht und Versuchsstoff nähert sich der reale Temperaturanstieg des Drahtes erst nach einer bestimmten Zeit der idealen Lösung an (siehe Abschnitte 5.1.1.2 und 5.1.1.4), so daß die unmittelbar nach Einschalten des Stromes erhaltenen Meßwerte nicht in die Auswertung einbezogen werden dürfen.

Aus der Regression erhält man die in Arbeitsgleichung (4.14) benötigte logarithmische Steigung des Spannungsabfalls $d(\Delta U)/d(\ln t)$. Parallel dazu können die Meßwerte mitsamt der Ausgleichsgeraden auf dem Bildschirm kontrolliert werden. Jeder Versuchspunkt wird mindestens dreimal gemessen und die Ergebnisse der Einzelmessungen arithmetisch gemittelt. Zwischen den Einzelmessungen muß im Vakuumbereich bis zu 30 Minuten gewartet werden, um wieder einen isothermen Zustand gewährleisten zu können. Im Hochdruckbereich ist dafür eine Wartezeit von etwa 5 Minuten ausreichend.

Sind die Messungen an einem Versuchspunkt abgeschlossen, so wird schrittweise der Druck des Füllgases abgesenkt und jeweils nach Erreichen des isothermen Zustandes der geschilderte Meßvorgang wiederholt. Auf diese Weise ergeben sich ungefähr 15 Wärmeleitfähigkeitsmessungen im Bereich $10^{-5} \text{ bar} < p < 30 \text{ bar}$.

4.5.2 Versuche mit Metallhydridpulver

Bei den Versuchen mit Metallhydridpulver ist neben Druck und Temperatur die Wasserstoffkonzentration im Reaktionsbett ein entscheidender Parameter für die effektive Wärmeleitfähigkeit. Sie wird gemäß dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Verfahren indirekt über den Inhalt der beiden Standardvolumina erfaßt und ebenfalls zu jedem Meßpunkt registriert.

Das in der Meßzelle aktivierte Material wird nun schrittweise mit Wasserstoff beladen. Während des Beladevorgangs wird die Temperatur im Reaktionsbett ständig überwacht und der aufgeprägte Druck manuell nachreguliert. Die Temperaturdifferenz zwischen innerem und äußerem Mantelthermoelement in der Schüttung wird auf 5 K begrenzt, indem der aufgeprägte Druck nur wenig höher als der Gleichgewichtsdruck eingestellt wird, der sich aus der mittleren Temperatur im Reaktionsbett berechnen läßt (Gl. (4.15)). Bevor die effektive Wärmeleitfähigkeit

gemessen werden kann, muß wiederum ein isothermer Zustand im Reaktionsbett vorliegen. Zudem muß gewährleistet sein, daß die Hydridbildung tatsächlich abgeschlossen ist, d.h. daß der Druck im Reaktionsbett konstant bleibt. Dieser Zeitpunkt wird bei den Tieftemperatur-Messungen bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ erst nach einigen Tagen erreicht.

Bei der Desorption wird die Temperatur des Reaktionsbettes erhöht, wodurch der Druck steigt und Wasserstoff in das evakuierte Standardvolumen (11 dm^3) abgelassen werden kann. Anschließend wird die Temperatur des Reaktionsbetts wieder auf das zur jeweiligen Meßreihe gehörende Niveau abgesenkt und die effektive Wärmeleitfähigkeit gemessen, sobald isotherme Bedingungen vorliegen.

Zwischen den Meßreihen werden Proben aus dem Reaktionsbett entnommen, um Aussagen über den Partikelzerfall zu erhalten. Dabei stellte sich heraus, daß die beiden Versuchsstoffe nach mehrmaliger Be- und Entladung mit Wasserstoff in unterschiedlichen Formen vorliegen. Während das $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ -Pulver nur ganz leicht zusammenhängt, weist das HWT 5800-Pulver einen ausgesprochen stark verbackenen Zustand auf. Es kann zunächst nur in großen Klumpen aus dem Reaktionsbett entnommen werden. Diese Klumpen lassen sich jedoch durchaus wieder in feines Pulver auflösen, so daß also nicht von Versinterung gesprochen werden kann.

5 ANALYSE DER MEßGENAUIGKEIT

5.1 Wärmeleitfähigkeit

Für die Analyse der Meßgenauigkeit sind einerseits systematische Fehler zu betrachten, die sich aus Vereinfachungen bei der analytischen Herleitung der Näherungsgleichung (4.5) und der apparativen Umsetzung des Verfahrens ergeben, andererseits sind bestimmte zufällige Fehler bei der Versuchsdurchführung unumgänglich.

Die systematischen Fehler werden durch den Versuchsaufbau vorgegeben und gehen in jeden Meßwert ein. Gl. (4.5) ist nur unter den Voraussetzungen eines unendlich langen Heißdrahtes in einem unendlich ausgedehnten Versuchsstoff, bei konstanten Stoffwerten während des Versuches und einer vernachlässigbaren Wärmekapazität des Drahtes gültig. Zudem soll zwischen Schüttung und Draht kein Widerstand vorhanden sein.

Bei der Konstruktion der Apparatur wurde angestrebt, dem idealen mathematischen Modell so nahe wie möglich zu kommen. Die Besonderheiten der Metallhydrid-Pulverschüttungen, insbesondere die Volumendehnung der Partikel während der Wasserstoffbeladung und die elektrische Leitfähigkeit des Materials, zwangen jedoch zu Maßnahmen, die nur eine eingeschränkte Erfüllung der geforderten Voraussetzungen zulassen. Hierzu zählt der relativ große Durchmesser des Heißdrahtes ($d_0 = 0,2 \text{ mm}$) und dessen elektrische Isolation mittels Teflonband. Diese Vorkehrungen erfordern eine detaillierte Betrachtung speziell in Hinblick auf systematische Fehler.

5.1.1 Systematische Fehler

5.1.1.1 Abbruchfehler der Näherungslösung

In Abschnitt 4.1 wird der zeitliche Verlauf der Übertemperatur des Drahtes gegenüber der Anfangstemperatur mittels der Reihenentwicklung der Exponential-Integralfunktion $Ei(x)$ in die Näherungsgleichung (4.5) überführt. Berücksichtigt man bei der Reihenentwicklung ein weiteres Glied, so ergibt sich für die Temperaturerhöhung am Draht ΔT^* (statt ΔT):

$$\Delta T^* = \frac{\dot{Q}_L}{4\pi \lambda_e} \left\{ \ln \left[\frac{4 a_e t}{r_0^2 C} \right] + \frac{r_0^2}{4 a_e t} \right\} \quad (5.1)$$

Ein Vergleich von von Gl. (4.5) und Gl. (5.1) ergibt den relativen Abbruchfehler, der durch Vernachlässigung des dritten Gliedes der Reihenentwicklung entsteht:

$$\frac{\Delta T^* - \Delta T}{\Delta T} = \frac{r_0^2}{4 a_e t} \left/ \ln \left[\frac{4 a_e t}{r_0^2 C} \right] \right. \quad (5.2)$$

Die effektive Temperaturleitfähigkeit a_e der untersuchten Metallhydrid-Schüttung liegt zwischen $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ und $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, abhängig vom anliegenden Gasdruck (vgl. Tabelle 5.1). Für typische Versuchszeiten $t > 40 \text{ s}$ wird der relative Fehler im ungünstigsten Fall bereits $< + 0,44 \%$.

5.1.1.2 Fehler durch unterschiedliche volumetrische Wärmekapazität von Draht und Versuchsstoff

Das Verhältnis der volumetrischen Wärmekapazität des Versuchsstoffs zu der des Drahtes wird mit ω bezeichnet /48/:

$$\omega = \frac{2 (\rho c_p)_e}{(\rho c)_0} \quad (5.3)$$

Erreicht dieses Verhältnis Werte von $\omega < 0,1$, so muß eine Korrektur der Temperaturerhöhung ΔT aus Gl. (4.5) durchgeführt werden. Bei der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Metallhydrid-Schüttung gilt $\omega > 0,78$, so daß der relative Fehler vernachlässigbar gering bleibt. Zudem lassen die langen Versuchszeiten den Einfluß von ω verschwinden, d.h. der Temperaturanstieg des Drahtes nähert sich nach etwa 20 s der idealen Lösung an und beginnt eine konstante Steigung im logarithmischen Zeitmaß aufzuweisen (vgl. Bild 5.5).

5.1.1.3 Fehler durch äußere Berandung des Versuchsstoffs

Die Theorie des Heißdraht-Verfahrens verlangt einen unendlich ausgedehnten Versuchsstoff. Der Einfluß der äußeren Berandung des tatsächlichen Versuchsstoffs auf die Meßgenauigkeit wurde in /60/ analytisch untersucht. Das Resultat lautet, daß für $(r_{Mz}/a_e t) > 5,783$ der relative Fehler $< 0,01 \%$ bleibt (r_{Mz} = innerer Radius der Meßzelle, hier: 2 cm). Dieses Kriterium ist bei allen durchgeführten

Messungen für Gasdrücke $p < 1$ bar erfüllt, da eine Versuchsdauer von $t = 100$ s nicht überschritten wird und die effektive Temperaturleitfähigkeit a_e hier deutlich kleiner als $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ bleibt.

Bei Gasdrücken $p > 1$ bar und der damit größeren effektiven Temperaturleitfähigkeit erreicht die vom Draht ausgehende Temperaturwelle innerhalb der gewählten Auswertungszeit die äußere Berandung der Meßzelle (vgl. Bild 5.2). Auf die Berechnung des dadurch verursachten Fehlers wird in Abschnitt 5.1.1.4 eingegangen. Bei $p = 10$ bar beträgt der dadurch bedingte relative Fehler $+ 0,23 \%$.

5.1.1.4 Fehler durch Randeffect am Draht und durch elektrische Isolation des Drahtes

Eine an einer Wand anliegende Schüttung weist nahe der Wand eine höhere Porosität (ψ) und damit eine geringere effektive Wärmeleitfähigkeit auf als in weiter entfernten und damit ungestörten Bereichen (ψ_∞). Das gleiche gilt für die direkt am Heißdraht anliegende Metallhydrid-Schüttung, so daß der Wärmewiderstand zwischen Draht und Medium davon beeinflußt wird. Diese im Randbereich veränderte Porosität kann durch folgenden Ansatz beschrieben werden /61/:

$$\frac{\psi}{\psi_\infty} = 1 + K_1 \exp \left[-K_2 \frac{y}{d_p} \right] \quad (5.4)$$

Hierin sind d_p der Partikeldurchmesser, y der Abstand vom Draht und K_1 bzw. K_2 empirische Konstanten, für die von verschiedenen Autoren Wertebereiche von $1 < K_1 < 1,4$ und $2 < K_2 < 6$ angegeben werden. Anhand von Gl. (5.4) erkennt man, daß selbst im ungünstigsten Fall ($K_1 = 1,4$; $K_2 = 2$) bereits nach drei Partikellagen ($y = 3 d_p$) die örtliche Porosität am Draht derjenigen im ungestörten Bereich entspricht ($\psi \approx \psi_\infty$). Beim vorgegebenen inneren Radius der Meßzelle ($r_{\text{Hz}} = 2 \text{ cm}$) befinden sich selbst im Anlieferungszustand des Materials etwa 500 Partikellagen zwischen Heißdraht und äußerer Berandung.

Bei einem endlichen Wärmewiderstand zwischen Heißdraht und umgebendem Medium ändert sich der durch Gl. (4.5) gegebene Verlauf der Übertemperatur. Die in Gl. (4.7) benötigte Temperatursteigung $d(\Delta T)/d(\ln t)$ bleibt unter der Voraussetzung eines symmetrischen und konstanten Wärmewiderstandes jedoch erhalten, wie im folgenden gezeigt wird. Im speziellen Fall der Metallhydrid-Schüttung setzt sich dieser Widerstand aus dem Randeffect am Draht und der elektrischen Isolation zusammen.

Mit Hilfe einer eindimensionalen numerischen Simulation wird sowohl der Einfluß der elektrischen Isolation des Platindrahtes ($r_D = 0,1 \text{ mm}$) mittels Teflonband ($s_T = 0,05 \text{ mm}$) als auch der Einfluß des Randeffectes auf das Meßergebnis untersucht. Dazu werden Platindraht, Teflonisolation und umgebende Schüttung in folgendes Knotengitter aufgeteilt (Bild 5.1):

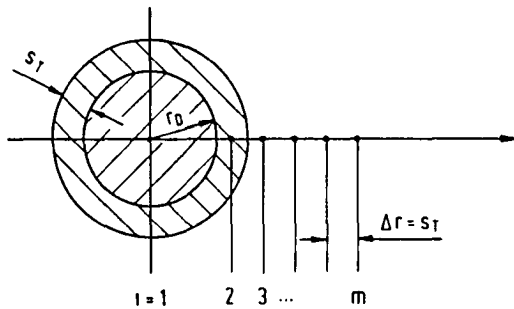


Bild 5.1: Knotengitter (eindimensional)

Die diskretisierten Differentialgleichungen für die einzelnen Knoten lauten:

$i = 1$: (Annahme einheitlicher Drahttemperatur)

$$\pi r_D^2 (\rho c)_D \frac{\partial T}{\partial t} = 2\pi r_D \lambda_T \frac{T(i+1) - T(i)}{\Delta r/2} + R_L I^2 \quad (5.5)$$

$i = 2$:

$$\left[\pi ((r_D + \Delta r)^2 - r_D^2) (\rho c)_T \right] \frac{\partial T}{\partial t} = 2\pi (r_D + \Delta r) \frac{2}{\lambda_e(0)^{-1} + \lambda_T^{-1}} \frac{T(i+1) - T(i)}{\Delta r} \quad (5.6)$$

$$- 2\pi r_D \lambda_T \frac{T(i) - T(i-1)}{\Delta r/2}$$

$i = 3$:

$$\left[\pi ((r_D + 2\Delta r)^2 - (r_D + \Delta r)^2) (\rho c_p)_e \right] \frac{\partial T}{\partial t} = 2\pi (r_D + 2\Delta r) \lambda_e(\Delta r) \frac{T(i+1) - T(i)}{\Delta r} \quad (5.7)$$

$$- 2\pi (r_D + \Delta r) \frac{2}{\lambda_e(0)^{-1} + \lambda_T^{-1}} \frac{T(i) - T(i-1)}{\Delta r}$$

$i > 3$:

$$\left[\pi \left((r_0 + (i-1) \Delta r)^2 - (r_0 + (i-2) \Delta r)^2 \right) (\rho c_p)_e \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \quad (5.8)$$

$$2\pi (r_0 + (i-1) \Delta r) \lambda_e((i-2) \Delta r) \frac{T(i+1) - T(i)}{\Delta r} - 2\pi (r_0 + (i-2) \Delta r) \lambda_e((i-3) \Delta r) \frac{T(i) - T(i-1)}{\Delta r}$$

Als Fallbeispiel wurde die nicht reagierende $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ -Schüttung im Anlieferungszustand mit Wasserstoff als Füllgas herangezogen. Hierfür kann im Gegensatz zur aktivierten Schüttung mit Wasserstoffbeladung die effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda_e(r)$ nach Zehner, Bauer und Schlünder /5 - 10/ sowohl im ungestörten Bereich $\lambda_e(\infty)$ als auch in der Nähe des Drahtes bzw. direkt am Draht $\lambda_e(0)$ berechnet werden (siehe Abschnitt 7.1.1).

Entsprechend dem Smoluchowski-Verlauf (vgl. Bilder 6.1 und 6.2) werden drei repräsentative Drücke und der bei den entsprechenden Meßreihen verwendete Heizstrom I für die Simulation ausgewählt (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Druck, Heizstrom und nach /5 - 10/ berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit einer $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ -Schüttung im Anlieferungszustand bei den drei untersuchten Fällen

	p (bar)	I (A)	$\lambda_e(\infty)$ (W/m K)	$\lambda_e(0)$ (W/m K)	$a_e(\infty)$ (m ² /s)
Fall I	10,0	0,45	1,0639	0,1872	$7,88 \cdot 10^{-7}$
Fall II	0,1	0,28	0,3007	0,1473	$2,23 \cdot 10^{-7}$
Fall III	0,0001	0,15	0,0059	0,0038	$4,39 \cdot 10^{-9}$

Die Ergebnisse dieser Simulation (jeweils mit Randeffekt und Teflonisolation) sind in den Bildern 5.2 - 5.4 zu erkennen. Zu jedem der drei Fälle wird das Eindringen der Temperaturwelle in die den Platindraht umgebende Schüttung dargestellt. Beispielhaft wird für Fall II auch der zeitliche Temperaturanstieg des

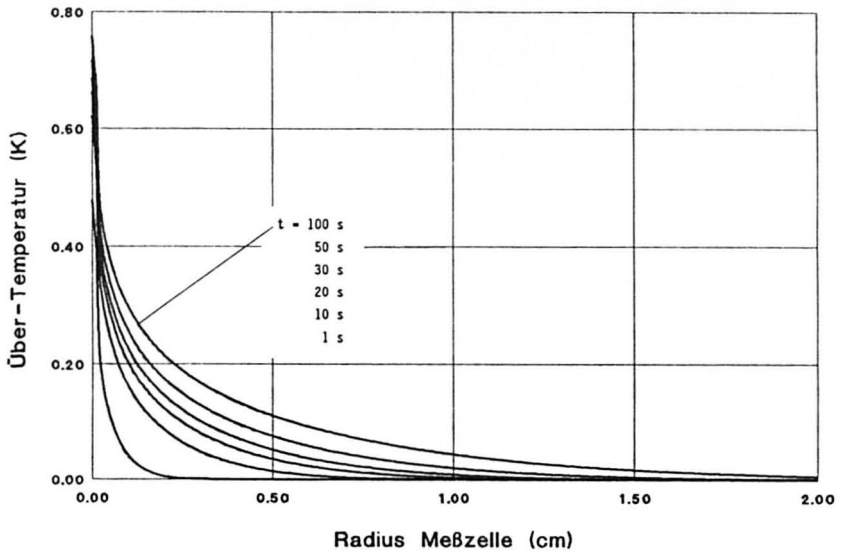


Bild 5.2: Eindringen der Temperaturwelle (Fall I)

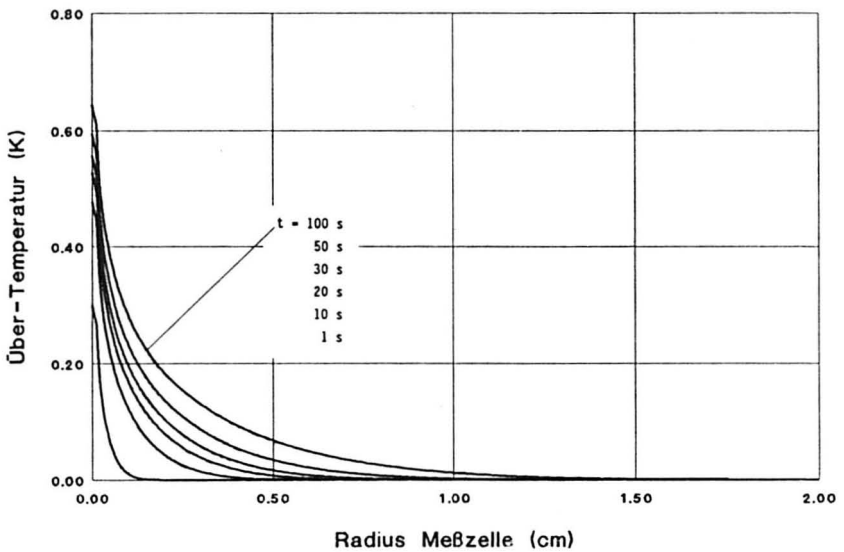


Bild 5.3: Eindringen der Temperaturwelle (Fall II)

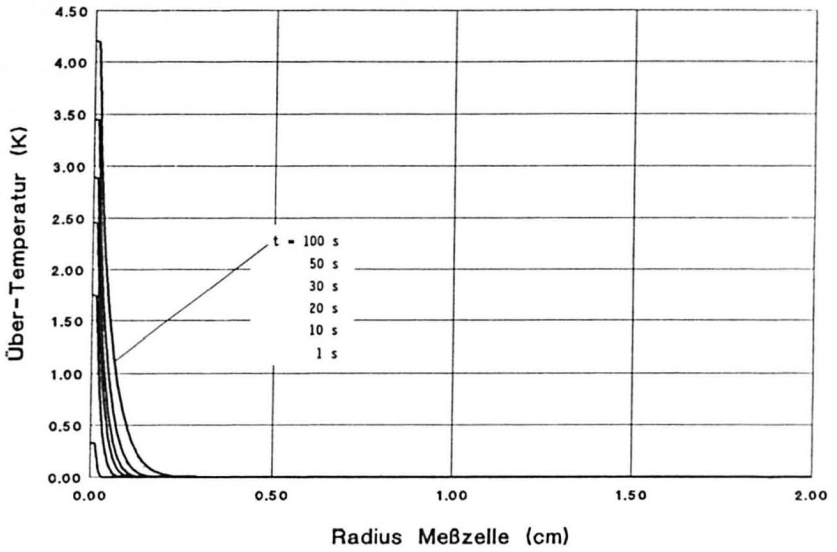


Bild 5.4: Eindringen der Temperaturwelle (Fall III)

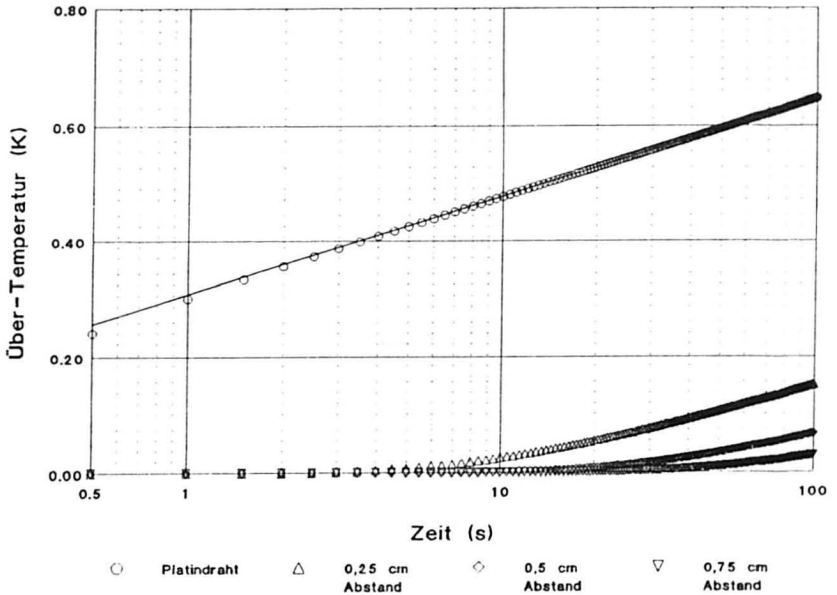


Bild 5.5: Temperaturanstieg des Platindrahtes (Fall II)

Platindrahts gezeigt, aus dem mittels Regressionsrechnung die in Gl. (4.7) benötigte Steigung $d(\Delta T)/d(\ln t)$ berechnet wird. Die daraus gewonnene effektive Wärmeleitfähigkeit muß im Idealfall mit dem jeweils vorgegebenen Wert $\lambda_e(\infty)$ übereinstimmen.

Die quantitativen Ergebnisse der Simulation sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Um sowohl den Fehler durch Randeffect als auch den durch Teflonisolation explizit darstellen zu können, wurde die den Draht umgebende Schüttung als unendlich ausgedehnt angesehen. Der Auswertungszeitraum wurde jeweils so gewählt, daß für den idealen Zustand ohne Randeffect und Teflonisolation die Abweichung zwischen vorgegebener effektiver Wärmeleitfähigkeit $\lambda_e(\infty)$ und der nach Gl. (4.7) berechneten 0 % beträgt. Die langen Zeiten im Fall III resultieren aus der dort sehr niedrigen effektiven Temperaturleitfähigkeit der Schüttung.

Tabelle 5.2: Fehler durch Randeffect und Teflonisolation

	Auswert.- Zeitraum	rel. Fehler (unendliche Ausdehnung)	rel. Fehler (mit äußerer Berandung und Auswert.-Zeitr. 40 - 100 s)
	[s]	[%]	[%]
<u>Fall I:</u>			
ideal	22-98	0,0	+ 0,23
mit Randeffect	22-98	- 0,002	+ 0,23
mit Randeffect und Isolation	22-98	- 0,16	+ 0,14
<u>Fall II:</u>			
ideal	112-140	0,0	- 0,26
mit Randeffect	112-140	- 0,01	- 0,16
mit Randeffect und Isolation	112-140	- 0,08	- 0,27
<u>Fall III:</u>			
ideal	1900-2000	0,0	- 6,5
mit Randeffect	1900-2000	+ 0,29	- 4,85
mit Randeffect und Isolation	1900-2000	+ 0,22	- 3,1

Der in der letzten Spalte aufgeführte Fehler beinhaltet zusätzlich den Einfluß des bei den durchgeführten Messungen üblicherweise verwendeten Auswertungszeitraums (40 - 100 s) sowie den der nicht unendlich ausgedehnten Schüttung. Bei letzterem zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Kriterium nach /60/ (siehe Abschnitt 5.1.1.3). Nur im Fall I, also bei großer effektiver Temperaturleitfähigkeit, erreicht die Temperaturwelle die Begrenzung, was einen Fehler mit positiven Vorzeichen bewirkt.

Der nur durch Randeffect und Teflonisolation verursachte Fehler bei beliebigem Auswertungszeitraum und ohne Begrenzung der Schüttung ist für alle drei Fälle äußerst gering. Für die Fehlerbetrachtung ist jedoch die letzte Spalte entscheidend.

5.1.1.5 Fehler durch axialen Wärmeverlust des Drahtes

Die Theorie des instationären Heißdrahtverfahrens verlangt eine ideal linienförmige Wärmequelle, während die praktische Ausführung einen Draht mit endlicher Länge und endlichem Durchmesser aufweist. Dieser endliche Draht ($l_D = 11,7$ cm) ist wärmeleitend mit den elektrischen Anschlüssen verbunden, was einen Fehler in der Temperaturverteilung in der Nähe der beiden Drahtenden verursacht. Die obere Grenze dieses Fehlers wird in /62/ analytisch ermittelt zu:

$$\frac{\delta\lambda_e}{\lambda_e} = \frac{r_D}{l_D} \sqrt{\frac{\lambda_D}{\lambda_e} \ln \left[\frac{4 a_e t}{r_D^2 \exp \nu} \right]} \quad (5.9)$$

Zur Überprüfung von Gl. (5.9) wurde der in Bild 5.1 dargestellte Heißdraht zusätzlich zweidimensional simuliert. Dazu wurde das Knotengitter in axialer Richtung erweitert (Bild 5.6).

