



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg  
*Hamburg University of Applied Sciences*

 Helmholtz-Zentrum  
Geesthacht  
Zentrum für Material- und Küstenforschung

## Bachelorarbeit

Tobias Werner

# Verbesserung der Wasserstoffspeichereigenschaften eines reaktiven Hydridkomposits durch Optimierung des Herstellungsprozesses

*Fakultät Technik und Informatik  
Department Maschinenbau und Produktion*

*Faculty of Engineering and Computer Science  
Department of Mechanical Engineering and  
Production Management*



**Tobias Werner**

**Verbesserung der  
Wasserstoffspeichereigenschaften eines  
reaktiven Hydridkomposits durch  
Optimierung des Herstellungsprozesses**

Bachelorarbeit eingereicht im Rahmen der Bachelorprüfung

im Studiengang Maschinenbau/ Energie- und Anlagensysteme am Department  
Maschinenbau und Produktion der Fakultät Technik und Informatik der Hochschule für  
Angewandte Wissenschaften Hamburg  
in Zusammenarbeit mit:

Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH  
Abteilung: Nanotechnologie  
Straße Nr.: Max-Planck-Straße 1  
PLZ Ort: 21502 Geesthacht

Erstprüfer/in: Prof. Dr.-Ing. Heike Frischgesell  
Zweitprüfer/in: Dr. rer. nat. Martin Dornheim

Industrieller Betreuer/in: Julian Jepsen, Nina Busch

Abgabedatum: 13.09.2013

## Zusammenfassung

### Thema der Bachelorarbeit:

Verbesserung der Wasserstoffspeichereigenschaften eines reaktiven Hydridkomposits durch Optimierung des Herstellungsprozesses

### Stichworte:

Energiespeicher; Wasserstoffspeicherung; Metallhydrid, Reaktive Hydridkomposite; Lithiumborhydrid; Mahlparameter; Hochenergiemahlen

### Kurzzusammenfassung:

Energie kann in Form von Wasserstoff in so genannten Metallhydriden gespeichert werden, die durch eine hohe volumenbezogene Energiedichte ausgezeichnet sind. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Optimierung des Herstellungsprozesses eines auf Lithiumborhydrid und Magnesiumhydrid basierenden Reaktiven Hydridkomposits mit dem Additivzusatz Titan(III)chlorid. Unter Verwendung einer Planetenkugelmühle wurde der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit, des Füllungsgrades im Mahlbehälter sowie der Mahldauer auf die Beladungszeit und Kapazität untersucht.

### Bachelor Thesis title:

Improvement of the hydrogen storage characteristics in a reactive Hydride-Composite by optimization of the production process

### Keywords:

energy storage; hydrogen storage; metal hydride; Reactive Hydride-Composite; lithiumborhydride; milling parameter; high energy ball milling

### Abstract:

Hydrogen, as an energy carrier, can be stored in metal hydrides, which stand out due to high volumetric energy density. In this work the improvement of the milling parameters for the preparation of a Reactive Hydride-Composite is described. By using a planetary ball mill, the influence of rotation velocity, filling degree of the vials as well as the milling time on the reaction time and capacity are investigated.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>VI</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Wasserstoffspeicherung .....	3
1.1.1 Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden .....	4
1.1.1.1 Reaktionsmechanismus in Metallhydriden .....	5
1.1.1.2 Reaktive Hydridkomposite .....	8
1.1.1.3 Betrachtetes Komposit .....	11
1.1.1.4 Herstellungseinfluss auf die Kinetik .....	13
1.2 Aufgabenstellung .....	16
<b>2. Experimentelle Methoden .....</b>	<b>17</b>
2.1 Herstellungsverfahren des Speichermaterials .....	17
2.1.1 Ausgangspulver .....	17
2.1.2 Hochenergiemahlen .....	18
2.1.3 Untersuchte Mahlserien .....	20
2.2 Charakterisierung des Speichermaterials .....	22
2.2.1 Wasserstofftitrationsanlage .....	22
2.2.2 Röntgendiffraktometrie .....	25
2.3 Berechnung der eingebrachten Mahlenergie .....	29
2.4 Experimentelle Bestimmung der Schüttdichte .....	32
<b>3. Ergebnisse und Auswertung .....</b>	<b>34</b>
3.1 Kinetische Messungen .....	34
3.1.1 Kinetische Messungen unter Variation der Rotationsgeschwindigkeiten .....	35
3.1.1.1 Vergleich unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeiten bei konstanter Mahldauer .....	35
3.1.1.2 Vergleich unterschiedlicher Mahldauern bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit .....	37

