

Zulassungsarbeit im Rahmen des 1. Staatsexamens
für das Lehramt an Gymnasien

Thema:

**Aufbau eines Praktikumsversuchs zur
Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden**

Kai Klement

Lehrstuhl für Experimentalphysik I



Juni 2001

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung</i>	4
2	<i>Wasserstoffspeicherung</i>	5
2.1	Notwendigkeit der Nutzung von regenerativen Energiequellen	5
2.1.1	Die Grenzen des Wachstums	5
2.1.2	Begrenztheit fossiler Energieträger.....	6
2.1.3	Regenerative Energiequellen - Wasserstoffkreislauf.....	7
2.2	Verschiedene Wasserstoffspeicher	7
2.2.1	Druckgastanks.....	8
2.2.2	Flüssigwasserstoffspeicher	8
2.2.3	Grafitnanofaserspeicher	8
2.2.4	Methanol.....	9
2.2.5	Metallhydridspeicher	9
3	<i>Physikalische Eigenschaften von Metallhydriden</i>	12
3.1	Wasserstoff in Metallen	12
3.1.1	Wasserstoff als Gittergas	12
3.1.2	Vergleich: Reales Gas – Wasserstoff in Metallen.....	17
3.1.3	Struktur der Hydride	18
3.1.4	Abweichungen in realen Systemen.....	19
3.1.5	Kinetik	19
3.1.6	Stabilität von Metallhydriden	21
3.1.7	Gorsky-Effekt	22
3.2	Relevante Parameter für die Wasserstoffspeicherung	23
3.3	Das System LaNi_5H_x, bzw. Hydralloy E	24

4	<i>Experimentelle Untersuchungen</i>	26
4.1	Probenpräparation	26
4.2	Volumetrische Konzentrationsbestimmung	27
4.2.1	Meßprinzip: Aufbau und Durchführung	27
4.2.2	Auswertung.....	29
4.3	Röntgenanalyse	34
4.3.1	Meßprinzip: Aufbau und Durchführung	34
4.3.2	Auswertung.....	37
5	<i>Empfehlungen zur Praktikumsdurchführung</i>	42
5.1	Praktikum „Umwelt und Energie“	42
5.2	Materialwissenschaftliches Praktikum	43
6	<i>Zusammenfassung</i>	45
	<i>Anhang</i>	47
	A. Literaturverzeichnis	47
	B. Praktikumsanleitung.....	48

1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist die theoretische und praktische Ausarbeitung eines Praktikumsversuchs zur Untersuchung von Metallhydriden.

Es war nicht von vornherein klar, welche Untersuchungsmöglichkeiten durchführbar sind und für welche Zielgruppe der Versuch konzipiert wird. Zum einen wurde in Erwägung gezogen, den Versuch in das **Praktikum „Umwelt und Energie“** für Schüler der Kollegstufe einzugliedern, zum anderen wäre eine Einbindung in das **materialwissenschaftliche Praktikum** für Studenten ab dem 5.Semester möglich.

Es hat sich herausgestellt, daß quantitative Untersuchungen den Zeitrahmen des Umweltpraktikums sprengen würden (3Std.) und die Vorkenntnisse der Schüler unzureichend wären, um die Ergebnisse angemessen auszuwerten. Qualitative Untersuchungen könnten jedoch durchgeführt werden. Der Versuch ist deshalb wohl vor allem für das materialwissenschaftliche Praktikum geeignet. In **Kapitel 5** werden beide Möglichkeiten nochmals diskutiert und es werden Vorschläge für die Durchführung des Versuchs gemacht.

Der Umweltaspekt des Themas, „Metallhydride als Wasserstoffspeicher“, steht in **Kapitel 2** im Vordergrund. Hier wird deutlich gemacht, daß es in den nächsten Jahrzehnten notwendig ist, die Energieversorgung auf regenerative Quellen umzustellen, und daß Wasserstoff hierbei als (Energie-) Speichermedium wahrscheinlich eine wichtige Rolle spielen wird. Dieses Kapitel soll auch für das materialwissenschaftliche Praktikum als Motivation dienen, denn die Anforderungen an ein hydridbildendes Metall für die Anwendung als Wasserstoffspeicher sind Ausgangspunkt für materialwissenschaftliche Forschung und Entwicklung.

Diese anwendungsbezogenen Fragestellungen werden in **Kapitel 3** nochmals aufgegriffen: Neben einer Zusammenfassung der physikalischen Grundlagen zum Verständnis der Hydridbildung werden die anwendungsrelevanten Eigenschaften diskutiert und einige Bemühungen und Erfolge zur Optimierung dieser erläutert.

In **Kapitel 4** werden schließlich die im Rahmen des Praktikums möglichen Versuche beschrieben: Eine Probe vom Typ LaNi_5 wird mit Wasserstoff beladen, wobei Konzentration und Druck gemessen werden. Von der Probe kann dann bei beliebigen Beladungszuständen ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen werden.

2 Wasserstoffspeicherung

2.1 Notwendigkeit der Nutzung von regenerativen Energiequellen

2.1.1 Die Grenzen des Wachstums

1972 wurde ein aufsehenerregender Forschungsbericht einer Arbeitsgruppe des Massachusetts Institute for Technologie (MIT) veröffentlicht: „Die Grenzen des Wachstums“ ist Ergebnis einer Systemanalyse zur Untersuchung der „Ursachen und Folgen des Wachstums der Bevölkerung, des Industriekapitals, der Nahrungsmittelproduktion, des Rohstoffverbrauchs und der Umweltverschmutzung“. [Mea]

Die zentrale Aussage ist erschreckend:

„Wenn die gegenwärtige Zunahme der Weltbevölkerung, der Industrialisierung, der Umweltverschmutzung und der Ausbeutung von natürlichen Rohstoffen unvermindert anhält, werden die absoluten Wachstumsgrenzen auf der Erde im Laufe der nächsten hundert Jahre erreicht. Mit großer Wahrscheinlichkeit führt dies zu einem ziemlich raschen und nicht aufhaltbaren Absinken der Bevölkerungszahl und der industriellen Kapazität.“ [Mea]

Diese Schlußfolgerung der Autoren basiert auf der Tatsache, daß die „Quellen“ und „Senken“ des Systems Erde begrenzte Kapazität haben: Der Begriff „Quelle“ umfaßt dabei sowohl regenerative Ressourcen, als auch nicht regenerative. Auf der einen Seite sind das z.B. Rohstoffe wie Holz und Wasser, bei denen eine bestimmte Durchsatzmenge nicht überschritten werden darf, um sie nicht aufzubauchen. Auf der anderen Seite sind das fossile Rohstoffe wie Erdöl, Erdgas und Erdkohle, die sich, zumindest in für Menschen relevanten Zeiträumen, nicht regenerieren. „Senken“ bezeichnet die Kapazitäten des Systems für Abfallprodukte.

1992 haben die Autoren dieses Berichts ihre Analysen mit aktuellem Zahlenmaterial wiederholt und unter dem Titel „Die neuen Grenzen des Wachstums“ veröffentlicht.

Der Grundtenor ist im neuen Bericht der gleiche:

Eine auf konstante Expansion ausgerichtete Gesellschaft ist in einem begrenzten Lebensraum nicht dauerhaft existenzfähig. „Die Nutzung vieler natürlicher Rohstoffe und die Freisetzung schlecht abbaubarer Schadstoffe haben bereits die Grenzen des physikalisch auf längere Zeit möglichen überschritten.“ [Mea]

In manchen Regionen ist bereits sichtbar, daß Wachstumsgrenzen überschritten sind. Falls das Wachstum der letzten Jahrzehnte fortgesetzt wird, werden in den nächsten 100 Jahren Veränderungen eintreten, die letztlich zum Zusammenbruch des Systems führen. Es seien nur einige Beispiele genannt:

- Wasser ist bereits jetzt in vielen Gebieten der Erde knapp
- Die Weltbevölkerung hat sich seit 1970 nahezu verdoppelt. Bei einer weiteren Verdopplung wäre die Nahrungsmittelversorgung bedroht, denn die landwirtschaftlich nutzbare Fläche ist begrenzt.
- Bei gleichbleibender Abholzungsrate sind die Regenwälder im Jahr 2040 verschwunden
- Umweltverschmutzung
- Klimaveränderungen
- Abbau nicht regenerativer Ressourcen, wie Öl, Gas und Kohle

2.1.2 Begrenztheit fossiler Energieträger

Nach Berechnungen aus den 70'er Jahren hätten die Ölvorräte für ca. 20 bis 30 weitere Jahre gereicht, eine Prognose, die offensichtlich falsch war. Dies ist vielleicht ein Grund dafür, daß das Problem im öffentlichen Bewußtsein in Vergessenheit geraten ist.

Nach neuen Prognosen wurde bis zum Jahr 2000 die Hälfte des auf der Erde verfügbaren Erdöls verbraucht. Egal, ob diese Prognose nun genau stimmt, oder nicht, in absehbarer Zeit ist das Erdöl verbraucht. Man kann diese Zeitspanne noch ausdehnen, indem man auf Kohle und Erdgas ausweicht, es bleiben aber immer noch die Probleme, die mit den Emissionen dieser Energieträger verbunden sind.

Auch bei Kernkraftwerken sollte man im Zusammenhang der Begrenztheit der Ressourcen nicht übersehen, „daß der heutige Kraftwerkspark auf der Welt mit den bekannten Uranvorkommen noch etwa 80 Jahre betrieben werden kann. Heute hat Kernkraft einen Anteil von weit unter 10% am Primärenergieverbrauch der Welt. Wollte man diesen Anteil auf etwa 20% steigern - was längst noch nicht reicht, um das ausfallende Erdöl zu ersetzen -, so würde sich die Reichweite des Rohstoffes Uran auf 20 Jahre verkürzen - keine sehr überzeugende Perspektive.“ [Sch]

Wenn man Rohstoffe verbraucht, sollte man sich auch Gedanken über die Verteilungsgerechtigkeit machen:

„Heute nutzen ungefähr 20 % der Menschen (die Bevölkerung der industrialisierten Länder) 80 % des geförderten Öls.“ [Sch] Ungefähr die Hälfte der weltweiten Ölvorräte ist bereits verbraucht. Das bedeutet, daß man prinzipiell keine Verteilungsgerechtigkeit mehr herstellen kann: Selbst wenn man das gesamte noch vorhandene Erdöl nur den Entwicklungsländern zu Verfügung stellen

würde, hätten die Industrieländer bereits 2,7 mal so viel Öl pro Person verbraucht, wie die Entwicklungsländer je verbrauchen könnten. „Wo ist die moralische Rechtfertigung dafür?“ [Sch]

2.1.3 Regenerative Energiequellen - Wasserstoffkreislauf

Man kann nur hoffen, daß die Rechenmodelle richtig sind, denn das Ergebnis der Studie von 1991 ist im Grunde genommen optimistisch: Wir haben noch die Möglichkeit unseren Lebensstandard auf Dauer zu sichern, wenn wir alle beschriebenen Maßnahmen ergreifen, und das möglichst schnell. In Bezug auf den Energiehaushalt bedeutet das:

- Energie einsparen
- Den Wirkungsgrad aller Energieverbraucher erhöhen
- Auf regenerative Energiequellen umsteigen

Durch eine konsequente Umsetzung dieser Punkte kann man die im letzten Abschnitt beschriebenen Probleme wirkungsvoll eindämmen. Daß dies möglich ist, insbesondere der Ausbau einer regenerativen Energieversorgung durch Nutzung von Windkraft und Solarenergie, zeigt die Entwicklung der letzten Jahre: Die in Deutschland im Jahr 2000 bestehenden Windkraftanlagen haben eine Gesamtleistung von über 6000 MW, bis Ende 2001 werden es ca. 8000 MW sein. Das entspricht einer Leistung von 3 bis 4 Atomkraftwerken. Außerdem ist der Bau von off-shore Anlagen mit einer Gesamtleistung von 9000 MW bereits beantragt. Die Kapazitäten der Windenergie sind damit sicherlich noch nicht ausgeschöpft. Durch Solarenergie kann man einen weiteren Teil der Energieversorgung abdecken, und schließlich ist das Einsparpotential noch enorm: z.B. ist der Durchschnittsverbrauch der Pkws noch weit von den bereits möglichen 3 Litern entfernt, die Wärmedämmung in den älteren Häusern ist sehr schlecht, ...

Das Problem von Windkraft- und Solaranlagen ist, daß sie den Strom nicht kontinuierlich liefern. Deshalb ist es nötig die Energie zu speichern, also einen Puffer in das System zu integrieren. Auch für die Nutzung in Kraftfahrzeugen muß man diese zunächst elektrische Energie transportabel machen, also speichern. Im Moment wird der „Wasserstoffkreislauf“ als besonders geeignet angesehen, um regenerativ erzeugte Energie zu beliebigen Zeiten und auch für mobile Anwendungen verfügbar zu machen:

Durch Windkraft oder Solarzellen wird elektrische Energie erzeugt. Durch diese wird mittels Elektrolyse Wasserstoff hergestellt, aus dem in Brennstoffzellen wieder elektrische Energie gewonnen werden kann. Elektrolyse- und Brennstoffzelle sind technisch sehr weit ausgereift und haben hohe Wirkungsgrade. Das Problem liegt jedoch zwischen diesen beiden Prozessen: Es gibt noch keine befriedigende Lösung zur Speicherung des Wasserstoffs.

2.2 Verschiedene Wasserstoffspeicher

Wasserstoff liegt unter Normalbedingungen als geruchloses, durchsichtiges und ungiftiges Gas vor. Es hat die geringste Dichte von allen Gasen, weshalb es als Füllgas für Zeppeline verwendet

wurde. Wasserstoff allein ist nicht explosiv, er reagiert allerdings heftig mit Sauerstoff oder Chlor. Der Siedepunkt liegt bei 20K, der kritische Punkt bei 33K. Eine Verflüssigung ist nur bei entsprechender Kühlung möglich, im Gegensatz zu Gasen wie Propan oder Butan, die durch relativ geringen Druck verflüssigt werden können. Wegen dieser Eigenschaften sind herkömmliche Gastanks zur Wasserstoffspeicherung ungeeignet. Im folgenden werden einige derzeit in Verwendung und Entwicklung stehende Wasserstoffspeicher aufgezählt.

2.2.1 Druckgastanks

Speicherung von gasförmigem Wasserstoff bei einem Druck von 250 bar.

Eigenschaften:

- Verhältnis von gespeicherter Energie / Volumen ist vergleichsweise gering
- Ca. 15% der Energie, die bei der Verbrennung von H_2 frei wird, wird zur Kompression benötigt. [Wis]
- Sehr stabile Tanks notwendig
- Gefährlich: Bei Beschädigung werden Druckgasflaschen zu Geschossen; das gesamte gespeicherte Gas wird sofort freigesetzt

Derzeit werden Tanks entwickelt, die eine Speicherung bei bis zu 600 bar erlauben, wodurch die Speicherdichte erheblich verbessert wird.

2.2.2 Flüssigwasserstofftanks

Speicherung von flüssigem Wasserstoff bei einer Temperatur von -253°C .

- Verhältnis von gespeicherter Energie / Masse ist sehr hoch
- Ca. 25% der Energie, die bei der Verbrennung von H_2 frei wird, wird zur Verflüssigung benötigt. [Wis]
- Aufwendige Isolierung erforderlich
- Abdampfrate je nach Isolierung 0,5% bis 2% pro Tag; die Zeit, bis ein Sicherheitsventil anspricht, beträgt einige Tage. [Mes]
- Gefährlich: Bei Beschädigung werden schnell große Mengen Wasserstoff frei; läßt man ein Auto einige Wochen in der Garage stehen, füllt sich der Raum mit Wasserstoff.