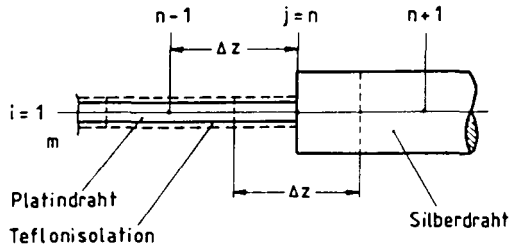


Bild 5.6: Knotengitter (zweidimensional)

Der an den Platindraht angeschweißte Silberdraht ($d_{Ag} = 0,8 \text{ mm}$; $l_{Ag} = 6 \text{ cm}$) wurde entlang seiner Mantelfläche als adiatat betrachtet, sein freistehendes Ende wurde isotherm gehalten. Die diskretisierte Differentialgleichung z.B. für den "Übergangsknoten" ($i=1, j=n$) lautet:

$$\pi \frac{\Delta z}{2} \left[r_D^2 (\rho c)_D + r_{Ag}^2 (\rho c)_{Ag} \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \quad (5.10)$$

$$2\pi r_D \frac{\Delta z}{2} \lambda_T \frac{T(i+1,n) - T(i,n)}{\Delta r/2}$$

$$+ \pi r_{Ag}^2 \lambda_{Ag} \frac{T(i,n+1) - T(i,n)}{\Delta z}$$

$$- \pi r_D^2 \lambda_D \frac{T(i,n) - T(i,n-1)}{\Delta z} + R_L I^2 \frac{\Delta z}{2}$$

Die den Draht umgebende Schüttung wird als in axialer Richtung nicht leitend angesehen, was jedoch nur bei Fall I das Ergebnis beeinflusst. Die Ergebnisse dieser Simulation zeigen die Bilder 5.7 und 5.8.

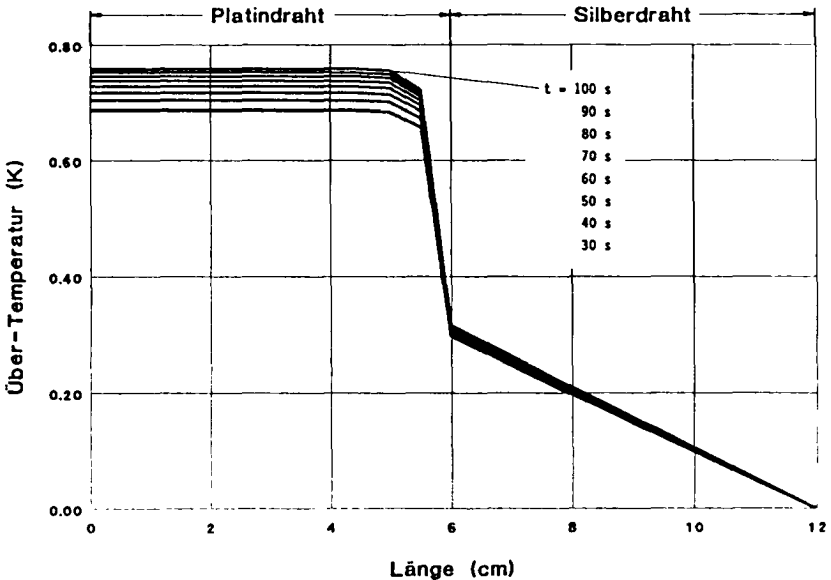


Bild 5.7: Einfluß des axialen Wärmeverlustes (Fall I, $\Delta T(t, \infty) = 0,76 \text{ K}$)

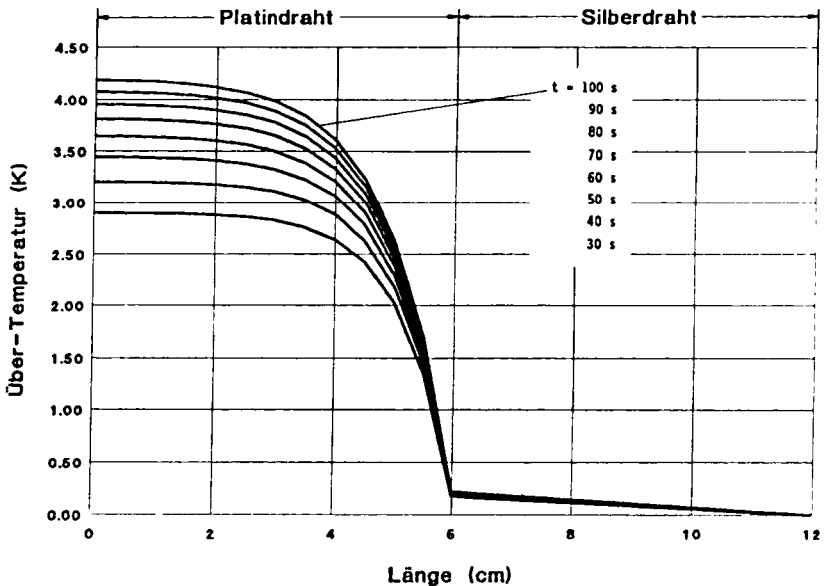


Bild 5.8: Einfluß des axialen Wärmeverlustes (Fall III, $\Delta T(t, \infty) = 4,21 \text{ K}$)

Der Ausdruck $\Delta T(t, \infty)$ beinhaltet hierbei die Über-Temperatur des ungestörten, d.h. des unendlich langen Heißdrahtes.

Aus der Berechnung der Temperaturverteilung im Heißdraht als Funktion von Ort und Zeit kann unter Verwendung von Gl. (5.11) die Anwendung der Fehlerbetrachtung in /62/ auf unsere Versuchsanordnung überprüft werden.

$$\frac{\delta \lambda_e}{\lambda_e} = \frac{2}{l_0 \Delta T(t, \infty)} \int_0^{\infty} [\Delta T(t, \infty) - \Delta T(t, z)] dz \quad (5.11)$$

Hier wird durch Integration über die Länge des Heißdrahtes das Verhältnis von tatsächlicher Temperaturverteilung mit axialem Wärmeverlust zur ungestörten Verteilung gebildet und als Maß für den Endeffekt herangezogen.

Tabelle 5.3 zeigt den Unterschied zwischen dem nach Gl. (5.9) berechneten und dem anhand der numerischen Simulation nach Gl. (5.1) ermittelten relativen Fehler für die drei Fälle aus Tabelle 5.1.

Tabelle 5.3: Relativer Fehler aufgrund axialen Wärmeverlustes des Heißdrahtes

	rel. Fehler (%)	rel. Fehler nach /62/ (%)
Fall I	+ 2,8	+ 2,2
Fall II	+ 3,3	+ 3,7
Fall III	+ 17,0	+ 19,6

Die etwas geringeren Fehler aus der numerischen Simulation sind darauf zurückzuführen, daß in /62/ das Ende des Heißdrahtes als isotherm angesehen wird, während hier der Silberdraht mit $l_{Ag} = 6$ cm einbezogen wurde.

Da der axiale Wärmeverlust - insbesondere bei Messungen im Vakuumbereich - das Meßergebnis deutlich beeinflußt und dieser Fehler mit Hilfe von Gl. (5.9) eindeutig zu beschreiben ist, werden alle hier vorgestellten Meßwerte um diesen Fehleranteil korrigiert.

5.1.1.6 Fehler durch Temperaturabhängigkeit des Heizwärmestroms

Im strombeaufschlagten Draht wird pro Meter und Sekunde folgende Wärmemenge erzeugt (siehe Abschnitt 4.2):

$$\dot{Q}_L = I_0^2 [R_{D/L}(\vartheta_0) + \Delta R_{D/L}] \quad (5.12)$$

Der Drahtwiderstand nimmt während der Messung mit steigender Temperatur zu:

$$\Delta R_{D/L} = R_{D/L}(0 \text{ } ^\circ\text{C}) \alpha_t \Delta T \quad (5.13)$$

Im beispielhaften Fall einer Drahttemperatur von $0 \text{ } ^\circ\text{C} < \vartheta_0 < 850 \text{ } ^\circ\text{C}$ erhält man mit

$$R_{D/L}(\vartheta_0) = R_{D/L}(0 \text{ } ^\circ\text{C}) (1 + C_1 \vartheta_0 + C_2 \vartheta_0^2) \quad (5.14)$$

für die Änderung der längenbezogenen Wärmeleistung des Drahtes den folgenden Ausdruck:

$$\dot{Q}_L = I_0^2 R_{D/L}(\vartheta_0) \left[1 + \frac{(C_1 + 2 C_2 \vartheta_0) \Delta T}{1 + C_1 \vartheta_0 + C_2 \vartheta_0^2} \right] \quad (5.15)$$

Der Einfluß der Wärmestromänderung während einer Messung kann somit quantitativ erfaßt und bei der Auswertung berücksichtigt werden. Da sich die Drahttemperatur während der Messung nur wenig erhöht ($\Delta T_{D, \max} < 4,2 \text{ K}$), ergibt sich mit den Konstanten für den elektrischen Widerstand von Platin, C_1 und C_2 , bei $\vartheta_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ohne Berücksichtigung der Wärmestromänderung eine um 1,14 % zu gering angesetzte längenbezogene Wärmeleistung $\dot{Q}_l$. Wird der Wärmestrom gemäß Gl. (5.15) korrigiert, so reduziert sich der relative Fehler für die effektive Wärmeleitfähigkeit auf $< - 0,5 \text{ %}$.

5.1.1.7 Fehler durch Temperaturunterschied zwischen Feststoff und Füllgas

Glazmaier und Ramirez /17/ modellieren die Heißdrahtmessung in porösen Medien mit Hilfe des "volume averaging". Der Temperaturanstieg zu verschiedenen Zeiten wird u. a. für eine Schüttung dargestellt, die etwa gleiche Partikelgröße, Porosität und volumetrische Wärmekapazität der beiden Phasen wie bei den hier untersuchten Versuchsstoffen aufweist. Der Temperaturanstieg ist mit $\Delta T_0 = 7 \text{ K}$ jedoch erheblich höher als in dieser Arbeit angesetzt. Es zeigte sich, daß bereits für Zeiten $t > 0,7 \text{ s}$ sich die Temperaturen beider Phasen soweit angenähert haben, daß vom Gleichgewichtszustand ausgegangen werden kann. Vorher weist die Gasphase aufgrund ihrer um drei Größenordnungen geringeren volumetrischen Wärmekapazität eine etwas höhere Temperatur als die feste Phase auf. Da in dieser Arbeit die Auswertung einer Messung erst bei $t = 40 \text{ s}$ beginnt, liegt somit keine Ursache für einen Fehler vor.

5.1.2 Zufällige Fehler

Die aus Gl. (4.7) abgeleitete Arbeitsgleichung (4.14) ist in Abschnitt 4.2 aufgeführt. Aus den maximalen Einzelfehlern in der Meßkette ergibt sich nach den Regeln des Fehlerfortpflanzungsgesetzes der maximale zufällige Fehler zu:

$$\left| \frac{\delta \lambda_e}{\lambda_e} \right| = 3 \left| \frac{\delta I}{I} \right| + \left| \frac{\delta f_R}{f_R} \right| + \left| \frac{\delta R_{D/L}(0^\circ \text{ C})}{R_{D/L}(0^\circ \text{ C})} \right| + \left| \frac{\delta \alpha_t}{\alpha_t} \right| + \left| \frac{\delta R_D(\vartheta)}{R_D(\vartheta)} \right| + \left| \frac{\delta K}{K} \right| \quad (5.16)$$

mit $K = d(\Delta U)/d(\ln t)$.

Für den maximalen Fehler der einzelnen Meßgrößen gilt:

Heizstrom:

$\delta I/I$:

Der Hoch-Präzisions-Stromgeber hat einen maximalen relativen Fehler von 0,04 % + 100 μ A. Daraus folgt $\delta I/I < 0,11$ % für $I > 150$ mA.

elektrischer Widerstand:

$\delta f_R/f_R$ wobei $f_R = R_2/(R_1 + R_2)$:

Hier sind die Brückenwiderstände $R_1 = 1$ k Ω und $R_2 = 10$ k Ω mit einer Genauigkeit von 0,01 %. Daraus ergibt sich ein maximaler relativer Fehler $\delta f_R/f_R < 0,03$ %.

$\delta R_{D/L}(0^\circ\text{C})/R_{D/L}(0^\circ\text{C})$:

Der längenbezogene Widerstand des Platindrahtes bei 0 °C wird durch Kalibrierungen ermittelt. Hier gehen die Fehler von Drahtlänge, Eistemperatur, Hoch-Präzisions-Stromgeber und Multimeter ein. Der maximale relative Fehler liegt bei $\delta R_{D/L}(0^\circ\text{C})/R_{D/L}(0^\circ\text{C}) < 0,5$ %.

$\delta R_D(\theta)/R_D(\theta)$:

Der absolute Widerstand des Platindrahtes bei der Temperatur des jeweiligen Versuchspunktes wird nach dem Ohmschen Gesetz berechnet, so daß die Fehler von Hoch-Präzisions-Stromgeber (bei $I = 10$ mA) und Multimeter eingehen und $\delta R_D(\theta)/R_D(\theta) < 1,2$ % gilt.

Temperaturkoeffizient:

$\delta \alpha_t/\alpha_t$:

Der Temperaturkoeffizient des Platindrahtes wird mit Hilfe der in DIN IEC 751 aufgeführten Konstanten C_1 bis C_3 (siehe Abschnitt 4.2) ermittelt. Eine Nachkalibrierung ergab $\delta \alpha_t/\alpha_t < 0,5$ %.

Regressionsrechnung:

$\delta K/K$, wobei $K = d(\Delta U)/d(\ln t)$:

Der maximale Fehler hängt von der Genauigkeit der Spannungs- und Zeitmessung ab. Hier wird K mit der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme aus den Meßwerten ermittelt. Normalerweise werden 60 Punktepaare in die Auswertung einbezogen. Die

Steigung K ist ein Regressionsparameter, dessen mittlerer Fehler nach /63/ berechnet werden kann. Bei jeder Messung wird der Fehler von K berechnet. Die Ergebnisse zeigen, daß $\delta K/K < 0,2 \%$ gilt.

Der aus diesen sechs Einzelfehlern ermittelte maximale relative Fehler beträgt somit $\delta \lambda_e / \lambda_e < \pm 2,8 \%$. Die durch Mehrfachmessung und Mittelung einzelner Versuchspunkte erzielte statistische Reduzierung der zufälligen Fehler soll bewußt unberücksichtigt bleiben.

5.1.3 Zusammenfassung der Fehlerbetrachtung

Die in den vorangegangenen Abschnitten untersuchten systematischen und zufälligen Fehler sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt. Der systematische Fehler aufgrund axialen Wärmeverlustes wird durch Korrektur beseitigt (siehe Abschnitt 5.1.1.5) und geht daher nicht mit ein in die Summe der systematischen Fehler.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der systematischen und zufälligen Fehler bei Anwendung des instationären Heißdrahtverfahrens in Metallhydrid-Pulverschüttungen

Fehler durch:	Fehler in %		
	Fall I	Fall II	Fall III
Abbruch der Näherungslösung	$< + 0,01$	$< + 0,01$	$+ 0,44$
äußere Berandung des Versuchsstoffs	$+ 0,23$	$< + 0,01$	$< + 0,01$
Randeffekt, Teflonisolation und Auswertungszeitraum	$- 0,09$	$- 0,27$	$- 3,1$
axialen Wärmeverlust	$(+ 2,2)$	$(+ 3,7)$	$(+ 19,6)$
Temperaturabhängigkeit des Heizwärmestroms	$- 0,25$	$- 0,25$	$- 0,5$
Summe der systematischen Fehler	$- 0,1$	$- 0,5$	$- 3,2$
Summe der zufälligen Fehler	$\pm 2,8$	$\pm 2,8$	$\pm 2,8$

5.2 Temperatur

Die Temperaturmessung sowohl in der Meßzelle (Bild 4.2) als auch in den beiden Standardvolumina (Bild 4.3) wurde mit Chromel-Alumel Mantelthermoelementen mit einem Durchmesser von 1,0 mm durchgeführt. Die Vergleichsstelle wird durch schmelzendes Eis in einem Dewar-Gefäß auf 0 °C gehalten. Ein zweites Thermoelement im Eis dient der Kontrolle des Meßkreises.

Die Thermoelemente sind an einen Meßstellenumschalter (Keithley Scanner 705/E), der mit Umschaltkarten für kleine Spannungen ausgerüstet ist, angeschlossen. Der Ausgang des Scanners ist mit einem Digitalmultimeter (Hewlett-Packard 3458 A, Eingangsimpedanz bei Spannungsmessung 10 GΩ) verbunden. Die beschriebene Meßeinrichtung gestattet es, Thermospannungen bis zu 6 mV innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 2 \mu\text{V}$ zu bestimmen ($= 0,048 \text{ K}$).

Die Thermoelemente wurden vor dem Einbau zwischen 0 °C und 200 °C in 40 K Schritten kalibriert. Zur Kalibrierung wurden die Thermoelemente in die Bohrung eines Messingklotzes gesteckt, der sich in einem mit synthetischem Wärmeträger (Marlotherm S) gefülltem Doppelwandgefäß befindet. Der vom Thermostat kommende Wärmeträger durchströmt zunächst eine Rohrschlange, die eng anliegend um ein Stahlrohr mit 1 cm Wandstärke gewickelt ist, bevor es in den Ringspalt des Doppelwandgefäßes eintritt. Mit Hilfe dieser Anordnung konnte die Temperaturschwankung in der Kalibrierzelle innerhalb von $\pm 0,1 \text{ K}$ gehalten werden. Die Temperatur im Innern des Messingklotzes wurde mit einem geeichten PT-25 (Rosemount 2249, PTB 3.12-3902/89) in Vierleiterschaltung gemessen. Hierbei wurde ebenfalls das bereits erwähnte Digitalmultimeter verwendet, so daß die Temperatur des Messingklotzes auf $\pm 0,01 \text{ K}$ bestimmt werden konnte.

Die Kalibrierpunkte aller Thermoelemente wurden mit einem Polynom 3. Grades nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgeglichen. Die maximale Abweichung der gemessenen Temperaturwerte vom Wert des Ausgleichspolynoms beträgt $\pm 0,3 \text{ K}$, wobei am jeweiligen Temperaturpunkt die Abweichung aller Thermoelemente in dieselbe Richtung geht. Die innerhalb der Meßzelle angebrachten Thermoelemente wichen maximal 0,05 K voneinander ab.

5.3 Druck

Der Druck im Reaktionsbett wird je nach Druckbereich mit drei unterschiedlichen Geräten gemessen (siehe Bild 4.3):

1. Digiquarz intelligenter Drucktransmitter (Paroscientific), Klasse 0,01, Meßbereich 0 bis 62 bar.
2. Hochpräzisions-Druckaufnehmer (Sensotec), Klasse 0,1, Meßbereich 0 bis 0,1 bar.
3. Pirani Vakuum Meßröhre (Edwards), Meßbereich 0,2 bis 10^{-6} bar, keine Angaben zur Genauigkeit. Die Meßröhre wurde mit verschiedenen Gasen im Druckbereich von 10^{-2} bis 10^{-4} bar mit dem Hochpräzisions-Druckaufnehmer verglichen und zeigte dabei eine sehr gute Übereinstimmung.

5.4 Porosität

Die Porosität des in das Reaktionsbett eingefüllten Metallpulvers wird gemäß Gl. (5.17) berechnet:

$$\psi = 1 - \frac{V_f}{V} = 1 - \frac{\rho}{\rho_f} = 1 - \frac{m_f/V_B}{\rho_f} \quad (5.17)$$

Hierin bedeutet m_f die Masse des eingefüllten Metallpulvers, V_B das Nettovolumen des Reaktionsbettes und ρ_f die Dichte des Metallpulvers, die anhand seiner Zusammensetzung berechnet werden kann. Zur Kontrolle wurde die Feststoffdichte nach dem Immersionsverfahren mit n-Heptan bestimmt. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung mit dem anhand der Legierungszusammensetzung berechneten Wert. Jede der drei Einzelgrößen in Gl. (5.17) ist mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, so daß die Bestimmung der Porosität des Metallpulvers im unhydrierten Zustand mit einem Fehler von maximal $\pm 1,2 \%$ behaftet ist.

5.5 Wasserstoffkonzentration

Anhand der materialspezifischen Sättigungskonzentration $x_{\max}$ läßt sich berechnen, wieviel Gew.-% Wasserstoff maximal eingelagert werden können. Somit kann bei Kenntnis der eingefüllten Masse an Metallpulver m , auch die maximal einspeicherbare Wasserstoffmasse angegeben werden. Die relative Wasserstoffkonzentration $x/x_{\max}$ ist also identisch mit dem Verhältnis von tatsächlich vorhandener zu maximal einspeicherbarer Wasserstoffmasse.

Die tatsächlich im Reaktionsbett vorhandene Wasserstoffmasse wird über den jeweiligen Inhalt der beiden Standardvolumina (Bild 4.3) ermittelt. Dieser Inhalt wird mit der van der Waalsschen Zustandsgleichung berechnet, so daß hier der Fehler von Druck- und Temperaturmessung sowie die Ungenauigkeit der Volumina berücksichtigt werden muß. Der maximale Fehler der relativen Wasserstoffkonzentration bei der Absorption ergibt sich damit zu $\pm 1,3 \%$, bei der Desorption zu $\pm 2,2 \%$. Der größere maximale Fehler bei der Desorption resultiert in erster Linie aus der größeren Ungenauigkeit des Manometers (Klasse 0,6) am Standardvolumen (11 dm^3) gegenüber dem Druckaufnehmer am Standardvolumen (1 dm^3).

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 Untersuchungen an Metallpulver (ohne Hydridbildung)

Zur Erprobung der Versuchsanlage wird zunächst die effektive Wärmeleitfähigkeit der beiden Materialien im Anlieferungszustand mit unterschiedlichen Füllgasen gemessen. Die Ergebnisse sind, durch Ausgleichsgeraden verbunden, in den Bildern 6.1 und 6.2 dargestellt. Es zeigen sich die - für evakuierte Schüttungen - typischen S-förmigen Kurvenverläufe, bei denen drei Druckbereiche zu unterscheiden sind:

Bei großen Drücken (Kontinuumsbereich, $Kn = \Lambda/l \leq 0,01$) verlaufen die Kurven relativ flach. Die effektive Wärmeleitfähigkeit erreicht Werte, die etwa dem 10-fachen der molekularen Wärmeleitfähigkeit des Füllgases entsprechen. In diesem Druckbereich darf das Gas als Kontinuum betrachtet werden, so daß seine Wärmeleitfähigkeit unabhängig vom Druck wird: In demselben Maß, wie sich beim Evakuieren die Zahl der Moleküle in einem Raum verringert, vergrößert sich die freie Weglänge Λ . Bei konstantem Temperaturfeld sind aber bei wachsender Weglänge auch die Temperaturunterschiede der zusammenstoßenden Moleküle größer, und zwar in dem gleichen Maß, wie die freie Weglänge wächst. Daher wird die geringere Zahl der austauschenden Moleküle durch die Vergrößerung des Energieaustauschs je Molekül kompensiert.

Am Wärmetransport in der Schüttung sind Festkörper und Gas beteiligt, wobei die Wärmeleitung durch die Berührungsstelle zweier Partikel von untergeordneter Bedeutung ist. Nur ein kleiner Teil der Wärme fließt unmittelbar von Partikel zu Partikel, der größere Teil wird abwechselnd durch Gas und Feststoff geleitet.

Bei mittleren Drücken (Knudsenbereich, $0,01 < Kn \leq 0,1$ und Übergangsbereich, $0,1 < Kn < 10$) fällt die effektive Wärmeleitfähigkeit stark ab, am stärksten bei gut leitenden Gasen wie Helium und Wasserstoff. Die mittlere freie Weglänge erreicht hier allmählich die Größenordnung der charakteristischen Porenabmessung l . Die oben angegebene Gesetzmäßigkeit verliert ihre Gültigkeit. Im Grenzfall gibt es keine Zusammenstöße von Molekülen mehr, sondern sie fliegen zwischen den Wänden (Partikeloberflächen), ohne Widerstand zu finden, hin und her. Jedes Molekül wechselt seine Temperatur, indem es beim Auftreffen auf die unterschiedlich temperierten Oberflächen im Idealfall jeweils die Temperatur der getroffenen Oberfläche annimmt. Der ganze Energieaustausch zwischen den Partikeln ist der Zahl der Moleküle direkt proportional, die Wärmeleitfähigkeit des Füllgases und damit die effektive Wärmeleitfähigkeit wird druckabhängig.

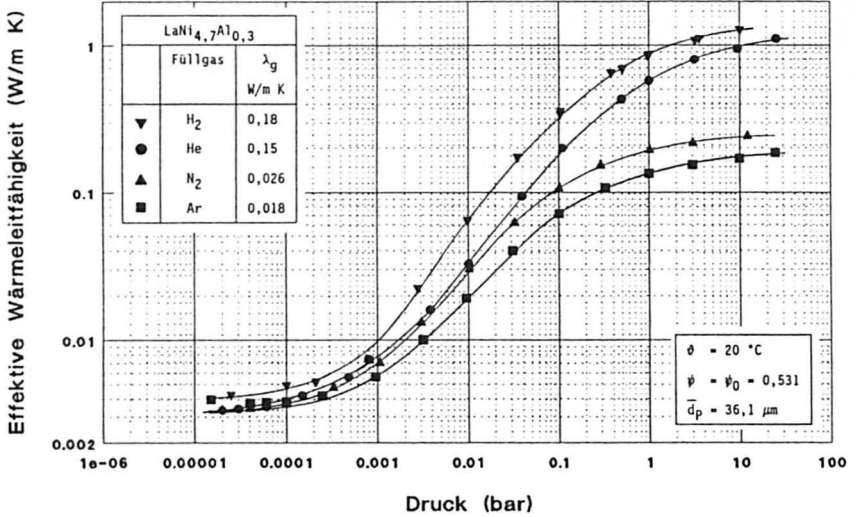


Bild 6.1: Effektive Wärmeleitfähigkeit von LaNi_{4.7}Al_{0.3} (Anlieferungszustand)

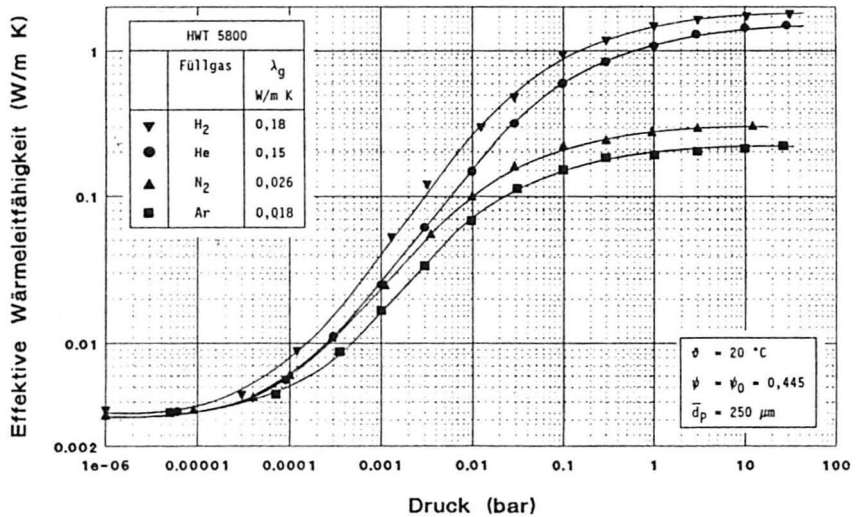


Bild 6.2: Effektive Wärmeleitfähigkeit von HWT 5800 (Anlieferungszustand)

Bei kleinen Drücken (Bereich der freien Molekularströmung, $Kn \geq 10$) beträgt die effektive Wärmeleitfähigkeit etwa $0,004 \text{ W/m K}$, unabhängig vom Druck und nahezu unabhängig vom Füllgas. In diesem Bereich kleinster Drücke ($p < 10^{-4} \text{ bar}$) erfolgt der Wärmetransport ausschließlich durch Wärmeleitung im Partikelgerüst, sieht man von dem bei 20°C vernachlässigbaren Strahlungsanteil ab. Die Wärmeleitfähigkeit des Restgases ist - bedingt durch den nach Smoluchowski /64/ benannten Effekt - verschwindend gering, auch spielt die Art des Gases keine Rolle. Hier ist die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle erheblich größer als die charakteristische Porenabmessung l .