3.1.1.3	Übersicht der kinetischen Ergebnisse zu den Rotationsgeschwindigkeit ..	39
3.1.2	Kinetische Messungen unter Variation der Füllungen.....	43
3.1.2.1	Vergleich unterschiedlicher Füllungen bei konstanter Mahldauer .....	43
3.1.2.2	Vergleich unterschiedlicher Mahldauern bei konstanter Füllung .....	45
3.1.2.3	Übersicht der kinetischen Ergebnisse unter Variation der Füllungen.....	47
3.2	Vergleich der Kapazitäten.....	51
3.3	Kristallitgrößen .....	54
3.3.1	Kristallitgrößen in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit .....	54
3.3.2	Kristallitgrößen in Abhängigkeit der Füllung.....	57
3.4	Schüttdichten in Abhängigkeit der Mahldauer .....	59
<b>4</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>60</b>
4.1	Einfluss der Kinetik .....	60
4.2	Abweichung der theoretisch und experimentell bestimmten Wasserstoff- Speicherkapazität .....	69
4.3	Auswahl der Mahlparameter.....	72
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>74</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>75</b>
	<b>Anhang A: Theoretische maximale Wasserstoff-Speicherkapazität .....</b>	<b>78</b>
	<b>Anhang B: Zyklisierung des ungemahlten Komposits .....</b>	<b>79</b>
	<b>Anhang C: Messwerte zu den Kinetikkurven.....</b>	<b>81</b>
	<b>Anhang D: Exemplarische Diffraktogramme der hergestellten Proben .....</b>	<b>82</b>
	<b>Anhang E: Messwerte zu den Kristallitgrößen.....</b>	<b>84</b>
	<b>Anhang F: Ergebnisse aus der Mahlenergieberechnung .....</b>	<b>86</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Reichweiten von Reserven und Ressourcen auf Basis von Welt- Jahresverbräuchen für die fossilen Energieträger Erdöl, Erdgas, Kohle und Uran [BGR 2012].	1
Abbildung 2: Stufen der Absorption [Busch 2012].....	6
Abbildung 3: Van't Hoff-Isochore [Jepsen 2009] .....	7
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Reaktion eines Reaktiven Hydridkomposites [HZG].....	9
Abbildung 5: Zeitlicher Ablauf der Absorption und Desorption .....	12
Abbildung 6: Exemplarischer Partikel bestehend aus $MgB_2$ und LiH.....	13
Abbildung 7: Aufbau und Prinzip der Planetenkugelmühle Typ Pulverisette 5 .....	19
Abbildung 8: Einfaches Messprinzip .....	23
Abbildung 9: Erweitertes Messprinzip .....	23
Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Diffraktometers.....	26
Abbildung 11: Exemplarische Halbwertsbreite eines Reflexes, die x-Achse entspricht dem Beugungswinkel $2\theta$ die y-Achse der Intensität [Wikipedia] .....	27
Abbildung 12: Flugbahn einer Mahlkugel in einem Mahlbehälter [Burgio et al. 1990] .....	29
Abbildung 13: Variierte Rotationsgeschwindigkeiten nach 2, 10 und 30 Std. Mahldauer; 50% Füllung; 2. Zyklus.....	36
Abbildung 14: Variierte Mahldauer bei 50 und 130 U/min Rotationsgeschwindigkeit; 50% Füllung; 2. Zyklus.....	37
Abbildung 15: Variierte Mahldauer bei 230 und 330 U/min Rotationsgeschwindigkeit; 50% Füllung; 2. Zyklus.....	38
Abbildung 16: Vergleich der Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit mit variierter Mahldauer von 2, 10 und 30 Std.....	39
Abbildung 17: Vergleich der Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit mit variierter Mahldauer von 2, 10 und 30 Std.....	40
Abbildung 18: Vergleich der Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer mit variierter Rotationsgeschwindigkeit von 50, 130, 230 und 330 U/min.....	41
Abbildung 19: Vergleich der Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer mit variierter Rotationsgeschwindigkeit von 50, 130, 230 und 330 U/min.....	42

