

Dipl.-Ing. Gerardo Friedlmeier, Leinfelden

Charakterisierung von Hochtemperatur-Metall- hydriden auf Magnesium- Basis

Reihe **5**: Grund- und Werkstoffe

Nr. **466**

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-------------|
| Nomenklatur | IX |
| Kurzfassung / Abstract | XIII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Grundlagen der Metallhydride | 5 |
| 2.1 Einführung | 5 |
| 2.2 Thermodynamische Grundlagen des Systems Metall-Wasserstoff | 6 |
| 2.2.1 Ideale Konzentrations-Druck-Isothermen und Van't-Hoff-Gleichung | 6 |
| 2.2.2 Verhalten realer Metall-Wasserstoff-Systeme | 9 |
| 2.2.2.1 Hysterese | 9 |
| 2.2.2.2 Plateauneigung | 10 |
| 2.2.2.3 Van't-Hoff-Diagramm | 11 |
| 2.3 Reaktionskinetik und -mechanismen | 12 |
| 2.3.1 Intrinsische Hydridbildungs- und -zersetzungskinetik | 12 |
| 2.3.2 Technische Reaktionskinetik | 14 |
| 2.4 Oberflächeneigenschaften und Aktivierung von Metallhydridbildnern | 15 |
| 2.4.1 Wasserstoffadsorption an sauberen und vergifteten Metalloberflächen | 15 |
| 2.4.2 Aktivierung vergifteter Metalloberflächen | 17 |
| 2.5 Wasserstoffdiffusion im Feststoff | 18 |
| 2.6 Zyklusstabilität | 18 |
| 3 Die Systeme Mg-H und Mg-Ni-H: Stand des Wissens | 20 |
| 3.1 Das binäre Mg-H-System | 20 |
| 3.1.1 Einführung | 20 |
| 3.1.2 Kristallstruktur von Mg und MgH ₂ | 20 |
| 3.1.3 Wasserstofflöslichkeit in der α -Phase | 21 |
| 3.1.4 Thermodynamische Eigenschaften | 22 |
| 3.1.5 Wasserstoffdiffusion in Mg und in MgH ₂ | 24 |
| 3.1.6 Oberflächeneigenschaften und Aktivierung | 24 |
| 3.1.7 Reaktionsmechanismen und -kinetik | 26 |
| 3.1.7.1 Hydridbildung | 26 |
| 3.1.7.2 Hydridzersetzung | 29 |
| 3.1.8 Zyklusstabilität | 30 |
| 3.2 Das ternäre Mg-Ni-H-System | 32 |
| 3.2.1 Katalyse der Mg-H ₂ -Reaktion | 32 |
| 3.2.2 Phasendiagramm des binären Mg-Ni-Systems | 34 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.2.3 | Kristallstruktur von Mg_2Ni und Mg_2NiH_4 | 35 |
| 3.2.4 | Wasserstofflöslichkeit in Mg_2Ni (α -Phase) | 36 |
| 3.2.5 | Thermodynamische Eigenschaften des Mg_2Ni-H_2 -Systems | 36 |
| 3.2.6 | Wasserstoffdiffusion in $\alpha-Mg_2NiH_{0,3}$ und in $\beta'-Mg_2NiH_4$ | 37 |
| 3.2.7 | Oberflächeneigenschaften und Aktivierung | 37 |
| 3.2.7.1 | Mg_2Ni | 37 |
| 3.2.7.2 | $Mg-Ni$ -Systeme mit $0 < Ni/Mg < 0,5$ | 38 |
| 3.2.8 | Reaktionsmechanismen und -kinetik | 39 |
| 3.2.8.1 | Mg_2Ni | 39 |
| 3.2.8.2 | $Mg-Ni$ -Systeme mit $0 < Ni/Mg < 0,5$ | 41 |
| 3.2.9 | Zyklusstabilität | 42 |
| 3.2.9.1 | Mg_2Ni | 42 |
| 3.2.9.2 | $Mg-Ni$ -Systeme mit $0 < Ni/Mg < 0,5$ | 42 |
| 4 | Experimentelle Grundlagen und Methoden | 45 |
| 4.1 | Untersuchte Materialien | 45 |
| 4.2 | Aktivierung | 47 |
| 4.2.1 | Verfügbare Methoden | 47 |
| 4.2.2 | Verwendete Methoden und Versuchsdurchführung | 47 |
| 4.3 | Konzentrations-Druck-Isothermen | 48 |
| 4.3.1 | Verfügbare Methoden: Dynamisches und statisches Meßverfahren | 48 |
| 4.3.2 | Verwendete Methode und Versuchsaufbau | 49 |
| 4.3.3 | Verwendete Hochtemperatur-Versuchsreaktoren | 52 |
| 4.3.4 | Volumenbestimmung | 55 |
| 4.3.5 | Versuchsvorbereitung und -durchführung | 55 |
| 4.3.6 | Berechnung des Wasserstoffgehalts in der Probe | 57 |
| 4.3.7 | Ermittlung der thermodynamischen und weiterer Eigenschaften | 61 |
| 4.4 | Reaktionskinetik | 62 |
| 4.4.1 | Verfügbare Methoden | 62 |
| 4.4.2 | Versuchsaufbau und verwendete Reaktoren | 63 |
| 4.4.3 | Versuchsvorbereitung und -durchführung | 64 |
| 4.4.4 | Berechnung des Wasserstoffgehalts in der Probe | 65 |
| 4.5 | Aufheizversuch von Raum- auf Anwendungstemperatur | 66 |
| 4.6 | Kontaminationsversuch mit einem H_2-Luft-Gemisch | 66 |
| 4.7 | Zyklusstabilität | 67 |
| 4.7.1 | Verfügbare Methoden | 67 |
| 4.7.2 | Verwendete Methode und Versuchsaufbau | 67 |
| 4.7.3 | Versuchssteuerung | 70 |
| 4.7.4 | Bestimmung der reversiblen Kapazität | 72 |
| 4.8 | Ergänzende physikalische Untersuchungsmethoden | 73 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Versuchsergebnisse und Diskussion | 75 |
| 5.1 | Aktivierung | 75 |
| 5.2 | Konzentrations-Druck-Isothermen | 77 |
| 5.2.1 | Untersuchungen zum Vergleich dynamischer und statischer KDI | 77 |
| 5.2.1.1 | Dynamische KDI von Mg(Ni) | 78 |
| 5.2.1.2 | Statische KDI von Mg(Ni) | 80 |
| 5.2.1.3 | Vergleich zwischen dynamischen und statischen KDI von Mg(Ni) | 80 |
| 5.2.2 | Dynamische KDI zur Ermittlung der thermodynamischen und weiterer Eigenschaften | 83 |
| 5.2.2.1 | Mg(Ni) | 83 |
| 5.2.2.2 | Mg | 85 |
| 5.2.2.3 | Mg-5 Gew.% Ni | 86 |
| 5.2.2.4 | Mg _{2,23} Ni | 87 |
| 5.2.3 | Van't-Hoff-Diagramme und thermodynamische Eigenschaften | 89 |
| 5.2.4 | Plateauneigung | 92 |
| 5.2.5 | Wasserstofflöslichkeit in der α -Phase | 92 |
| 5.3 | Reaktionskinetik | 94 |
| 5.3.1 | Hydridbildungskinetik | 95 |
| 5.3.1.1 | Mg(Ni) | 95 |
| 5.3.1.2 | Vergleich zwischen Mg, Mg(Ni) und Mg-5 Gew.% Ni | 109 |
| 5.3.1.3 | Mg _{2,23} Ni und Vergleich mit Mg(Ni) | 122 |
| 5.3.2 | Hydridzersatzungskinetik | 126 |
| 5.3.2.1 | Mg(Ni) | 126 |
| 5.3.2.2 | Hydridzersatzungskinetik von Mg in Abhängigkeit vom Druck | 131 |
| 5.3.2.3 | Vergleich zwischen Mg, Mg(Ni) und Mg-5 Gew.% Ni | 133 |
| 5.3.2.4 | Mg _{2,23} Ni und Vergleich mit Mg(Ni) | 133 |
| 5.4 | Wasserstoffabsorption und -desorption während des Aufheizversuches | 138 |
| 5.5 | Kontaminationsversuche mit einem H₂-Luft-Gemisch | 143 |
| 5.6 | Zyklusstabilität von Mg(Ni) | 146 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick | 154 |
| A | Anhang | 159 |
| A.1 | Probenspezifische Daten und Daten von Versuchsanlagen | 159 |
| A.2 | Weitere Berechnungsfälle des Wasserstoffgehalts bei KDI-Versuchen | 162 |
| A.2.1 | Erste KDI-Anlage | 162 |
| A.2.1.1 | Dynamische Desorption | 162 |
| A.2.1.2 | Statische Absorption | 162 |
| A.2.1.3 | Statische Desorption | 163 |
| A.2.2 | Zweite KDI-Anlage | 164 |
| A.2.2.1 | Dynamische Absorption | 164 |
| A.2.2.2 | Dynamische Desorption | 164 |