Die beiden Materialien unterscheiden sich im Anlieferungszustand erheblich in der Partikelgrößenverteilung (siehe Abschnitt 4.4). Die mittlere Partikelgröße beträgt $\bar{d}_p = 36,1 \mu\text{m}$ bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ und etwa $250 \mu\text{m}$ bei HWT 5800. Bedingt durch die unterschiedliche Partikelgrößenverteilung ergibt sich beim Einfüllen in die Meßzelle (siehe Abschnitt 4.5.1) eine Anfangsporosität $\psi_0 = 0,531$ bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ und $\psi_0 = 0,445$ bei HWT 5800. Die Kenntnis dieser beiden Größen ist für die Erklärung der voneinander abweichenden Meßergebnisse der beiden Materialien von Bedeutung:

Ebenso wie sich die mittleren Partikelgrößen und damit die charakteristischen Porenabmessungen um eine Größenordnung unterscheiden, verschiebt sich der Übergangsbereich, in dem die effektive Wärmeleitfähigkeit stark druckabhängig wird. Bei dem grobkörnigen HWT 5800 erstreckt sich dieser Bereich etwa von 10^{-4} bis 1 bar , bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ etwa von 10^{-3} bis 10 bar .

Die unterschiedliche Porosität wirkt sich in erster Linie im Bereich hoher Drücke (Kontinuumsbereich) aus. Der größere Feststoffanteil bei HWT 5800 führt hier zu merklich höheren Werten der effektiven Wärmeleitfähigkeit als bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$. Die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes liegt bei beiden Materialien um zwei bis drei Größenordnungen über der molekularen Wärmeleitfähigkeit des jeweiligen Füllgases.

Im Bereich kleiner Drücke (freie Molekularströmung) ist kein signifikanter Einfluß der Porosität zu erkennen. Die Wärmeleitung über das Partikelgerüst wird hier in erster Linie von der Größe der Kontaktflächen zwischen den Partikeln begrenzt. Die mit abnehmender Porosität zunehmende Anzahl von Kontaktflächen spielt eine untergeordnete Rolle. Erst bei sehr geringer Porosität ($\psi_0 < 0,4$), die durch starkes Verdichten des Pulvers erzielt würde, könnte eine Zunahme des Kontaktflächenanteils und damit eine Zunahme der Rest-Wärmeleitfähigkeit eintreten.

6.1.1 Einfluß des Partikelzerfalls

Zur quantitativen Beschreibung des Partikelzerfalls wurde bereits in Abschnitt 4.4 die Partikelgrößenverteilung der beiden Versuchsstoffe im Anlieferungszustand und nach unterschiedlich vielen Be- und Entladezyklen gezeigt (Bilder 4.4 und 4.5).

Die Auswirkungen des Partikelzerfalls auf die effektive Wärmeleitfähigkeit während der ersten Be- und Entladezyklen sind in den Bildern 6.3 und 6.4 dargestellt. Hier wurde zwischen den einzelnen Zyklen die Schüttung unter Vakuum ausgeheizt, so daß völlig unhydriertes Metallpulver vorliegt. Daraufhin wurde das Reaktionsbett erneut mit Helium beaufschlagt und λ_e bei verschiedenen Drücken gemessen. Helium ist als inertes Füllgas für diese Untersuchung vorzuziehen, da bei der Wasserstoffbeladung die Auswirkungen des Partikelzerfalls von anderen Effekten überlagert werden (siehe Abschnitt 6.2.3).

In Bild 6.3 ist zu erkennen, daß für Drücke $p > 0,01$ bar der Einfluß des Partikelzerfalls auf λ_e nach etwa fünf Be- und Entladezyklen abgeschlossen ist. Diese Beobachtung wird von Suissa et al. /34/ bestätigt. Hier machen sich die kleineren Partikel und die damit kleiner gewordenen Hohlräume durch ein Verschieben des Kontinuumsbereich hin zu höheren Drücken bemerkbar. Die Rest-Wärmeleitfähigkeit ($p < 10^{-4}$ bar) erhöht sich, da die anfänglich polydisperse Schüttung sich in Richtung monodispers verändert (vgl. Bild 4.4). Dies würde bei variablen Behältervolumen zu einer Erhöhung der Porosität führen /59/, bei festem Behältervolumen führt es zu einer Erhöhung der Kraft zwischen den Partikeln. Damit nimmt der Kontaktflächenanteil und somit λ_e zu. Beide Mechanismen treten in Bild 6.4 sehr viel ausgeprägter auf, da bei HWT 5800 die mittlere Partikelgröße gleich um zwei Größenordnungen abnimmt. Die Abschätzung dieser Kraft (Abschnitt 7.1.2) liefert Werte, die, bezieht man sie auf eine Fläche, für $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ einem Schüttungspreßdruck von 2,5 bar entsprechen bzw. für HWT 5800 einem Schüttungspreßdruck von 40 bar.

Für die praktische Anwendung lassen sich hieraus zwei Schlüsse ziehen: Zum einen sollte das Material direkt im jeweiligen Speicherelement zyklisiert werden, da dadurch die Rest-Wärmeleitfähigkeit angehoben und eine bessere Füllichte (geringe Anfangsporosität) erzielt wird. Zum anderen sollte die Partikelgröße im Anlieferungszustand $500\text{ }\mu\text{m}$ nicht überschreiten, da die mit dem Partikelzerfall verbundene Schmälerung des Partikelgrößenbandes sonst zu hohe zusätzliche Kräfte auf die Behälterwand freisetzt. Zudem kann bei zu geringer Anfangsporosität ($\phi_0 < 0,4$) die mit der Wasserstoffbeladung verbundene Volumendehnung der Partikel ebenfalls zur plastischen Verformung der Behälterwände führen /56/.

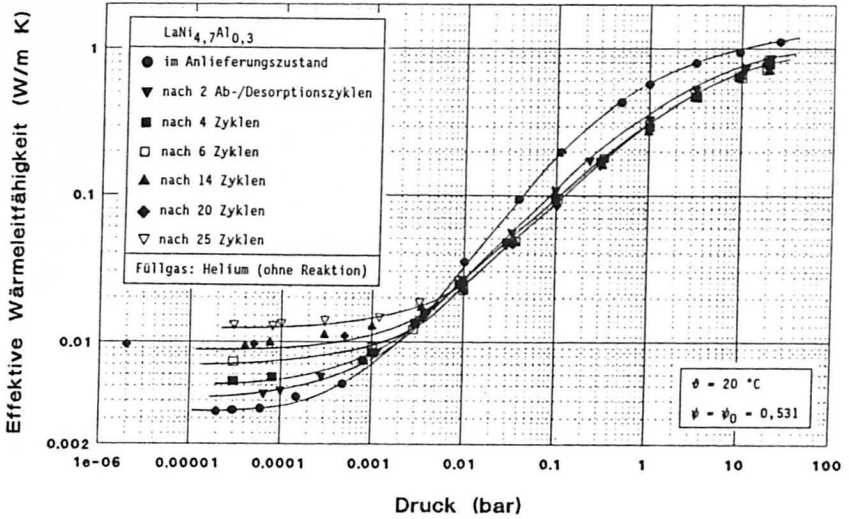


Bild 6.3: Einfluß des Partikelzerfalls auf λ_e von LaNi_{4.7}Al_{0.3} (Füllgas Helium)

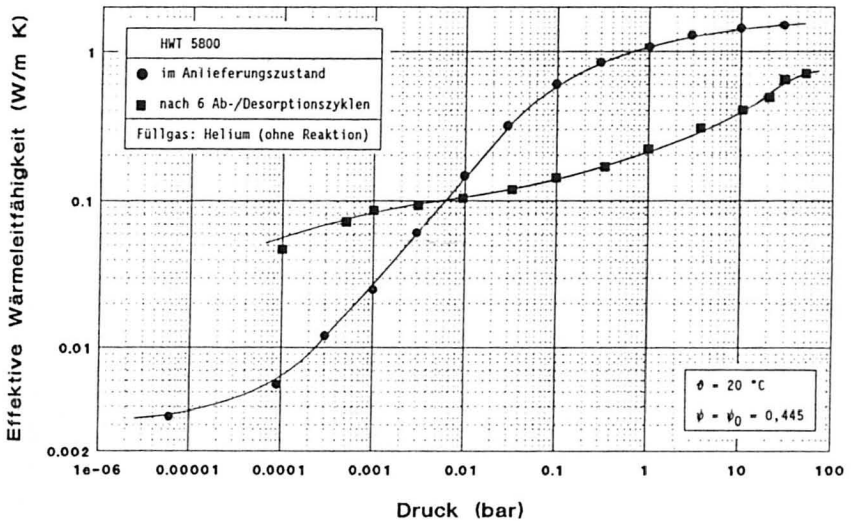


Bild 6.4: Einfluß des Partikelzerfalls auf λ_e von HWT 5800 (Füllgas Helium)

6.2 Untersuchungen an Metallhydridpulver

6.2.1 Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI)

Die Bilder 6.5 und 6.6 zeigen den Verlauf der statisch gemessenen Konzentrations-Druck-Isothermen bei Absorption und Desorption. Im Gegensatz zu den Bildern 4.6 und 4.7 in Abschnitt 4.4 sind hier die einzelnen Meßpunkte durch Ausgleichskurven verbunden. Die KDI von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ wurden mit den bei Absorption erhaltenen Meßwerten ergänzt. Hintergrund der vervollständigten Darstellung der KDI an dieser Stelle sind die Erläuterungen zum Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die effektive Wärmeleitfähigkeit im folgenden Abschnitt.

In beiden Bildern ist die Plateauneigung und eine schwach ausgeprägte Hysterese zu erkennen. Ein exakt waagerechter Verlauf der KDI wird nur bei einigen reinen Hydridbildnern wie z.B. Palladium angetroffen /3/. Die Hysterese wird mit mechanischen Spannungen erklärt, die dadurch entstehen, daß die Hydridpartikel nicht frei expandieren können.

Ein Vergleich mit den Herstellerangaben und Werten aus der Literatur /65, 66/ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der Lage des jeweiligen Druckplateaus. Geringe Abweichungen treten bezüglich der Beladekapazität auf, d.h.

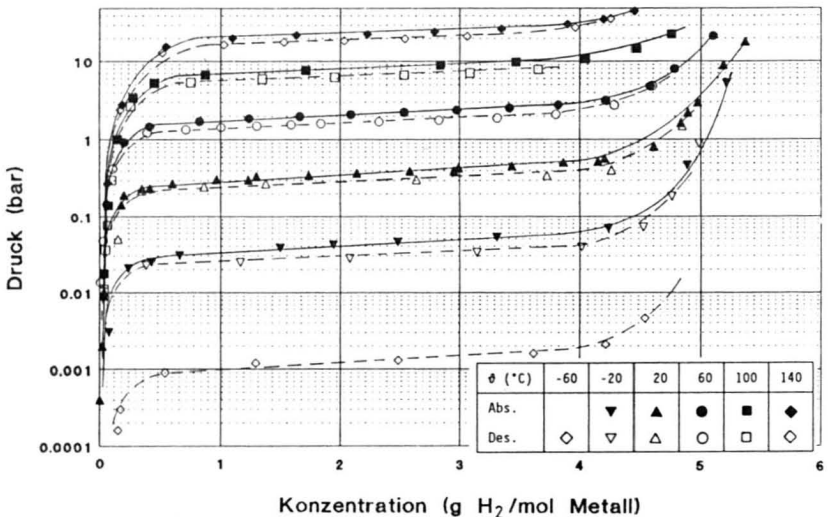


Bild 6.5: Gemessene Konzentrations-Druck-Isothermen von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$

der steile Druckanstieg beim Erreichen der reinen β -Phase (vgl. Bild 1.1) beginnt dort erst bei etwas höherer Wasserstoffkonzentration. Dieses Verhalten wurde bereits in Abschnitt 4.4 beobachtet.

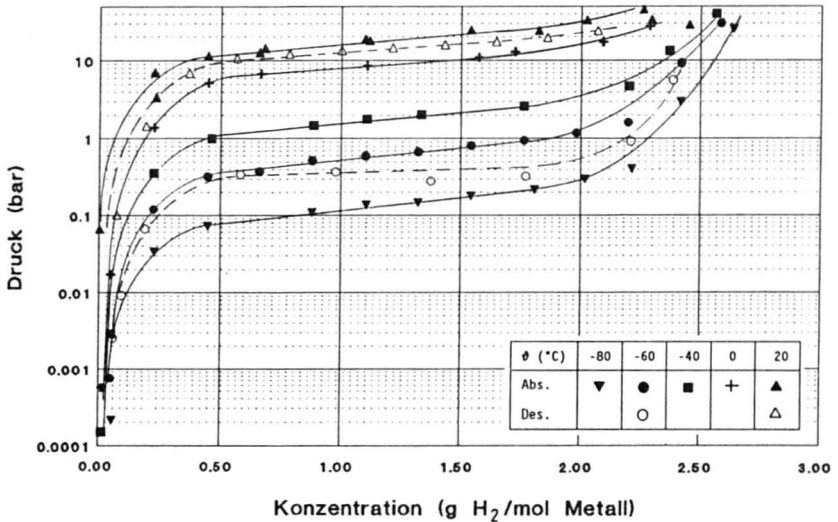


Bild 6.6: Gemessene Konzentrations-Druck-Isothermen von HWT 5800

6.2.2 Einfluß der Wasserstoffkonzentration

In den Bildern 6.7 und 6.8 ist in einer zu den KDI analogen Darstellung der Verlauf der gemessenen effektiven Wärmeleitfähigkeit über der Wasserstoffkonzentration aufgetragen. Die Kurvenverläufe (Druck bzw. effektive Wärmeleitfähigkeit) sind einander ähnlich. λ_e weist ebenfalls ein schwach geneigtes Plateau auf, jedoch mit einer äußerst geringen Hysterese, die für niedrige Temperaturen ($\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_x$: $\vartheta < 20$ °C, HWT 5800: $\vartheta < -40$ °C) nahe der Grenze zur β -Phase etwas größer wird. Im Bereich sehr kleiner Konzentrationen (α -Phase) steigt λ_e ähnlich stark an wie der Druck, im Bereich großer Konzentrationen (β -Phase) ist der Anstieg wesentlich geringer als beim Druck. Zudem nähert sich λ_e einem bestimmten Grenzwert an, während der Druck bei zunehmender Konzentration in der β -Phase exponentiell ansteigt.

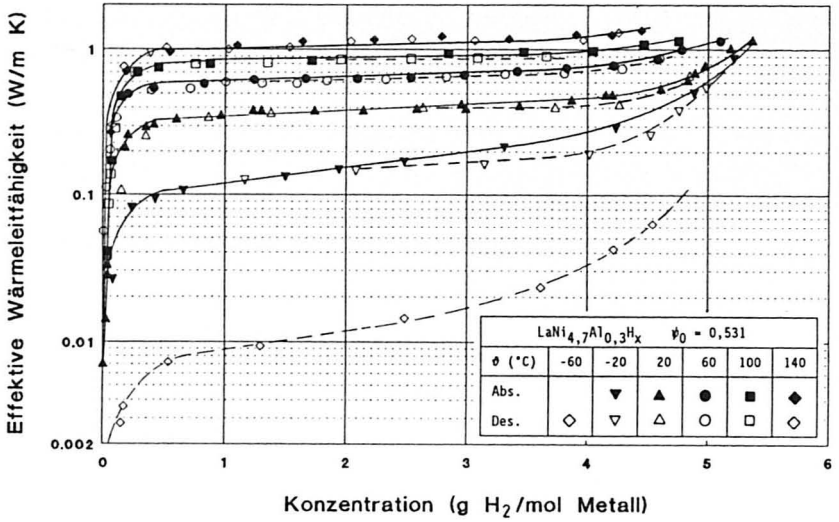


Bild 6.7: Gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit von LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x

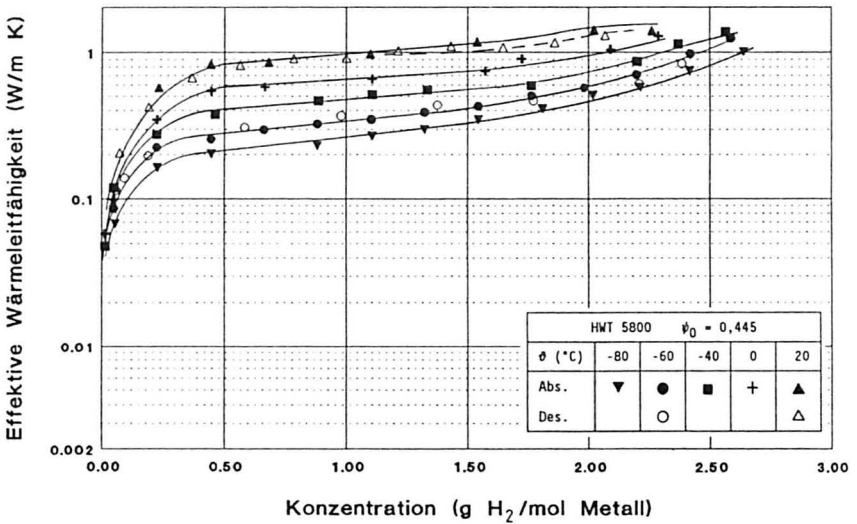


Bild 6.8: Gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit von HWT 5800

In erster Näherung läßt sich dieses Verhalten mit den in Abschnitt 6.1 erläuterten Zusammenhängen aus der kinetischen Gastheorie erklären: Bereits in der α -Phase werden bei geringsten Konzentrationsänderungen der Bereich der freien Molekularströmung und der Übergangsbereich durchlaufen, was den steilen Anstieg von λ_e bewirkt. Nach dem Durchqueren des Plateaus liegen in der β -Phase auch bei tiefen Temperaturen sehr bald Knudsen-Zahlen $Kn < 0,01$ vor (Kontinuumsbereich), so daß ein weiterer Druckanstieg die effektive Wärmeleitfähigkeit über den Mechanismus der nun kleiner werdenden freien Weglänge nicht mehr beeinflussen kann und ein Grenzwert erreicht wird. Diese, durch die kinetische Gastheorie erklär-
baren Vorgänge, werden jedoch von zusätzlichen Effekten überlagert, die aus der Reaktion zwischen Festkörper und Füllgas resultieren.

6.2.3 Einfluß des Druckes

Das im vorangegangenen Abschnitt erläuterte Verhalten wird verständlicher, betrachtet man die Darstellung der effektiven Wärmeleitfähigkeit über dem Druck in den Bildern 6.9 und 6.10. Hier sind außer den Meßergebnissen, die durch Kurvenscharen verbunden sind, zusätzlich für jede Temperatur die ungefähren Bereiche der Druckplateaus (aus Bild 6.5 bzw. 6.6) eingetragen. Die untere Grenzkurve deutet den jeweiligen Verlauf von λ_e in der α -Phase an. Die Punkte streuen zwar etwas, lassen sich aber insgesamt durch die jeweilige Kurve recht gut wiedergeben. Ein systematischer Temperatureinfluß ist nicht zu erkennen. Dasselbe gilt für die obere Grenzkurve, die den Verlauf von λ_e im weitgehend wasserstoffbeladenen Metallhydrid (β -Phase) repräsentiert. Beide Grenzkurven verlaufen in einigem Abstand voneinander, der im Zuge der Ab- bzw. Desorption überwunden wird (siehe eingetragener Bereich des Druckplateaus). Die starke Zu- bzw. Abnahme von λ_e im Bereich des Druckplateaus ist auf die starke Volumenänderung bei der Ab- und Desorption von Wasserstoff in den Legierungen zurückzuführen. Da das Reaktionsbett vollständig mit Metallpulver gefüllt ist, kann eine Volumendehnung der Feststoffpartikel nur bei gleichzeitig verringerter Porosität erfolgen. Der Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln wird dabei verbessert, was zu der beobachteten zusätzlichen Erhöhung von λ_e führt. Einen gegenläufigen Effekt stellt die mit zunehmender Hydrierung abnehmende Festkörperwärmeleitfähigkeit dar. Die Bilder 6.9 und 6.10 legen die Vermutung nahe, daß der Konzentrationseinfluß bei tieferen Temperaturen (breiteres Druckplateau) ausgeprägter ist, und bei höheren Temperaturen ("kritischer Punkt", vgl. Bild 1.1) möglicherweise verschwindet. Bei der Desorption ist die effektive Wärmeleitfähigkeit geringfügig größer

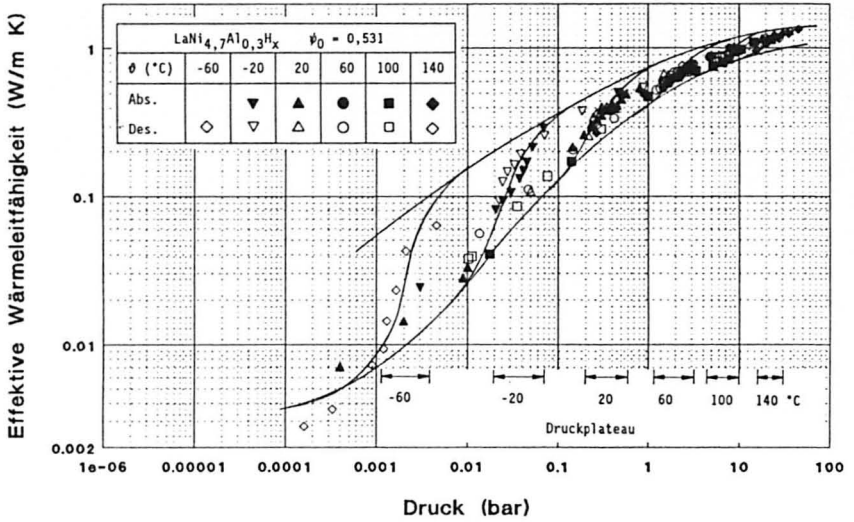


Bild 6.9: Gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit von LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x

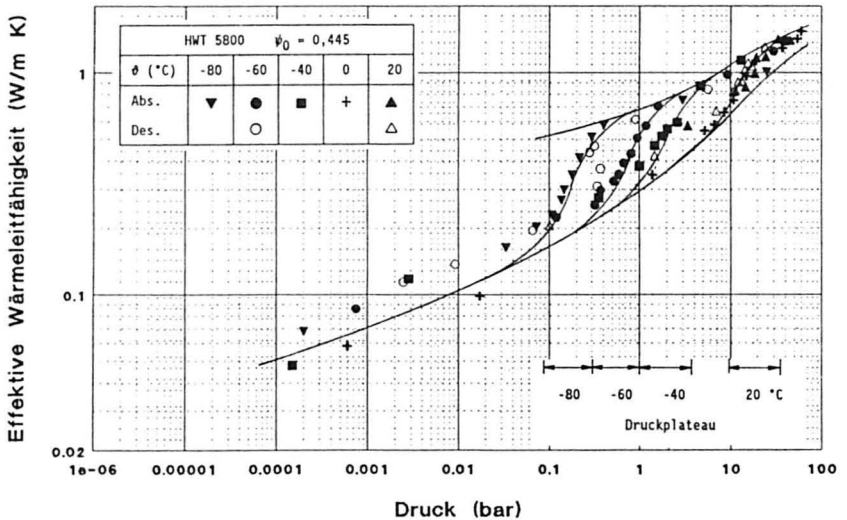


Bild 6.10: Gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit von HWT 5800

als bei der Absorption. Diese Hysterese rührt daher, daß für gleichen Druck die Konzentration bei der Desorption etwas größer ist als bei der Absorption (vgl. Bilder 6.5 und 6.6). Die infolgedessen etwas größere Kraft zwischen den Partikeln führt zu der beobachteten schwachen Erhöhung von λ_e .

Alle hier gezeigten Meßergebnisse (Bilder 6.7 bis 6.10) wurden an Hydridmaterial ermittelt, welches bereits 8 Be- und Entladezyklen durchlaufen hatte. Der Partikelzerfall ist hier bereits soweit fortgeschritten, daß die weitere Zyklisierung nur noch die Rest-Wärmeleitfähigkeit für Drücke $p < 10^{-4}$ bar beeinflusst (vgl. Abschnitt 6.1).

Eine detaillierte Untersuchung der Auswirkung des Partikelzerfalls bei Wasserstoffbeladung wurde an $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ durchgeführt (Bild 6.11). Ebenso wie in Bild 6.3, wo mit dem inerten Füllgas Helium gearbeitet wurde, ist ein deutlicher Anstieg der Rest-Wärmeleitfähigkeit zu erkennen, da sich die Partikelgrößenverteilung in Richtung monodispers verändert (vgl. Abschnitt 4.4). In diesem Druckbereich unterhalb 10^{-4} bar liegt reines Metallpulver und kein Metallhydrid vor, so daß die Meßergebnisse mit denen bei Helium-Füllung übereinstimmen.

Die deutlichsten Abweichungen der beiden oben genannten Bilder liegen im Bereich des 20 °C-Druckplateaus ($0,2 \text{ bar} < p < 0,6 \text{ bar}$) vor, in dem die Verringerung der

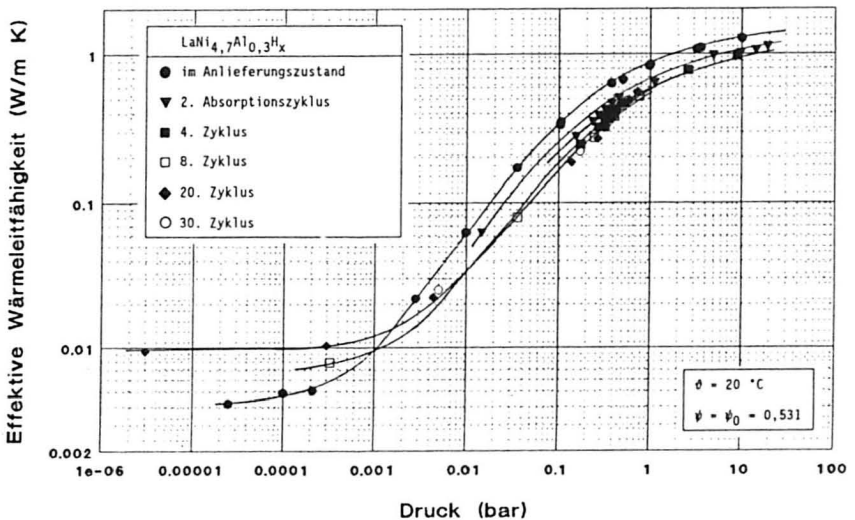


Bild 6.11: Gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$

charakteristischen Hohlraumlänge und damit der Übergang vom Kontinuums- zum Knudsenbereich von der Volumendehnung der Partikel überlagert wird. Bei hohen Drücken ($p > 10$ bar) zeigt sich wiederum dasselbe Verhalten wie bei der Helium-Gasfüllung, d.h. die effektive Wärmeleitfähigkeit des zerfallenen Materials nähert sich der im Anlieferungszustand an. Ebenfalls bleibt festzuhalten, daß auch bei der Wasserstoffbeladung nach etwa 10 Be- und Entladezyklen im technisch interessierenden Druckbereich der Einfluß des Partikelzerfalls auf die effektive Wärmeleitfähigkeit vernachlässigbar wird.