Abbildung 20: Variierte Füllungen nach 2,10 und 30 Std. Mahldauer; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min; 2. Zyklus .....	44
Abbildung 21: Variierte Mahldauer bei konstanten Füllungen von 10 und 25%; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min; 2. Zyklus .....	45
Abbildung 22: Variierte Mahldauer bei konstanten Füllungen von 50 und 75%; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min; 2. Zyklus .....	46
Abbildung 23: Vergleich der Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Füllung .....	47
Abbildung 24: Vergleich der Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Füllung n .....	48
Abbildung 25: Vergleich der Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer .....	49
Abbildung 26: Vergleich der Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer .....	50
Abbildung 27: Vergleich der Kapazitäten bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten und Mahldauer .....	51
Abbildung 28: Vergleich der Kapazitäten bei unterschiedlichen Füllungen und Mahldauer ..	52
Abbildung 29: Kristallitgrößen von MgB <sub>2</sub> in Abhängigkeit der Mahldauer unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit .....	54
Abbildung 30: Kristallitgrößen von MgB <sub>2</sub> in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit unter Variation der Mahldauer .....	55
Abbildung 31: Kristallitgrößen MgB <sub>2</sub> zyklierter Proben in Abhängigkeit der Mahldauer und Rotationsgeschwindigkeit .....	56
Abbildung 32: Kristallitgrößen von MgB <sub>2</sub> in Abhängigkeit der Mahldauer unter Variation der Füllung .....	57
Abbildung 33: Kristallitgrößen von MgB <sub>2</sub> in Abhängigkeit der Füllung unter Variation der Mahldauer .....	58
Abbildung 34: Schüttdichte in Abhängigkeit der Mahldauer unter Berücksichtigung des Fehlers; Mahlparameter: Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min, Füllung 50%, Mahlkugelanteil 5:1, Mahldauer 2, 10 und 30 Stunden .....	59
Abbildung 35: Absorptionszeit* in Abhängigkeit der spezifischen Mahlenergie unter Variation der Rotationsgeschwindigkeiten und Füllungen .....	61
Abbildung 36: Desorptionszeit* in Abhängigkeit der spezifischen Mahlenergie unter Variation der Rotationsgeschwindigkeiten und Füllungen .....	62



Abbildung 37: Kristallitgrößen von $MgB_2$ in Abhängigkeit der spezifischen Mahlenergie unter Variation der Rotationsgeschwindigkeiten und Füllungen; unzykliert .....	64
Abbildung 38: Absorptionszeit* in Abhängigkeit zu der unzyklierten Kristallitgröße von $MgB_2$ nach dem Mahlen.....	65
Abbildung 39: Desorptionszeit* in Abhängigkeit zu der unzyklierten Kristallitgröße von $MgB_2$ nach dem Mahlen.....	66
Abbildung 40: Phasenentwicklung in Abhängigkeit zu der Mahldauer für Proben mit 25% Füllung; BPR 20:1; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min, (unzykliert) .....	70
Abbildung 41: Phasenentwicklung in Abhängigkeit der Füllung bei 30 Stunden Mahldauer, (unzykliert).....	71
Abbildung 42: Zyklisierung des ungemahlten Komposits; 1-5 Absorption.....	79
Abbildung 43: Zyklisierung des ungemahlten Komposits; 1-5 Desorption.....	80
Abbildung 44: Exemplarische Diffraktogramm; unzykliert; Mahlkugelanteil 20:1; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min, Füllung 25%, Mahldauer 30 h.....	82
Abbildung 45: Exemplarische Diffraktogramm; zykliert; Mahlkugelanteil 5:1; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min, Füllung 50%, Mahldauer 30 h.....	83