| | |
|---|----------------|
| A.3 Fehleranalyse | 165 |
| A.3.1 Grundlagen | 165 |
| A.3.2 Fehlergrenzen direkt gemessener Größen | 168 |
| A.3.2.1 Probenmassen | 168 |
| A.3.2.2 Wasserstoff-Massendurchflußraten | 168 |
| A.3.2.3 Drücke | 168 |
| A.3.2.4 Temperaturen | 169 |
| A.3.3 Fehlergrenzen berechneter Größen | 171 |
| A.3.3.1 Volumina | 171 |
| A.3.3.2 Wasserstoffgehalte in den Proben | 171 |
| A.4 Ergebnisse der ergänzenden physikalischen Untersuchungen | 175 |
| A.4.1 Röntgenbeugungsspektren | 175 |
| A.4.2 Raster-Elektronenmikroskopien inkl. EDX | 180 |
| A.4.2.1 Mg(Ni), Mg und Mg-5 Gew.% Ni | 180 |
| A.4.2.2 Mg _{2,23} Ni | 189 |
| A.4.3 Laser-Granulometrie | 189 |
| A.4.3.1 Mg(Ni), Mg und Mg-5 Gew.% Ni | 189 |
| A.4.3.2 Mg _{2,23} Ni | 193 |
| A.4.4 BET-Oberflächenanalyse | 195 |
| A.4.4.1 Mg(Ni), Mg, und Mg-5 Gew.% Ni | 195 |
| A.4.4.2 Mg _{2,23} Ni | 197 |
| Literaturnachweis | 198 |