6.2.4 Einfluß der Temperatur

Sieht man von der mit steigender Temperatur geringfügig zunehmenden molekularen Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffes ab, so ist kein unmittelbarer Temperatureinfluß nachzuweisen. Bei konstanter Konzentration hat die anliegende Temperatur über den Druck (siehe KDI) einen Einfluß auf die effektive Wärmeleitfähigkeit, bei konstantem Druck über die Konzentration. Dieses Verhalten soll in Bild 6.12 verdeutlicht werden. Hier ist die Koppelung der verschiedenen Einflußgrößen auf λ_e schematisch dargestellt. Die quantitative Beschreibung dieser gekoppelten Größen wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

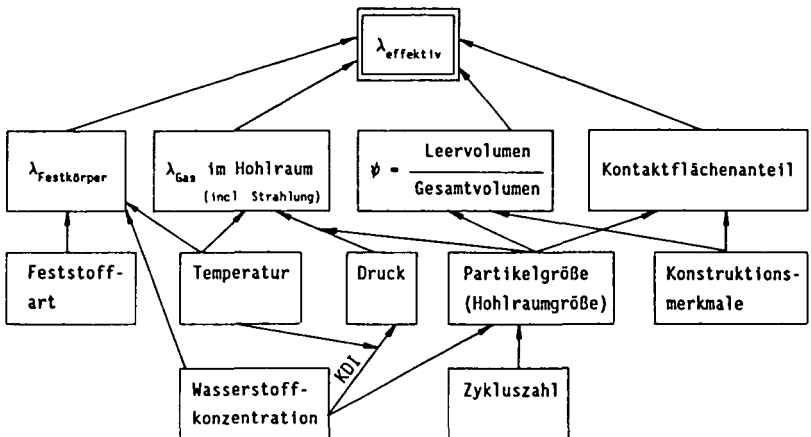


Bild 6.12: Koppelung der Einflußgrößen auf λ_e von Metallhydridschüttungen

7. BERECHNUNG DER EFFEKTIVEN WÄRMELEITFÄHIGKEIT

Die Energiegleichung für ein Metallhydrid-Reaktionsbett unter Einbeziehung des konvektiven Anteils durch die Wasserstoffströmung lautet:

$$\left[\psi (\rho c_p)_g + (1-\psi) (\rho c)_f \right] \frac{\partial T}{\partial t} = - \nabla \cdot ((\rho c_p)_g w_0 T) \quad (7.1) \\ + \nabla \cdot (\lambda_e \nabla T) + \dot{Q}_v$$

Hierin kann der im konvektiven Anteil auftretende auf den freien Querschnitt bezogene Volumenstrom w_0 im Kontinuumsbereich mit dem Darcy-Gesetz berechnet werden. Im Übergangsbereich und im Bereich der freien Molekularströmung wird dieser Anteil aufgrund der abnehmenden Dichte und Strömungsgeschwindigkeit vernachlässigbar gering. Die Größe $\dot{Q}_v$ ist die volumenspezifische Reaktionswärme infolge der Absorptions- bzw. Desorptionsreaktion.

Die in dieser Arbeit zu beschreibende Größe λ_e stellt somit eine reine Stoffeigenschaft der Metallhydrid-Schüttung dar, die lediglich Zustandsgrößen nicht jedoch Betriebsgrößen wie w_0 enthält. Die Kenntnis der effektiven Wärmeleitfähigkeit ist von entscheidender Bedeutung, um die an sich sehr gute Reaktionskinetik der Metallhydride in der praktischen Anwendung nutzen zu können.

7.1 Modellbildung

Basierend auf einem bewährten Modell für nicht reagierende Pulverschüttungen soll in diesem Kapitel ein Modell zur Vorausberechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen, in denen das Füllgas mit dem Feststoff reagiert, entwickelt werden. Die Unzulänglichkeiten des dafür bislang in der Literatur aufgeführten Modells nach Sun und Deng /40/ sind in Abschnitt 2.2 dargelegt.

Ein ausführlicher Vergleich der verschiedenen Modelle für nicht reagierende Pulverschüttungen führte zu dem Ergebnis, daß das Modell von Zehner, Bauer und Schlünder /5 - 10/ am besten als Modell für Metallhydrid-Schüttungen dienen kann. Pons und Dantzer /41/ kommen zu demselben Schluß. Es gehört ebenso wie das von Masamune und Smith /16/ zum Modelltyp IIIa, der eine Einheitszelle mit parallelen Wärmestromlinien repräsentiert (vgl. Bild 2.1). Das Modell von Zehner, Bauer und Schlünder soll hier zusammenfassend erläutert werden, um in den folgenden Abschnitten die Auswirkungen der Wasserstoffbeladung des Metallhydrids auf λ_e veranschaulichen zu können.

7.1.1 Das Modell von Zehner, Bauer und Schlünder für nicht reagierende Pulverschüttungen

Die Einheitszelle des von Zehner, Bauer und Schlünder entwickelten Modells besteht ebenso wie die von Masamune und Smith (vgl. Bild 2.2) aus drei unterschiedlich zu behandelnden Bereichen der Wärmeübertragung (Bild 7.1). Der Wärmestrom $\dot{q}_1$ enthält die Wärmeleitung im Gas und die Strahlung im Hohlraum. Der Wärmestrom $\dot{q}_2$ beinhaltet die Hintereinanderschaltung von zunächst Wärmeleitung im Feststoff und daran anschließende Wärmeleitung im Gas sowie Strahlung zwischen den Partikeln. Der Wärmestrom $\dot{q}_3$ steht für die Wärmeleitung im Feststoff über die Kontaktfläche hinweg. Für den Gesamtwärmestrom $\dot{q}$, der sich aus den drei Einzelströmen zusammensetzt, ist die effektive Wärmeleitfähigkeit der Einheitszelle ausschlaggebend ($\dot{q} = \lambda_e \Delta T / \Delta L$).

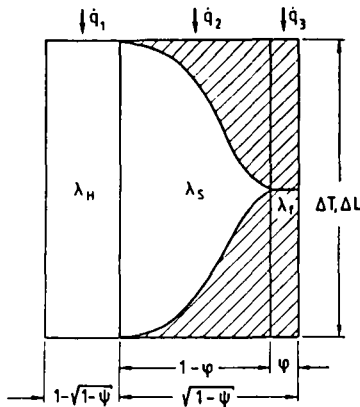


Bild 7.1: Schematische Darstellung der Einheitszelle

Der Hauptgedanke des Modells ist, die nicht zutreffende Annahme paralleler Wärmestromlinien dadurch zu korrigieren, daß man kugelförmige Partikel mit nicht kugelförmigen simuliert. Die genaue Kontur dieser "Modellpartikel" wird durch den sogenannten Verformungsparameter B bestimmt (Bild 7.2).

Jeder der drei Pfade wird durch einen bestimmten Flächenanteil der Einheitszelle repräsentiert. Die Unterteilung in $1 - \sqrt{1-\psi}$ für den feststofffreien Hohlraum (λ_H) sowie in $\sqrt{1-\psi}$ für den Bereich der gegenüberliegenden Partikelhälften wurde unter Anwendung von Analogieschlüssen empirisch anhand von gemessenen Diffusionskoeffizienten verschiedener Autoren ermittelt. Die dort untersuchten

$$\lambda_e = (1 - \sqrt{1 - \psi}) \lambda_h + \sqrt{1 - \psi} [(1 - \psi) \lambda_s + \psi \lambda_r] \quad (7.4)$$

Für den Abflachungskoeffizienten ψ wurde von Wakao und Kato /15/ der Zusammenhang mit dem Kontaktflächenanteil ξ_k angegeben:

$$\psi = \frac{23 \xi_k^2}{1 + 22 \xi_k^{4/3}} \quad (7.5)$$

Dieser Kontaktflächenanteil beinhaltet die auf die projizierte Partikelfläche bezogene Kontaktfläche des Feststoffpfades mit d als einer mittleren Partikelgröße der Schüttung ($\xi_k = d_k/d$, wobei $d \approx \bar{d}_p$). Da ξ_k von vielen Einflußgrößen wie der Materialelastizität, der äußeren mechanischen Belastung, dem Oberflächenzustand des Materials etc., abhängt, läßt sich der Durchmesser der Kontaktfläche d_k bisher nur experimentell ermitteln /5 - 10/. Speziell für Metallhydrid-Schüttungen wird in Abschnitt 7.1.2 jedoch ein Berechnungsverfahren zur Abschätzung von ξ_k entwickelt, das aus der Theorie der Hertzschen Pressung abgeleitet wird.

Sowohl der Wärmetransport im Hohlraum (λ_h) als auch der durch Feststoff und Spalt (λ_s) setzt sich aus Wärmeleitung und Strahlung zusammen. Die entscheidenden Kenngrößen hierfür sind die modifizierte Knudsen-Zahl und die Nusselt-Zahl infolge Strahlung:

$$Kn^* = 2 \frac{\Lambda}{d} \frac{2 - \gamma}{\gamma} \frac{2 k}{\kappa + 1} \quad (7.6)$$

$$Nu_r = \frac{0,04 C_s}{(2/\epsilon) - 1} \left[\frac{T}{100} \right]^3 \frac{d}{\lambda_g} \quad (7.7)$$

Hierin bedeutet Λ die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, die nach Sutherland in /67/ berechnet werden kann.

Der Akkomodationskoeffizient γ berücksichtigt die Unvollkommenheit des Energieaustausches beim Stoß der Moleküle an die Partikeloberflächen. Er hängt außer von der Art der Gasmoleküle von vielen anderen Parametern ab wie z.B. von der molekularen Struktur der austauschenden Oberfläche (kristallin oder rau), ihrer geometrischen Beschaffenheit und von der Anwesenheit adsorbierter Schichten. Die Temperatur der Oberfläche spielt insbesondere bei Gasen mit kleinem Moleküldurchmesser eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der divergierenden Ergebnisse bei den experimentellen Untersuchungen ist keine genaue Vorhersage des Akkomodationskoeffizienten von Gasmolekülen möglich, auch wenn Oberflächenbeschaffenheit und Zustand des Gases bekannt sind /76/. Für Wasserstoffmoleküle kann γ Werte zwischen 0,15 und 0,74 annehmen /68, 69, 70, 76/, je nach Art und Oberflächen-

beschaffenheit des Feststoffes. Bei Metallhydriden erweist sich $\gamma = 0,5$ als sinnvoll, da die Partikelgrößen von wenigen μm bereits im Bereich der Rauigkeit technischer Oberflächen angesiedelt sind.

Der Ausdruck k stellt den Proportionalitätsfaktor zur spezifischen Wärmekapazität c_v des Gases dar ($\lambda_g/\eta_g = k c_v$). Er liegt bei Wasserstoff zwischen 2,03 und 2,12 im Temperaturbereich $0 < \vartheta < 200^\circ\text{C}$ /67, 71, 77/. Das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen wird durch κ beschrieben. Weiterhin bedeutet C_s die Strahlungskonstante des schwarzen Körpers, ϵ das Emissionsverhältnis strahlender Oberflächen (hier: $\epsilon = 0,8$) und λ_g die molekulare Wärmeleitfähigkeit des Kontinuumsgases.

Damit ergibt sich für den Wärmetransport im Hohlraum (parallel überlagerte Wärmeleitung und Strahlung):

$$\lambda_H = \frac{\lambda_g}{1 + \text{Kn}^*/\phi} + \phi \lambda_g \text{Nu}_r \quad (7.8)$$

Die Größe λ_s für wechselseitigen Wärmetransport durch Feststoff und Spalt (Bild 7.2) kann unter Annahme paralleler Wärmestromlinien durch Aufsummierung der einzelnen lokalen Wärmeleitfähigkeiten an der Stelle r berechnet werden. Unter Berücksichtigung des Gesetzes der Serienschaltung von Widerständen und der Tatsache, daß die diagonal gegenüberliegenden Partikel ebenfalls im Strahlungsaustausch stehen, erhält man für die Wärmeübertragung im Pfad $(1-\phi)/7/$:

$$\lambda_s = \frac{2 \lambda_g}{N - M} \left[\frac{(N - (1 + \text{Kn}^*) \lambda_g/\lambda_r) B}{(N - M)^2} \ln(N/M) \right. \\ \left. - \frac{B - 1}{N - M} (1 + \text{Kn}^*) - \frac{B + 1}{2 B} \frac{\lambda_r}{\lambda_g} (1 - (N - M) - (B - 1) \text{Kn}^*) \right] \quad (7.9)$$

Mit

$$M = B \left[\frac{\lambda_g}{\lambda_r} + \text{Kn}^* (1 + \text{Nu}_r^*) \right] \quad (7.10)$$

$$N = (1 + \text{Nu}_r^*) (1 + \text{Kn}^*) \quad (7.11)$$

$$\text{Nu}_r^* = \text{Nu}_r \frac{\lambda_g}{\lambda_r} \quad (7.12)$$

Unter Anwendung von Gl. (7.4) kann nun die effektive Wärmeleitfähigkeit einer nicht reagierenden Pulverschüttung berechnet werden, wobei bisher jedoch der Abflachungskoeffizient ϕ empirisch anhand von Messungen der Rest-Wärmeleitfähigkeit ermittelt wurde. Die Rest-Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung liegt dann vor, wenn der Wärmetransport lediglich über das Partikelgerüst und durch Strahlung zwischen den Partikeln bewerkstelligt wird. Dieser Zustand herrscht bei

$Kn^* \gg 1$, was bei den üblichen Partikelgrößen der zyklisierten Metallhydridpulver einem anliegenden Gasdruck von $p < 10^{-4}$ bar entspricht. Im folgenden Abschnitt wird eine analytische Abschätzung des Abflachungskoeffizienten ψ vorgeschlagen, die speziell bei Metallpulvern eine gute Übereinstimmung mit den empirisch ermittelten Werten liefert.

Bereits Zehner, Bauer und Schlünder wendeten ihr Modell für Schüttungen mit Partikelgrößen $< 100 \mu\text{m}$ an. Die geometrischen Verhältnisse am Partikel wie z.B. der Kontaktflächenanteil ξ_k werden vom Übergang auf Partikelgrößen $< 10 \mu\text{m}$ nicht beeinflusst. Ebenso werden die kleineren Hohlraumabmessungen von der modifizierten Knudsen-Zahl, die die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle enthält, erfaßt. Es gibt somit keine das Modell auf bestimmte Partikelgrößen einschränkende physikalische Begründung.

7.1.2 Berechnungsverfahren zur Abschätzung der Rest-Wärmeleitfähigkeit

Die entscheidende Größe für die Rest-Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung stellt der Kontaktflächenanteil ξ_k dar (vgl. Gl. (7.4) und (7.5)). Eine Abflachung der Partikel um ihre Kontaktstelle kann durch externe Kräfte oder aber auch durch das Eigengewicht der Schüttung entstehen. Das Ausmaß der Abflachung und somit die Intensität der Wärmeübertragung über die Feststoffbrücken werden von den mechanischen Eigenschaften des Feststoffs und von der Beschaffenheit der Partikeloberfläche beeinflusst. Unter der Voraussetzung elastischer Verformung an den Kontaktstellen der Partikel kann mit der Theorie der Hertzschen Pressung gearbeitet werden /18, 71/. Für den Radius der Kontaktstelle r_k zwischen zwei mit der Kraft F belasteten gleichgroßen Kugeln des Radius r mit gleichem Elastizitätsmodul E und gleicher Querkontraktion μ gilt /72, 73/:

$$r_k = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{1 - \mu^2}{E} F r} \quad (7.13)$$

Ausgehend von einer Kugelschüttung ist die Zahl der Kontaktstellen N_k zwischen den Kugeln von der Art der Packung und damit von der Porosität ψ abhängig. Kaganer /71/ gibt für $0,3 \leq \psi \leq 0,8$ den folgenden linearen Zusammenhang zwischen N_k und ψ an:

$$N_k = 11,6 (1 - \psi) \quad (7.14)$$

Die einfache kubische Packung weist eine Porosität von $\psi = 0,4764$ mit $N_k = 6$ auf, die kubisch dichteste Packung $\psi = 0,3198$ mit $N_k = 8$.

In einem orthogonalen System liegen $N_k/3$ Kontaktstellen entlang einer beliebigen Achse bzw. $N_k/6$ Kontaktstellen in einer Richtung jeder Achse vor. Zur Bestimmung der durchschnittlichen Kraft F auf eine Kontaktstelle wird von einem "hydrostatischen" Schüttungspreßdruck p_p ausgegangen. Im Fall einer einheitlichen äußeren Last p_a oder der Belastung lediglich durch das Eigengewicht der Partikel ist die Kraft F auf jeden Einheitsquerschnitt durch das Pulver und senkrecht zur Richtung der Belastung konstant [18]. Bei bekanntem Schüttungspreßdruck gilt für die Kraft F auf eine Kontaktstelle

$$F = \frac{p_p A_{\Sigma z}}{N_k/6}, \quad (7.15)$$

wobei

$$p_p = (1 - \psi) \rho_f g (h/2) + p_a. \quad (7.16)$$

Hierin bedeutet $A_{\Sigma z}$ der Querschnitt der Einheitszelle senkrecht zur Wärmeflußrichtung gemäß Bild 7.2:

$$A_{\Sigma z} = \frac{\pi d^2}{4 \sqrt{1 - \psi}} \quad (7.17)$$

Der durch das Eigengewicht verursachte erste Anteil des Schüttungspreßdruckes ist von der örtlichen Höhe abhängig, so daß als Mittelwert die Hälfte der Schüttungshöhe ($h/2$) verwendet wird.

Für den Kontaktflächenanteil $\xi_k (= r_k/r)$ ergibt sich somit unter Anwendung der Gln. (7.13) bis (7.17) folgender Ausdruck:

$$\xi_k = \frac{1,068 \sqrt[3]{\frac{(1 - \mu^2)}{E} p_p}}{\sqrt{1 - \psi}} \quad (7.18)$$

In Tabelle 7.1 ist ein Vergleich von gemessener und berechneter Rest-Wärmeleitfähigkeit für nur durch ihr Eigengewicht belastete Metallpulver ($p_a = 0$) dargestellt. Die Berechnung erfolgte gemäß dem hier vorgestellten Verfahren mit den in der Tabelle aufgeführten Stoffeigenschaften.

Man erkennt, daß die mit dem hier erläuterten Berechnungsverfahren ermittelten Werte der Rest-Wärmeleitfähigkeit befriedigend mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Die Größenordnung wird in allen Fällen getroffen, ohne daß irgendein Anpaßparameter zur Verfügung steht.

Tabelle 7.1: Vergleich berechneter und gemessener Rest-Wärmeleitfähigkeit
($\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Material	E [kJ/mm ²]	μ [-]	ρ_f [kg/dm ³]	λ_f [W/m K]	d [μ m]	ϑ [-]	ϵ [-]	h [cm]	ξ_K [-]	$\lambda_{R,ber}$ [mW/m K]	$\lambda_{R,gem}$ [mW/m K]
LaNi _{4,7} Al _{0,3}	170	0,3	7,44	12	36	0,531	0,8	19,1	0,0041	3,5	4,0
HWT 5800	115	0,3	6,07	12	250	0,445	0,8	19,1	0,0043	5,2	4,0
TiFe /26/	115	0,3	5,87	15	20**	0,49	0,8	27,9	0,0048	5,6	32,7
TiFe /25/	115	0,3	5,87	15	600	0,5	0,8	64,0	0,0063	13,3	9,1
Edelstahl /16/	190	0,27	7,90	16,3	71	0,264	0,8	30,0*	0,0043	6,4	19,0
Zinkstaub /74/	128	0,29	7,10	109	6	0,5	0,8	20,0*	0,0044	33,4	5,0
Eisenpulver /74/	206	0,28	7,84	67	160	0,5	0,8	20,0*	0,0039	17,2	5,0

* geschätzter Wert

** mehrmalige Zyklisierung in der Meßvorrichtung

Die eine Ausnahme bildet das von Rosso und Strickland /26/ vermessene TiFe ($\lambda_{R,gem} > \lambda_{R,ber}$), das jedoch in der Meßvorrichtung mehrmals zyklisiert wurde. Der damit einhergehende Partikelzerfall verursacht zusätzlichen Schüttungspreßdruck, der bei der hier durchgeführten Berechnung nicht berücksichtigt wurde. Bei den eigenen Messungen wurde ebenfalls eine Erhöhung der Rest-Wärmeleitfähigkeit mit zunehmendem Partikelzerfall beobachtet (vgl. Abschnitt 6.1.1). Eine quantitative Abschätzung des zusätzlichen Schüttungspreßdruckes wird in Abschnitt 7.3 vorgenommen.

Die andere Ausnahme bildet der von Smoluchowski in /74/ vermessene Zinkstaub ($\lambda_{R,gem} < \lambda_{R,ber}$). Bei der Berechnung konnte die Höhe der Schüttung nur geschätzt werden. Zudem sind möglicherweise die Partikeloberflächen mit Zinkoxid behaftet, so daß die Annahme der Festkörperwärmeleitung von reinem Zink unzutreffend wird. In Tabelle 7.2 sind demgegenüber die nur sehr spärlich in der Literatur zu findenden empirisch ermittelten Werte des Kontaktflächenanteils ξ_K aufgeführt.

Tabelle 7.2: Empirisch ermittelte Werte des Kontaktflächenanteils ξ_K

Material	ξ_K [-]
Stahl bzw. Stahlkugeln /10/ Stahlkugeln bzw. -partikel /42/ Stahlkugeln /7/	0,0122 0,0076 0,0109
Stahl (oxidiert) /10/	0,0077 0,0122
Kupfer /10/	0,0141
TiMn _{1,5} /33/	0,0030
gebr. Gut (Fe ₃ O ₄) /10/	0,0187
"Granulat" /71/	0,0100

Bei all diesen Literaturwerten fehlt jedoch die Angabe der Höhe der Schüttung bzw. das auf eine Kontaktfläche wirkende Eigengewicht. Die mit Hilfe von Gl. (7.18) ermittelten Werte des Kontaktflächenanteils (Tabelle 7.1) liegen innerhalb des hier aufgezeigten Bereiches. Insgesamt zeigt die breite Streuung auch der empirisch ermittelten Werte (z.B. bei den Stahlkugeln), daß die näherungsweise Berechnung von ξ_K zufriedenstellende Ergebnisse liefert.

7.1.3 Einfluß der Wasserstoffbeladung auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen

Die Beladung des Metallhydrid-Pulvers mit Wasserstoff wirkt sich über verschiedene Mechanismen auf dessen effektive Wärmeleitfähigkeit aus. Diese Mechanismen sollen in den folgenden Kapiteln analytisch beschrieben und in das Modell von Zehner, Bauer und Schlünder eingebaut werden.

Die mit der Beladung einhergehende Erhöhung des Gasdruckes wird bereits mit Hilfe der modifizierten Knudsen-Zahl Kn^* (Gl. (7.6)) bei der Berechnung des Wär-

metransports im Hohlraum und im Spalt berücksichtigt. Die Einlagerung der Wasserstoffatome in die Partikel zieht jedoch zusätzlich die folgenden Auswirkungen auf die effektive Wärmeleitfähigkeit nach sich:

- Volumendehnung der Partikel
 - Änderung der Porosität
 - Änderung der Partikelgröße (Hohlraumgröße)
 - Änderung des Kontaktflächenanteils
- Änderung der Festkörperwärmeleitung

7.1.3.1 Volumendehnung der Partikel

Hydridbildner sind in der Lage, große Mengen von Wasserstoffatomen auf den Zwischengitterplätzen (Tetraederlücken und Oktaederlücken) aufzunehmen. Dabei vergrößern sich die Abstände der Metallatome im Kristallgitter, da sich bei der Lösung von Wasserstoff das Wasserstoffatom erst Platz schaffen muß, indem es die benachbarten Metallatome zur Seite drückt. Diese zur Seite gedrückten benachbarten Metallatome verschieben die Metallatome der nächsten Nachbarschicht. Jedes Wasserstoffatom erzeugt somit ein Verschiebungsfeld mit langer Reichweite, das Kristallgitter wird aufgeweitet, es entsteht eine gewisse Dehnung im Mikrobeereich des Legierungspartikels /4, 75/.

Das einzelne Partikel dehnt sich bei der Beladung mit Wasserstoff um das Volumen ΔV und übt dabei eine Kraft auf die es umgebenden Partikel aus, was insbesondere den Kontaktflächenanteil beeinflusst.

Beim Einbau von Wasserstoffatomen in das Kristallgitter von Metallen vergrößern die Metall-Atome der entsprechenden Kristall-Elementarzelle ihren Abstand d um Δd , und das Volumen der Elementarzelle vergrößert sich von V auf $V + \Delta V$. Die Größe dieser Änderungen hängt ab von der Wasserstoffkonzentration x , die indirekt die Anzahl der aufgenommenen Wasserstoffatome pro Mol der Metallegierung beschreibt. Das heißt, daß die Dehnung des Kristallgitters und damit die Dehnung des Partikels ein Maß der Wasserstoffaufnahmekapazität der Metallegierung ist. Untersuchungen von Peisl /4/ haben gezeigt, daß bei den meisten Metallen gilt, daß bei Aufnahme eines Wasserstoffatoms sich eine mittlere Volumenvergrößerung des Kristalls von

$$\Delta V = 2,9 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3/\text{H-Atom}$$

bei der Wasserstoffaufnahme ergibt. Aufbauend auf diesem Wert der experimentell bestimmten Volumendehnung läßt sich mit Hilfe der Avogadro-Zahl der Proportionalitätsfaktor f_v für beliebige Metallhydride in Abhängigkeit von der Sättigungskonzentration $x_{\max}$, der Dichte und der molaren Masse der Metallegierung bestimmen:

$$f_v = 1,7467 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g H}_2} \right] x_{\max} \rho_f / M_f \quad (7.19)$$

Der Proportionalitätsfaktor der Volumendehnung f_v und damit die maximale Volumendehnung der Partikel beträgt 18,4 % bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ und 19,7 % bei HWT 5800. Die relative Volumenänderung während der Wasserstoffbeladung kann mit Gl. (7.20) beschrieben werden

$$\frac{\Delta V}{V} = f_v \frac{x}{x_{\max}}, \quad (7.20)$$

wobei der Ausdruck $x/x_{\max}$ die relative Wasserstoffkonzentration des Metallhydrids darstellt.