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Varianten der Wasserstoffspeicherung [Züttel 2003], [Hirscher 2010].....	4
Tabelle 2: Standardbildungsenthalpien der Komponenten [Kubaschewski et al. 1993].....	10
Tabelle 3: Ausgangsmaterialien .....	17
Tabelle 4: Massenbezogene Zusammensetzung des RHC .....	18
Tabelle 5: Parameter der hergestellten Mahlserien .....	20
Tabelle 6: Verwendete Temperatur- und Druckbedingungen in dieser Arbeit .....	24
Tabelle 7: Geometrische und kinematische Parameter der Planetenkugelmühle Pulverisette 5 .....	31
Tabelle 8: Ergebnisse der Volumenbestimmung .....	32
Tabelle 9: Ergebnisse der Massenbestimmung.....	33
Tabelle 10: Vergleich der Mahlkugelanteile .....	68
Tabelle 11: Molare Massen gemäß Periodensystem .....	78
Tabelle 12: Messwerte zu den Rotationsgeschwindigkeiten.....	81
Tabelle 13: Messwerte zu den Füllungen.....	81
Tabelle 14: Messwerte zur Bestimmung der Kristallitgrößen bei variierten Rotationsgeschwindigkeiten und Mahldauern .....	84
Tabelle 15: Messwerte zur Bestimmung der Kristallitgrößen bei variierten Füllungen und Mahldauern .....	85
Tabelle 16: Ergebnisse zu der spezifischen Mahlenergie unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit und der Mahldauer .....	86
Tabelle 17: Ergebnisse zu der spezifischen Mahlenergie unter Variation der Füllung und der Mahldauer .....	87

## 1. Einleitung

Erdöl ist mit einem Anteil von rund 34 % am weltweiten Primärenergieverbrauch derzeit der wichtigste Energieträger.<sup>1</sup> Gleichzeitig ist Erdöl der einzige nicht erneuerbare Energierohstoff bei dem, laut der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (kurz BGR), eine steigende Nachfrage in den kommenden Jahrzehnten nicht mehr gedeckt werden kann.

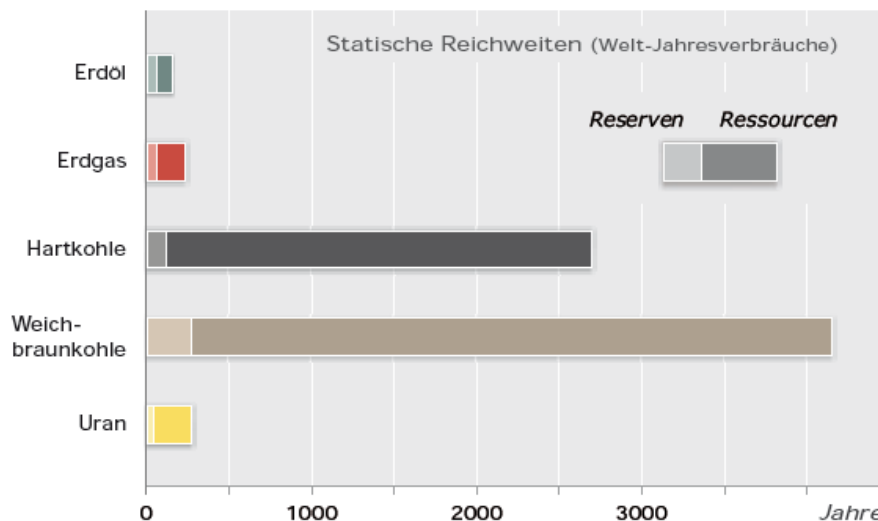


Abbildung 1: Reichweiten von Reserven und Ressourcen auf Basis von Welt-Jahresverbräuchen für die fossilen Energieträger Erdöl, Erdgas, Kohle und Uran [BGR 2012]

Die in Abbildung 1 gezeigten Reserven beinhalten nachgewiesene und mit heutiger Technik wirtschaftlich gewinnbare Energierohstoffmengen. Die Ressourcen beinhalten geologische Energierohstoffmengen, welche möglicherweise zukünftig wirtschaftlich gewinnbar sein werden. Die Reichweiten in Abbildung 1 legen die Jahresförderung aus 2011 als Welt-Jahresverbrauch zu Grunde.

Laut Prognosen der Internationalen Energieagentur (kurz IEA) wird der globale Energieverbrauch bis 2035 um mehr als ein Drittel steigen, wobei 60% der Zunahme auf

<sup>1</sup> [BGR 2012]

China, Indien und den Nahen Osten entfallen. Angesichts dieser Statistik verkürzt sich auch die Reichweite der in Abbildung 1 dargestellten Energieträger.