2.2.3 Grafitnanofaserverspeicher

Eine neuere Entdeckung weckte die Hoffnung einen idealen Wasserstoffspeicher gefunden zu haben: Wasserstoff lagert sich in mehreren Lagen auf Grafitfasern mit Querschnitten von 5-100 nm und Längen von 5 -100 μm an. (carbon nano tubes) Die ersten veröffentlichten Zahlen für die Speicherfähigkeit waren sehr hoch (bis zu 75 Gew.%), beruhten allerdings auf Meßfehlern. Derzeit geht man von einer Speicherfähigkeit von ca. 2 Gew.% aus. Damit sind nano tubes mit anderen

Speichersystemen für Wasserstoff kaum konkurrenzfähig, denn deren Herstellung ist bislang schwierig und kostspielig.

2.2.4 Methanol

Der von den Automobilherstellern derzeit bevorzugte Wasserstoffspeicher ist Methanol, das im Fahrzeug zu Wasserstoff reformiert wird. Es sind auch Brennstoffzellen in Entwicklung, die direkt mit Methanol betrieben werden können. Die Vorteile liegen auf der Hand: Das bereits vorhandene Tankstellennetz kann benützt werden und der Tank im Fahrzeug unterscheidet sich nicht von einem herkömmlichen.

Der Wirkungsgrad eines solchen Fahrzeugs ist besser als der eines mit Verbrennungsmotor. Emissionen und der Ressourcenverbrauch sind deshalb geringer, aber noch vorhanden, denn Methanol wird vorwiegend aus fossilen Kohlenwasserstoffen wie Erdgas hergestellt. Nur ein geringer Anteil stammt aus Biomasse.

2.2.5 Metallhydridspeicher

Einige Metalle und Legierungen besitzen die Eigenschaft, Wasserstoff speichern zu können: Die H-Atome lagern sich in Zwischengitterplätzen ein. Bei der H₂ Aufnahme wird in der Regel Wärme frei, bei der Abgabe muß Wärme aufgewendet werden. Der Beladepressure liegt je nach Material zwischen 2 und 100 bar. Für die technische Anwendung als Wasserstoffspeicher kann man durch Materialwahl, bzw. Entwicklung neuer Legierungen, die Eigenschaften des Speichers in einem weiten Rahmen variieren.

Heutige Metallhydridspeicher mit optimierten Parametern (Beladungsdruck und -temperatur, Geschwindigkeit der H₂-Aufnahme) haben eine Speicherkapazität von ca. 1,5 - 6,5 Gew. %.

Eigenschaften:

- Hohe volumenbezogene Speicherdichte (z.T. höher als bei flüssigem Wasserstoff!)
- Geringe massenbezogene Speicherdichte
- Beim Hydrieren wird Wärme frei, beim Dehydrieren muß Wärme aufgewendet werden
- Die Konzentrations – Druck Isothermen weisen ein Plateau auf. D.h. über einen weiten Konzentrationsbereich erfolgt das Hydrieren bzw. Dehydrieren unter konstantem Druck.
- Relativ sicher: geringer Druck; Falls Wasserstoff aufgrund einer Beschädigung des Tanks freigesetzt wird, kühlt sich der Tank ab. Dadurch verringert sich die Abgaberate stark.

Im folgenden wird eine Übersicht über die technischen Daten einiger Speichersysteme gegeben (Abb.2.2), die aus verschiedenen Quellen stammen und teilweise erheblich voneinander abweichen. Die Daten lassen sich leider nicht nachvollziehen, da es schwierig ist, das Gewicht der Tankhülle abzuschätzen.

Treibstoff	Massebezogener Energieinhalt [kJ/g]
H ₂	120
Methanol	19,7
Benzin	43

Tabelle 2.1 : Speicherdichte verschiedener Treibstoffe [DWV] Der massebezogene Energieinhalt des Wasserstoffs ist vergleichsweise hoch, was aber durch den hohen Gewichts- und Volumenaufwand bei der Speicherung wieder zunichte gemacht wird: in Abb. 2.2 ist ersichtlich, daß alle derzeitigen Speichersysteme weit unter 20 Gew.% Kapazität aufweisen. Der massebezogene Energieinhalt schrumpft dadurch auf Werte unter 20 kJ/g.

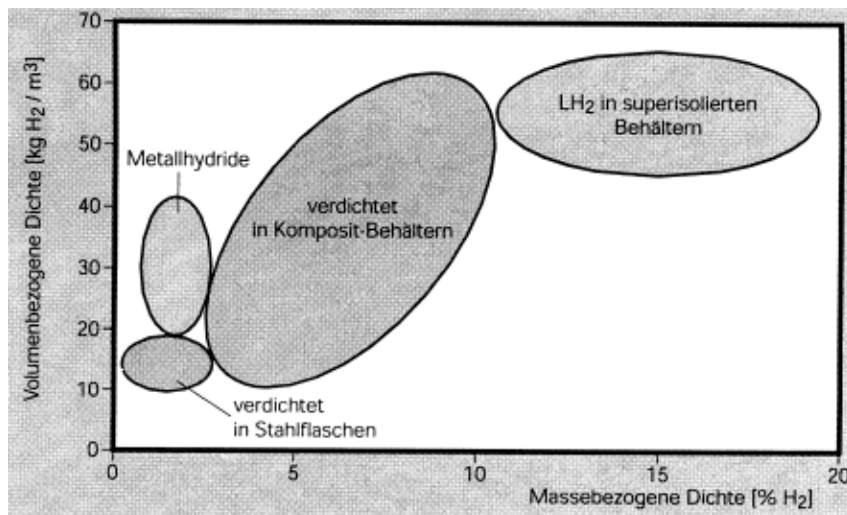
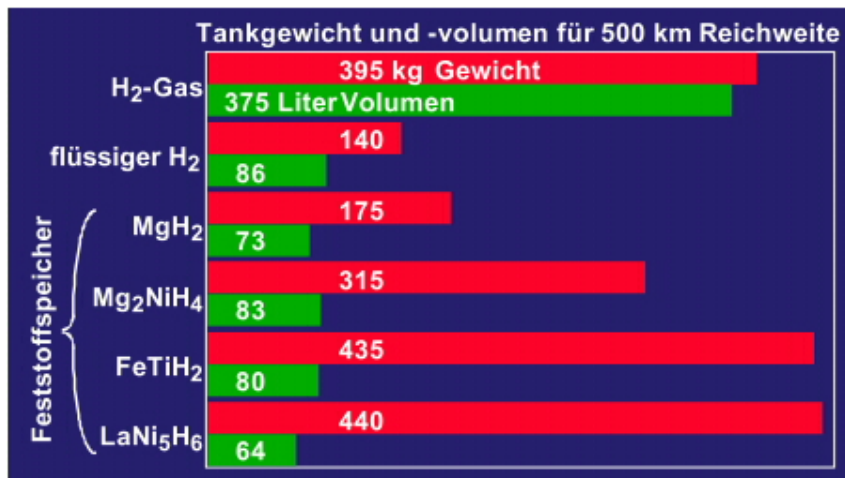


Abbildung 2.2 : Daten für Wasserstofftanks: Oben von einem Hersteller für Metallhydride [GKS], unten von einem Hersteller für Kryotanks [Mes]. Die Daten weichen z.T. erheblich voneinander ab. Man kann wohl davon ausgehen, daß die neuesten Entwicklungen der Konkurrenz jeweils nicht berücksichtigt werden. In der unteren Grafik sind z.B. Metallhydride zu schlecht eingeordnet: Die volumenbezogene Dichte ist bei vielen Metallhydriden größer als die des flüssigen Wasserstoffs (LH₂), und auch die massebezogene Dichte kann wahrscheinlich auf bis zu 5 Gew.% erhöht werden. Bei bereits einsatzfähigen Metallhydridtanks liegt dieser Wert tatsächlich unter 2 Gew.%. (Vgl. dazu auch Kap.3.2 und 3.1.5)

In diesem Kapitel wurde deutlich gemacht, daß alle bisherigen Speichersysteme noch gravierende Mängel aufweisen, die sie für einen universellen Einsatz ungeeignet machen. Es ist deshalb nötig für jeden Anwendungsbereich die Vor- und Nachteile der einzelnen Speichersysteme abzuwägen und das geeignete auszuwählen. Metallhydride sind vor allem dort geeignet, wo Sicherheit und geringes Volumen wichtig sind und das Gewicht keine so große Rolle spielt.

Möglicherweise sind Metallhydride aber auch eine Kompromißlösung für Kraftfahrzeuge, bei denen der Sicherheitsaspekt sehr wichtig ist, aber auch das geringe Gewicht nicht vernachlässigt werden darf. Das höhere Tankgewicht kann evtl. an andere Stelle eingespart werden, z.B: Wenn man Elektromotoren einsetzt ist kein Getriebe nötig,...

Durch Entwicklung von neuen Speicherlegierungen auf der Basis von Mg sollte es möglich sein, die Speicherdichte auf über 5 Gew.% zu erhöhen (vgl. 3.1.5, 3.2, [Oel]), womit diese Speicher auch in Bezug auf das Gewicht mit den anderen Speichersystemen konkurrenzfähig sind.

Weitere Untersuchungen der Metallhydride in Bezug auf die Anwendung als Wasserstoffspeicher sind also in jedem Fall sinnvoll.

3 Physikalische Eigenschaften von Metallhydriden

3.1 Wasserstoff in Metallen

Die einfachste experimentelle Methode, um die Wasserstoffaufnahme von Metallen zu untersuchen, ist die Messung der Wasserstoffmenge, die bei einem vorgegebenen Druck des gasförmigen Wasserstoffs aufgenommen wird. Hierbei treten Druckplateaus auf, d.h. die Wasserstoffkonzentration im Metall steigt bei konstantem Druck. Dies deutet auf eine Phasenumwandlung hin.

Die Röntgenanalyse bestätigt diese Vermutung: Bei geringen Konzentrationen erkennt man zunächst eine Peakverschiebung, die proportional zur Wasserstoffkonzentration ist, was bedeutet, daß durch die Wasserstoffaufnahme das Metallgitter aufgeweitet wird. Im Bereich des Druckplateaus ist eine Peakaufspaltung erkennbar, d.h. es existieren Bereiche unterschiedlicher Wasserstoffkonzentrationen.

Im folgenden Abschnitt wird ein einfaches Modell beschrieben, daß diese Befunde berücksichtigt:

- Wasserstoff besetzt Zwischengitterplätze
- Das Metallgitter wird aufgeweitet
- Wechselwirkungen der H-Atome über ein Verzerrungsfeld
- Es existiert eine Mischungslücke, bzw. ein Zweiphasengebiet

3.1.1 Wasserstoff als Gittergas

Die grundlegenden Eigenschaften des Metall-Wasserstoff-Systems lassen sich im Ising-Modell beschreiben. Es handelt sich hierbei um ein Gittermodell, das in ähnlicher Weise z.B. binäre Legierungen und den Ferromagnetismus erklärt.

Es wird dabei immer von einem Gitter im Raum ausgegangen (um einen statistischen Ansatz zu erleichtern), auf dem sich die Atome anordnen können. Bei der binären Legierung kann ein solcher Gitterplatz immer von einem A- oder einem B- Atom besetzt werden. Aus der Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten bei gegebenen Konzentrationen ergibt sich die Entropie. Die Energie

des Systems berechnet man aus den Wechselwirkungsenergien zwischen den A-Atomen untereinander (AA), den B-Atomen untereinander (BB), sowie zwischen A- und B-Atomen (AB). Dies kann man unmittelbar auf das Metall-Wasserstoffsystem übertragen, indem man die Wasserstoffatome auf das Gitter der Zwischengitterplätze im Metall verteilt. Ein solcher Platz kann entweder von einem H-Atom (H) besetzt sein, oder er kann leer (L) sein. Die Entropie S bei einer gewissen H-Konzentration v ergibt sich wieder aus den Anordnungsmöglichkeiten W .

$$S = -k \ln W$$

$$W(n,N) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

N ist dabei die Zahl der insgesamt verfügbaren Zwischengitterplätzen, n ist die Anzahl der von H-Atomen besetzten Plätze

Mit der Stirlingschen Formel erhält man:

$$\ln(W) = -N \cdot (v \cdot \ln v + (1-v) \cdot \ln(1-v)), \quad \text{mit } v = \frac{n}{N}.$$

Auch die Energie ergibt sich analog zur binären Legierung: Zwischen den Wasserstoffatomen existiert eine langreichweitige Anziehungskraft, die durch das Verzerrungsfeld verursacht wird. (Ein Wasserstoffatom weitet das Metallgitter in seiner Umgebung auf.)

Mit der gleichen Begründung besteht zwischen den Leerstellen eine anziehende Wechselwirkung, und zwischen H-Atom und Leerstelle eine abstoßende.

Damit ergibt sich die Konfigurationsenergie mit den Wechselwirkungsenergien $\epsilon_{HH}, \epsilon_{LL}, \epsilon_{HL}$ als:

$$E = \frac{Z}{2} \cdot N \cdot [v \cdot \epsilon_{HH} + (1-v) \cdot \epsilon_{LL} + v \cdot (1-v) \cdot \epsilon],$$

wobei $\epsilon = \epsilon_{HL} - \frac{1}{2} \cdot (\epsilon_{HH} + \epsilon_{LL})$ und $Z = \sum_C \exp\left[-\frac{E(C)}{kT}\right]$, (Zustandssumme, mit C=Anordnung).

(mit der Näherung: Zahl der HL Bindungen = $Z \cdot N \cdot v \cdot (1-v)$, d.h. die Wahrscheinlichkeit eine Bindung zu finden wird durch die Konzentration genähert.)

Die freie Energie ist dann:

$$\begin{aligned} F &= E - TS = E - kT \cdot \ln(W) = \\ &= \frac{Z}{2} \cdot N \cdot [v\epsilon_{HH} + (1-v)\epsilon_{LL} + 2v(1-v)\epsilon] + NkT \cdot [v \cdot \ln v + (1-v) \cdot \ln(1-v)] \end{aligned}$$

Die Herleitung findet man ausführlicher in [Hai].

Auf der folgenden Seite ist zunächst die freie Energie in Abhängigkeit von v bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen (Abb.3.1). Hierbei wurde $\varepsilon_{HH} = \varepsilon_{LL}$ gesetzt, weshalb die Kurven symmetrisch sind. (I.a. ist das nicht der Fall, ändert aber nichts an den folgenden Überlegungen.) Experimentell zeigt sich, daß in der Regel eine Mischungslücke auftritt, das System also zur Entmischung tendiert. Dies bedeutet, daß HH- und LL-Bindungen den HL-Bindungen bevorzugt werden, also ist $2\varepsilon_{HL} > \varepsilon_{HH} + \varepsilon_{LL}$.

Aus der graphischen Darstellung der freien Energie (Abb.3.1) kann man unmittelbar das Phasendiagramm (Abb.3.2) ableiten und daraus das p v T -Diagramm (Abb.3.3).

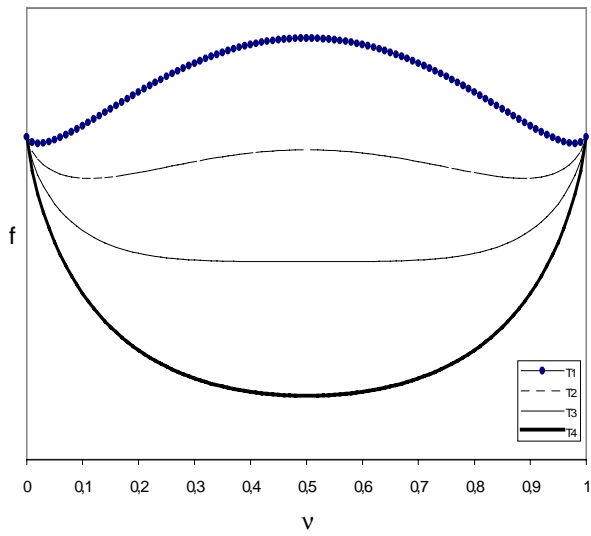


Abbildung 3.1: Freie Energie des Systems Metall/Wasserstoff in Abhängigkeit der Konzentration H/verfügbare Gitterplätze bei verschiedenen Temperaturen: $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$.