7.1.3.2 Änderung der Porosität

Die Wasserstoffbeladung eines Reaktionsbettes sollte ohne plastische und auch ohne meßbare elastische Verformungen der Behälterwände vonstatten gehen. Bei konstantem Behältervolumen verläuft somit die gesamte Volumendehnung der Partikel zu Lasten des Leerraumes und damit zu Lasten der Porosität. Ziel ist es, diese Porositätsänderung mit Hilfe des Proportionalitätsfaktors f_v und der relativen Wasserstoffkonzentration $x/x_{\max}$ zu beschreiben.

Für die Porosität ϕ_0 im unbeladenen Zustand gilt:

$$\phi_0 = 1 - \frac{V_{f,0}}{V_{\text{ges}}} \quad (7.21)$$

Bei der Wasserstoffbeladung nimmt das Volumen des Festkörperanteils zu, so daß für die variable Porosität ϕ gilt:

$$\phi = 1 - \frac{V_f}{V_{\text{ges}}} = 1 - \frac{V_{f,0} (1 + f_v x/x_{\max})}{V_{\text{ges}}} \quad (7.22)$$

Unter der Voraussetzung des konstanten Behältervolumens bzw. Gesamtvolumens V_{ges} erhält man folgenden Ausdruck zur Beschreibung der variablen Porosität bei der Wasserstoffbeladung:

$$\psi = \psi_0 - (1 - \psi_0) f_v x/x_{\text{max}} \quad (7.23)$$

7.1.3.3 Änderung der Partikelgröße bei freier Dehnung

Die Beladung der Partikel mit Wasserstoff und damit auch deren Volumendehnung verläuft reversibel, so daß die Gesetze der linearen Elastizitätstheorie angewendet werden können. Analog zum thermischen Längenausdehnungskoeffizienten α wird ein konzentrationsspezifischer Längenausdehnungskoeffizient α^* definiert, der wiederum mit dem Proportionalitätsfaktor f_v und der relativen Wasserstoffkonzentration x/x_{max} zusammenhängt. Für den allgemeinen Verformungszustand gilt damit /73/:

$$\epsilon_x = E^{-1} [\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)] + \alpha^* x \quad (7.24)$$

$$\epsilon_y = E^{-1} [\sigma_y - \mu(\sigma_x + \sigma_z)] + \alpha^* x \quad (7.25)$$

$$\epsilon_z = E^{-1} [\sigma_z - \mu(\sigma_x + \sigma_y)] + \alpha^* x \quad (7.26)$$

Im Falle des nicht eingespannten Partikels sind alle Hauptnormalspannungen $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = 0$, so daß sich für die Volumendehnung ϵ_v schreiben läßt:

$$\epsilon_v = \Delta V/V = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = 3 \alpha^* x \quad (7.27)$$

Durch Gleichsetzen von Gl. (7.27) mit Gl. (7.20) erhält man für den konzentrationsspezifischen Längenausdehnungskoeffizienten α^* :

$$\alpha^* = \frac{f_v}{3 x_{\text{max}}} \quad (7.28)$$

Für die Längendehnung in einer der Hauptachsen gilt analog zur Volumendehnung

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z = \frac{\Delta d}{d} = \frac{d - d_0}{d_0} = \alpha^* x \quad (7.29)$$

mit d als variable mittlere Partikelgröße der Schüttung und d_0 als mittlere Partikelgröße im unbeladenen Zustand ($x = 0$). Die variable Partikelgröße nimmt somit gemäß Gl. (7.30) bei der Wasserstoffbeladung zu.

$$d = d_0 \left[1 + \frac{f_v}{3} \frac{x}{x_{\text{max}}} \right] \quad (7.30)$$

7.1.3.4 Änderung des Kontaktflächenanteils

Bei der Wasserstoffbeladung einer Metallhydrid-Schüttung, die sich in einem starren Behälter befindet, sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

- Die Volumendehnung der Partikel erfolgt völlig ohne gegenseitige Behinderung, die Partikelgröße nimmt gemäß Gl. (7.30) zu. Es entsteht keine zusätzliche Kraft zwischen den Partikeln und der Kontaktflächenanteil ξ_k behält den Wert der wasserstofffreien Schüttung. Dieser untere Grenzfall ist denkbar bei großer Anfangsporosität ϕ_0 oder bei kleinem Proportionalitätsfaktor f_v .
- Das einzelne Partikel ist als fest zwischen zwei Platten (umgebenden Partikeln) eingespannt zu betrachten (Bild 7.3), d.h. in einer Hauptrichtung ist keine Dehnung möglich. Bei diesem oberen Grenzfall resultiert daraus eine zusätzliche Kraft, die sich in einer Vergrößerung des Kontaktflächenanteils äußert.

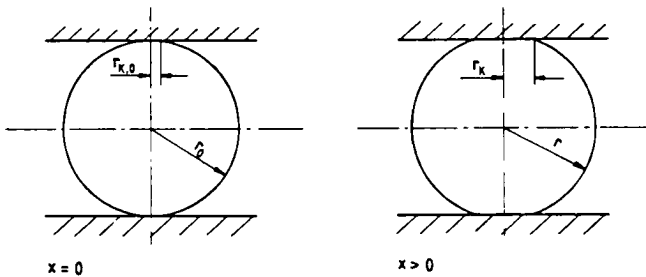


Bild 7.3: Fest eingespanntes kugelförmiges Partikel bei Volumendehnung durch Wasserstoffbeladung

In technisch ausgeführten Reaktionsbetten wird die Änderung des Kontaktflächenanteils bei der Wasserstoffbeladung zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen. Eine analytische Vorausberechnung des genauen Verhaltens ist aufgrund der zufälligen Verteilung und Form der Partikel nicht möglich. Deshalb wird an dieser Stelle der "Kraftfaktor" f_f eingeführt, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Der Wert 0 impliziert den unteren Grenzfall ($\xi_k = \text{konst.}$), der Wert 1 den

oberen ($\xi_k > \xi_{k,0}$). Zur Anwendung des Kraftfaktors muß zunächst der obere Grenzfall (feste Einspannung des Partikels) physikalisch beschrieben werden.

Ausgehend vom Kontaktflächenanteil $\xi_{k,0}$ im unbelasteten Zustand, der unter Verwendung der Anfangsporosität ϕ_0 nach Gl. (7.18) berechnet werden kann, ist der Radius $r_{k,0}$ der Kontaktstelle zwischen zwei sich berührende Partikel bekannt. Damit läßt sich ebenfalls nach der Theorie der Hertzschen Pressung die Kraft F_0 berechnen, mit der die zwei Partikel der Einheitszelle im wasserstofffreien Zustand belastet werden:

$$F_0 = r_{k,0}^3 \frac{4}{3} \frac{E}{1 - \mu^2} \frac{1}{r_0} \quad (7.31)$$

Durch die verhinderte Dehnung in eine Hauptrichtung ($\epsilon_x = \frac{r - r_0}{r_0} = 0$) beim oberen Grenzfall entsteht eine Druckspannung:

$$\sigma_{x,th} = E \epsilon_{x,th} = E \alpha^* x \quad (7.32)$$

Der einachsige Spannungszustand verursacht aufgrund der Geometrie des Materials einen mehrachsigen Verzerrungszustand. Hertz hat die Verformungen und die Spannungen für homogen-isotrope Körper aus Hookeschem Material berechnet. Seine Formeln setzen voraus, daß in der Druckfläche nur Normalspannungen wirken. Außerdem muß die Druckfläche im Vergleich zu den Körperabmessungen so klein sein, daß man jeden Körper als unendlichen Halbraum auffassen kann. Beide Voraussetzungen werden von den Partikeln der Metallhydrid-Schüttung erfüllt.

Werden also zwei gleich große Kugeln mit gleichem Elastizitätsmodul und gleicher Querkontraktionszahl mit der Kraft F_x zusammengedrückt, so nähern sich deren Mittelpunkte um die Länge Δd an /73/:

$$\Delta d = \sqrt[3]{\frac{9}{2} \frac{(1 - \mu^2)^2 F_x^2}{E^2 r_0}} \quad (7.33)$$

Der Abstand des Mittelpunktes einer Kugel bis zur abgeplatteten Kontaktfläche reduziert sich somit vom Radius r_0 im unbelasteten Zustand um Δr ($= \Delta d/2$) unter der Last F_x .

Bei fester Einspannung einer sich ausdehnenden Kugel sind die Verhältnisse umgekehrt, d.h. die Kraft F_x , die die Vergrößerung des Kontaktflächenanteils bewirkt, entsteht durch die unterbundene Dehnung ($\epsilon_{x,th} = \alpha^* x$). Damit läßt sich Gl. (7.33) umschreiben zu:

$$\alpha^* x = \sqrt[3]{\frac{9}{2} \frac{(1 - \mu^2)^2 F_x^2}{E^2 r_0}} \frac{1}{2 r_0} \quad (7.34)$$

Die gesuchte Kraft F_x , die von der Wasserstoffkonzentration abhängig ist, läßt sich nun unter Verwendung von Gl. (7.35) berechnen.

$$F_x = \sqrt{\frac{16 (\alpha \cdot x)^3 E^2 r_0^4}{9 (1 - \mu^2)^2}} \quad (7.35)$$

Beide eingangs erläuterten Grenzfälle werden mittels des empirisch zu bestimmen Kraftfaktors f_F zusammengefaßt, indem die insgesamt auf die Kontaktfläche wirkende Kraft F wie folgt ermittelt wird:

$$F = F_0 + f_F F_x \quad (7.36)$$

Für $f_F = 0$ könnte sich das Partikel also völlig frei ausdehnen, für $f_F = 1$ wäre es fest eingespannt. Mit Hilfe dieser konzentrationsabhängigen Kraft F kann nun nach Gl. (7.13) der anwachsende Radius der Kontaktstelle r_k und damit der variable Kontaktflächenanteil $\xi_k (= r_k/r_0)$ berechnet werden. Basierend auf eigenen und fremden Meßwerten der effektiven Wärmeleitfähigkeit verschiedener Metallhydrid-Schüttungen wird in Abschnitt 7.2 eine Eingrenzung des Kraftfaktors f_F geliefert. Benötigte Werte hierfür sind die Anfangsporosität ϕ_0 im wasserstofffreien Zustand und der Proportionalitätsfaktor der Volumendehnung f_v .

Allgemein kann bereits hier festgehalten werden, daß der Kraftfaktor zwischen 0 und 4 % liegt (siehe Abschnitt 7.3). Selbst bei niedriger Anfangsporosität und großer Volumendehnung können sich die Partikel also relativ ungehindert ausdehnen, bezogen auf die feste Einspannung zwischen zwei Platten.

7.1.3.5 Änderung der Festkörperwärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit eines Feststoffes λ_f setzt sich aus der Elektronenleitfähigkeit und der Gitterleitfähigkeit zusammen. In Metallen überwiegt infolge der hohen Elektronenbeweglichkeit die Elektronenleitfähigkeit. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit wird erniedrigt durch Störungen der Festkörperstruktur (Leerstellen, Versetzungen, Fremdatome). Aus diesem Grund haben reine Metalle (Reinkristalle) eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Legierungen (Mischkristalle).

Auch bei Metallhydriden werden Fremdatome auf Zwischengitterplätzen eingebaut und stören somit die Festkörperstruktur, so daß ebenfalls mit einer Abnahme von λ_f zu rechnen ist. Informationen über den genauen Zusammenhang zwischen Festkörperwärmeleitfähigkeit und Wasserstoffaufnahme sind bisher jedoch nicht bekannt. Die Vergleichsrechnungen in Abschnitt 7.3 werden zeigen, daß die Festkörperwär-

meleittfähigkeit im wasserstoffgesättigten Zustand λ_f^* etwa 70 bis 80 % der des wasserstofffreien Metalls $\lambda_{f,0}$ betragen muß.

Zur Berechnung der effektiven Wärmeleittfähigkeit wird ein linearer Zusammenhang mit der relativen Wasserstoffkonzentration $x/x_{\max}$ angenommen:

$$\lambda_f = \lambda_{f,0} - (\lambda_{f,0} - \lambda_f^*) x/x_{\max} \quad (7.37)$$

7.1.4 Berücksichtigung einer inerten Wärmeleittmatrix

Zur Erhöhung der geringen effektiven Wärmeleittfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen werden in der Literatur verschiedene Arten zur Einbringung einer zusätzlichen Wärmeleittmatrix vorgeschlagen /26, 29, 33, 38, 39/. Diese lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

- Poröser Schaum aus Aluminium oder Nickel /26, 33/, wobei als Sonderfall mit Metallpulver vermischtes und versinteres Aluminiumpulver /29, 38/ zu nennen ist.
- Mehrschichtig gewellte Bogenstruktur aus Kupferband /39/.
- Geflecht aus Kupferdraht /33/.

Meßwerte der effektiven Gesamtwärmeleittfähigkeit (Schüttung mit Matrix) solcher Systeme können nicht mit dem instationären Heißdrahtverfahren ermittelt werden. In den genannten Literaturstellen wurde mit dem Temperatur-Sprung-Verfahren /26/, mit dem relativen Zylinder-Verfahren /33, 39/ und mit dem relativen Platten-Verfahren /29, 38/ gearbeitet.

Zur Berechnung der effektiven Gesamtwärmeleittfähigkeit von Metallhydridpulver mit inerter Wärmeleittmatrix bietet sich die Elektro-Analogie an. Auch für die Matrix ist eine Einheitszelle vorstellbar, aus deren Vervielfachung sie sich zusammensetzt. Diese kleinste Einheit der Matrix enthält sowohl Metallhydridpulver als auch das Matrixmaterial in einer bestimmten geometrischen Anordnung. Die benötigten Eingangsgrößen für die effektive Gesamtwärmeleittfähigkeit $\lambda_{e,M}$ sind somit die effektive Wärmeleittfähigkeit der Schüttung λ_e , die Wärmeleittfähigkeit des Matrixmaterials λ_M und die Porosität der Matrix ϕ_M . Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Matrix und Schüttung α_{fM} spielt eine untergeordnete Rolle, wie im folgenden ersichtlich wird.

Die oben genannten drei Gruppen von Matrizen lassen sich mittels den in Bild 7.4 gezeigten Typen von Einheitszellen beschreiben, indem jeweils anhand des Ersatzschaltbildes des Gesamt Widerstand nach den Gesetzen der Parallel- und Serienschaltung ermittelt wird.

Für das häufig zu verwendende Gerüstmodell (Typ I) soll hier beispielhaft die Vorgehensweise zur Berechnung von $\lambda_{e,M}$ erläutert werden. Zunächst muß die Breite b der Streben anhand der Porosität der Matrix ermittelt werden. Es gilt:

$$(1 - \psi_M) l^3 = 2 b^2 (1 - b) + b^2 l \quad (7.38)$$

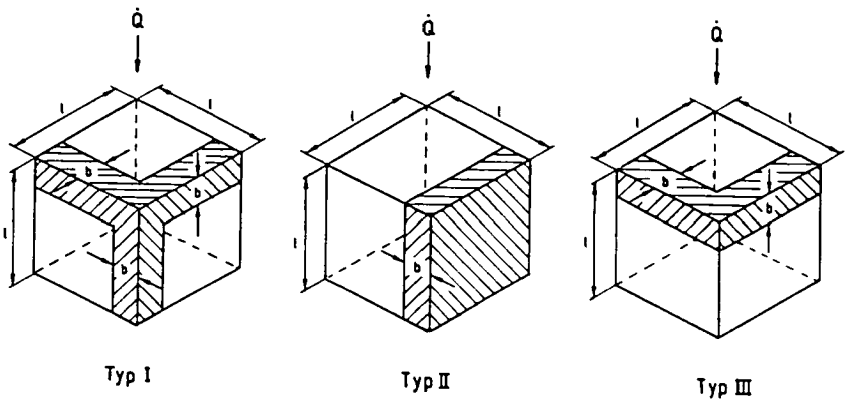


Bild 7.4: Modelltypen zur Vorausberechnung der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen mit inerter Wärmeleitmatrix

- Typ I Gerüstmodell für Wärmeleitmatrix aus porösem Al- oder Ni-Schaum bzw. versintertem Al-Pulver.
 Typ II. Rippenmodell für Wärmeleitmatrix aus Cu-Band.
 Typ III Modell für Wärmeleitmatrix aus Cu-Geflecht.

Mit der Breite b und der Kantenlänge l können die fünf Einzelwiderstände, aus denen sich der gesuchte Gesamt Widerstand R_{ges} nach Gl. (7.39) berechnen läßt, gemäß Bild 7.5 angeschrieben werden:

$$R_{ges} = \frac{R_1 R_2 (R_3 + R_4 + R_5)}{R_1 (R_2 + R_3 + R_4 + R_5) + R_2 (R_3 + R_4 + R_5)} \quad (7.39)$$

Die gesuchte effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit erhält man schließlich aus

$$\dot{Q} = \lambda_{e,M} A \frac{\Delta T}{l} = \frac{\Delta T}{R_{ges}}$$

zu

$$\lambda_{e,M} = \frac{1}{\frac{1}{R_{ges}}}, \quad (7.40)$$

wobei die Kantenlänge der Einheitszelle l beliebig ist. Gl. (7.40) ist für die beiden anderen Matrix-Modelle ebenfalls gültig, es ist jedoch eine Anpassung der Beziehungen für b und R_{ges} erforderlich. Diese Anpassung ist zusammenfassend in den Gl.n. (7.41) bis (7.44) aufgeführt.

$$R_1 = \frac{1}{\lambda_e (1 - b)^2}$$

$$R_2 = \frac{1}{\lambda_M b^2}$$

$$R_3 = \frac{b}{\lambda_M 2 b (1 - b)}$$

$$R_4 = \frac{1}{\alpha_{fM} 2 b (1 - b)}$$

$$R_5 = \frac{1 - b}{\lambda_e 2 b (1 - b)}$$

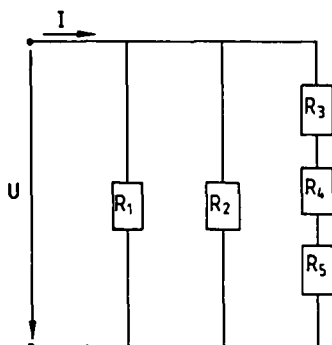


Bild 7.5: Ersatzschaltbild für das Gerüstmodell (Typ I)

Über den Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Matrix und Schüttung gibt es bisher keine detaillierten Untersuchungen. Als Anhaltswert führen Werner et al. /23/ $\alpha_{fM} = 500 - 2000 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ an. Eine Variation von α_{fM} in diesem Bereich führt jedoch nur zu einer unwesentlichen Änderung von $\lambda_{e,M}$ bei den hier beschriebenen Matrix-Modellen ($< 0,3 \%$).

Vergleichsrechnungen mit diesen Matrix-Modellen zu den in der Literatur aufgeführten Meßwerten sind in Abschnitt 7.3 wiedergegeben.

Matrix-Modell Typ II:

$$(1 - \psi_H) \, 1^3 = b \, 1^2 \quad (7.41)$$

$$R_{\text{ges}} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (7.42)$$

mit

$$R_1 = \frac{1}{\lambda_e (1 - b) \, 1}$$

$$R_2 = \frac{1}{\lambda_H \, 1 \, b}$$

Matrix-Modell Typ III:

$$(1 - \psi_H) \, 1^3 = b^2 (2 \, 1 - b) \quad (7.43)$$

$$R_{\text{ges}} = \frac{R_1 (R_2 + R_3 + R_4)}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4} \quad (7.44)$$

mit

$$R_1 = \frac{1}{\lambda_e (1 - b)^2}$$

$$R_2 = \frac{b}{\lambda_H \, b (2 \, 1 - b)}$$

$$R_3 = \frac{1}{\alpha_{fH} \, b (2 \, 1 - b)}$$

$$R_4 = \frac{1 - b}{\lambda_e \, b (2 \, 1 - b)}$$

7.2 Zusammenfassende Beschreibung des erweiterten Modells für reagierende Pulverschüttungen

Das erweiterte Modell zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen basiert auf dem Modell von Zehner, Bauer und Schlünder /5 - 10/. Neben der Erfassung der von der Wasserstoffbeladung abhängigen Einflußgrößen ist es in der Lage, eventuell eingebrachte Wärmeleitmatrizen und von außen aufgeprägte zusätzliche Last zu berücksichtigen.

Zur praktischen Anwendung des erweiterten Modells soll hier in knapper Form die Vorgehensweise zur Berechnung von λ_e oder $\lambda_{e,M}$ einer Metallhydrid-Schüttung bei beliebigem Zustand zusammengefaßt werden. Dieser Berechnungsablauf entspricht dem in Abschnitt 7.3 bei den Vergleichsrechnungen angewandten. Für einen nicht vermeidbaren Anpassungsfaktor (Kraftfaktor f_f) wird ein eingrenzendes Schaubild geliefert. Die Grundlage dafür bilden die zu 7 sehr unterschiedlichen Materialien vorliegenden Meßwerte von λ_e , für die Vergleichsrechnungen durchgeführt wurden. Bei Kenntnis der Porosität ψ_0 im wasserstofffreien Zustand und dem Proportionalitätsfaktor der Volumendehnung f_v , der nach Gl. (7.19) berechenbar ist, kann mit Hilfe dieses Schaubildes λ_e oder $\lambda_{e,M}$ für beliebige Metallhydrid-Schüttungen ermittelt werden.

- Kontaktflächenanteil im wasserstofffreien Zustand

Der Kontaktflächenanteil $\xi_{K,0}$ im wasserstofffreien Zustand wird nach Gl. (7.18) berechnet. Benötigte Stoffwerte sind die Querkontraktion μ und der Elastizitätsmodul E der jeweiligen Legierung. Zudem ist die Kenntnis der Porosität ψ_0 und des Schüttungspreßdruckes p_p erforderlich. Letzterer setzt sich aus dem "hydrostatischen" Druck der Schüttung und einer eventuell aufgeprägten Last zusammen (Gl. (7.16)).

$$\xi_{K,0} = \frac{1,068 \sqrt[3]{\frac{(1 - \mu^2)}{E} p_p}}{\sqrt{1 - \psi_0}} \quad (7.18)$$

$$p_p = (1 - \psi_0) \rho_f g (h/2) + p_a \quad (7.16)$$

Zu beachten ist, ob das Material im zyklerten oder unzyklerten Zustand in den entsprechenden Behälter eingefüllt wurde. Findet die Zyklierung und damit der Partikelzerfall direkt im Arbeitsbehälter statt, so erhöht sich der Schüttungs-

preßdruck um 2 bis 40 bar, je nach Anlieferungszustand (vgl. Abschnitt 7.3). Der untere Wert gilt für eine mittlere Partikelgröße $< 100 \mu\text{m}$, der obere für eine mittlere Partikelgröße $> 200 \mu\text{m}$ im Anlieferungszustand. Auf die Ursache dieses Verhaltens wurde bereits in Abschnitt 6.1.1 eingegangen. Die Auswirkung des erhöhten Schüttungspreßdruckes macht sich jedoch nur für Gasdrücke $p < 0,1$ bar bemerkbar. Die daraus resultierende Anhebung der effektiven Wärmeleitfähigkeit um bis zu $0,05 \text{ W/m K}$ fällt bei höheren Gasdrücken nicht ins Gewicht.

Die Querkontraktion nimmt Werte von 0,25 bis 0,3 an, der Elastizitätsmodul 115 bis 180 kN/mm^2 . Exakte Werte für die jeweiligen Legierungen sind in der Literatur nicht aufzufinden, so daß Abschätzungen anhand der Legierungszusammensetzung unabdingbar sind.

- Kraft auf die Kontaktstelle im wasserstofffreien Zustand

Zur Berechnung der Kraft auf die Kontaktstelle im wasserstofffreien Zustand gibt es zwei Möglichkeiten. F_0 kann entweder nach Gl. (7.31) unter Berücksichtigung von $(r_{k,0} = \xi_{k,0} r_0)$ oder mit der aus Gl. (7.15) abgeleiteten Beziehung

$$F_0 = 0,517 \frac{p_p \pi r_0^2}{(1 - \phi_0)^{1,5}} \quad (7.45)$$

$$F_0 = r_{k,0}^3 \frac{4}{3} \frac{E}{1 - \mu^2} \frac{1}{r_0} \quad (7.31)$$

ermittelt werden. Beide Methoden liefern dasselbe Ergebnis.

Die mittlere Partikelgröße im unbeladenen Zustand kann für zyklisiertes Material näherungsweise mit $d_0 = 5 \mu\text{m}$ angesetzt werden, für den Anlieferungszustand sind Herstellerangaben bzw. Messungen im Granulometer erforderlich.

- Wasserstoffdruck in der Schüttung

Wie in den Bildern 1.1, 6.5 und 6.6 der Konzentrations-Druck-Isothermen ersichtlich, ist der Wasserstoffdruck von der Temperatur und der Konzentration abhängig und weist eine Hysterese zwischen Absorption und Desorption auf. Die übliche mathematische Formulierung des Druckverlaufs ist in Gl. (4.15) gegeben. Werte von Reaktionsenthalpie und -entropie sind für sehr viele Materialien verfügbar, Plateauneigung und Hysterese müssen oftmals durch eigene KDI-Messungen ermittelt werden.

$$\ln p_{eq} = \frac{\Delta H}{R T} - \frac{\Delta S}{R} + (\phi \pm \phi_0) \tan[\pi ((x/x_{max}) - 0,5)] \pm \beta/2 \quad (4.15)$$

- Porosität

Die von der Wasserstoffkonzentration abhängige Porosität ϕ wird, ausgehend von der Porosität im unbeladenen Zustand ϕ_0 , nach Gl. (7.23) berechnet. Hierin geht der Proportionalitätsfaktor der Volumendehnung f_v aus Gl. (7.19) ein. Mit der Porosität ϕ muß anschließend der Verformungsfaktor B nach Gl. (7.3) ermittelt werden.

$$\phi = \phi_0 - (1 - \phi_0) f_v x/x_{max} \quad (7.23)$$

$$f_v = 1,7467 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g H}_2} \right] x_{max} \rho_f/M_f \quad (7.19)$$

$$B = C_f \left[\frac{1 - \phi}{\phi} \right]^{10/9} \quad (7.3)$$

- Festkörperwärmeleitfähigkeit

Die nach Gl. (7.37) zu berechnende konzentrationsabhängige Festkörperwärmeleitfähigkeit stützt sich auf die Annahme, daß bei Sättigung λ_r^* auf 70 - 80 % des Wertes für die wasserstofffreie Legierung abfällt.

$$\lambda_r = \lambda_{r,0} - (\lambda_{r,0} - \lambda_r^*) x/x_{max} \quad (7.37)$$

Die Reduzierung der Festkörperwärmeleitfähigkeit um 60 % würde rechnerisch die Ausbildung eines Maximums bei Auftragung der berechneten effektiven Wärmeleitfähigkeit über dem Wasserstoffdruck verursachen. Ein derartiges Verhalten wurde weder bei eigenen noch bei Meßreihen aus der Literatur beobachtet.