Neben der Ressourcenknappheit von Erdöl stellt insbesondere die globale Erderwärmung, die mit dem weltweiten CO<sub>2</sub>-Ausstoß in Folge der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Verbindung gebracht wird, ein weiteres Problem da. Laut Prognosen der IEA darf bis 2050 nicht mehr als ein Drittel der nachgewiesenen Vorkommen fossiler Brennstoffe verbraucht werden, um eine globale Erwärmung über 2 °C zu verhindern.<sup>2</sup>

Eine vielversprechende Alternative zu der Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen, bieten die *regenerativen Energien*. Sie bieten die Möglichkeit z.B. aus Wasserkraft, Sonnen- oder Windenergie Energie in Form von elektrischem Strom zur Verfügung zu stellen. Der Nachteil der *regenerativen Energien* liegt in der unregelmäßigen Stromproduktion, da beispielsweise nur bei Wind und Sonne Strom erzeugt werden kann. Um die zeitlich schwankende Stromproduktion der ebenfalls zeitlich schwankenden Stromnachfrage anpassen zu können, ist das Thema Energiespeicherung von zentraler Bedeutung. Die Wasserstofftechnologie bietet die Möglichkeit, gewonnene Energie z.B. von Windkraftanlagen mittels Elektrolyse in Form von Wasserstoff zu speichern und sie zu einem späteren Zeitpunkt bedarfsgerecht, zum Beispiel durch eine Brennstoffzelle, wieder abzugeben. Des Weiteren eignet sich Wasserstoff als alternativer Treibstoff zu Benzin oder Diesel.

Wasserstoff besitzt mit 33,3 kWh/kg eine fast dreimal so hohe massenbezogene Energiedichte wie Diesel oder Benzin (ca. 12 kWh/kg) und besitzt damit ein großes Potential als Energieträger. Eine Herausforderung der Wasserstofftechnologie stellt die geringe volumenbezogenen Energiedichte von Wasserstoff bei Normbedingungen (1 bar, 0 °C) im Vergleich zu Benzin oder Diesel dar. Die Steigerung der volumenbezogenen Energiedichte von Wasserstoff hängt stark von der Speichervariante ab und ist somit Gegenstand der Forschung.

---

<sup>2</sup> Das 2-Grad-Ziel beschreibt das Ziel der internationalen Klimapolitik, die globale Erwärmung auf weniger als zwei Grad gegenüber dem Niveau vor Beginn der Industrialisierung zu begrenzen

## 1.1 Wasserstoffspeicherung

Große Mengen Wasserstoff in einem kleinen Raum zu speichern ist auf Grund der geringen Dichte von Wasserstoff bei Umgebungsdruck und Raumtemperatur eine Herausforderung.<sup>3</sup>

Wasserstoff kann mit bis zu 800 bar in Druckbehältern bei Umgebungstemperatur gespeichert werden. Die volumenbezogene Energiedichte beträgt in diesem Zustand mit 1,33 kWh/l, etwa ein Sechstel derjenigen von Benzin.<sup>4</sup>

Eine weitere Speichervariante stellt die Speicherung im flüssigen Zustand bei geringerem Überdruck (< 5 bar) dar. Die volumenbezogene Energiedichte ist mit 2,36 kWh/l etwa doppelt so groß wie die des Druckspeichers.<sup>5</sup> Dies entspricht etwa ein Viertel der volumenbezogenen Energiedichte von Benzin. Ein Nachteil dieser Speichervariante ist die tiefe Temperatur von -253 °C die zum Verflüssigen von Wasserstoff notwendig ist. Der Energieaufwand zum Verflüssigen beträgt laut dem Deutschen Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband [DWV 2009] etwa ein Drittel der im Wasserstoff enthaltenen Energie. Zudem ist diese Speichervariante über einen längeren Zeitraum verlustbehaftet, da der Siedepunkt von Wasserstoff sehr niedrig ist. Aus diesem Grund müssen Flüssigspeichertanks als halb-offene Systeme ausgelegt sein.

Bei der Speicherung von Wasserstoff in Metallhydriden wird der Wasserstoff atomar in das Metallgitter von Metallen oder Metalllegierungen eingelagert. Auf diese Weise lassen sich im Vergleich zu den anderen Speichervarianten höhere volumenbezogene Energiedichten, wie zum Beispiel ca. 4 kWh/l bei Lithiumborhydrid erzielen.