Bei T_1 und T_2 existieren zwei Minima, d.h. hier existiert eine Mischungslücke.

T_3 liegt in der Nähe der kritischen Temperatur, oberhalb der keine Mischungslücke auftritt.

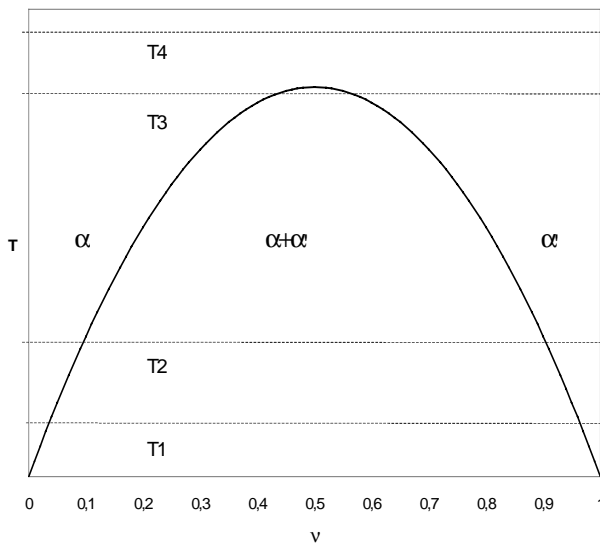


Abbildung 3.2:

Phasendiagramm für obiges System

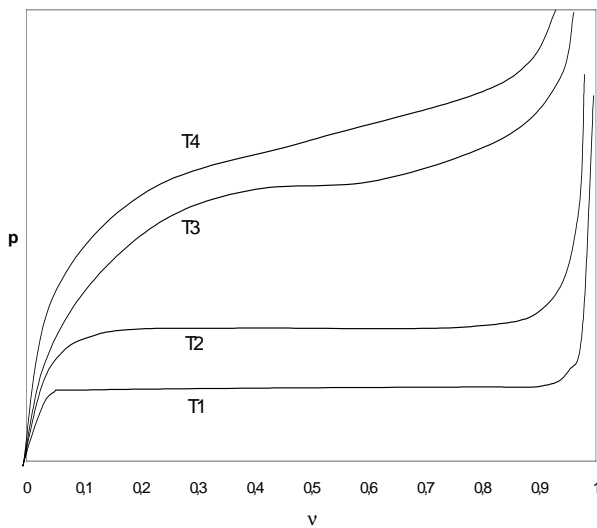


Abbildung 3.3:
pVT – Diagramm.

Unterhalb der kritischen Temperatur bildet sich ein Plateau.

Phasendiagramm:

Oberhalb einer kritischen Temperatur existiert ideale Mischbarkeit zwischen Wasserstoff und den Leerstellen, d.h. es existiert eine homogene Phase beliebiger Konzentration. Unterhalb der kritischen Temperatur tritt eine Mischungslücke auf, d.h. es existiert eine α -Phase der Konzentration v_1 und eine α' Phase der Konzentration v_1' (bei der Temperatur T_1). Die freie Energie des Systems kann dadurch minimiert werden (vgl. Abb. 3.1 und 3.2). Die Struktur der Phasen ist gleich, lediglich das Gitter der α' Phase ist aufgrund der höheren Wasserstoffkonzentration stärker aufgeweitet.

$$\text{Das chemische Potential ist definiert als } \mu_H = \frac{\partial F}{\partial n} = f + (1-v) \frac{\partial F}{\partial v},$$

mit $f = \frac{F}{N}$ (freie Energie pro Atom, bzw. Gitterplatz).

Das chemische Potential ist die freie Energie, die man braucht, um ein Atom von einer Phase in eine andere zu bringen. In der graphischen Darstellung von $f(v)$ ist μ_H der Achsenabschnitt des Schnittpunktes der Tangente an die Kurve in v an der rechten Ordinate, μ_L an der linken Ordinate. Mit der Doppeltangentenregel begründet sich das obige Phasendiagramm. (Abb. 3.2)

pVT Diagramm:

Aus F erhält man also die chem. Potentiale

$$\mu_{H,\alpha} = \frac{Z}{2}(\epsilon_{HH} + 2(1-v)^2\epsilon) + kT \ln v \quad \text{für die H-Atome,}$$

$$\text{und } \mu_{L,\alpha} = \frac{Z}{2}(\epsilon_{LL} + 2v^2\epsilon) + kT \ln(1-v) \quad \text{für die Leerstellen.}$$

Diese Potentiale sind die Energien, die aufgewendet werden müssen, um ein H-Atom, bzw. eine Leerstelle aus einem Reservoir in die α -Phase zu bringen.

Für den Wasserstoff in der Gasphase beträgt das chemische Potential für einen Druck p :

$$\mu_{H_2,gas} = d + kT \ln \frac{p}{p_0}$$

(d ist hierbei eine Konstante, die das Potential des gasförmigen Wasserstoffs auf das Potential des oben eingeführten Reservoirs normiert. $p_0 = p_0(T)$ läßt sich aus der Zustandssumme der H_2 -Moleküle berechnen. [Ale])

Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der α -Phase herrscht, falls gleichviel Energie notwendig ist, ein H_2 -Molekül in die α -Phase zu bringen, wie zwei H-Atome in die Gasphase zu bringen und zwei Leerstellen zu erzeugen.

Also gilt im Gleichgewichtsfall:

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2,gas} = \mu_{H,\alpha} - \mu_{L,\alpha}$$

$$\frac{1}{2} \left[d + kT \ln \frac{p}{p_0} \right] = D - 2Z\varepsilon \cdot v + kT \cdot \ln \left(\frac{v}{1-v} \right), \quad \text{mit } D = Z \left(\frac{1}{2} \varepsilon_{HH} - \frac{1}{2} \varepsilon_{LL} + \varepsilon \right).$$

$$\frac{v}{1-v} \cdot e^{\frac{2Z\varepsilon}{kT}v} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{1}{2} \frac{d-D}{kT}}$$

Für kleine v erhält man (Taylor) bei konstanter Temperatur: $v \sim p^{\frac{1}{2}}$ (Sieverts)

Diese Proportionalität hat sich experimentell bestätigt und ist damit insbesondere ein Beweis, daß die Wasserstoffmoleküle beim Eintritt in das Metall dissoziieren.

Obige Rechnung gilt, falls nur eine Phase existiert. Für den Bereich der Mischungslücke kann man folgende Überlegung anstellen:

Das chemische Potential der H-Atome in der α - und α' -Phase ist innerhalb des Zweiphasengebiets konstant bzgl. der Änderung von v (Doppeltangentenregel). Das chemische Potential der Gasphase wird durch den Druck eingestellt. Da im Gleichgewicht die chemischen Potentiale in der Gasphase, der α -Phase und der α' -Phase gleich sein müssen, ist der Druck innerhalb des Zweiphasengebiets auch konstant bzgl. der Konzentrationsänderung. Damit ist das Druckplateau in den p - v -Isothermen erklärt.

3.1.2 Vergleich: Reales Gas – Wasserstoff in Metallen

Zur Veranschaulichung der verschiedenen Phasen des Metallhydrids kann man eine Analogie zu den Phasen eines realen Gases herstellen:

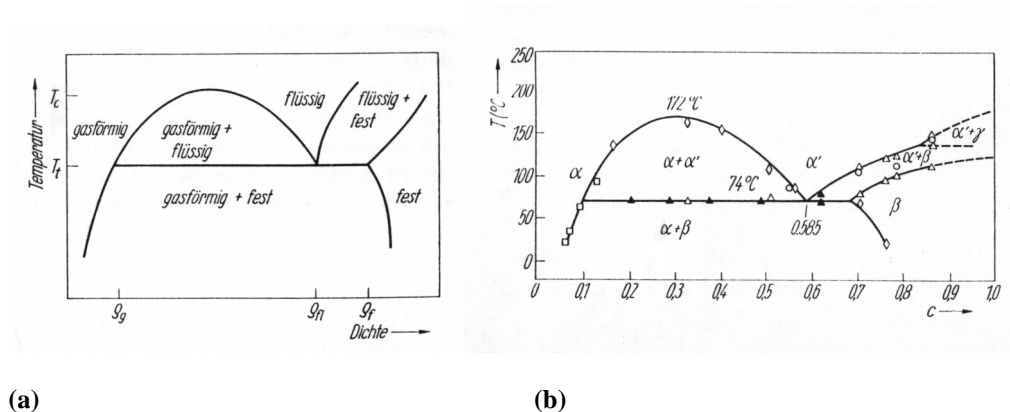


Abbildung 3.4:

(a) Schematisches Phasendiagramm eines realen Gases für die Phasenumwandlungen gasförmig-flüssig-fest bei konstantem Volumen

(b) Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob

(Quelle: [Ale])

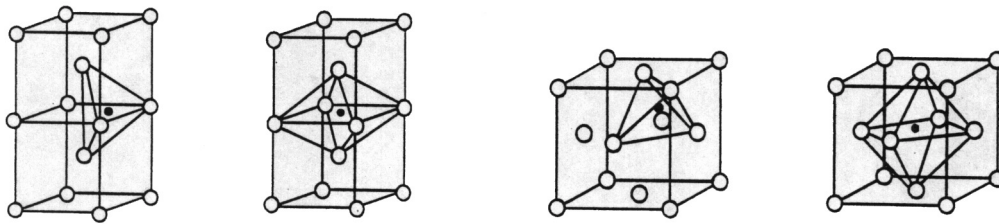
Bei Niob lassen sich die auftretenden Phasen wie folgt interpretieren:

In der α -Phase ist z.B. bei 100°C die H-Konzentration kleiner als $\sim 0,12$, das entspricht einem gasförmigen Zustand. In der α' -Phase können die Konzentrationen zwischen 0,5 und 0,7 auftreten, dies entspricht einer Flüssigkeit. In diesen beiden Phasen sind die Zwischengitterplätze regellos besetzt. Diese Phasen unterscheiden sich nur, wie auch die Gasphase und die flüssige Phase eines realen Gases, durch ihre Dichte. (d.h. Wasserstoffkonzentration)

In der β -Phase dagegen besetzen die H-Atome bevorzugt Plätze, die ein Untergitter orthorombischer Struktur bilden. Dies entspricht der festen Phase eines realen Gases.

3.1.3 Struktur der Hydride

Für die Wasserstoffatome stehen im Metall i.a. verschiedene Zwischengitterplätze zur Verfügung, die sich durch die Anzahl der nächsten Nachbarn sowie durch den Abstand zu diesen unterscheiden. Im bcc- und im fcc-Gitter gibt es Tetraeder- und Oktaederlücken.



	fcc -Gitter	bcc-Gitter	Anzahl der Zwischengitterplätze pro Metallatom
Oktaederlücken	1	3	
Tetraederlücken	2	6	

Abbildung 3.5 : Tetraeder- und Oktaederlücken im bcc- und fcc-Gitter. (Quelle: [Koc])

Mittels geometrischer Überlegungen kann man, unter Einbeziehung des Atomradius der Metallatome, sowie des Gitterparameters, den Radius des jeweiligen Zwischengitterplatzes berechnen. Es hat sich gezeigt, daß der so berechnete Radius mindestens 0,04 nm betragen muß, um ein Wasserstoffatom aufnehmen zu können. [Sou]

Es werden außerdem größere Plätze bevorzugt besetzt, im bcc-Gitter sind das die Tetraederlücken und im fcc-Gitter die Oktaederlücken.

Die Anzahl der Zwischengitterplätze begrenzt die Aufnahmefähigkeit eines Metalls, es können jedoch wegen der Wechselwirkungen der Wasserstoffatome untereinander nicht alle freien Plätze besetzt werden. [Koc]

3.1.4 Abweichungen in realen Systemen

Der in Abschnitt 3.1.1 besprochene Verlauf der pVT- Kurven bestätigt sich im Experiment nicht vollkommen:

- Das Druckplateau ist nicht waagrecht, sondern weist eine Steigung auf
- Die Desorptionskurve liegt unter der Absorptionskurve

Die Steigung kann man dadurch erklären, daß bei der Absorption von H₂ im Metall Spannungen entstehen, wodurch Energie gespeichert wird, die bei der Desorption wieder abgegeben wird.

Die Hysterese ist im weitesten Sinne durch dissipative Prozesse verursacht:

Durch die unterschiedlichen Gitterparameter der α - und der α' -Phase entstehen im Kristall Kohärenzspannungen, die größer als die kritischen Schubspannungen des Materials sind. Daher kommt es zum Abscheren des Gitters und zur Bildung von Versetzungen, was letztlich zu einem Aufbrechen des Gitters führen kann („Pulverisierung“). Dieser Vorgang ist nicht reversibel, d.h. bei der Desorption des Wasserstoffs wird diese Energie, die bei der Absorption aufgewandt wurde, nicht frei.

3.1.5 Kinetik

Die Beladungskinetik ist für die Anwendung als Speicher material von großer Bedeutung, denn einerseits begrenzt die Abgaberate die Leistung des Verbrauchers, andererseits soll die Betankung nicht zu lange dauern. Magnesium, ein wegen der sehr hohen gewichtsbezogenen Speicherdichte geeignetes Material, hat leider sehr schlechte kinetische Eigenschaften: Vollständige Be- und Entladung dauert einige Stunden, und das bei einer Temperatur von ca. 300°C.

Die Beladungskinetik hängt einerseits von den einstellbaren Versuchsparametern Temperatur und Druck ab, andererseits von Materialeigenschaften.

Auf der Seite der Materialeigenschaften sind insbesondere für die Kinetik maßgeblich:

- Die Beschaffenheit und Größe der Metalloberfläche
- Die Diffusionsgeschwindigkeit der H-Atome im Metall
- Die thermische Kopplung an die Umgebung

Metalloberfläche

Eine Verunreinigung der Metalloberfläche hat keine Auswirkungen auf die Speicherfähigkeit des Metalls, jedoch kann die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch drastisch verringert werden. Das Material kann durch die in Kap. 4.1 beschriebenen Aktivierungsprozesse aufnahmefähig gemacht werden, ein Problem stellen diese Verunreinigungen vor allem dann dar, wenn sie z.B. durch unreines Wasserstoffgas immer wieder auftreten. Dieses Problem versucht man durch Beschichtung von reaktiven Speichermaterialien (z.B. Mg) mit reaktionsträgen Materialien (z.B. Ni), die bei einigen μm Schichtdicke noch ausreichend Wasserstoffdurchlässig sind, zu beseitigen. [Buc]

An der Oberfläche des Metalls muß außerdem das H_2 -Molekül aufgespalten werden. Dies kann durch Katalysatoren erheblich beschleunigt werden. Aber auch andere Teilreaktionen der Wasserstoffaufnahme und -abgabe können durch Katalysatoren beeinflusst werden: Bei Mg wird die Desorptionsreaktion durch Zugabe von 0,2 mol% Cr_2O_3 wesentlich stärker beschleunigt als die Absorptionsreaktion. [Oel]

Diffusion

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Metallen ist i.a. bereits bei Raumtemperatur sehr hoch, in Niob führt Wasserstoff beispielsweise 10^{11} - 10^{12} Platzwechsel pro s aus, so daß bei Partikelgrößen kleiner als $100\mu\text{m}$ die Beladung ausreichend schnell abläuft. Bei Mg ist dies jedoch der begrenzende Faktor:

An der Oberfläche wird Wasserstoff aufgenommen und es bildet sich MgH_2 . Die Diffusionsrate von Wasserstoff in MgH_2 ist allerdings 5000 mal geringer als in Mg, weshalb die weitere Wasserstoffaufnahme stark behindert ist. Durch die Herstellung von nanokristallinem Mg kann man diesen Effekt umgehen: Die Korngrenzen bilden schnelle Diffusionspfade für den Wasserstoff, so daß die freie Oberfläche stark vergrößert wird. [Oel]

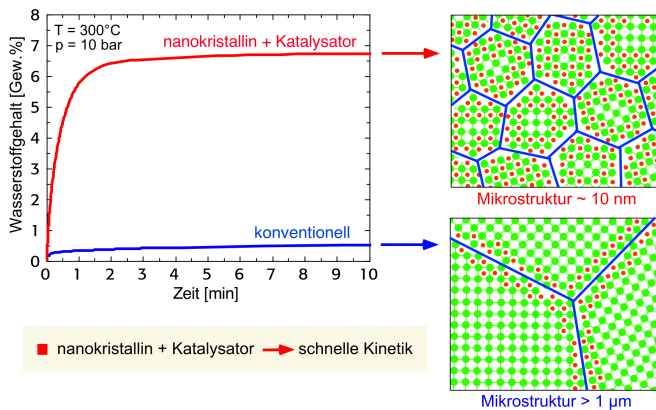


Abbildung 3.6 : Einfluß der Struktur der Probe auf die Kinetik.