- Kontaktflächenanteil im beladenen Zustand

Ist die Kraft F_0 auf die Kontaktstelle im unbeladenen Zustand bekannt, so kann mit Hilfe der Gln. (7.36) und (7.35) die von der Wasserstoffbeladung abhängige Kraft F berechnet werden. Hierzu ist der in dieser Arbeit empirisch ermittelte

Kraftfaktor f_F erforderlich, der den Grad der gegenseitigen Behinderung der Partikel bei der Dehnung beinhaltet (Bild 7.6).

$$F = F_0 + f_F F_x \quad (7.36)$$

$$F_x = \sqrt{\frac{16 (\alpha^* x)^3 E^2 r_0^4}{9 (1 - \mu^2)^2}} \quad (7.35)$$

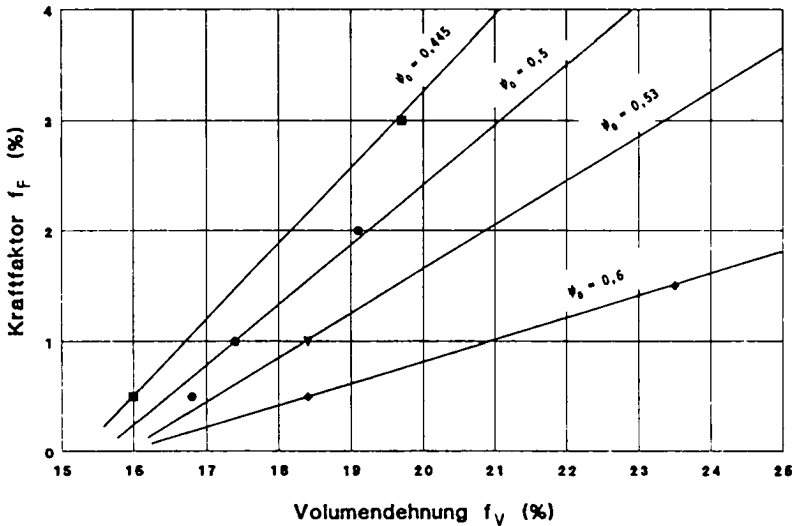


Bild 7.6: Kraftfaktor f_F in Abhängigkeit der Porosität ψ_0 im wasserstofffreien Zustand und des Proportionalitätsfaktors der Volumendehnung f_v

Bild 7.6 zeigt das Ergebnis des Vergleichs von gemessenen und berechneten Werten der effektiven Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Metallhydrid-Schüttungen ohne Wärmeleitmatrix aus Abschnitt 7.3.1 und Abschnitt 7.3.2. Basierend auf dieser Eingrenzung werden dort anschließend Vergleichsrechnungen zu in der Literatur vorliegenden Meßwerten von $\lambda_{e,H}$ an Metallhydrid-Schüttungen mit Wärmeleitmatrix mit gutem Erfolg durchgeführt. Die plausibel erscheinenden Zusammenhänge der drei in Bild 7.6 aufgetragenen Größen lassen somit auf allgemeine Gültigkeit schließen. Bei Materialien, die eine Volumendehnung von weniger als 15 % aufweisen, ist diese offensichtlich ohne nennenswerte gegenseitige Behinderung der Partikel möglich, so daß der Kraftfaktor und damit die Vergrößerung der

Kontaktflächen gegen Null geht. Um diese Aussage zu untermauern, sind jedoch noch umfangreiche experimentelle Untersuchungen notwendig.

Der Inhalt von Bild 7.6 läßt sich anhand von Gl. (7.45) ebenfalls wiedergeben, wobei alle beteiligten Größen in Prozent einzusetzen sind.

$$f_F = \psi_0 (0,55 - 0,035 f_v) + 2,285 f_v - 35,8 \quad (7.45)$$

für: $40 \% < \psi < 60 \%$ und $f_v > 15,5 \%$

Mit der konzentrationsabhängigen Kraft F kann unter Verwendung von Gl. (7.13) der Radius r_k der belasteten Kontaktfläche und damit der Kontaktflächenanteil ξ_k bzw. der Abflachungskoeffizient φ berechnet werden.

$$r_k = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{1 - \mu^2}{E} F r} \quad (7.13)$$

$$\varphi = \frac{23 \xi_k^2}{1 + 22 \xi_k^{4/3}} \quad (7.5)$$

- Effektive Wärmeleitfähigkeit des hydrierten Materials

Sind nun die konzentrationsabhängigen Werte von Wasserstoffdruck, Porosität, Festkörperwärmeleitfähigkeit und Kontaktflächenanteil bzw. Abflachungskoeffizient bekannt, so kann λ_0 der Metallhydrid-Schüttung ohne Wärmeleitmatrix mit Hilfe der Gl.n. (7.3) bis (7.12) berechnet werden.

Liegt eine Metallhydrid-Schüttung mit Wärmeleitmatrix vor, so muß zunächst entschieden werden, ob das Gerüst-, das Rippen- oder das Geflechtmodell zutreffend ist (vgl. Abschnitt 7.1.4). Von der Wärmeleitmatrix muß die Porosität ψ_M sowie die Wärmeleitfähigkeit λ_M bekannt sein, um die effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_{e,M}$ nach Gl. (7.40) berechnen zu können.

7.3 Vergleich von berechneten und gemessenen Werten der effektiven Wärmeleitfähigkeit

7.3.1 Eigene Meßwerte

Die wichtigste Einflußgröße auf die effektive Wärmeleitfähigkeit ist der von Temperatur und Konzentration abhängige Wasserstoffdruck. Bereits in Abschnitt 4.4 wurde ein Vergleich der gemessenen und der nach Gl. (4.15) berechneten KDI durchgeführt (Bilder 4.6 und 4.7). Die zur Berechnung verwendeten Stoffwerte sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Für $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ konnten direkt die in [21] angegebenen Stoffwerte verwendet werden, für HWT 5800 wurden sie anhand der vom Hersteller mitgeteilten KDI-Verläufe durch Regression ermittelt. Es wurde eine geringere Wasserstoffkapazität bei den gemessenen KDI gegenüber den berechneten beobachtet. Bei der Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit werden jedoch bewußt die in der Literatur üblichen KDI verwendet, da dem Anwender nur diese für beliebige Materialien zur Verfügung stehen.

Offen bleibt dabei die Frage, ob die Volumendehnung der Partikel in der Meßzelle bereits schon bei niedrigeren Wasserstoffkonzentrationen abgeschlossen ist, oder ob insgesamt eine geringere Volumendehnung stattfindet als theoretisch erforderlich ist (vgl. Abschnitt 7.1.3.1). Für die Berechnung von λ_e ist diese Abweichung nur von untergeordneter Bedeutung. In der Rechnung wird zwar erst bei höherer Konzentration der gleiche Druck wie bei der Messung erreicht, dies äußert sich im Modell jedoch nur in einer geringfügig später abgeschlossenen Volumendehnung.

Der eigentliche Vergleich von berechneter und gemessener effektiver Wärmeleitfähigkeit soll mit nicht reagierendem Material beginnen, um insbesondere die Erfassung des Partikelzerfalls zu verdeutlichen. In den Bildern 7.7 und 7.8 sind die gemessenen Werte von λ_e der beiden untersuchten Materialien im Anlieferungszustand mit verschiedenen Füllgasen aufgetragen. Die Berechnung erfolgte gemäß dem von Zehner, Bauer und Schlünder beschriebenen Verfahren (vgl. Abschnitt 7.1.1), wobei jedoch die Rest-Wärmeleitfähigkeit bzw. der Kontaktflächenanteil analytisch nach Gl. (7.18) berechnet und nicht empirisch ermittelt wurde. Dabei wurde von einer nur durch ihr Eigengewicht belasteten Schüttung ausgegangen, wie es in der Meßzelle der Fall ist. Die verwendeten Werte von Akkomodationskoeffizient γ und Korrekturterm $[2k/(\kappa + 1)]$ für die verschiedenen Füllgase sind aufgeführt. Die in der Berechnung verwendete Porosität entspricht der beim Einfüllen in die Meßzelle registrierten. Die mittlere Partikelgröße konnte nur bei

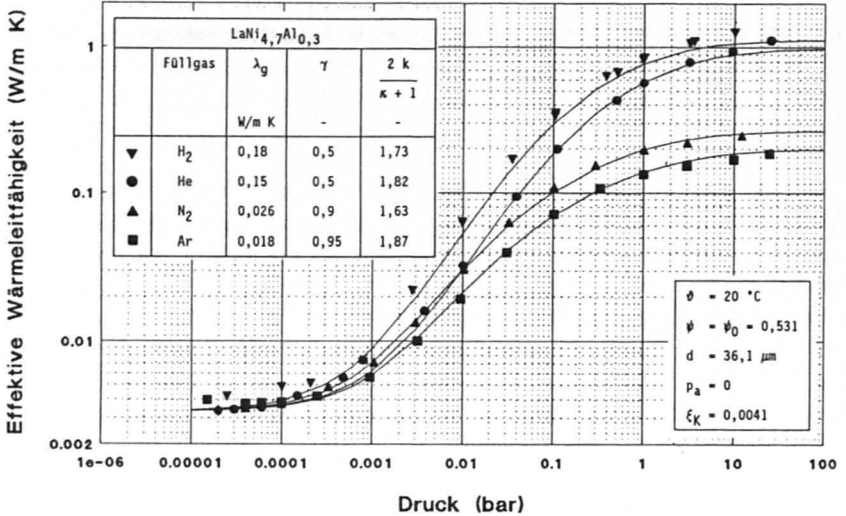


Bild 7.7: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von LaNi_{4,7}Al_{0,3} im Anlieferungszustand mit verschiedenen Füllgasen

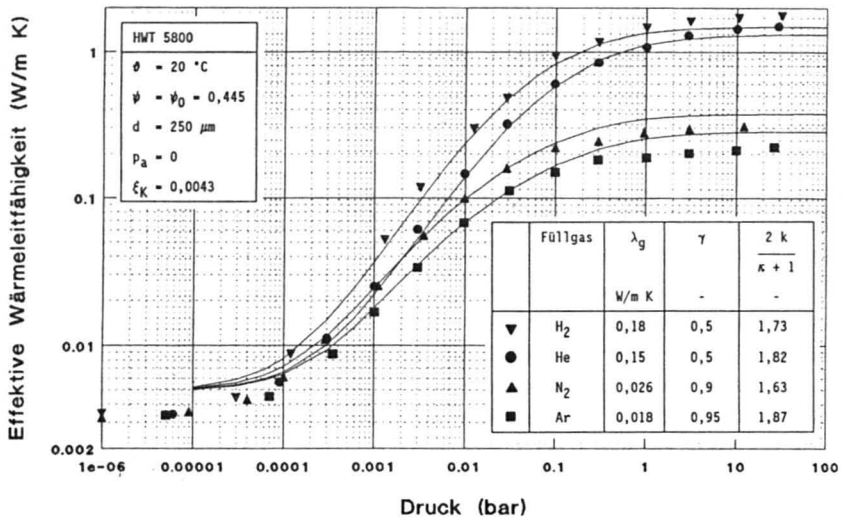


Bild 7.8: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von HWT 5800 im Anlieferungszustand mit verschiedenen Füllgasen

$\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ mit dem Granulometer gemessen werden (vgl. Abschnitt 4.4), bei HWT 5800 wurde sie anhand der Herstellerangabe ($90 \leq d \leq 500 \mu\text{m}$) zu $250 \mu\text{m}$ geschätzt. Der Formfaktor C_f wurde mit 1,4 angesetzt, wie es von Zehner, Bauer und Schlünder für gebrochene Partikel vorgeschrieben ist.

In beiden Fällen ist für Drücke $p < 1$ bar für alle Füllgase eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten von λ_e zu erkennen. Bei höheren Drücken ist insbesondere beim Füllgas Wasserstoff die berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit niedriger als die gemessene. Dies führt zu der Vermutung, daß bereits im Anlieferungszustand in geringem Umfang eine örtliche Metall-Wasserstoff-Reaktion einsetzt. Bei den Füllgasen Stickstoff und Argon ist demgegenüber in Bild 7.8 zu erkennen, daß die berechnete Wärmeleitfähigkeit höhere Werte als die gemessene annimmt. Dieses Verhalten wurde bei nicht reagierender Schüttung z.B. in /7/ ebenfalls beobachtet, ohne begründet worden zu sein.

Mit dem in Abschnitt 7.1.2 vervollständigten Modell von Zehner, Bauer und Schlünder kann also auch dann die effektive Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen mit befriedigender Genauigkeit vorausberechnet werden, wenn die Schüttungspartikel eine von der Kugel abweichende Form aufweisen, wie es bei Metallhydriden der Fall ist.

In den folgenden Bildern 7.9 und 7.10 wurde der Partikelzerfall bei der Berechnung von λ_e durch zwei Parameter, der mittleren Partikelgröße und dem Schüttungspreßdruck, berücksichtigt. Bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ wurde die mittlere Partikelgröße von $36,1$ auf $9 \mu\text{m}$ reduziert und der Schüttungspreßdruck um $2,5$ bar über den Druck durch das Eigengewicht angehoben. Bei HWT 5800 wurde in der Berechnung die mittlere Partikel auf $1 \mu\text{m}$ verringert, abweichend von der gemessenen mittleren Partikelgröße von $6,6 \mu\text{m}$. Diese, auf den ersten Blick willkürliche, Änderung läßt sich mit dem starken Verbacken des Pulvers rechtfertigen (vgl. Abschnitt 4.5.2). Die Verwendung des mittleren Partikeldurchmessers von $1 \mu\text{m}$ impliziert im Berechnungsmodell über die modifizierte Knudsen-Zahl Kn^* (Gl. (7.6)) kleinere Hohlraum- und Spaltabmessungen, was den Übergangsbereich (vgl. Abschnitt 6.1) zu höheren Drücken hin verschiebt. Zur Messung der Partikelgrößenverteilung im Granulometer mußte das der Meßzelle entnommene verbackene Material sowohl mechanisch als auch mit Hilfe von Ultraschall in seine Bestandteile, den Partikeln, zerlegt werden. Im verbackenen Zustand liegen zweifelsohne erheblich kleinere Hohlraumabmessungen vor als in der frei beweglichen Schüttung mit gleicher mittlerer Partikelgröße. Anstatt nun den im Berechnungsmodell implizit enthaltenen und bewährten Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Hohlraum- bzw. Spaltabmessung zu variieren, wurde also der Übergang zu einer reduzierten Partikelgröße bevorzugt.

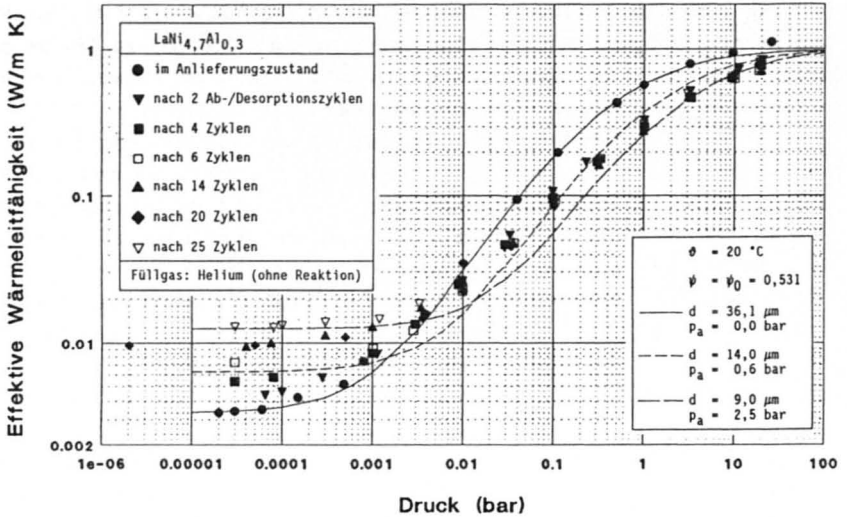


Bild 7.9: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von LaNi_{4,7}Al_{0,3} unterschiedlicher Zyklenzahl (Füllgas: Helium)

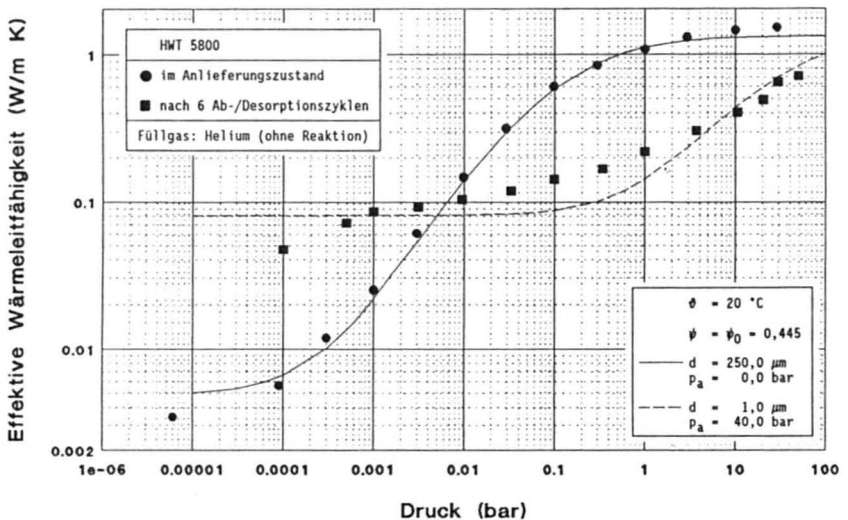


Bild 7.10: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von HWT 5800 unterschiedlicher Zyklenzahl (Füllgas: Helium)

Der Schüttungspreßdruck wurde auf 40 bar erhöht, da bei HWT 5800 eine erheblich ausgeprägtere Wandlung der Partikelgrößenverteilung in Richtung monodispers stattfindet als bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ (vgl. Abschnitt 4.4).

Die hier bei inertem Füllgas benutzten Werte von Schüttungspreßdruck und Partikelgröße des jeweiligen Materials sind zwangsläufig ebenso für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im hydrierten Zustand relevant. Wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, wurden die beiden Materialien nach den hier gezeigten Messungen mit dem Füllgas Helium erneut aktiviert und mit Wasserstoff beladen. Die in den Bildern 7.11 bis 7.15 gezeigten Meßergebnisse wurden an Materialien gewonnen, die mindestens 8 Be- und Entladezyklen in der Meßzelle durchlaufen haben, so daß ein weiterer Partikelzerfall nur noch einen sehr geringen Einfluß auf die effektive Wärmeleitfähigkeit ausübt.

In den Bildern 7.11 und 7.12 ist die gemessene und die mit dem Kraftfaktor $f_f = 1\%$ berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ bei Absorption und Desorption dargestellt. Zu erkennen ist, daß die im Bereich des jeweiligen Druckplateaus stattfindende Volumendehnung der Partikel sehr gut vom Berechnungsmodell erfaßt wird, mit Ausnahme der Versuchsreihe bei -60°C Desorption. In diesem Zusammenhang sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die bei der Berechnung verwendeten Konzentrations-Druck-Isothermen direkt aus der Literatur entnommen und nicht an die eigenen Meßwerte angepaßt wurden. Dies erklärt zum Teil den Versatz von gemessenen und berechneten Druckplateaus z.B. bei 20°C Absorption. Die schlechte Übereinstimmung von Messung und Rechnung bei -60°C Desorption ist möglicherweise auf die thermische Dehnung des Materials zurückzuführen, die im Berechnungsmodell nicht berücksichtigt wird. Diese Vermutung läßt sich jedoch nicht mit den Ergebnissen am anderen Material untermauern. Zumindest weisen die gemessenen Werte von λ_e die gleiche Tendenz auf wie die berechneten, wenn auch auf anderem Niveau.

In Bild 7.13 ist die gemessene und die mit dem Kraftfaktor $f_f = 0,5\%$ berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ bei Absorption dargestellt. Hier wurde das Material bereits vorzykliert in die Meßzelle eingefüllt, so daß ohne zusätzliche Maßnahmen nur eine Porosität von 0,602 erreicht werden konnte. Auch hier liegt im praktisch interessierenden Druckbereich $p > 0,1$ bar eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment vor.

Effektive Wärmeleitfähigkeit (W/m K)

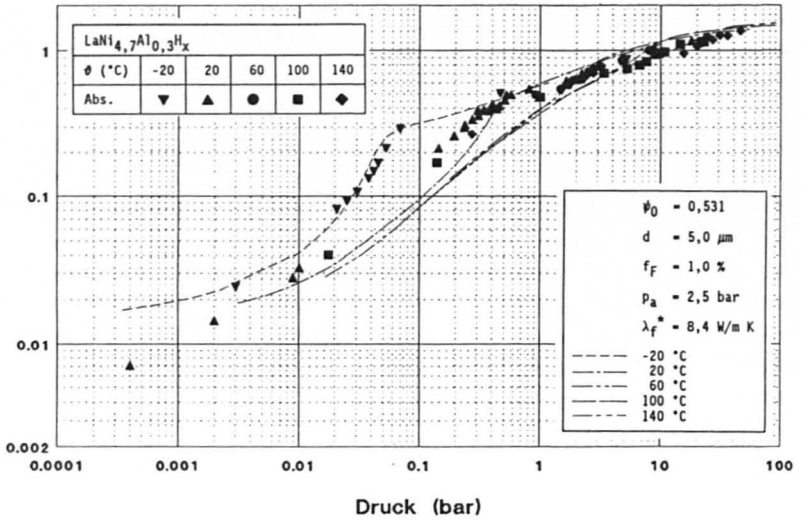


Bild 7.11: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von LaNi_{4.7}Al_{0.3}H_x bei Absorption ($\psi_0 = 0,531$)

Effektive Wärmeleitfähigkeit (W/m K)

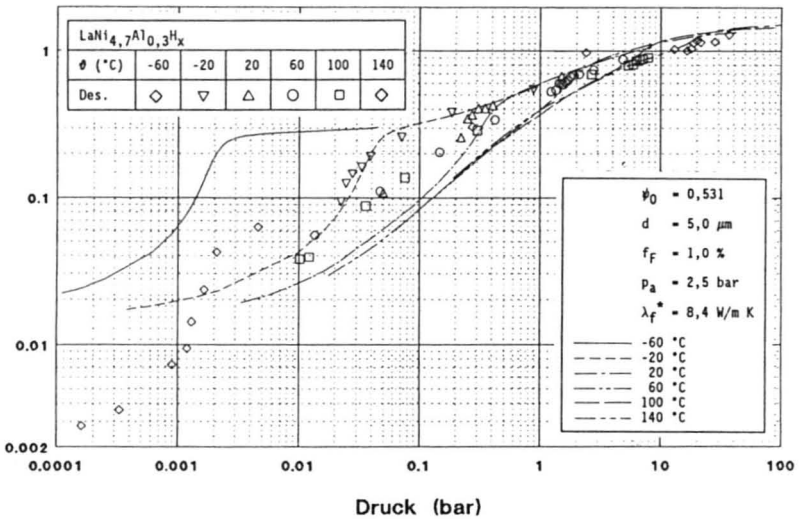


Bild 7.12: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von LaNi_{4.7}Al_{0.3}H_x bei Desorption ($\psi_0 = 0,531$)

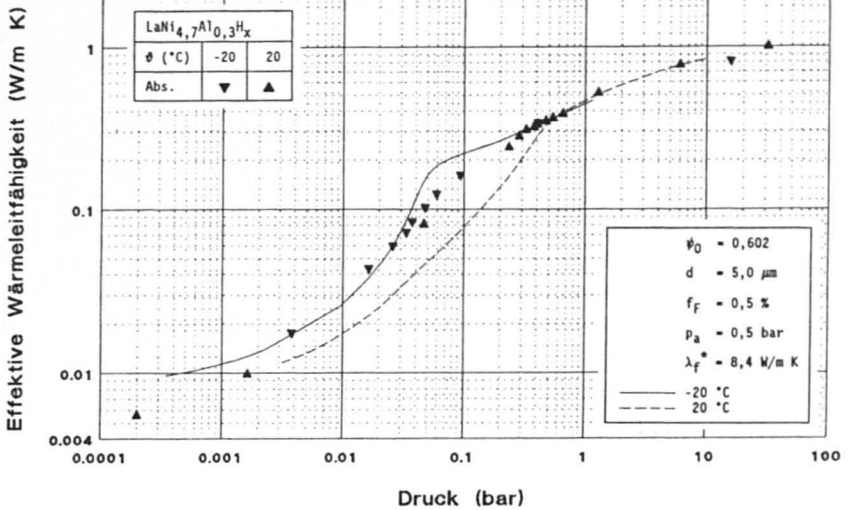


Bild 7.13: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ bei Absorption ($\psi_0 = 0,602$)

Der in den Bildern 7.14 und 7.15 gezeigte Vergleich von Theorie und Experiment erlaubt dieselbe Feststellung. Die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit erfolgt hier mit dem Kraftfaktor $f_f = 3$ %, Partikelgröße und Schüttungspreßdruck werden mit 1 μm und 40 bar beibehalten wie in Bild 7.10. Der gegenüber $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ höher angesetzte Kraftfaktor läßt sich qualitativ folgendermaßen begründen: Das breitere Partikelgrößenband im Anlieferungszustand zieht eine geringere Anfangsporosität ψ_0 nach sich (0,445 gegenüber 0,531). Die mit dem Partikelzerfall verbundene Schmälerung des Partikelgrößenbandes bewirkt durch die verhinderte Porositätszunahme nicht nur einen höheren Schüttungspreßdruck im wasserstofffreien Zustand, sondern zudem eine stärkere gegenseitige Behinderung bei der Volumendehnung. Dies äußert sich in einer ausgeprägteren Zunahme des Kontaktflächenanteils bei HWT 5800, was durch den Kraftfaktor f_f quantitativ im Berechnungsmodell berücksichtigt wird. Wie in Abschnitt 7.1.3.4 beschrieben, beinhaltet $f_f = 0$ % das frei dehnbare und $f_f = 100$ % das fest eingespannte Partikel. Somit ist von vornherein bei HWT 5800 ein größerer Kraftfaktor anzusetzen, was hier durch den Vergleich von Theorie und Experiment bestätigt wird. Eine analytische Vorausberechnung von f_f ist wie bereits erwähnt nicht möglich, jedoch sei hier auf die Eingrenzung des Kraftfaktors in Bild 7.6 bzw. in Gl. (7.45) hingewiesen.