Einen Überblick über die verschiedenen Speichervarianten liefert die nachfolgende Tabelle:

---

<sup>3</sup> 1 kg Wasserstoff hat bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck ein Volumen von 11 m<sup>3</sup>

<sup>4</sup> [Züttel 2003]

<sup>5</sup> [Züttel 2003]

Tabelle 1: Varianten der Wasserstoffspeicherung [Züttel 2003], [Hirscher 2010]

Variante	Gravimetrische Dichte des Gesamtspeichersystems <sup>6</sup> [Gew.%]	Volumetrische Dichte [kg H <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	Temperatur [°C]	Druck [bar]
Gasförmig	< 5,5	<40	20	800
Flüssig	< 6	70,8	-253	<5
Chemisch gebunden in Metallhydriden	<2,4	<150	spezifisch	spezifisch

### 1.1.1 Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden

Wasserstoff kann mit einer Vielzahl von Metallen und Legierungen ein Metallhydrid bilden. Eine wichtige Voraussetzung für die Speicherung ist, dass die Verbindung zwischen Wasserstoff und Metall reversibel ist: Der vom Metall aufgenommene Wasserstoff muss auch wieder vollständig abgegeben werden können.

Folgende Eigenschaften eines Metallhydridspeichers sind von besonderer Bedeutung:<sup>7</sup>

- Be- und Entladegeschwindigkeit
- Masse an Wasserstoff, der bezogen auf das Speichermaterial reversibel aufgenommen bzw. abgegeben werden kann
- Temperatur und Druck, bei welchen Be- und Entladung stattfinden
- Reaktionswärme (Reaktionsenthalpie), die z.B. bei der Absorption abgeführt werden muss

<sup>6</sup> Die gravimetrische Dichte entspricht dem Massenanteil an Wasserstoff im Speichermaterial inklusive Tank bzw. der maximalen Speicherkapazität in [Gew.-%] oder [kg\*H<sub>2</sub>\*100/kg<sub>Speicher</sub>]

<sup>7</sup> [Oelerich, 2000]

- Keine bis geringe Abnahme der Kapazität über die Zyklen<sup>8</sup>

Eine schnelle reversible Zyklisierung von hohen Kapazitäten bei moderaten Temperaturen und Drücken, welche beispielsweise für die mobile Anwendung Voraussetzungen sind, stellen für die Metallhydride eine Herausforderung dar.

Dennoch können alle zuvor aufgezählten Eigenschaften im Einzelnen von bereits bekannten Metallhydriden sehr zufriedenstellend erfüllt werden.

### ***1.1.1.1 Reaktionsmechanismus in Metallhydriden***

Die Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff wird bei Metallhydriden vereinfacht durch folgende reversible Reaktion beschrieben.



Die exotherme Hinreaktion, also die Bildung des Metallhydrids, ist die Absorption. Die endotherme Rückreaktion, also die Rückbildung des Metalls unter Abgabe von Wasserstoff, ist die Desorption.

Der Vorgang der Absorption kann wie in Abbildung 2 dargestellt, in vier Stufen unterteilt werden:<sup>9</sup>

---

<sup>8</sup> Folgt auf eine Absorption eine Desorption spricht man von einem Zyklus. Entsprechend wird die Beladung und die Entladung des Speichermaterials mit Wasserstoff Zyklisierung genannt

<sup>9</sup> Vgl. [Oelerich 2000] und [Busch 2012]

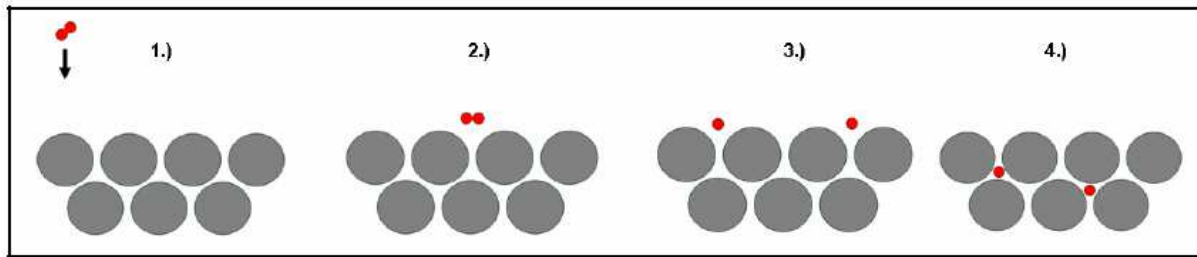


Abbildung 2: Stufen der Absorption [Busch 2012]