Mg wurde 200 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen, wodurch sich eine nanokristalline Struktur bildete. Als Katalysator wurde Cr_2O_3 beigemischt. Die Kinetik wird dadurch stark verbessert. (Quelle: [GKS])

Wärmeleitfähigkeit

Bei der Hydrierungs- bzw. Dehydrierungsreaktion werden je nach Metall ziemlich große Wärmemengen abgegeben, bzw. aufgenommen. Falls eine schlechte Wärmekopplung an die Umgebung besteht, kühlt sich das Material ab (bzw. erwärmt sich), so daß die Reaktion zum Stillstand kommt.

In der Regel liegen die Metalle in Pulverform vor (damit die Diffusionswege im Metall gering sind, s.o.). Dies hat zur Folge, daß die Wärmeleitfähigkeit um den Faktor 10^2 bis 10^3 schlechter wird. Durch die Hydridbildung wird die Wärmeleitfähigkeit nochmals verringert [Buc].

Material	Wärmeleitfähigkeit (W/Km)
TiFe (Pulver)	1,45
TiFe unter 1bar H ₂	1,28
TiFe verpreßt mit 2,95 kbar	ca. 2,5
TiFe + 15% Al, verpreßt mit 2,95 kbar	ca. 13
Mg ₂ NiH ₄ , 1bar H ₂	0,56
H ₂ , gasförmig	0,19
Al	237
Cu	398

Abbildung 3.7 : Wärmeleitfähigkeiten von Speicherlegierungen, mit und ohne Maßnahmen zur Erhöhung dieser, sowie zum Vergleich von anderen Stoffen. [Buc]

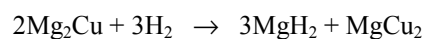
Die Wärmeleitfähigkeit läßt sich um bis zu Faktor 10 verbessern, indem man das Material verpreßt und „Späne“ von Metallen guter Wärmeleitfähigkeit beimischt, die deutlich größer als die Partikel des Speichermaterials sind.

3.1.6 Stabilität von Metallhydriden

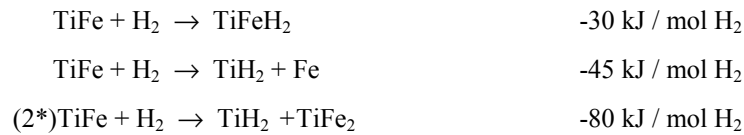
Bei vielen Metallen kann man beobachten, daß nach einer gewissen Anzahl von Be- und Entladungszyklen die Speicherfähigkeit merklich abnimmt, auch falls sehr reines Wasserstoffgas verwendet wird und damit eine Passivierung der Oberfläche auszuschließen ist.

Die Ursache dafür ist, daß die gewünschte Hydridphase oftmals nicht den Gleichgewichtszustand darstellt: Die Legierung zerfällt in verschiedene Phasen, die dann ganz andere Eigenschaften bzgl. der Hydridbildung haben.

z.B. schon nach wenigen Zyklen zerfällt die Legierung Mg₂Cu :



Dieses Problem tritt vor allem bei hohen Beladungstemperaturen auf, bei Raumtemperatur ist die gewünschte Hydridphase, falls sie nicht den Gleichgewichtszustand darstellt, oft metastabil, wie z.B. bei TiFe:



Die letzten beiden Reaktionen sind energetisch günstiger als die (gewünschte) erste. Sie sind aber bei Raumtemperatur gehemmt, da die Diffusionsrate der Legierungsbestandteile zu gering ist.

[Buc]

3.1.7 Gorsky-Effekt

Die in den letzten beiden Abschnitten besprochenen Eigenschaften, die hohe Diffusionsrate und die Bevorzugung von großen Zwischengitterplätzen, sind Ursache für den „Gorsky-Effekt“:

In einer wasserstoffbeladenen Probe wird z.B. durch Biegen ein Dehnungsgradient erzeugt, d.h. das Gitter wird auf einer Seite komprimiert und auf der anderen Seite aufgeweitet.

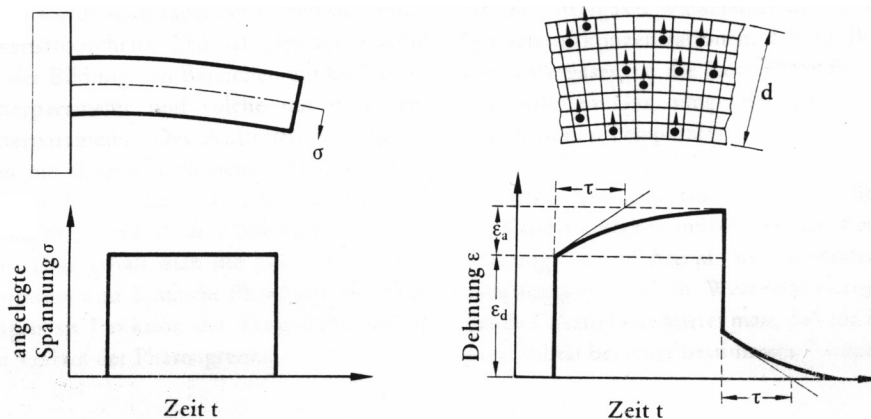


Abbildung 3.8 : Gorsky-Effekt

(Quelle:[Pei])

Die Wasserstoffatome diffundieren in den energetisch günstigeren aufgeweiteten Bereich und verursachen dabei eine zusätzliche Gitteraufweitung, bzw. -kompression. Diese elastische Nachwirkung kann man direkt im Zeit-Dehnungs-Diagramm beobachten. Aus der Relaxationszeit τ kann man den Diffusionskoeffizienten berechnen.

3.2 Relevante Parameter für die Wasserstoffspeicherung

Für die Eignung eines Metallhydrids als Wasserstoffspeicher sind mehrere Faktoren maßgeblich. In erster Linie sind das:

- spezifische H₂-Kapazität
- Plateaudruck bei der Anwendungstemperatur
- Kinetik der Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktion
- Einfluß von Verunreinigungen durch andere Gase
- Material- und Herstellungskosten

Legierung	Kapazität (Gew.%)	Plateaudruck bei 25°C (bar)	Temperatur für einen Plateaudruck von 1 bar (°C)	Kinetik
Mg	7,66	0,000001	279	Sehr langsam
V	3,81	2,1	12	Gut, empfindlich auf Verunreinigung durch O ₂ und H ₂ O
Pd	0,72	0,0082	147	Schnell, bei hohen Temperaturen
TiFe	1,86	4,1	-8	Ziemlich schnell, wenn sehr reines Gas verwendet wird
TiFe _{0,9} Mn _{0,1}	1,9	2,6	3	Wie TiFe
LaNi ₅	1,49	1,8	12	Sehr hoch
LaNi _{4,7} Al _{0,3}	1,44	0,42	45	Sehr hoch
MmNi ₅	1,46	23	-56	Sehr hoch
Hydralloy E	1,5	ca. 2		Sehr hoch
Hydralloy F	1,48	ca. 0,4		
Hydralloy C	1,89	ca. 4		

Tabelle 3.9 : Technische Daten einiger Metallhydride. Die Daten für Hydralloy E, F und C stammen von [GfE], die restlichen Daten von [Hyd]. Die Angaben zur Kinetik sind in den meisten Veröffentlichungen derart ungenau, da es keine Meßstandards gibt und die Messung schwierig ist (z.B. wegen ungleichmäßiger Temperaturextension in pulverförmigen Proben.) [Wis]

Interessant sind von vornherein nur die Materialien, mit einer sehr schnellen Aufnahmefähigkeit des Wasserstoffs und einem Plateaudruck bei Raumtemperatur von 1 bis 20 bar. Außerdem sollten die Materialien unempfindlich gegen Verunreinigungen sein und nicht zuletzt billig.

Die derzeit entwickelten Legierungen, die diesen Anforderungen am ehesten gerecht werden, sind in der Tabelle unten aufgeführt, ihre Kapazität liegt bei ca. 1,5 – 1,9 Gew.%.

Die kinetischen Eigenschaften von Mg konnten, wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben, stark verbessert werden. Außerdem versucht man durch Beimischung von Ni und Cu die Stabilität des Hydrids zu verringern, d.h. die Arbeitstemperatur zu erniedrigen (Temperatur für einen Plateaudruck von ca. 1 bar). Man erreicht dadurch eine Absenkung von 279°C auf ca. 230°C. Diese Temperatur ist zwar immer noch sehr hoch, aber man kann, z.B. in Kraftfahrzeugen, die bei anderen Prozessen anfallende Abwärme zur Erwärmung des Hydrids nutzen.

3.3 Das System LaNi_5H_x , bzw. Hydralloy E

Für das Praktikum steht eine Probe der Legierung Hydralloy E zur Verfügung:

Es handelt sich dabei um eine Legierung vom Typ LaNi_5 , d.h. die Kristallstruktur ist die selbe, nur La ist ersetzt durch La-Mischmetall (Mm). Das ist eine Mischung aus seltenen Erden, wie sie in der Natur häufig vorkommt, und deshalb billiger ist als reines La. Außerdem ist ein geringer Anteil Mn enthalten. Die genaue Zusammensetzung ist nicht bekannt, deshalb ist auch keine genaue Übereinstimmung mit den Daten aus der Tabelle im letzten Kapitel zu erwarten.

Zusammensetzung nach dem Datenblatt [GfE]:

Ni :	45 – 60 Gew. %
La-Mischmetall :	32 – 35 Gew. %
Mn :	2 – 6 Gew. %
(La-Mischmetall enthält La, Ce, Nd, Pr, Y.)	

Aus den Röntgenuntersuchungen ist es möglich, die Kristallstruktur zu bestimmen. Im Versuch wird gezeigt, daß die Probe die gleiche Struktur hat wie LaNi_5 .

Die Kristallstruktur von LaNi_5 hat eine hexagonale Symmetrie. Die Einheitszelle besitzt also zwei gleich lange Basisvektoren a und b, die einen Winkel von 120° einschließen und einem dazu senkrechten Basisvektor c der eine andere Länge hat.

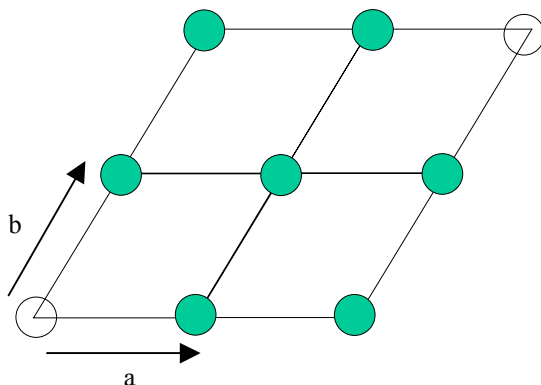


Abbildung 3.10 : Hexagonales Gitter.

Zur Verdeutlichung der hexagonalen Struktur sind die Atome an den beiden Ecken nicht ausgefüllt.

Die La Atome sitzen dabei auf den Eckplätzen, die Ni Atome auf einem Untergitter.

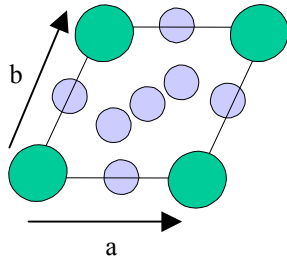


Abbildung 3.11 : Einheitszelle von LaNi_5 , „Ansicht von oben“

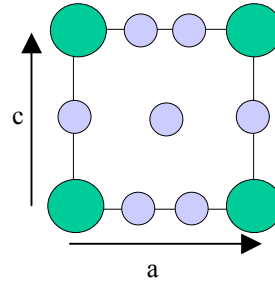


Abbildung 3.12 : Einheitszelle von LaNi_5 , „Ansicht von der Seite“

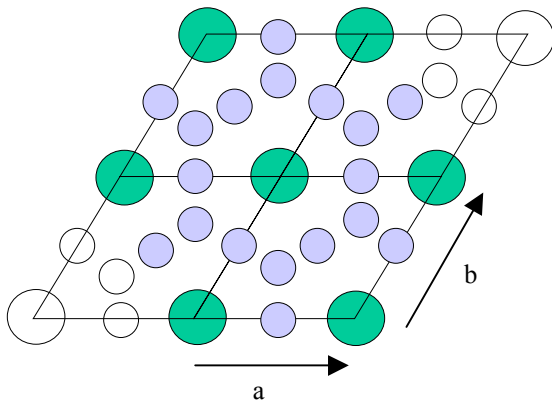


Abbildung 3.13 : Vier Einheitszellen von LaNi_5

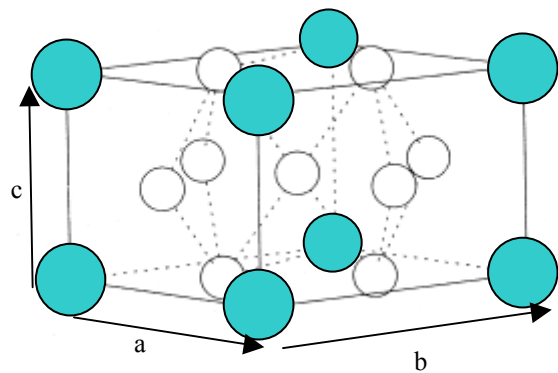


Abbildung 3.14 : Räumliche Ansicht: Die Ecken sind mit La-Atomen besetzt, die restlichen Plätzen mit Ni.

Atom	x	y	z
La	0	0	0
Ni _I	1/3	2/3	0
Ni _{II}	1/2	0	1/2
H _I	1/2	0	0
H _{II}	1/3	2/3	0,369
H _{III}	0,136	0,272	1/2
H _{IV}	0,455	0	0,117
H _V	0,204	0,408	0,354

Tabelle 3.15 : Positionen der einzelnen Atome. Die Wasserstoffatome verteilen sich auf die unterschiedlichen Zwischengitterplätze H_I-H_V, die Positionen H_{III} und H_{IV} werden dabei bevorzugt. [Per]

4 Experimentelle Untersuchungen

Die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen wurden alle an Hydralloy E durchgeführt. (s. Kap.3.3) Da die genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist, wird die Konzentration im folgenden in Gew.% angegeben. Zur Unterscheidung wird statt v dafür die Bezeichnung c verwendet.

Als Anhaltspunkt zur Umrechnung in Atom% kann man den Wert für LaNi_5 verwenden: Eine Wasserstoffkonzentration von 1,38 Gew.% entspricht einem Verhältnis Wasserstoffatome/Metallatome von 1:1.