Effektive Wärmeleitfähigkeit (W/m K)

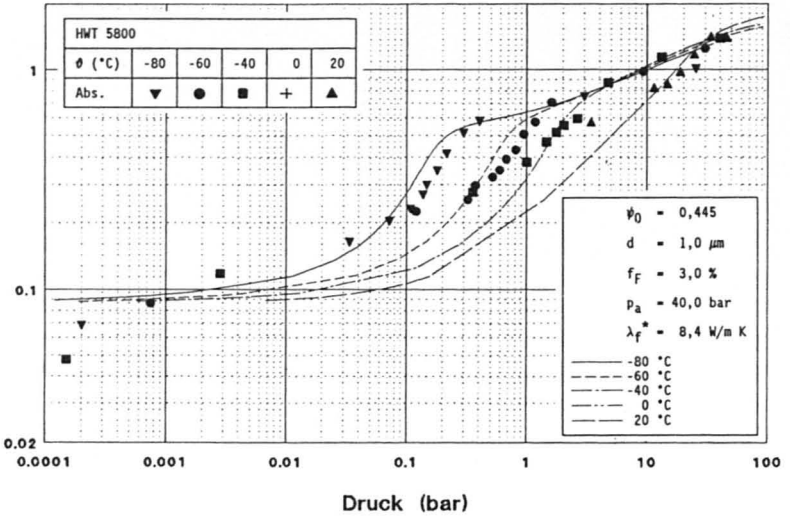


Bild 7.14: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von HWT 5800 bei Absorption ($\psi_0 = 0,445$)

Effektive Wärmeleitfähigkeit (W/m K)

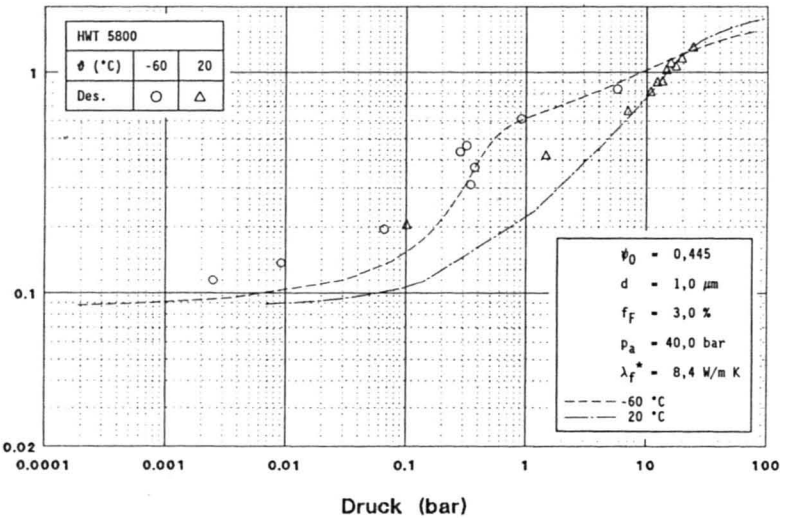


Bild 7.15: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von HWT 5800 bei Desorption ($\psi_0 = 0,445$)

Im folgenden Bild 7.16 ist analog zu Bild 7.10 die rechnerische Erfassung des Partikelzerfalls gezeigt, allerdings nun am Metallhydrid-Pulver. Der Kraftfaktor f_F beträgt hierbei 1 %, die Partikelgröße wird von 36,1 μm im Anlieferungszustand auf 14 bzw. 5 μm reduziert und entsprechend der Schüttungspreßdruck von 0 auf 0,6 bzw. 2,5 bar angehoben. Erwartungsgemäß erreicht die mit 5 μm Partikelgröße berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit erst bei höherem Druck den Übergangs- bzw. Knudsenbereich. Trotz gleichem Kraftfaktor sind die Kurvenverläufe für 14 und 5 μm im Bereich der Volumendehnung nicht genau parallel. Bei hohen Drücken nähern sich beide Kurven einem gemeinsamen Grenzwert, der trotz abnehmender Festkörperwärmeleitung oberhalb der Kurve für das nicht reagierende Metallpulver liegt. Die Zunahme des Kontaktflächenanteils kann die verringerte Festkörperwärmeleitung also überkompensieren.

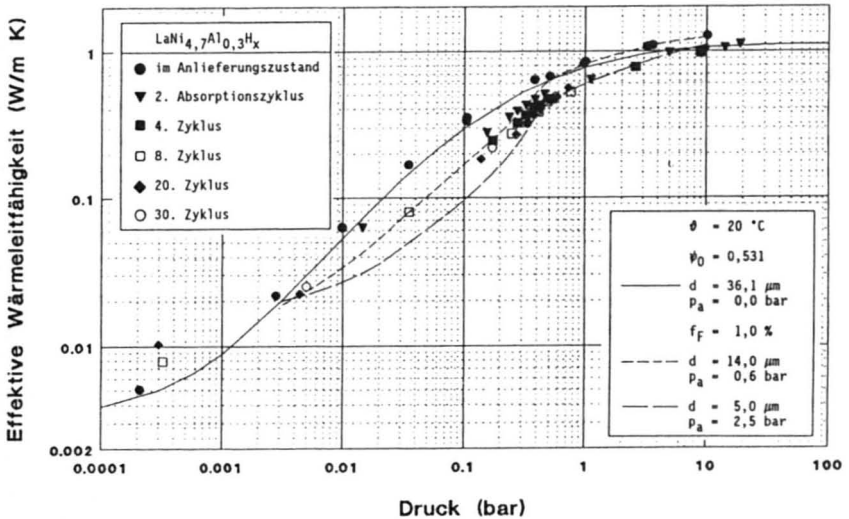


Bild 7.16: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von LaNi_{4.7}Al_{0.3}H_x unterschiedlicher Zyklenzahl

7.3.2 Metallhydride ohne Wärmeleitmatrix (Literaturwerte)

Für die folgenden Metallhydrid-Materialien ohne Wärmeleitmatrix wurden Vergleichsrechnungen durchgeführt:

Material	Autor
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}\text{H}_x$	Sun und Deng /37/
TiFeH_x	Rosso und Strickland /26/
$\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{H}_x$	Kempf und Martin /35/
$\text{TiMn}_{1,5}\text{H}_x$	Suda et al. /30, 31/
$\text{MmNi}_{4,0}\text{FeH}_x$	Suissa et al. /34/
$\text{Mg}_{0,956}\text{Ni}_{0,044}\text{H}_x$	Ishido et al. /32/

Bei den Vergleichsrechnungen werden alle in der jeweiligen Literaturstelle aufgeführten Stoffwerte berücksichtigt. Im Falle fehlender Angaben von ψ , d oder λ_f werden die für zyklisiertes Metallhydridpulver typischen Standardwerte verwendet. Die zur Berechnung der KDI erforderlichen Werte von ΔH und ΔS finden sich üblicherweise in Literaturstellen, die sich mit der Verwendung der Materialien als Komponente einer periodisch arbeitenden thermischen Maschine befassen. Alle zur Berechnung von λ_e relevanten Größen sind tabellarisch in den folgenden Bildern zusammengefaßt.

Die in Bild 7.17 dargestellten Meßwerte von Sun und Deng /37/ wurden mit Hilfe des stationären Zylinderverfahrens gewonnen, wobei das Material ebenso wie $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ (in dieser Arbeit) eine Partikelgröße $< 200 \mu\text{m}$ aufwies und direkt in der Meßzelle zyklisiert wurde. Von daher bot sich für die Berechnung an, denselben Kraftfaktor ($f_F = 1 \%$) und Schüttungspreßdruck ($p_a = 2 \text{ bar}$) anzunehmen wie bei der Vergleichsrechnung mit $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$. Problematisch beim lanthanreichen Mischmetall ist jedoch die Wahl der Konstanten zur Berechnung der KDI, da deren Verläufe schon bei geringen Veränderungen der Zusammensetzung voneinander abweichen. Dies erklärt den Umstand, daß der Verlauf von λ_e für 60°C bereits beim Druck von 5 bar endet, während die Messungen bis zu einem Druck von 30 bar durchgeführt wurden. Bei den in /37/ dargestellten Meßwerten ist kein Einfluß der Volumendehnung der Partikel zu erkennen. Die Festkörperwärmeleitfähigkeit des Materials wurde von Sun und Deng anhand ihres in Abschnitt 2.2 erläuterten und kritisierten Modells zu $\lambda_f < 50 \text{ W/m K}$ abgeschätzt. Dieser außergewöhnlich hohe Wert, für den keinerlei Bestätigung aus anderen Arbeiten vorliegt, wurde für die hier durchgeführte Berechnung nicht übernommen.

Effektive Wärmeleitfähigkeit (W/m K)

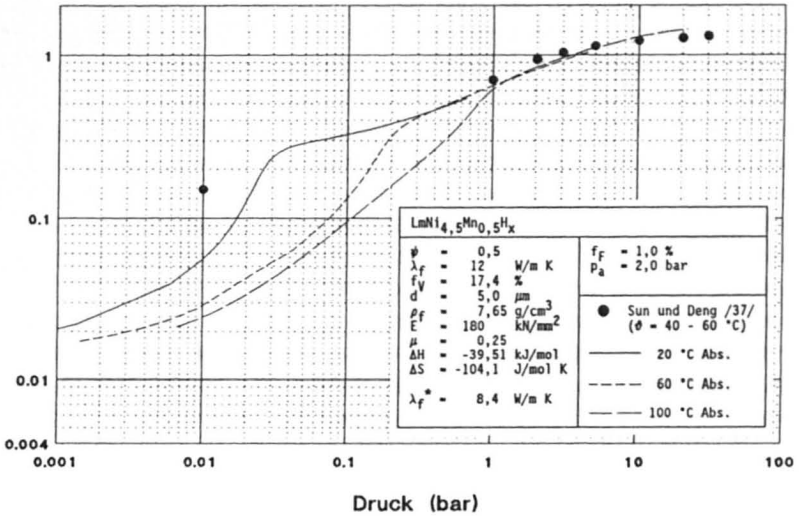


Bild 7.17: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von $\text{LmNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}\text{H}_x$ nach Sun und Deng /37/

Effektive Wärmeleitfähigkeit (W/m K)

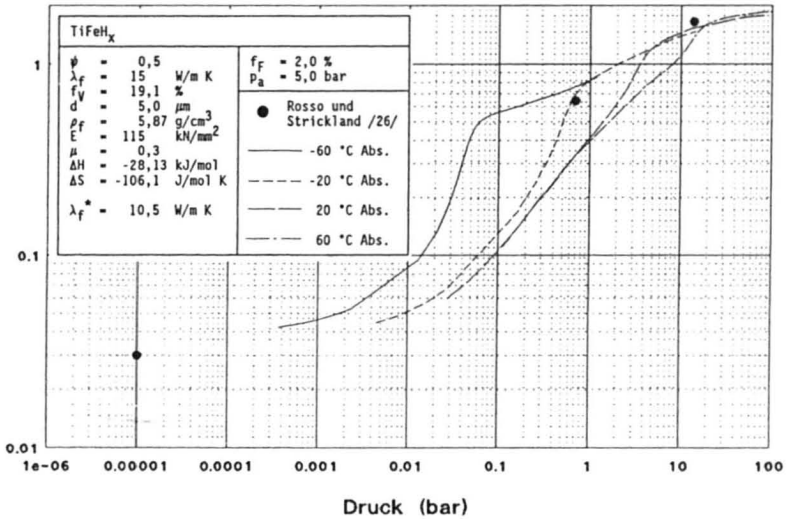


Bild 7.18: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von TiFeH_x nach Rosso und Strickland /26/

Die in Bild 7.18 dargestellten Meßwerte von Rosso und Strickland /26/ wurden mit dem Temperatursprung-Verfahren gewonnen. Auch hier wurde das Material innerhalb der Meßzelle zyklisiert, so daß Kraftfaktor und Schüttungspreßdruck die üblichen Werte annehmen können. Leider liegen hier nur drei Meßwerte vor und fehlen die Angaben bezüglich Temperatur und Partikelgröße im Anlieferungszustand. Das Berechnungsmodell liefert jedoch mit den üblichen Parametern gut übereinstimmende Ergebnisse.

Die in Bild 7.19 dargestellten Meßwerte von Kempf und Martin /35/ wurden mit Hilfe des stationären Plattenverfahrens gewonnen, wobei jedoch Temperaturdifferenzen bis zu 200 K zwischen den beiden Platten vorlagen. Die mittlere Temperatur im Hydrid nahm dabei Werte zwischen 50 und 100 °C an. Zudem ist die obere Platte axial frei beweglich, so daß die Volumendehnung der Partikel nahezu ohne gegenseitige Behinderung verläuft und die Anfangsporosität erhalten bleibt. Ein Einfluß der Wasserstoffkonzentration wird deshalb nicht registriert. Die Festkörperwärmeleitfähigkeit des wasserstofffreien Metalls wurde zu 37,2 W/m K bestimmt. Aufgrund der beweglichen oberen Platte wird bei der Berechnung der Kraftfaktor auf 0,2 % und der Schüttungspreßdruck auf 0,5 bar gesetzt. Dieser für die technische Anwendung unrealistische Sonderfall darf nicht zur Eingrenzung des Kraftfaktors in Bild 7.6 verwendet werden.

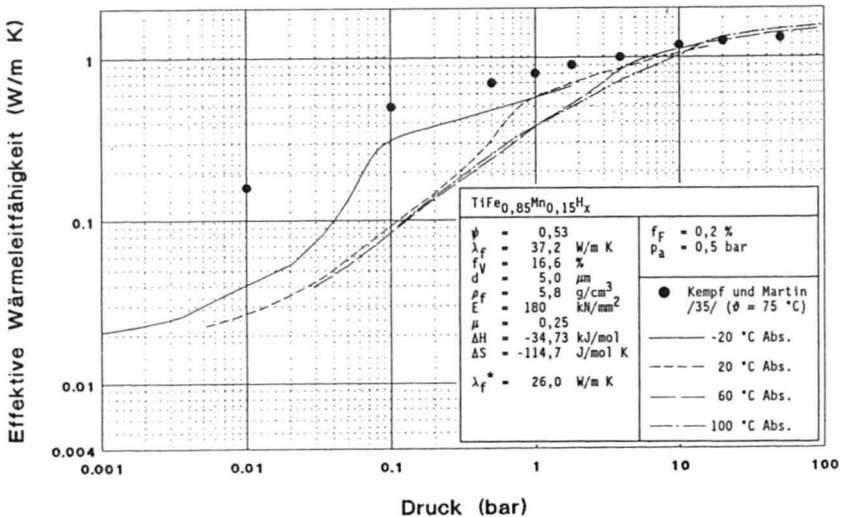


Bild 7.19: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von TiFe_{0,85}Mn_{0,15}H_x nach Kempf und Martin /35/

Die in Bild 7.20 dargestellten Meßwerte von Suda et al. /30, 31/ wurden mit dem stationären Zylinderverfahren gewonnen. Ebenso wie bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen weist λ_e bei gleichem Druck während der Desorption höhere Werte auf als während der Absorption. Dieses Verhalten wird von der Berechnung ebenfalls erfaßt. Der Schüttungspreßdruck liegt mit 2 bar im üblichen Rahmen, der Kraftfaktor wird mit 0,5 % wiederum niedrig angesetzt. Auffällig ist, daß bei höherer Temperaturdifferenz zwischen den Zylinderwänden der Meßzelle in /30, 31/ bei gleichem Gasdruck ein um 18 % niedrigerer Wert der effektiven Wärmeleitfähigkeit gemessen wird. Dies macht die Problematik aller stationären Verfahren in Verbindung mit Metallhydriden deutlich, die sich in örtlicher Desorption bzw. Absorption aufgrund der relativ hohen aufzuprägenden Temperaturdifferenz äußert. Die Angabe der absoluten Temperatur fehlt. Ein Einfluß der Wasserstoffkonzentration wird registriert.

Die in Bild 7.21 gezeigten Meßwerte von Suissa et al. /34/ wurden ebenfalls mit Hilfe des stationären Zylinderverfahrens ermittelt. Das Material wurde in der Meßzelle zyklert und änderte dabei seine mittlere Partikelgröße von 25,6 μm (1. Zyklus) auf 6,7 μm (11. Zyklus). Die Festkörperwärmeleitfähigkeit des Metalls wird von den Autoren zu 15 W/m K, die des Metallhydrids zu 7,5 W/m K berechnet. Die mittlere Temperatur im Reaktionsbett beträgt 0 °C.

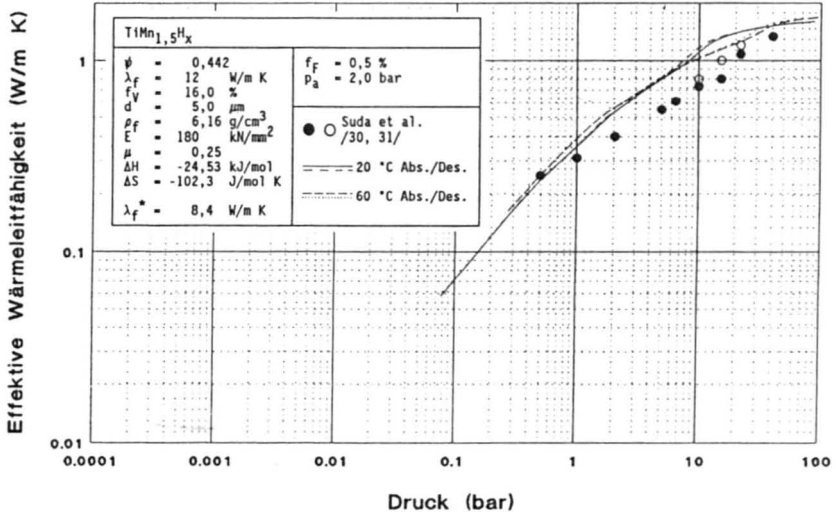


Bild 7.20: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von TiMn_{1,5}H_x nach Suda et al. /30, 31/

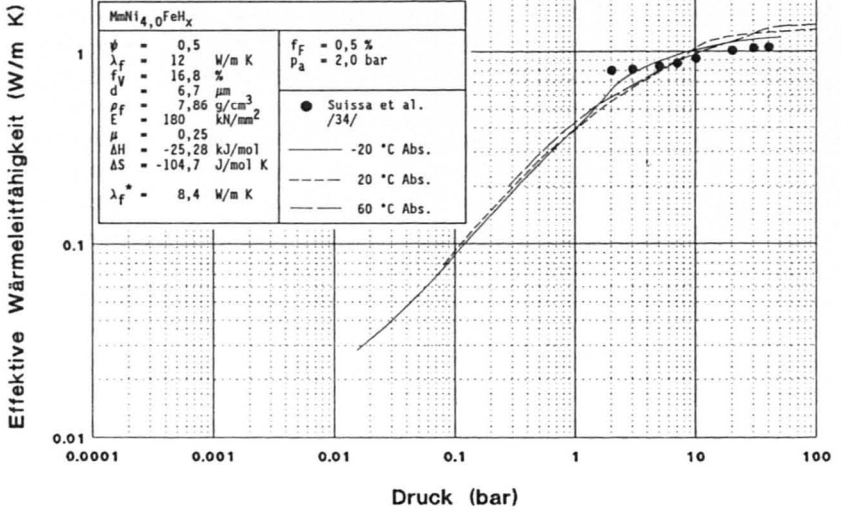


Bild 7.21: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von MnNi_{4,0}FeH_x nach Suissa et al. /34/

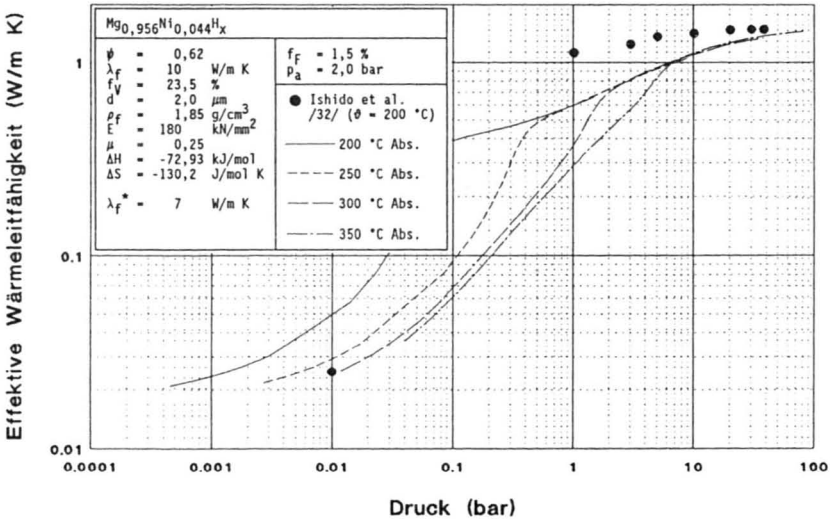


Bild 7.22: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von Mg_{0,956}Ni_{0,044}H_x nach Ishido et al. /32/

Die in Bild 7.22 dargestellten Meßwerte von Ishido et al. /32/ an Mg (10 % Ni) sind mit der instationären Heißdraht-Methode ermittelt worden. Ein Konzentrationseinfluß wird nicht registriert. Die effektive Wärmeleitfähigkeit dieses Materials darf nur deshalb mit dem erweiterten Modell für Pulverschüttungen berechnet werden, da die Messungen in /32/ nur bei Temperaturen bis 200 °C durchgeführt wurden und damit eine Versinterung ausgeschlossen ist. Nach der Versinterung, die hier erst bei Temperaturen oberhalb 300 °C einsetzt, bildet das Hydridmaterial selbst eine Wärmeleitstruktur und weist damit eine erheblich höhere effektive Wärmeleitfähigkeit auf.

7.3.3 Metallhydride mit Wärmeleitmatrix (Literaturwerte)

Unter Zugrundelegung der in Bild 7.6 gezeigten Eingrenzung des Kraftfaktors f_F , die anhand der Vergleichsrechnungen in Abschnitt 7.3.1 und 7.3.2 gewonnen wurde, wird nun $\lambda_{e,H}$ für die folgenden Metallhydrid-Materialien mit Wärmeleitmatrix berechnet:

Material		Autor
$MmNi_{4,5}Al_{0,5}H_x$	mit Ni-Schaum	Suda et al. /33/
$MmNi_{4,5}Al_{0,5}H_x$	mit Al-Schaum	Suda et al. /33/
$LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x$	mit Cu-Geflecht	Suda et al. /33/
$TiFeH_x$	mit Al-Schaum	Rosso und Strickland /26/
$LaNi_5H_x$	mit Al-Pulver (versintert)	Ron et al. /29/
$MmNi_{4,51}Al_{0,47}H_x$	mit Cu-Band	Suda und Komazaki /39/

Auch hierbei sind alle relevanten Größen, soweit vorhanden, aus der jeweiligen Literaturstelle entnommen und tabellarisch in den einzelnen Bildern aufgeführt.

In Bild 7.23 ist die Gesamtwärmeleitfähigkeit von $MmNi_{4,5}Al_{0,5}H_x$ mit Aluminium- bzw. Nickel-Schaum aufgetragen. Die Meßwerte wurden mit dem stationären Zylinderverfahren gewonnen, so daß die mittlere Temperatur zwischen den beiden Zylinderwänden (35 °C) als repräsentativ angesehen werden muß. Die beiden Schäume unterscheiden sich nur geringfügig bezüglich ihrer Porosität (0,92 bzw. 0,93), jedoch erheblich bezüglich ihrer Wärmeleitfähigkeit (78 bzw. 115 W/m K). Der recht niedrige Wert der Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums wird von den Autoren /33/ ohne weitere Begründung angegeben. Beide Schäume können bei der Berechnung auf

das dreidimensionale Gerüst-Modell reduziert werden (Typ I, Bild 7.4), womit sich eine sehr gute Übereinstimmung zur Messung ergibt. Der Kraftfaktor wird hierbei aufgrund der Volumendehnung von nur 15,5 % auf 0 % gesetzt (vgl. Bild 7.6). Der typische zusätzliche Anstieg der Gesamtwärmeleitfähigkeit im Bereich des jeweiligen Druckplateaus entfällt somit.

In Bild 7.24 ist die Gesamtwärmeleitfähigkeit von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ mit Kupfer-Geflecht aufgetragen /33/. Das Kupfer-Geflecht entspricht dem Typ III der Matrix-Modelle in Bild 7.4. Erwartungsgemäß weist diese Anordnung trotz dem hohen Wert von λ_m nur eine unwesentliche Verbesserung auf, vergleicht man die hier gezeigte Gesamtwärmeleitfähigkeit mit der effektiven Wärmeleitfähigkeit von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ ohne Wärmeleitmatrix in Bild 7.11. Auch hier ist jedoch eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment zu erkennen.

In Bild 7.25 sind drei Meßwerte der Gesamtwärmeleitfähigkeit von TiFeH_x mit Aluminium-Schaum /26/ zu erkennen. Angaben zur Temperatur liegen nicht vor, der Kraftfaktor wird aufgrund der höheren Porosität als bei TiFeH_x ohne Wärmeleitmatrix (vgl. Bild 7.18) mit 1 % angesetzt. Der im Vakuum aufgenommene Meßwert ist jedoch stark anzuzweifeln, da bereits der unbefüllte Aluminium-Schaum ($\lambda_m = 146 \text{ W/m K}$, $\psi_m = 0,944$) eine Gerüstwärmeleitfähigkeit von etwa 3 W/m K aufweist. Die beiden anderen Meßpunkte werden vom Matrix-Modell (Typ I) wiederum gut erfaßt.

Einen Extremfall für eine schaumartige Wärmeleitmatrix stellt das mit LaNi_5H_x versinterter Aluminium-Pulver dar (Bild 7.26), welches 40 Vol.-% des Reaktionsbettes ausfüllt. Hier liegt nur ein einziger Meßpunkt bei $p = 10^{-4} \text{ bar}$ ohne Angabe der anliegenden Temperatur vor. Die Vergleichsrechnung wird bei -60 und -20°C durchgeführt, um einen annähernd tiefen Gleichgewichtsdruck zu erzielen. Die kurzen Kurvenverläufe resultieren aus der sehr geringen Plateauneigung von LaNi_5H_x . Der Kraftfaktor wird entsprechend der Porosität und der Volumendehnung auf 5 % gesetzt, der Schüttungspreßdruck wird um $p_a = 1000 \text{ bar}$ angehoben, da das Pulvergemisch mit einer entsprechenden Last verpreßt wurde /29/. Die während der Versinterung erzielte Erhöhung des Kontaktflächenanteils wird somit als plastische Verformung aufgefaßt. Die Abweichung zwischen Experiment und Rechnung beträgt weniger als 3 %.

Beispiel für eine Berechnung nach dem Rippenmodell (Typ II, Bild 7.4) liefert die Meßreihe an $\text{MmNi}_{4,51}\text{Al}_{0,47}\text{H}_x$ mit einer Wärmeleitmatrix, die als mehrschichtig gewelltes Kupferblech mit "kleinen" Löchern ausgeführt wurde (Bild 7.27). Allerdings soll dieses Kupferblech nach Angabe in /39/ eine Dicke von nur $0,165 \mu\text{m}$ (was fraglich erscheint) und eine Wärmeleitfähigkeit von 168 W/m K aufweisen. Trotz dieser ungewöhnlichen Angaben beträgt die maximale Abweichung zwischen Rechnung und Experiment weniger als 10 %.