- 1) Transport des Wasserstoffmoleküls (in Abbildung 2 rot dargestellt) an die Metalloberfläche
- 2) Bindung des Wasserstoffmoleküls an die Metalloberfläche durch Van-Der-Waals-Kräfte (Physisorption)
- 3) Dissoziation (Aufspaltung) des Wasserstoffmoleküls und Adsorption (Chemisorption) der zwei Wasserstoffatome an das Metallgitter
- 4) Diffusion in das Metallgitter und Keimbildung (Wachstum der Hydridphase)

Die Desorption läuft entsprechend in umgekehrter Reihenfolge ab.

Die Schritte 1) - 4) bestimmen die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme und Wasserstoffabgabe und können im allgemeinen durch einen geeigneten Katalysator beeinflusst werden wie im Folgenden erläutert wird: Laut Oelerich [Oelerich 2000] können nicht alle Metalle (z.B. Magnesium) Wasserstoffmoleküle eigenständig aufspalten, um die zuvor beschriebene 3. Stufe der Absorption zu durchlaufen. In diesen Fällen muss die Dissoziation katalysiert werden. Die Katalyse erfolgt durch die Zugabe so genannter Additive, welche die Dissoziation beschleunigen. Des Weiteren dienen Additive dem Beschleunigen der Phasenumwandlungen im Metallhydrid und ermöglichen somit schnellere Beladungszeiten. Die Ursache wird im Kapitel 1.1.1.4 erläutert.

Additive können in der Regel keinen Wasserstoff speichern und senken daher die Wasserstoffspeicherkapazität.

Das Einsetzen der Absorption und der Desorption ist abhängig von dem Gleichgewichtsdruck  $p_{eq}$  und der Temperatur  $T$  sowie der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  (entspricht der Wärme in



Reaktionsgleichung 1) und der Reaktionsentropie  $\Delta S$ . Die Reaktionsenthalpie und -entropie sind feste materialspezifische Größen, deren Bestimmung durch die Konzentrations-Druck-Isotherme in der Literatur z.B. von Varin [Varin et al. 2009] beschrieben wird.

Der Gleichgewichtsdruck wird als Funktion der inversen Temperatur  $1/T$  durch die so genannte Van't Hoff-Gleichung beschrieben:

$$\ln(p_{eq}) = \frac{\Delta H_R}{R_m \cdot T} - \frac{\Delta S}{R_m} \quad (1)$$

Trägt man den Gleichgewichtsdruck  $p_{eq}$  über die Temperatur  $T$  bei bekannter Reaktionsenthalpie und -entropie auf, lassen sich für ein Material die Absorptions- und Desorptionsbedingungen bestimmen.

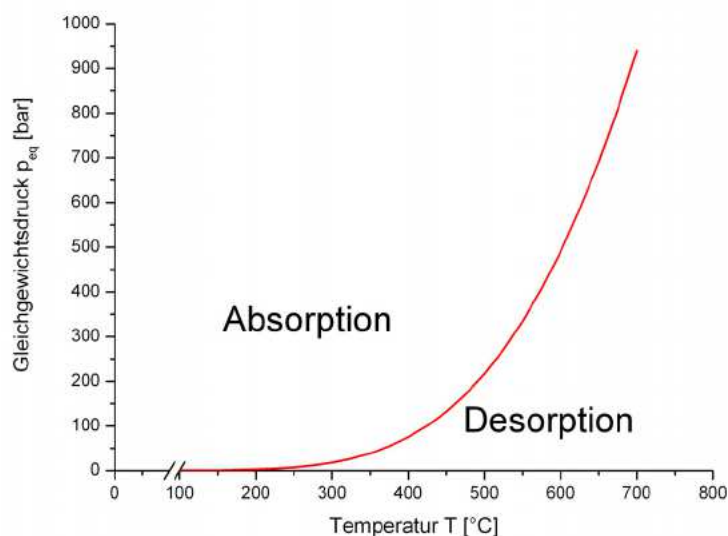


Abbildung 3: Van't Hoff-Isochore [Jepsen 2009]