4.1 Probenpräparation

Zur Herstellung von Hydridspeichern müssen die Legierungen zunächst zerkleinert werden, was in der Regel unter Luftkontakt geschieht. Das hat zur Folge, daß die Metalloberfläche durch Adsorption von Luft und Wassermolekülen, sowie durch Bildung von Oxidschichten passiviert wird, d.h. die Aufnahme von Wasserstoff wird behindert. Die Metalloberfläche muß daher durch Wärmebehandlung aktiviert werden. Die physikalisch adsorbierten Schichten lassen sich durch Ausheizen im Vakuum (200-500°C) entfernen, die Oxidschichten durch Spülung mit Wasserstoff als Reduktionsmittel. [Buc]

Die Aktivierung von Hydralloy E hat sich als sehr einfach erwiesen: Zunächst wird unter Vakuum (ca. 10^{-6} mbar, Pumpe läuft) bei 200°C einige Stunden ausgeheizt. Der Druck steigt dabei an, solange sich adsorbierte Stoffe lösen. Der Vorgang wird beendet, sobald der Druck wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgegangen ist. Die dann noch vorhandenen Verunreinigungen lassen eine zunächst langsame und geringe Wasserstoffaufnahme zu. Bei dieser Beladung entstehen aufgrund der Gitteraufweitung Spannungen im Material, die zu einer Pulverisierung führen. Allerdings geschieht dies unter Wasserstoffatmosphäre, so daß die neu entstandenen Oberflächen verunreinigungsfrei sind. Nach ca. 10 Zyklen ist das Material ausreichend aktiviert.

Die mittlere Partikelgröße beträgt nach mechanischer Zerkleinerung zunächst ca. 100µm, nach 10 Beladungszyklen liegt sie bei ca. 20µm, nach 100 bei ca. 10µm. [Uch]

Diese Partikelverkleinerung hat eine erhebliche Verbesserung der Reaktionskinetik zur Folge.

Die Probenmasse ist weitgehend durch den Probenhalter vorbestimmt, der immer möglichst gut gefüllt sein sollte, damit das Pulver von unten an die Folie gedrückt wird, was für die Röntgenanalyse wichtig ist. Man benötigt dafür ca. 1,5 g.

4.2 Volumetrische Konzentrationsbestimmung

4.2.1 Meßprinzip: Aufbau und Durchführung

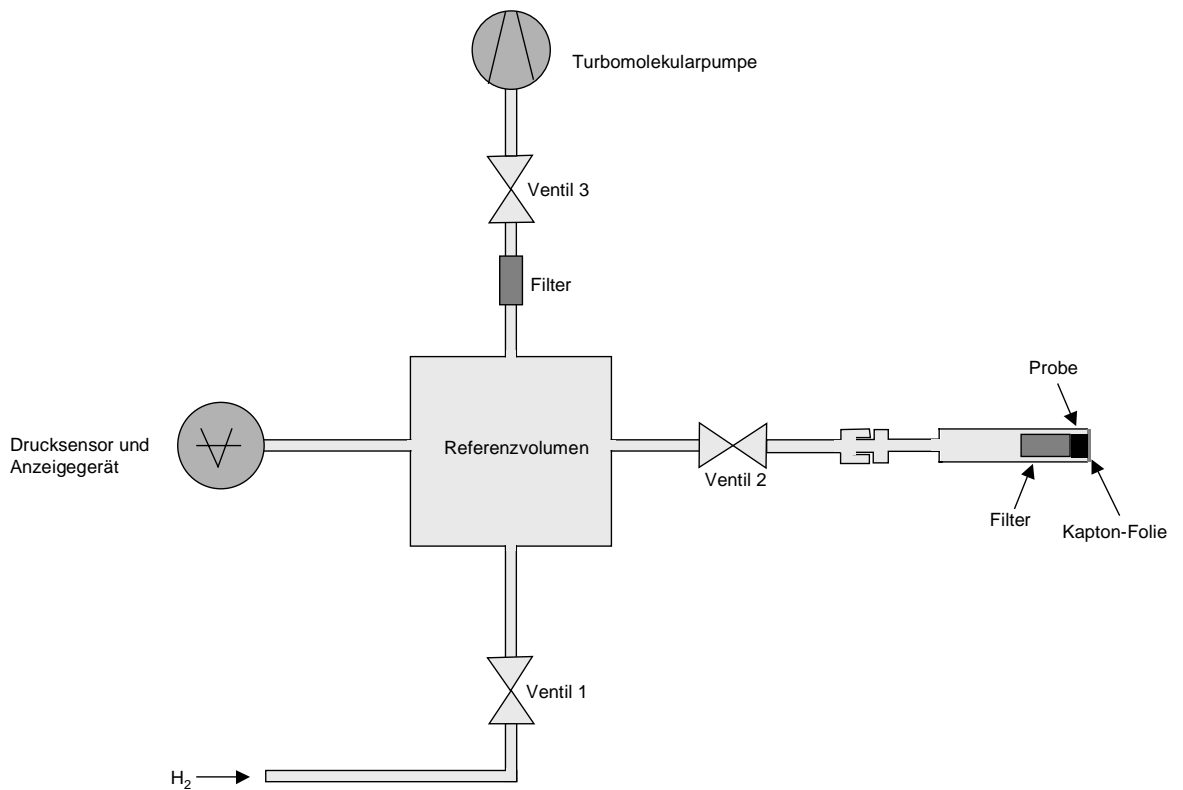


Abbildung 4.1 Apparatur zur Wasserstoffbeladung

Referenzvolumen: $10,0 \pm 0,05$ ml

Gesamtvolumen: $19,7 \pm 0,1$ ml

Drucksensor: Baratron

Anzeigegerät: Kobold

Auflösung: 10mbar

Die Wasserstoffbeladung erfolgt in den durchgeführten Versuchen mit oben abgebildeter Apparatur in der Gasphase. Eine andere Möglichkeit ist die elektrochemische Beladung, die z.B. bei NiMh-Akkus angewandt wird.



Abbildung 4.2 : Foto der in Abb. 4.1 skizzierten Apparatur

Vorgehensweise:

Zunächst ist nur das Ventil 1 geschlossen und das gesamte Volumen wird evakuiert. Dann werden die Ventile 2 und 3 geschlossen, und in das Referenzvolumen wird Wasserstoffgas eingeleitet. Durch Messung des Druckes läßt sich die eingeleitete Gasmenge berechnen. Dann wird das Ventil 2 geöffnet, so daß sich das Gas in das gesamte Volumen ausdehnen kann. Da das Referenzvolumen und das Gesamtvolumen bekannt sind, läßt sich der Druckabfall, der durch die Volumenvergrößerung verursacht ist, berechnen. Aus der Differenz dieses Druckabfalls und des tatsächlichen Druckabfalls läßt sich dann die durch die Probe aufgenommene Wasserstoffmenge bestimmen. Dabei muß eine gewisse Zeit abgewartet werden, bis sich ein Gleichgewichtsdruck einstellt.

Dann wird Ventil 2 wieder geschlossen und der Druck im Referenzvolumen erhöht, usw.

Mit diesem Verfahren kann man bei konstanter Temperatur für jeden Gleichgewichtsdruck die von der Probe aufgenommene Wasserstoffmenge bestimmen.

Für den Dehydrierungsprozeß verfährt man entsprechend.

4.2.2 Auswertung

Einstellung des Gleichgewichtsdrucks:

In einem Vorexperiment wird der zeitliche Verlauf der Wasserstoffaufnahme ermittelt, um abschätzen zu können, wann ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, bzw. wie groß der Meßfehler ist, falls man die Messung nach einer bestimmten Zeit abbricht.

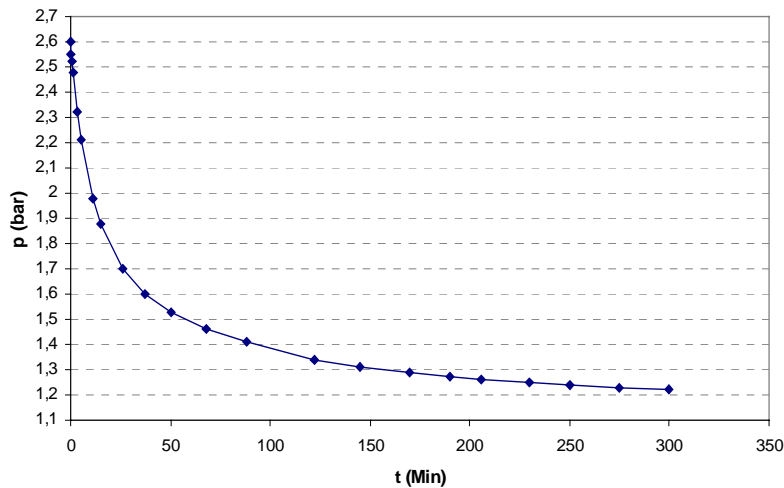


Abbildung 4.3 : Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffaufnahme bei 19°C Die vollständig dehydrierte Probe wird einem Wasserstoffdruck von 2,6 bar ausgesetzt. Da Volumen und Gasmenge konstant sind nimmt der Druck ab, solange Wasserstoff aufgenommen wird.

Am Kurvenverlauf erkennt man, daß bei Raumtemperatur eine Meßzeit von mindestens 120 Minuten erforderlich ist um den Fehler kleiner als 10% zu halten.

Bei höheren Temperaturen ist der Reaktionsablauf wesentlich schneller. Bei den folgenden Kurven wurde der Anfangsdruck so gewählt, daß die aufgenommene Wasserstoffmenge etwa die gleiche ist, wie in Abbildung 4.3 .

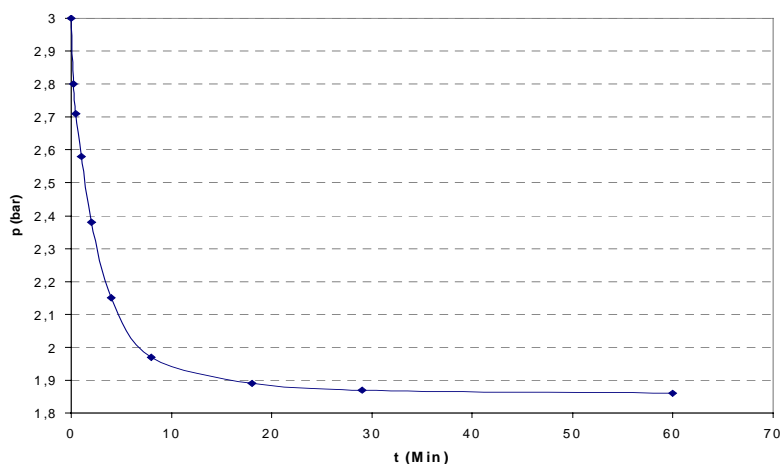


Abbildung 4.4 : p(t) bei 40°C

Die Reaktion läuft etwa 10 mal so schnell ab, wie bei Raumtemperatur

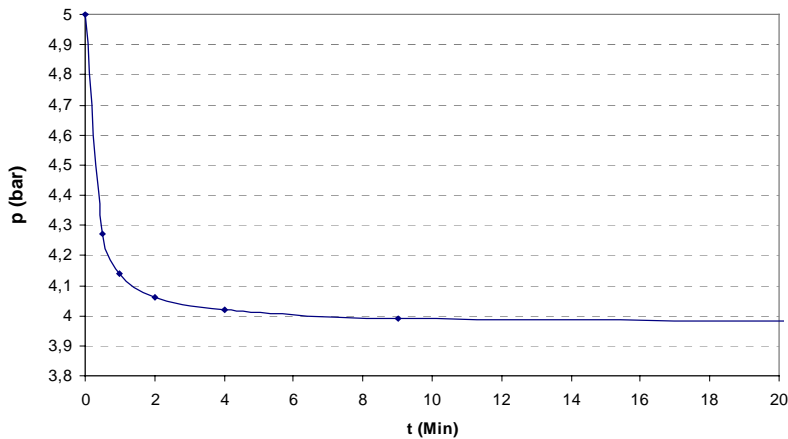


Abbildung 4.5: $p(t)$ bei 60°C

Die Reaktion läuft etwa 50 mal schneller als bei Raumtemperatur ab.

Aus den obigen Abbildungen kann man eine starke Temperaturabhängigkeit der Beladungskinetik ablesen. Die Werte können jedoch nur als Anhaltspunkte dienen, da sie auch noch stark vom Zustand der Probe abhängen. (Partikelgröße, Verunreinigungen,...)

Die Probe für obige Messungen wurde vorher bereits ca. 20 mal beladen. Verunreinigungen können durch das Eindringen kleiner Mengen Luft beim Öffnen des Ventils zum Dehydrieren entstanden sein.

pcT-Diagramm:

Bei konstanter Temperatur wurde mit oben beschriebenen Verfahren der Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration gemessen.

Bei Zimmertemperatur dauert es sehr lange ein pc-Diagramm aufzunehmen, da man für jeden Meßwert abwarten muß, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat (vgl. Abb.4.3). Bei höheren Temperaturen ist der erforderliche Druck zu hoch für die verwendete Apparatur, wenn man die Probe vollständig in die α' -Phase bringen will.

Man erhält den in Kapitel 3.1.1 erklärten Kurvenverlauf mit Plateaubildung:

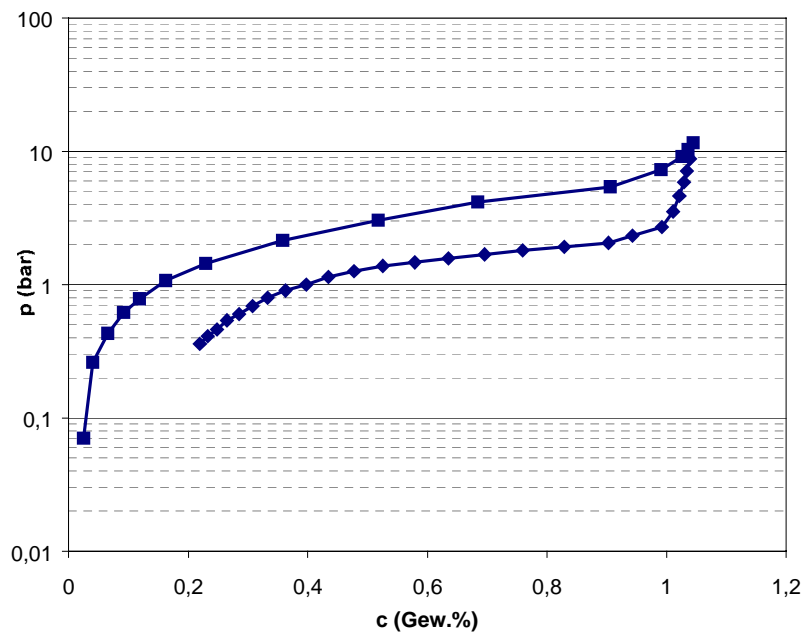
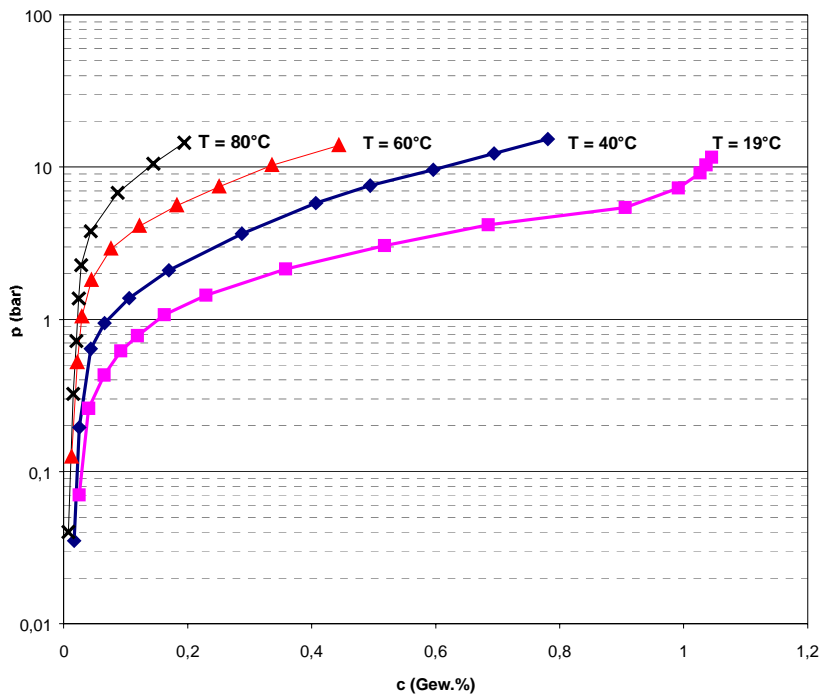