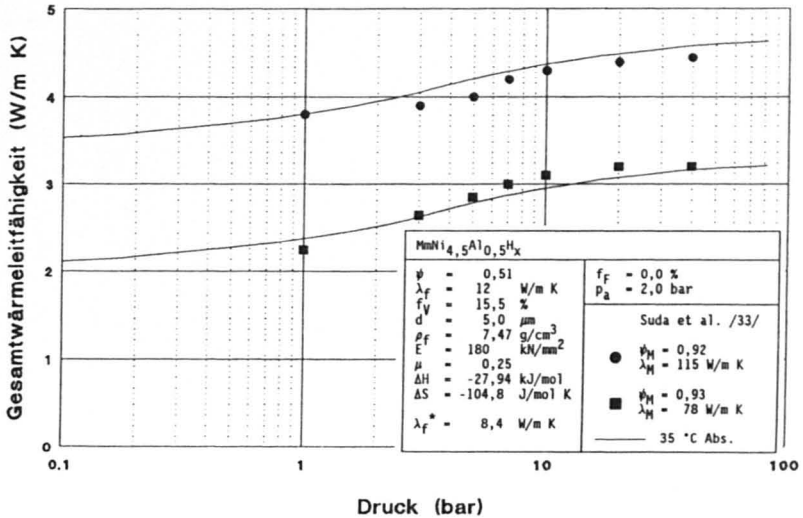


Bild 7.23: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von $\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{H}_x$ mit Ni-Schaum und mit Al-Schaum nach Suda et al. /33/

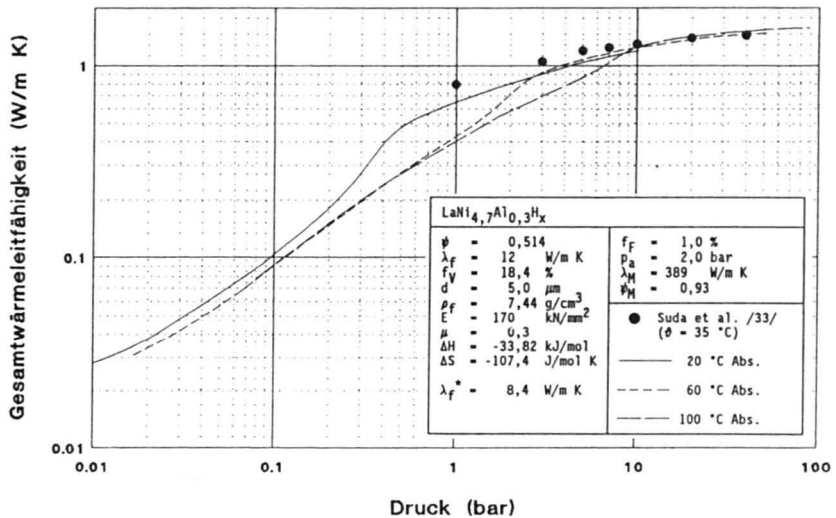


Bild 7.24: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_x$ mit Cu-Geflecht nach Suda et al. /33/

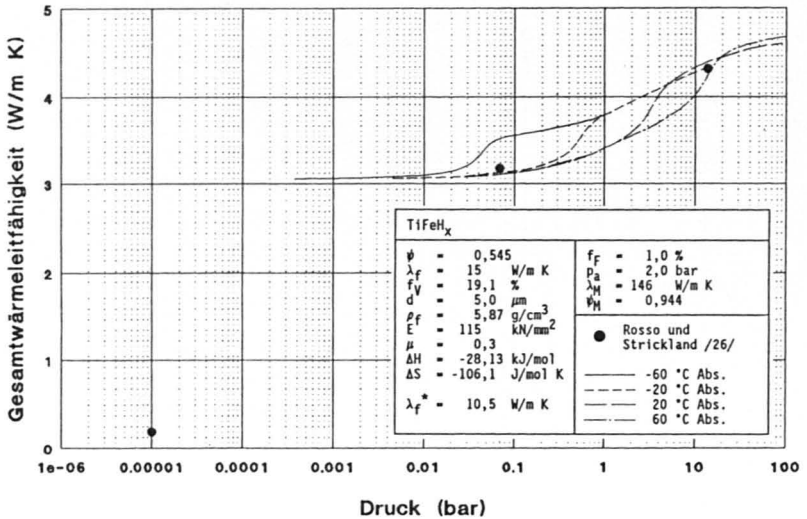


Bild 7.25: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von TiFeH_x mit Al-Schaum nach Rosso und Strickland /26/

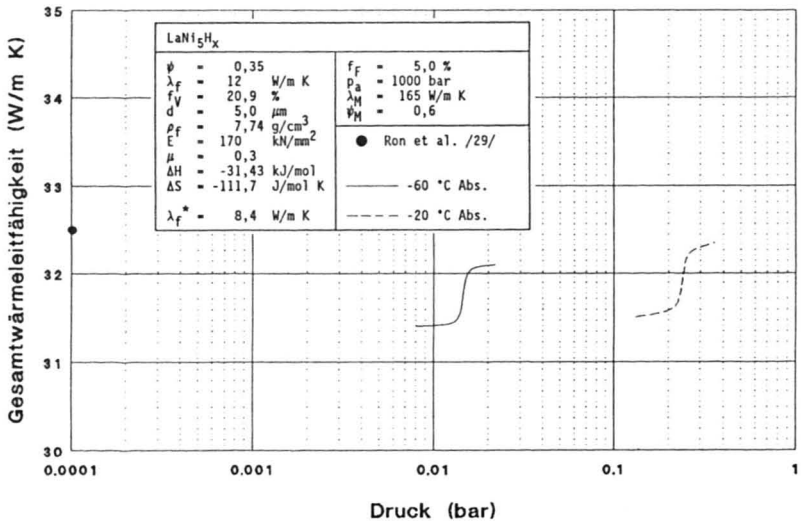


Bild 7.26: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von LaNi₅H_x mit Al-Pulver (versintert) nach Ron et al. /29/

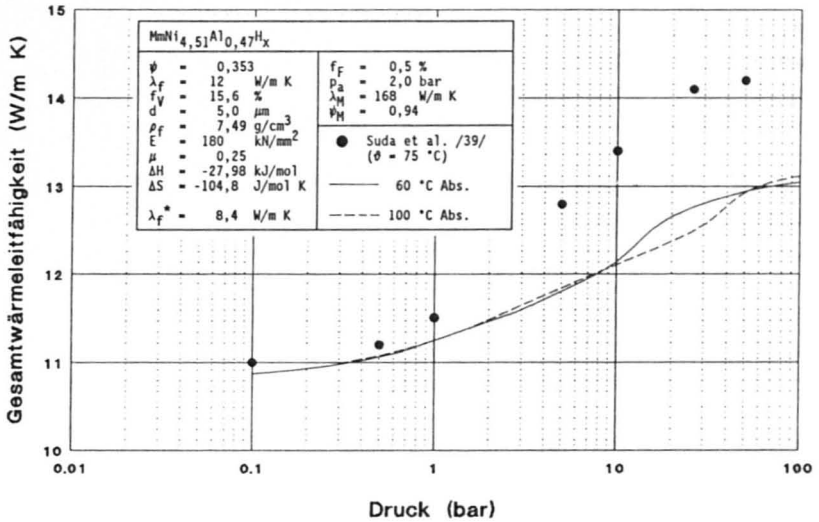


Bild 7.27: Gemessene und berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit von $\text{MmNi}_{4.51}\text{Al}_{0.47}\text{H}_x$ mit Cu-Band nach Suda und Komazaki /39/

8 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die effektive Wärmeleitfähigkeit von pulverförmigen Metallhydrid-Materialien experimentell und theoretisch untersucht. Für die chemische Speicherung von Wasserstoff in Metallhydriden ist die genaue Kenntnis dieser Größe zur Auslegung der Speicherelemente erforderlich.

Es wurde eine nach dem instationären Heißdrahtverfahren arbeitende Versuchsanlage aufgebaut, die es ermöglicht, die effektive Wärmeleitfähigkeit derartiger Metallpulver mit einer maximalen Meßunsicherheit von $\pm 3,3 \%$ (für Gasdrücke $p > 0,1$ bar) zu ermitteln. In der Fehler-Analyse konnte gezeigt werden, daß die spezifischen systematischen Fehler dieser Versuchsanordnung, die elektrische Isolation des Heißdrahtes und die Randgängigkeit der Schüttung am Draht, von untergeordneter Bedeutung sind.

Die Experimente wurden an zwei typischen Hydridmaterialien, $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ und HWT 5800, im Temperaturbereich von -80°C bis 140°C und im Druckbereich von 10^{-6} bar bis 60 bar durchgeführt, und zwar unter folgenden Bedingungen:

- Nicht-aktiviertes Metallpulver im Anlieferungszustand mit unterschiedlichen Füllgasen (Argon, Stickstoff, Helium, Wasserstoff),
- Metallhydrid bei Absorption und Desorption von Wasserstoff, bei unterschiedlichen Drücken, Temperaturen und Konzentrationen.

Die Porosität der wasserstofffreien Schüttung konnte zwischen 0,445 und 0,6 variiert werden, der Partikelzerfall wurde durch Messungen im Granulometer quantifiziert. Die statischen Konzentrations-Druck-Isothermen wurden ebenfalls registriert.

Bei beiden Materialien zeigte sich, daß der für Pulverschüttungen typische Smoluchowski-Verlauf der effektiven Wärmeleitfähigkeit von der Zunahme des Kontaktflächenanteils überlagert wird, der aus der Volumendehnung der Partikel bei der Wasserstoffbeladung resultiert. Ferner wird die effektive Wärmeleitfähigkeit vom Partikelzerfall beeinflusst, der während der ersten Be- und Entladezyklen innerhalb der Meßzelle stattfindet.

Aufbauend auf dem Modell der Einheitszelle von Zehner, Bauer und Schlünder für Schüttungen ohne Reaktion zwischen Feststoff und Füllgas, wird ein erweitertes Modell zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen entwickelt. Dabei wird erstmals die variable Größe des Kontaktflächenanteils berücksichtigt. Der Grundgedanke ist die Übertragung der aus der

Elastizitätstheorie abgeleiteten Zusammenhänge der Hertzschen Pressung. Die Analogie von thermischer Dehnung und Dehnung aufgrund Einlagerung von Wasserstoffatomen auf Zwischengitterplätzen wird hierbei vorausgesetzt, da beide Vorgänge reversibel verlaufen. Als Nebenprodukt wird mit dem erweiterten Modell die "Rest-Wärmeleitfähigkeit" im Vakuum berechenbar. Bisher wurde die dort entscheidende Größe, der Kontaktflächenanteil, durch Anpassung an Meßwerte ermittelt.

Technisch ausgeführte Reaktionsbetten enthalten oftmals hochporöse Wärmeleitstrukturen, in deren Hohlräumen sich das Metallhydrid-Pulver befindet. Die nun interessierende Gesamtwärmeleitfähigkeit einer solchen Kombination wird durch die Anwendung der Elektro-Analogie in Form eines Ersatzschaltplanes ermöglicht, wenn die effektive Wärmeleitfähigkeit des Pulvers aus dem erweiterten Modell bekannt ist. Damit entfällt bei der Modellierung solcher Reaktionsbetten eine separate Energiegleichung für die Wärmeleitstruktur.

Zur Überprüfung des erweiterten Modells werden sowohl die eigenen gemessenen Werte der effektiven Wärmeleitfähigkeit als auch in der Literatur verfügbare Meßwerte, die vereinzelt auch für Metallhydrid-Materialien mit integrierter Wärmeleitstruktur vorliegen, nachgerechnet. Auf der Basis dieser Daten gelingt es, den einen im erweiterten Modell unvermeidbaren Anpassungsfaktor einzugrenzen. Dieser sogenannte Kraftfaktor beschreibt, wie sehr sich die Partikel bei der Ausdehnung gegenseitig behindern und ist aufgrund der zufälligen Form und Verteilung der Partikel nur empirisch zu ermitteln. Die Eingrenzung des Kraftfaktors erfolgt mit Hilfe der Porosität im wasserstofffreien Zustand und der hydridspezifischen Volumendehnung, beides bekannte Größen.

Durch den Partikelzerfall verändert sich die anfänglich polydisperse Schüttung in Richtung monodispers, was eine höhere Porosität verlangt. Da jedoch das Behältervolumen technischer Reaktionsbetten konstant bleibt, steigt bereits im wasserstofffreien Zustand der Schüttungspreßdruck zwischen den Partikeln an. Dies bewirkt ebenso wie eine aufgeprägte äußere Last eine geringfügige Erhöhung des Kontaktflächenanteils. Die damit verbundene Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit ist nur im Vakuumbereich nachweisbar.

Die bisher unbekannte Wärmeleitfähigkeit des vollständig hydrierten Festkörperpartikels kann in erster Näherung zu 70 % der jeweiligen wasserstofffreien Metallegierung angesetzt werden.

9 LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Wicke, E.:
Wasserstoff-Energiewirtschaft aus kritischer Sicht.
Chem.-Ing.-Techn. 54 (1982), Nr. 1, S. 41-52

- /2/ KFA Jülich:
Wasserstoff-Metall Systeme.
Sonderdruck aus IFF-Bulletin 9/1976/I

- /3/ Völkl, J.; Alefeld, G.:
Hydrogen diffusion in metals.
in: Nowick, A.S.; Burton, J.J.:
Diffusion in solids recent developments.
Academic Press, New-York (1975), S. 232-270

- /4/ Peisl, H.:
Wasserstoff in Metallen.
Physik in unserer Zeit 9 (1978), Nr. 2

- /5/ Zehner, P.:
Experimentelle und theoretische Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit durchströmter Kugelschüttungen bei mässigen und hohen Temperaturen.
Dissertation, Universität Karlsruhe (1972)

- /6/ Zehner, P.; Schlünder, E.U.:
Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mässigen Temperaturen.
Chem.-Ing.-Techn. 42 (1970), Nr. 14, S. 933-941

- /7/ Zehner, P.; Schlünder, E.U.:
Einfluß der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen.
Chem.-Ing.-Techn. 44 (1972), Nr. 23, S. 1303-1308

- /8/ Schlünder, E.U.:
Heat transfer in packed beds.
Wärme- und Stoffübertragung 1 (1968), S. 153-158

- /9/ Bauer, R.; Schlünder, E.U.:
Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow.
Part II. Thermal conductivity of the packing fraction without gas flow.
Int. Chem. Eng. 18 (1978), Nr. 2, S. 189-204

- /10/ Bauer, R.:
Effektive radiale Wärmeleitfähigkeit gasdurchströmter Schüttungen mit Partikeln unterschiedlicher Form und Größenverteilung.
VDI-Forschungsheft 582 (1977)

- /11/ Kunii, D.; Smith, J.M.:
Heat transfer characteristics of porous rocks.
A.I.Ch.E. Journal 6 (1960), Nr. 1, S. 71-77
- /12/ Yagi, S.; Kunii, D.:
Studies on effective thermal conductivity in packed beds.
A.I.Ch.E. Journal 3 (1957), Nr. 3, S. 373-381
- /13/ Vortmeyer, D.:
Radiation in packed solids.
Ger. Chem. Eng. 3 (1980), S. 124-138
- /14/ Wakao, N.; Vortmeyer, D.:
Pressure dependency of effective thermal conductivity of packed beds.
Chem. Eng. Sci. 26 (1971), S. 1753-1765
- /15/ Wakao, N.; Kato, K.:
Effective thermal conductivity of packed beds.
J. Chem. Eng. Japan 2 (1969), Nr. 1, S. 24-33
- /16/ Masamune, S.; Smith, J.M.:
Thermal conductivity of beds of spherical particles.
Ind. Eng. Chem. Fundam. 2 (1963), Nr. 2, S. 136-143
- /17/ Glatzmaier, G.C.; Ramirez, W.F.:
Use of volume averaging for the modeling of thermal properties of porous materials.
Chem. Eng. Sci. 43 (1988), Nr. 12, S. 3157-3169
- /18/ Nayak, A.L.; Tien, C.L.:
A statistical thermodynamic theory for coordination-number distribution and effective thermal conductivity of random packed beds.
Int. J. Heat Mass Transfer 21 (1978), S. 669-676
- /19/ Haller, U.:
Untersuchung des Wärme- und Stofftransports in Metallhydrid-Reaktionsbetten.
Dissertation, Universität Stuttgart (1988)
- /20/ Domschke, T.:
Gleichgewichte und Beladungsgeschwindigkeiten eines Niedertemperaturmetallhydrids.
Dissertation, TH Berlin (1989)
- /21/ Choi, H.; Mills, A.F.:
Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications.
Int. J. Heat Mass Transfer 33 (1990), S. 1281-1288

- /22/ Nonnenmacher, A.:
Experimentelle Untersuchung von Metall-Wasserstoff-Reaktionen und Reaktionsbetten hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit in Wärmetransformatoren. Dissertation, Universität Stuttgart (1983)
- /23/ Werner, R.; Friedlmeier, G.; Groll, M.; Isselhorst, A.:
Untersuchungen zur technischen Reaktionskinetik von Metallhydrid-Reaktionsbetten.
in: Jahreskolloquium 1991 des Sonderforschungsbereichs 270 "Energieträger Wasserstoff" der Universität Stuttgart.
VDI-Verlag, Düsseldorf (1991), S. 256-288
- /24/ Haas, I.; Schütt, E.:
The effect of mechanical stress on the absorption of hydrogen by metal hydrides.
Int. J. Hydrogen Energy 16 (1991), Nr. 12, S. 815-820
- /25/ Reilly, J.J.; Wiswall, R.H.:
Hydrogen storage and purification systems II.
Brookhaven Nat. Lab. USA (1974), BNL Report 19436
- /26/ Rosso, M.J.; Strickland, G.:
Hydride beds: Engineering Tests.
Proc. of the DOE Chemical Engineering Storage and Hydrogen Energy Systems Contracts Review (1979), Reston/Virginia, S. 26-30
- /27/ Goodell, P.D.:
Thermal conductivity of hydriding alloy powders and comparisons of reactor systems.
J. Less-Common Metals 74 (1980), S. 175-184
- /28/ Ono, S.; Kawamura, M.; Ishido, Y.; Akiba, E.; Higano, S.:
A new storage system using metal hydrides.
Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo (1980), Vol.2, S. 937-942
- /29/ Ron, M.; Gruen, D.; Mendelsohn, M.; Sheft, I.:
Preparation and properties of porous metal hydride compacts.
J. Less-Common Metals 74 (1980), S. 445-448
- /30/ Suda, S.; Kobayashi, N.; Yoshida, K.; Ishido, Y.; Ono, S.:
Experimental measurements of thermal conductivity.
J. Less-Common Metals 74 (1980), S. 127-136
- /31/ Suda, S.; Kobayashi, N.; Yoshida, K.:
Thermal conductivity in metal hydride beds.
Int. J. Hydrogen Energy 6 (1981), Nr. 5, S. 521-528

- /32/ Ishido, Y.; Kawamura, M.; Ono, S.:
Thermal conductivity of magnesium-nickel hydride powder beds in a hydrogen atmosphere.
Int. J. Hydrogen Energy 7 (1982), Nr. 2, S. 173-182
- /33/ Suda, S.; Komazaki, Y.; Kobayashi, N.:
Effective thermal conductivity of metal hydride beds.
J. Less-Common Metals 89 (1983), S. 317-324
- /34/ Suissa, E.; Jacob, I.; Hadari, Z.:
Experimental measurements and general conclusions on the effective conductivity of powdered metal hydrides.
J. Less-Common Metals 104 (1984), S. 287-295
- /35/ Kempf, A.; Martin, W.R.B.:
Measurements of the thermal properties of $\text{TiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}$ and its hydrides.
Int. J. Hydrogen Energy 11 (1986), Nr. 2, S. 107-116
- /36/ Nagel, M.; Komazaki, Y.; Suda, S.:
Effective thermal conductivity of a metal hydride bed augmented with a copper wire-net matrix.
J. Less-Common Metals 120 (1986), S. 35-43
- /37/ Sun, D.W.; Deng, S.J.:
Theoretical descriptions and experimental measurements on the effective thermal conductivity in metal hydride powder beds.
J. Less-Common Metals 160 (1990), S. 387-395
- /38/ Ron, M.; Bershadsky, E.; Josephy, Y.:
The thermal conductivity of porous metal matrix hydride compacts.
J. Less-Common Metals 172-174 (1991), S. 1138-1146
- /39/ Suda, S.; Komazaki, Y.:
The effective thermal conductivity of metal hydride bed packed in a multiple-waved sheet metal structure.
J. Less-Common Metals 172-174 (1991), S. 1130-1137
- /40/ Sun, D.W.; Deng, S.J.:
A theoretical model predicting the effective thermal conductivity in powdered metal hydride beds.
Int. J. Hydrogen Energy 15 (1990), Nr. 5, S. 331-336
- /41/ Pons, M.; Dantzer, P.:
Effective thermal conductivity in hydride packed beds.
I. Study of basic mechanisms with help of the Bauer and Schlünder model.
J. Less-Common Metals 172-174 (1991), S. 1147-1156

- /42/ VDI-Wärmeatlas
6. Auflage, Abschnitt Deb
VDI-Verlag, Düsseldorf (1991)
- /43/ Tsotsas, E.; Martin, H.:
Thermal conductivity of packed beds: A review.
Chem. Eng. Process. 22 (1987), S. 19-37
- /44/ Luxenburger, B.:
Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Entladung von
Metallhydridspeichern für Verbrennungsmotoren bei Wasserstoff-Benzin-
Mischbetrieb.
Dissertation, Universität Kaiserslautern (1983)
- /45/ Damköhler, G.:
Einfluß von Diffusion, Strömung und Wärmetransport auf die Ausbeute bei
chemisch-technischen Reaktionen.
in: Eucken, M.; Jakob, A.:
Der Chemie-Ingenieur.
Akad. Verlagsges., Leipzig (1937), Bd. III/1
- /46/ Chapman, S.; Cowling, T.G.:
The mathematical theory of non-uniform gases.
Cambridge University Press (1960), S. 104
- /47/ Currie, J.A.:
Gaseous diffusion in porous media.
Br. J. Appl. Phys. 11 (1960), S. 314-324
- /48/ Carslaw, H.S.; Jaeger, J.C.:
Conduction of heat in solids.
Second edition, Oxford University Press (1959), S. 117, 261, 345
- /49/ Groll, M.; Supper, W.; Mayer, U.; Brost, O.:
Heat and mass transfer limitations in metal hydride reaction beds.
Int. J. Hydrogen Energy 12 (1987), S. 89-97
- /50/ Gambini, M.:
Performance of metal hydride heat pumps operating under dynamic conditions.
Int. J. Hydrogen Energy 14 (1989), S. 821-830
- /51/ Tuscher, E.; Weinzierl, P.; Eder, O.J.:
Dynamic hydrogen sorption and its influence on metal hydride pump
operation.
Int. J. Hydrogen Energy 9 (1984), S. 783-797

- /52/ Nagel, M.:
Untersuchung des Betriebsverhaltens einer periodisch mit Metallhydriden arbeitenden Kältemaschine.
Dissertation, Universität Stuttgart (1989)
- /53/ Lechner, T.:
Private Mitteilung, Juli 1991
- /54/ Brandt, R.:
Messung der spezifischen Wärmekapazität von Stahl, Sand und Metallhydrid im Temperaturbereich 250 bis 500 K.
Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (1991), IKE-STB-1121-90
- /55/ Buchner, H.:
Energiespeicherung in Metallhydriden.
Springer Verlag, Wien, New-York (1982)
- /56/ Brose, J.:
Beitrag zum Festigkeits- und Sicherheitsverhalten von Hydridspeicherelementen unter dem speziellen Aspekt der Volumendehnung des eingesetzten Speichermaterials bei der Wasserstoffbeladung.
Dissertation, Universität Dortmund (1985)
- /57/ Töpler, J.; Feucht, K.:
Result of a test fleet with metal hydride motor cars.
Zeitschr. f. phys. Chem. Neue Folge 164 (1989), S. 1451-1461
- /58/ Nishizaki, T.; Miyamoto, K.; Yoshida, K.:
Coefficients of performance of hydride heat pumps.
J. Less-Common Metals 89 (1983), S. 559-566
- /59/ Keller, M.G.:
Volumenveränderung von Festkörperschüttungen bei der Reaktion mit Gasen.
Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990), Nr. 3, S. 240-241 bzw. (MS 1846/90)
- /60/ Healy, J.J.; de Groot, J.J.; Kestin, J.:
The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity.
Physica 82C (1976), S. 392-468
- /61/ Cheng, P.; Hsiao, S.W.; Chen, C.K.:
Natural convection in confined porous media with variable porosity and thermal dispersion effects.
NATO advanced study institute on:
Convective heat and mass transfer in porous media
Izmir (1990), ASI-proceeding, S. 387-403

- /62/ Knibbe, P.G.:
The end-effect error in the determination of thermal conductivity using a hot-wire apparatus.
Int. J. Heat Mass Transfer 29 (1986), S. 463-473
- /63/ Zurmühl, R.:
Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1965), S. 279-340
- /64/ Smoluchowski, M.:
Über den Temperatursprung bei Wärmeleitung in Gasen.
Sitzungsber. Wiener Akad. 107 (1898), S. 304 ff
- /65/ Huston, E.L.; Sandrock, G.D.:
Engineering properties of metal hydrides.
Int. Symp. Prop. and Appl. of Metal Hydrides, Colorado Springs (1980)
- /66/ Wang, X.L.; Suda, S.:
A dehydriding kinetic study of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ hydride by a step-wise method.
J. Less-Common Metals 159 (1990), S. 83-90
- /67/ VDI-Wärmeatlas
6. Auflage, Abschnitt Kf
VDI-Verlag, Düsseldorf (1991)
- /68/ Knudsen, M.:
Die molekulare Wärmeleitung der Gase und der Akkomodationskoeffizient.
Annalen der Physik 34, 4. Folge (1911)
- /69/ Eckert, E.R.G.; Drake, R.M.:
Heat and Mass Transfer.
Mc Graw-Hill Book Co., New York (1959)
- /70/ Springer, G.S.:
Heat transfer in rarefied gases.
Adv. in Heat Transfer 7 (1971), S. 163-218
- /71/ Kaganer, M.G.:
Thermal insulation in cryogenic engineering.
Translated from Russian by A. Moscona
IPST Press, Jerusalem (1969)
- /72/ Timoshenko, S.P.; Goodier, J.N.:
Theory of elasticity.
Mc Graw-Hill Book Co., New York (1982), 3. edition

- /73/ Szabo', I.:
Höhere Technische Mechanik.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1972), 5. Aufl.
- /74/ Krischer, O.; Kast, W.:
Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978), Band 1, 3. Auflage
- /75/ Reilly, J.J.; Sandrock, G.D.:
Metallhydride als Wasserstoffspeicher.
Spektrum der Wissenschaft 4 (1980), S. 52-59
- /76/ Devienne, F.M.:
Low density heat transfer.
Adv. in Heat Transfer 2 (1965), S. 271-356
- /77/ Eucken, A.:
Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für das Wärmeleitvermögen verschiedener
Stoffarten und Aggregatzustände.
Forsch. Gebiete Ing. Wes. 11 (1940), S. 6-20

LEBENS LAUF

Jörg Kallweit

geboren am 25. Februar 1961 in Ulm

Schulbildung:	1967 - 1971	Grundschule Ulm-Söflingen
	1971 - 1979	Neusprachliches Gymnasium Warstein
Praktika:		Hella-Werke KG, Lippstadt
		AEG-Telefunken AG, Warstein-Belecke
		Siepmann-Werke KG, Warstein-Belecke
		Honsel-Werke AG, Meschede
		JEL Gewindewerkzeuge GmbH, Stuttgart
		Wilhelm Schlauch GmbH, Bodelshausen
Studium:	1979 - 1985	Universität Stuttgart
		Studiengang Maschinenwesen
Zivildienst:	1985 - 1987	Biologische Station Rieselfelder Münster
Berufstätigkeit:	seit Juli 1987	wissenschaftlicher Mitarbeiter
		am Institut für Thermodynamik und
		Wärmetechnik der Universität Stuttgart