Abbildung 4.6 : oben : Absorptionskennlinie für verschiedene Temperaturen,
unten : Absorption und Desorption für 19°C

(Probe: Hydralloy E)

Zur Auswertung eignet sich besser eine doppeltlogarithmische Auftragung:

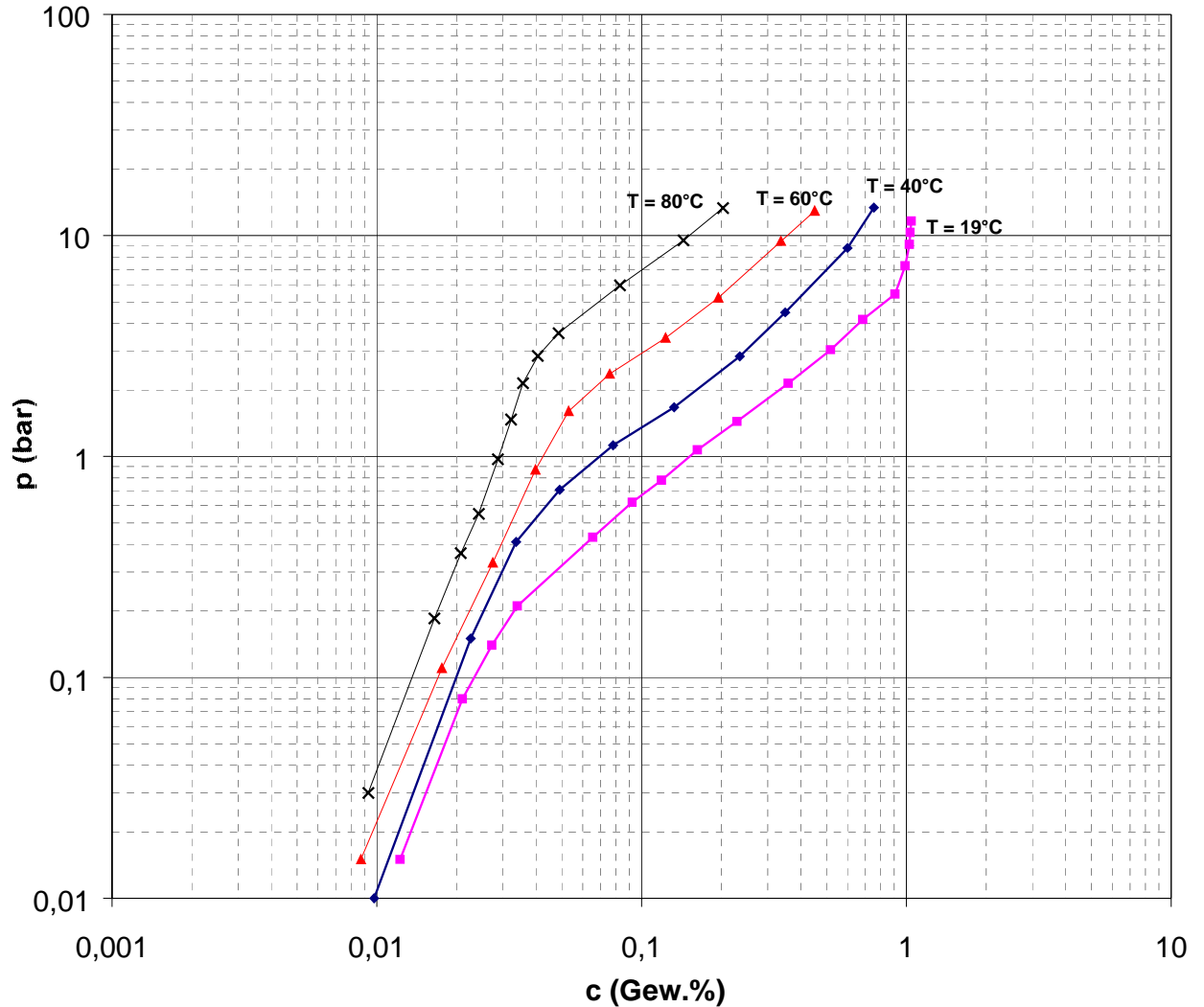


Abbildung 4.7 : pcT-Diagramm in doppeltlogarithmischer Skalierung

Man kann aus Abb.4.7 deutlich eine Änderung der Steigung ablesen, die auf den Beginn des Zweiphasengebiets zurückzuführen ist. Die Konzentration c_α der α -Phase innerhalb des Zweiphasengebiets liegt bei den verschiedenen Temperaturen zwischen 0,03 und 0,07 Gew.%. Die erwartete Zunahme dieses Wertes mit der Temperatur ist im Rahmen der Meßgenauigkeit bei diesen geringen Konzentrationen nicht zuverlässig bestimmbar. (s. unten: Meßfehler)

(vgl. Phasendiagramm: Die Mischungslücke wird mit steigender Temperatur schmaler und verschwindet bei einer kritischen Temperatur ganz.)

Bei Raumtemperatur ist bei einer Konzentration von ca. 1 Gew.% ein weiterer Knick in der Kurve erkennbar: Hier endet das Zweiphasengebiet. Bei höheren Temperaturen erreicht man diese Grenzkonzentration erst bei einem für die Apparatur zu hohen Druck.

In doppeltlogarithmischer Skalierung sind Potenzfunktionen x^n Geraden mit der Steigung n .

Nach dem Sieverts'schen Gesetz sollte man für kleine Konzentrationen also Geraden mit Steigung 2 erhalten. Die Kurven sind jedoch zu steil (Steigung ≈ 3), und auch das Plateau ist nicht waagrecht (Steigung ≈ 1).

Diese Abweichungen sind wie schon in 3.1.4 beschrieben auf Spannungen im Metall zurückzuführen.

Meßfehler

Bei der Druck- und Konzentrationsbestimmung sind folgende Fehlerquellen zu beachten:

- Das System hat eine gewisse Leckrate, die insbesondere nach dem Einbau einer neuen Probe zu kontrollieren ist. Die Abdichtung der Folie stellt hierbei eine Schwachstelle dar. Man hat mit einem Druckverlust von ca. 1% pro Stunde zu rechnen, weshalb längere Beladungszeiten problematisch sind. Im Rahmen des Praktikums stellt dies allerdings kein Problem dar, da die Meßzeiten sowieso begrenzt sind.
- Die Anzeigegenauigkeit des Drucksensors beträgt 0,01 bar. Die Probenmasse und die Volumina der Apparatur sind so gewählt, daß man bei einem maximalen Druck von 15 bar nach ca. 5 bis 10 Beladungsschritten die Probe mit maximaler Konzentration beladen kann. Der durch die H_2 -Aufnahme des Metalls verursachte Druckabfall liegt bei solchen Beladungsschritten in der Größenordnung von 1 bar, der Ablesefehler beträgt also ca. 1%. Will man eine Konzentrationsänderung von 0,01 Gew.% messen, entspricht das einer Druckänderung von ca. 0,1 bar, der Meßfehler beträgt also ca. 10%.
- Die Temperaturmessung erfolgt an der zylinderförmigen Ofenwand. Die Probe befindet sich im Inneren des Ofens in einem Probenhalter (Stahl, ca. 400g). Man muß ca. 10 Minuten abwarten, bis sich der Probenhalter gleichmäßig erwärmt hat, der Temperaturgradient ist dann relativ gering ($<1^\circ C$).
- Der Zustand der Probe ändert sich: Die Probe wird zunächst wie beschrieben aktiviert (s.Kap. 4.1). Es ist allerdings nicht klar, wann dieser Prozeß abgeschlossen ist, bzw. ob Teile der Probe passiv bleiben, z.B. wegen Oxidschichten. Die tatsächlich beladbare Probenmasse weicht also von der gemessenen ab und kann sich auch nach wiederholtem Hydrieren (und bei unbeabsichtigtem Luftkontakt) verändern.
- Bei zu kurzen Meßzeiten und geringen Temperaturen wird der Gleichgewichtszustand nicht erreicht, weshalb die Kurven zu steil sind.
- Systematische Fehler: Bestimmung der Volumina der Apparatur, sowie der Probenmasse.

4.3 Röntgenanalyse

4.3.1 Meßprinzip: Aufbau und Durchführung

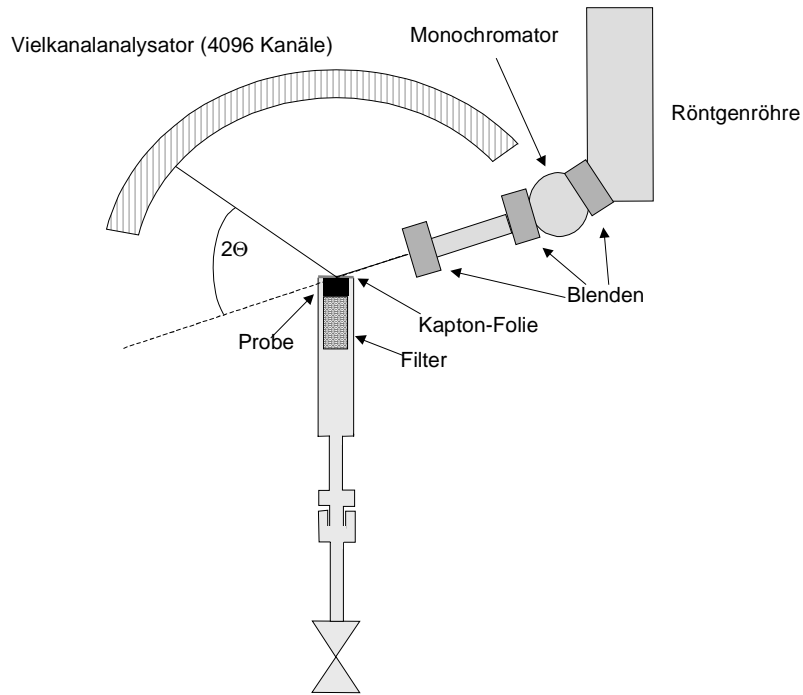


Abbildung 4.8 : Versuchsanordnung zur Röntgendiffraktometrie.
Oben: schematisch, unten: Foto.

Es wird ein Diffraktometer der Firma Enraf Nonius mit einer Co-Röhre verwendet. Die Strahlung (Co-K_α, λ=0,178897) trifft in der oben skizzierten Apparatur unter einem festen Winkel auf die Probe. Aus dem Ablenkwinkel 2Θ kann man mittels der Bragg-Beziehung den Netzebenenabstand berechnen:

$$\lambda = 2 d \sin(\Theta)$$

Der Vielkanalanalysator registriert die in einen Winkelbereich von 2Θ=25°...150° reflektierte Strahlung. Man kann auf einem Bildschirm bereits nach ca. einer Minute die meisten Peaks erkennen. Durch die Kapton-Folie wird die Intensität geschwächt, so daß die kleineren Peaks (2Θ>60°) erst nach einigen Stunden Meßzeit auswertbar sind. Für die großen Peaks (2Θ<60°) ist eine Meßzeit von ca. 20 Minuten ausreichend.

Probenhalter:

Um die Probe im beladenen Zustand röntgen zu können, mußte ein spezieller Probenhalter gebaut werden, der folgenden Anforderungen genügen muß:

- Der Behälter muß möglichst dicht sein und einen Innendruck von bis zu 20 bar aushalten
- Es muß ein röntgendurchlässiges Fenster vorhanden sein
- Der Behälter soll abgekoppelt werden können, ohne daß ein Druckverlust auftritt

Es wurde dazu ein Stahlbehälter gebaut, der an der Oberseite ein Fenster besitzt, das gerade groß genug ist, daß der Röntgenstrahl nur in das Fenster trifft, aber nicht auf dessen Ränder. Das Fenster wird durch eine Kapton-Folie verschlossen, die sich bei hohem Druck etwas dehnt und nach außen gebeult wird. Um diese Effekte zu mindern, muß das Fenster möglichst klein sein, es hat sich eine Größe von 12mm x 3mm bewährt.

Die Kapton Folie (Kapton 500 HN) hat mit einer Dicke von 127µm eine ziemlich hohe Festigkeit (bis 25bar Druck wurde getestet), aber das Röntgensignal wird deutlich gemindert. Außerdem tritt ein großer Peak bei kleinen Winkeln auf, weshalb eine Messung der Folie alleine notwendig ist, die dann von den später gemessenen Diffraktogrammen abgezogen werden kann.

Die Folie ist auch hitzebeständig: bis ca. 250°C problemlos, bei höheren Temperaturen starke Abnahme der Reißfestigkeit, sowie Alterung an Luft, s. Datenblatt.

Der Probenhalter kann mittels einer Schnellkupplung an die Beladungsapparatur angeschlossen werden, die beim Öffnen an beiden Seiten abschließt, d.h. sowohl im Probenhalter als auch im Referenzvolumen wird der Wasserstoffdruck bei der Trennung aufrecht erhalten. Der Druckverlust, der beim Öffnen der Schnellkupplung auftritt, ist bei richtiger Handhabung kleiner als 5%.

Außerdem wurde ein Filter eingebaut, damit sich das sehr feine Probenpulver nicht in der gesamten Apparatur verteilt.

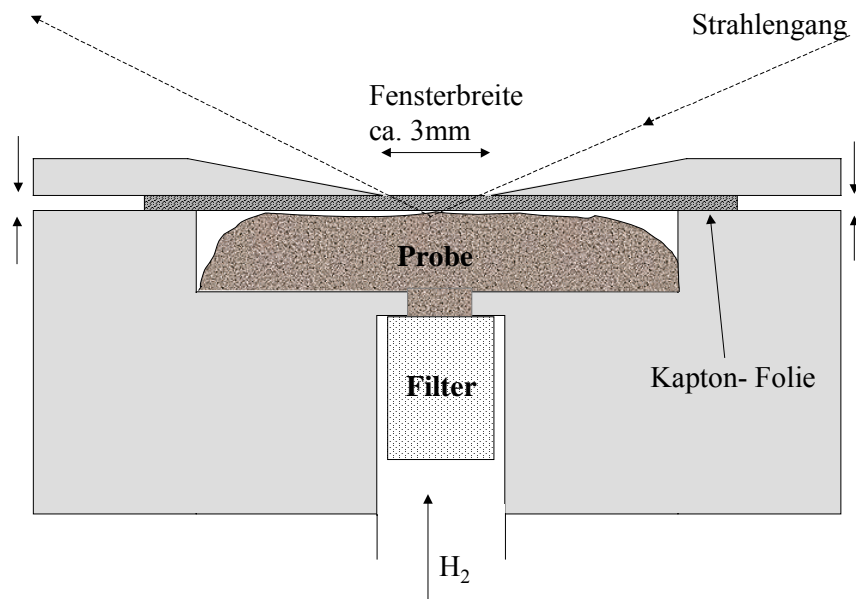


Abbildung 4.9 : Querschnitt durch den Probenhalter



Abbildung 4.10 :
Foto des Probenhalters

Vorgehensweise:

Mit der in Kap. 4.2 beschriebenen Apparatur wird die Probe mit verschiedenen Konzentrationen beladen. Der Probenhalter wird dann jeweils unter Druck abgekoppelt und in die Röntgenapparatur eingebaut.

4.3.2 Auswertung

Kristallstruktur, Gitterparameter:

Aus dem Diffraktogramm der unbeladenen Probe Hydralloy E (Abb. 4.12 a) kann man zunächst Kristallstruktur und Gitterparameter bestimmen.

Es stellt sich heraus, daß es sich um die gleiche Struktur wie LaNi_5 handelt (p6/mmm), d.h. ein hexagonales Gitter. Der Abstand d_{hkl} der Ebenen (hkl) berechnet sich aus den Gitterparametern a und c wie folgt:

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

Gitteraufweitung:

Bei sehr hoher Wasserstoffkonzentration befindet sich die gesamte Probe in der α' -Phase, d.h. das Gitter ist aufgeweitet. Das Diffraktogramm hat die selbe Struktur, aber die Peaks liegen bei kleineren Winkeln. (Abb. 4.12 d)

Bei mittleren Wasserstoffkonzentrationen existieren sowohl Bereiche in der α -Phase, als auch in der α' -Phase. Es gibt also zwei Phasen mit unterschiedlichen Gitterparametern. Im Diffraktogramm treten dementsprechend Peaks auf, die man den jeweiligen Phasen zuordnen kann. Aus den Flächen der Peaks kann man die Anteile der Phasen und somit die Wasserstoffkonzentration bestimmen. (s. Abb. 4.12 b und c)

Die Gitterparameter a und c lassen sich am einfachsten aus den Peaks 200 und 002 berechnen:

	Gitterparameter bei der Konzentration c_α	Gitterparameter bei der Konzentration $c_{\alpha'}$	Dehnung
a	$(0,500 \pm 0,001)$ nm	$(0,536 \pm 0,001)$ nm	$(7,2 \pm 0,4)$ %
c	$(0,401 \pm 0,001)$ nm	$(0,426 \pm 0,001)$ nm	$(6,2 \pm 0,6)$ %

Tabelle 4.11: Änderung des Gitterparameters. c_α ($c_{\alpha'}$) ist die Konzentration der α (α')-Phase innerhalb des Zweiphasengebiets.

Die Aufweitung des Gitters ist proportional zur Konzentration, d.h. man sollte bei sehr kleinen und sehr großen Konzentrationen eine kontinuierliche Peakverschiebung beobachten können. Bei Raumtemperatur beginnt das Zweiphasengebiet allerdings schon bei einer so geringen Konzentration, daß die Peakverschiebung innerhalb der α -Phase im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beobachtbar ist. Auch in der α' -Phase läßt sich die Konzentration nicht mehr so weit erhöhen, daß man eine signifikante Peakverschiebung erhält.

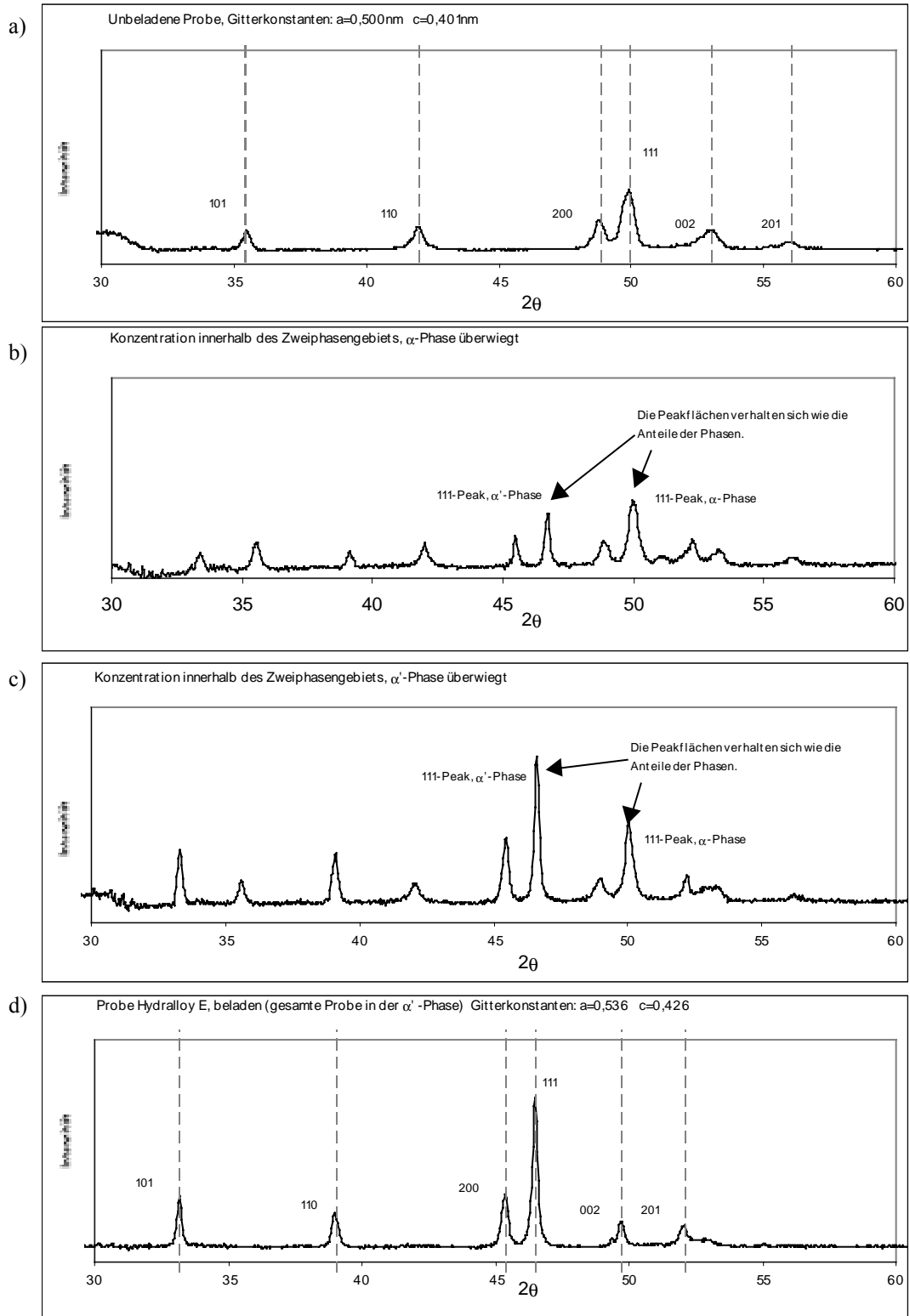


Abbildung 4.12: Diffraktogramm der Probe Hydralloy E bei verschiedenen H-Konzentrationen. 2Θ ist in $^\circ$ angegeben, der Maßstab für die Intensitäten ist immer der gleiche. Die gestrichelten Linien geben die aus den angegebenen Gitterparametern berechneten Peakpositionen an.

Bestimmung der Konzentrationen innerhalb des Zweiphasengebiets:

Die Konzentrationen c_α und $c_{\alpha'}$ der beiden Phasen innerhalb des Zweiphasengebiets kann man folgendermaßen berechnen:

Es werden Diffraktogramme bei zwei bekannten Gesamtkonzentrationen c_1 und c_2 , die innerhalb des Zweiphasengebiets liegen, aufgenommen.

Die Konzentrationen c_i kann man durch die Flächen A_i^α und $A_i^{\alpha'}$ der Peaks einer Ebene (hkl) in der

α - bzw. α' -Phase berechnen :

$$c_i = \frac{A_i^\alpha c_\alpha + A_i^{\alpha'} c_{\alpha'}}{A_i^\alpha + A_i^{\alpha'}}, \quad i=1,2$$

Wenn umgekehrt die Konzentrationen c_i und die Peakflächen bekannt sind, kann man daraus die Konzentrationen c_α und $c_{\alpha'}$ berechnen.

Die Lösung dieses linearen Gleichungssystems lautet mit $b_i := c_i(A_i^\alpha + A_i^{\alpha'})$ und $D := A_1^\alpha A_2^{\alpha'} - A_1^{\alpha'} A_2^\alpha$:

$$c_\alpha = \frac{1}{D}(A_2^{\alpha'} b_1 - A_1^{\alpha'} b_2) \quad \text{und} \quad c_{\alpha'} = \frac{1}{D}(A_1^\alpha b_2 - A_2^\alpha b_1)$$

Einfacher ist eine graphische Auswertung: (vgl. Abb. 4.14)

Wenn man $\frac{A_i^\alpha}{(A_i^\alpha + A_i^{\alpha'})}$ gegen c_i aufträgt, erhält man eine Gerade. Der Achsenabschnitt des

Schnittpunkts dieser Gerade mit der Abszisse ist die Konzentration $c_{\alpha'}$. Aus der Auftragung von

$\frac{A_i^{\alpha'}}{(A_i^\alpha + A_i^{\alpha'})}$ gegen c_i erhält man entsprechend c_α .

Aus Abb. 4.14 kann man die Werte ablesen:

$$c_\alpha = 0,13 \pm 0,05 \text{ Gew.}\% \quad \text{und} \quad c_{\alpha'} = 1,13 \pm 0,05 \text{ Gew.}\%$$

Diese Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Werten aus Kapitel 4.2 überein.

Der 111-Peak eignet sich nicht zur Auswertung (außer bei sehr kleinen Konzentrationen), denn der 111- Peak der α -Phase wird vom 002-Peak der α' -Phase überlagert. Daher verwendet man am besten den 110-Peak. (s. Abb. 4.13)

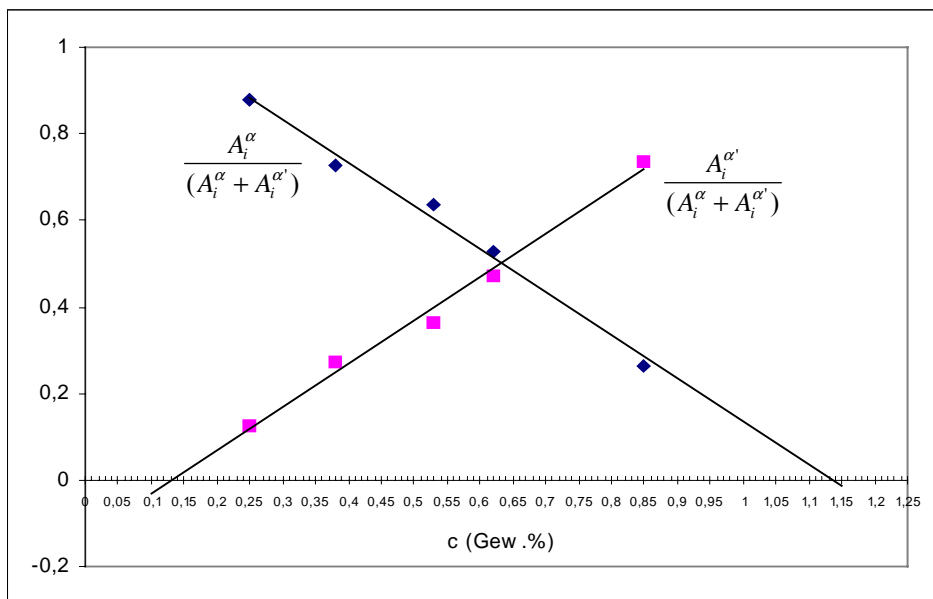
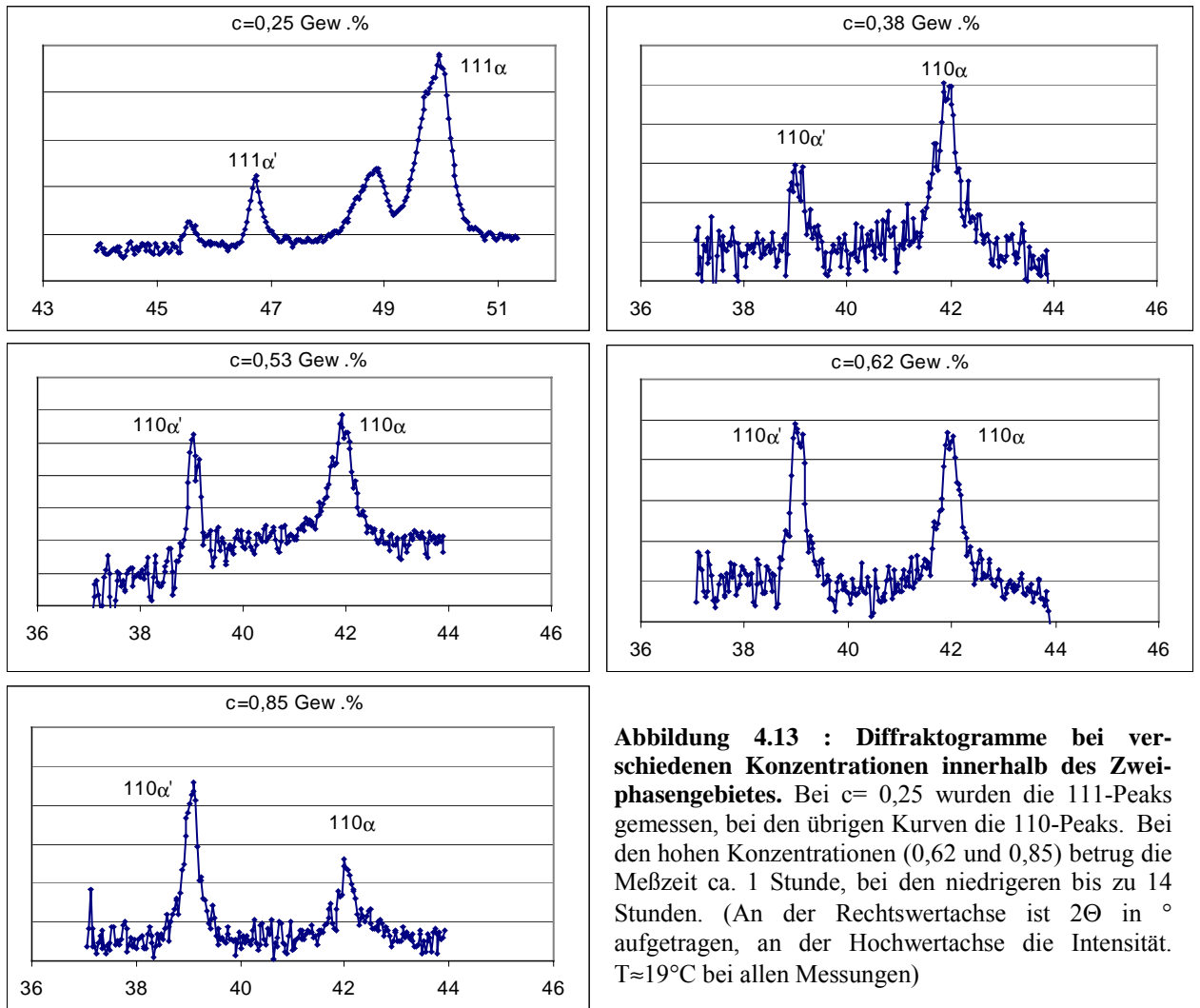


Abbildung 4.14 : Bestimmung der Konzentrationen innerhalb des Zweiphasengebietes.

Meßfehler

Bei der Auswertung der Daten ist auf folgende Fehlerquellen zu achten:

- Die Auflösung beträgt, wenn man den Meßbereich von ca. 25° bis 150° auf die 4096 Kanäle verteilt, ca. $0,03^\circ$. Zur Auswertung der Peaks kann man eine Gaußkurve anpassen, wodurch man das Maximum der Peaks bis auf ca. $0,01^\circ$ genau bestimmen kann. Man muß allerdings beachten, daß die Eichung des Gerätes, d.h. die Zuordnung von Kanal zu Winkel, sehr stark von der richtigen Position der Probe abhängt. Wird die Probe zu niedrig eingebaut, wird ein unter einem bestimmten Winkel reflektierter Strahl an einem kleineren Kanal registriert, also einem zu kleinen Winkel zugeordnet. Der Fehler beträgt bei mittleren Winkeln ca. $0,1^\circ$ pro 0,1 mm Höhenverschiebung.

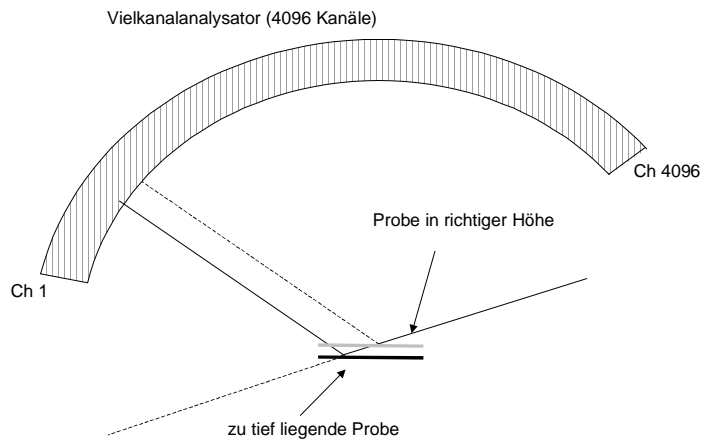


Abbildung 4.15 : Einfluß der Probenhöhe

- Das Probenvolumen nimmt bei der Beladung um ca. 25% zu. Diese Ausdehnung führt (bei dem verwendeten Probenhalter) zu einer Änderung der Probenhöhe um bis zu 0,3 mm. Dies führt einerseits zu einer Peakverschiebung, andererseits wird bei der unbeladenen Probe der Röntgenstrahl durch den Probenhalter teilweise abgedeckt, so daß die Intensität stark verringert wird. Dieser Effekt ist bereits bei Konzentrationen $<0,5$ Gew.% bemerkbar.
- Man sollte darauf achten, daß sich der Beladungszustand der Probe innerhalb der Meßzeit nicht signifikant ändert, d.h. der Gleichgewichtszustand sollte möglichst gut erreicht sein. Außerdem ist auch hier bei sehr langen Meßzeiten die Leckrate zu berücksichtigen. (s.4.2 Meßfehler)
- Beim Öffnen der Schnellkupplung tritt ein Druckverlust von bis zu 5% auf.

5 Empfehlungen zur Praktikumsdurchführung

5.1 Praktikum „Umwelt und Energie“

Wegen der zur Verfügung stehenden Zeit, sowie der Vorkenntnisse der Schüler, lassen sich die Versuche nicht durchführen, wie sie in Kapitel 4 beschrieben sind. Es gibt zwei Möglichkeiten qualitative Versuche oder Demonstrationen durchzuführen:

- a) Als Ergänzung eines bestehenden Versuches:

Der Versuch „Solarzelle und Brennstoffzelle“ sollte aufgeteilt werden, da beides in der gegebenen Zeit nicht durchführbar ist. Im Anschluß an den Versuchsteil Brennstoffzelle kann dann die Demonstration eines Metallhydridspeichers folgen: In einem Vorgespräch sollten die wichtigsten Zusammenhänge, wie Diffusion und Zwischengitterplätze, anschaulich erklärt werden. Anschließend können die Schüler einen Be- und Entladungszyklus durchführen, wobei der Wasserstoff bei der Entladung in einen Luftballon geleitet wird, um die hohe volumenbezogene Speicherdichte zu demonstrieren.

Um die Angst vor Wasserstoff zu relativieren, kann man an dieser Stelle auch noch das in der Schule sicherlich durchgeführte Knallgasexperiment genauer unter die Lupe nehmen: Wenn das Mischungsverhältnis nicht stimmt, gibt es nur eine müde Verpuffung. Man sollte die Sicherheitsaspekte von Wasserstoff und z.B. Benzin in diesem Zusammenhang diskutieren, Anregungen dazu findet man unter <http://www.dwv-info.de/wissen.htm#Mythen>.

Der so durchgeführte Versuch soll den Schülern vor allem ein vermutlich bisher noch nicht bekanntes Phänomen näherbringen und so das Interesse für Physik und Materialwissenschaften wecken. Außerdem wird durch diese Ergänzung die Versuchsreihe zum „Wasserstoffkreislauf“ abgerundet: Solarzelle – Elektrolyse – Speicherung – Brennstoffzelle.

- b) Als eigenständiger Versuch:

Für Schüler mit Leistungskurs Physik wäre dies eine gute Gelegenheit die Röntgendiffraktometrie in der Praxis kennenzulernen. In der Schule wird dies zwar theoretisch besprochen und es werden Aufgaben dazu gerechnet, aber Versuche können nicht durchgeführt werden.

Auch hier sollte die Theorie anschaulich und in groben Zügen erklärt werden, wobei man allerdings auf die Gitteraufweitung, das Zweiphasengebiet und die Peakverschiebung eingehen muß. Als Versuch könnte ein Diffraktogramm im Zweiphasengebiet und eines bei höherer Beladung aufgenommen werden. Daraus kann man dann die verschiedenen Netzebenenabstände berechnen, ohne auf die Besonderheiten der Kristallstruktur einzugehen. Da man keine bestimmten Konzentrationen einstellen will, geht die Beladung auch sehr schnell.

Neben den in a) genannten Zielen ist hier also noch die praktische Anwendung der Röntgendiffraktometrie zu nennen, die in der Schule nur in Rechenaufgaben auftaucht.

5.2 Materialwissenschaftliches Praktikum

Die Zielgruppe dieses Praktikums hat schon Vorkenntnisse in Thermodynamik und Materialwissenschaften, so daß den Studenten die physikalischen Grundlagen des Versuchs leicht zugänglich sein sollten. Bei der Planung des Praktikumsablaufs ist zu beachten, daß die einzelnen Versuchsteile jeweils ziemlich lange Wartezeiten haben, die sinnvoll überbrückt werden müssen. Dies kann geschehen durch:

- Besprechen der Theorie und des Versuchsablaufs
- Selbständiges Bearbeiten von Aufgaben (s.u.)
- Auswerten der eigenen Messungen und gegebener Meßwerte

Wegen der langen Meßzeiten können von den Studenten auch nicht genügend Meßwerte für eine vernünftige Auswertung aufgenommen werden. Daher bekommen die Studenten, während ihre Messung läuft, bereits (mit anderen Parametern) aufgenommene Meßreihen, die sie schon am Computer auswerten können. Sie machen sich dadurch mit der Auswertungs-Software vertraut, und können dann ihre eigenen Messungen schnell hinzufügen. Damit wird erreicht, daß der zeitaufwendigste Teil der Auswertung, nämlich das Vertrautmachen mit den Auswertungsmethoden, schon während des Versuchs stattfindet.

Versuche

1. Nehmen Sie ein pc-Diagramm bei 60°C auf. Ermitteln sie auch den zeitlichen Verlauf der Hydridbildung, um abschätzen zu können, wann sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Die Vorgehensweise ist in Kapitel 4.2 beschrieben. Tragen sie die Daten (während der Versuchsdurchführung) in doppeltlogarithmischer Skalierung auf.
2. Lassen Sie die Probe auf Raumtemperatur abkühlen und beobachten sie den Druckverlauf. Ermitteln Sie die Wasserstoffkonzentration in der Probe.
3. Nehmen Sie ein Diffraktogramm dieser Probe auf.
4. Beladen Sie die Probe mit einer anderen Konzentration.
5. Nehmen Sie ein Diffraktogramm dieser Probe auf.

Zeitaufwand der einzelnen Versuchsteile:

Versuchsteil	Gesamter Zeitaufwand	Pausen
pc-Diagramm, 60°C	ca. 1 Std.	ca. 10 mal 5 Min.
Beladung bei Raumtemperatur	ca. 2 Std.	ca. 1:50 Std.
Diffraktogramm	ca. 1 Std.	ca. 50 Min.

Aufgaben

1. Berechnen Sie den Netzebenenabstand d_{hkl} der Ebenen 200 und 002 in Abhängigkeit der Gitterparameter bei einer hexagonalen Struktur.
2. Vom Betreuer erhalten Sie Datenfiles mit Diffraktogrammen bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen. Bestimmen Sie daraus die Gitterparameter der α - und der α' -Phase innerhalb des Zweiphasengebiets.
3. Bestimmen Sie aus dem Verhältnis der Peakflächen mehrerer Messungen die Konzentrationen der einzelnen Phasen innerhalb des Zweiphasengebiets. Werten Sie dazu die gegebenen Meßreihen aus.
4. Fügen Sie Ihre eigenen Daten der Auswertung hinzu.

Möglicher Praktikumsablauf:

Zeit	Versuchsteil	Parallel zu bearbeiten
8:30 – 9:00	Besprechung der Apparatur zur Beladung, Sicherheitsvorkehrungen, Anschluß der Gasflasche	
9:00 – 10:30	Aufnahmen eines pc-Diagramms bei 60°C	Auswerten der Daten: Berechnung der Konzentration aus den gemessenen Druckwerten, doppeltlogarithmische Auftragung.
10:30 – 11:15	Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur, Abwarten bis sich ein Gleichgewichtsdruck eingestellt hat.	Enraf hochfahren; Besprechen der Röntgendiffraktometrie und der Bedienung des Geräts.
11:15 – 11:30	Einbauen der Probe in die Röntgenapparatur, Starten der Messung	
11:30 – 12:30	Mittagspause	
12:30 – 14:30	Beladung der Probe mit einer anderen Konzentration	Besprechung der Theorie; Bearbeitung der Aufgaben.
14:30 – 15:30	Aufnahme des 2. Diffraktogramms	Auswertung des 1. Diffraktogramms, (und von 2 fremden Meßreihen)
15:30 – 16:00	Enraf runterfahren	Auswertung des 2. Diffraktogramms

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist es gelungen einen Praktikumsversuch aufzubauen, der die wesentlichen Eigenschaften von Metallhydriden demonstriert. Diese Eigenschaften sind zugleich eine Veranschaulichung von elementaren Konzepten der Thermodynamik und der Materialwissenschaft, wie Phasendiagramme, Diffusion und Besetzung von Zwischengitterplätzen. Außerdem haben die Studenten die Möglichkeit, ein tieferes Verständnis der Anwendung und Auswertung der Röntgendiffraktometrie zu gewinnen.

Die Versuche dauern leider etwas lange, man sollte nach ersten Erfahrungen mit der Praktikumsdurchführung evtl. Verbesserungen vornehmen:

- Konstruktion einer Heizung, die es ermöglicht auch bei höheren Temperaturen Röntgendiffraktogramme zu messen. Damit wäre es möglich ein Phasendiagramm auszumessen. Bisher ist das nicht möglich, da die Plateaubildung in den p - T -Diagrammen sehr undeutlich ist. Außerdem könnte man dann auf die langwierige Beladung bei Raumtemperatur verzichten.
- Verwendung einer anderen Legierung, z.B. Hydralloy F, bei der die Messung bei höheren Temperaturen vorgenommen werden kann, ohne einen zu hohen Druck verwenden zu müssen. Diese Legierung wurde bisher nicht verwendet, da die „Plateaus“ in den p - c -Isothermen noch steiler sind als bei Hydralloy E. Man könnte sich dann darauf beschränken, Röntgenmessungen bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen.

Vielen Dank

an alle Mitarbeiter des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima und die tatkräftige Unterstützung.

Insbesondere möchte ich Herrn Prof. Dr. Ferdinand Haider für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die intensive und persönliche Betreuung danken. Er war stets für meine Fragen erreichbar und bemühte sich bei allen Problemen eine rasche Lösung zu finden, was erheblich zur verzögerungsfreien Durchführung dieser Arbeit beitrug.

Vielen Dank auch an Herrn Andreas Spörhase, der maßgeblich an der Planung und am Aufbau der Versuche beteiligt war, an Herrn Markus Mertinat, der stets bereit war mit mir Fragen und Probleme zu diskutieren, die in meiner Arbeit auftraten, und an Herrn Peter Drechsler, der sich immer prompt um meine Netzwerk-Probleme kümmerte.

Mein Dank gilt auch Herrn Andreas Otto von der GfE in Nürnberg, der mir freundlicherweise Proben zur Verfügung stellte und mir telefonisch einige wichtigen Tips und Informationen gab.

Anhang

A. Literaturverzeichnis

- [Ale] G. Alefeld: „Wasserstoff in Metallen als Beispiel für ein Gittergas mit Phasenumwandlungen“, *physica status solidi* 32, 67 (1969)
- [Buc] H. Buchner: „Energiespeicherung in Metallhydriden“, Springer-Verlag Wien New York, 1982
- [DWV] Deutscher Wasserstoff Verband: www.dwv-info.de
- [GfE] Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH, Gespräche mit Herrn Otto, Datenblätter zu den Proben
- [GKS] GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH,
<http://www.gkss.de/Themen/W/WTP/wasserstoff/home.html>
- [Hai] F. Haider: „Materialwissenschaften I“, Skript zur Vorlesung im WS2000/2001, verfügbar unter <http://www.physik.uni-augsburg.de/exp1>
- [Hyd] Hydrid Information Center, <http://hydpark.ca.sandia.gov/default.html>
- [Koc] B. Koch: Diplomarbeit, Uni Augsburg 1998
- [Mea] Donella und Dennis Meadows, Jørgen Randers : „Die Neuen Grenzen des Wachstums“, Rowohlt TB-V., 1993
- [Mes] Messer Griesheim : „Der nächste Schritt - Fahren mit Flüssigwasserstoff“, aus „gas aktuell 58“, verfügbar unter http://www.gase.net/magazin/58/lay_h2.pdf
- [Oel] Oelerich/Klassen/Bormann : „Nanokristalline Metal Hydrids for Hydrogen Storage“, in „Functional Materials“ (Wiley-VCH, Weinheim 2000), verfügbar unter <http://www.gkss.de/Themen/W/WTP/wasserstoff/Speicher.html>
- [Pei] H. Peisel: „Wasserstoff in Metallen“ in „Physik in unserer Zeit“/ 9.Jahrg.1978/ Nr.2

- [Per] Percheron-Guégan et al.: „Neutron and x-ray diffraction profile analysis and structure of LaNi_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ and $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ intermetallics and their Hydrides (Deuterides)“, in „Journal of Less-Common Metals“, 74 (1980)
- [Sch] J. Schindler, W. Zittel: „Die Zeit des billigen Öls geht bald zu Ende“ in der Zeitschrift „Scheidewege“ 98/99, verfügbar unter <http://www.hydrogen.org>
- [Sou] Soubeyrou et al. : „Localization of Hydrogen (Deuterium) in $\alpha\text{-LaNi}_5\text{H}_x$ ($x=0,1$ and $0,4$)“, in „Journal of Less-Common Metals“, 129 (1987)
- [Uch] H. Uchida et al.: „Current Problems in the Development and Application of Hydrogen Storage Materials“, in „Zeitschrift für Physikalische Chemie“, Bd.164, 1989
- [Wis] R. Wiswall: „Hydrogen Storage in Metals“ in „Topics in Applied Physics“, Volume 29
- [Wur] R. Wurster : „Wasserstoffspeicher und Brennstoffzellensysteme für dezentralen stationären und für mobilen Einsatz“, verfügbar unter <http://www.hydrogen.org>

B. Praktikumsanleitung

Den Teilnehmern des materialwissenschaftlichen Praktikums wird eine Anleitung mit folgendem Aufbau ausgehändigt:

- A. Versuchsablauf und Aufgaben
- B. Hintergrundwissen und Versuchsbeschreibung

In Teil A werden die praktischen und theoretischen Aufgaben aus Kapitel 5.2 gestellt.

In Teil B sind die wesentlichen Teile dieser Arbeit enthalten, mit Ausnahme der Versuchsauswertungen.

Erklärung des Verfassers

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt habe und nur die im Literaturverzeichnis angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Augsburg, Juni 2001

(Kai Klement)