In der Abbildung 3 ist zu erkennen, dass bei einer gegebenen Temperatur der Absorptionsdruck  $p_{abs}$  größer als  $p_{eq}(T)$  sein muss und der Desorptionsdruck  $p_{des}$  kleiner als  $p_{eq}(T)$ . Laut Oelerich [Oelerich 2000] hat das Verhältnis aus  $p_{abs}/p_{eq}(T)$  und  $p_{des}/p_{eq}(T)$  einen Einfluss auf die Bildung von Hydridkeimen bei der Wasserstoffaufnahme von Metallen und hat damit Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

### 1.1.1.2 Reaktive Hydridkomposite

Absorptions- und Desorptionsbedingungen können durch die Veränderung der Reaktionsenthalpie beeinflusst werden. Eine hohe Reaktionsenthalpie steht für eine hohe thermodynamische Stabilität und berechnet sich nach folgender Formel:

$$\Delta H_R = \sum (\Delta H_F)_{\text{Produkte}} - \sum (\Delta H_F)_{\text{Edukte}} \quad (2)$$

Wobei  $\Delta H_F$  der Bildungsenthalpie entspricht und die Einheit [J/mol] hat.

Durch die Bildung neuer Legierungen oder intermetallischen Verbindungen kann die Reaktionsenthalpie destabilisiert und somit verringert werden. Daraus folgt, dass eine Reaktion bereits bei einer geringeren Temperatur und einem geringeren Druck stattfinden kann, was aus technischer Sicht ein Vorteil ist. Der Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass oftmals nicht alle Reaktanden einer Metalllegierung Wasserstoff speichern können. In Folge dessen reduziert sich die Wasserstoff-Speicherkapazität.

Eine Lösung dieses Problems bieten die Reaktiven Hydridkomposite (kurz RHC): Dabei reagieren zwei oder mehrere Hydride miteinander und bilden eine neue stabile Verbindung unter Abgabe von Wasserstoff (siehe Abbildung 4).

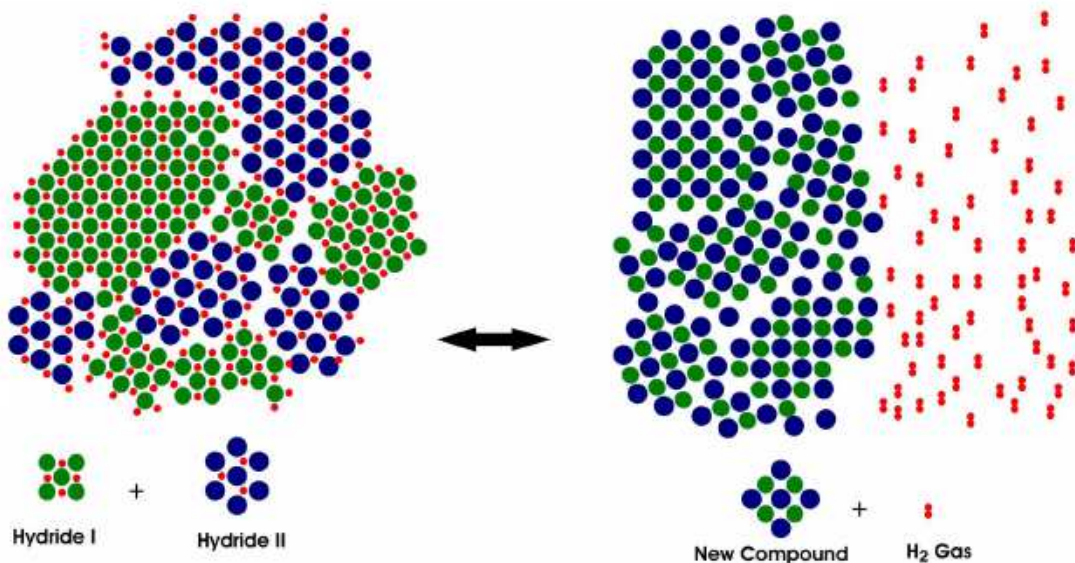
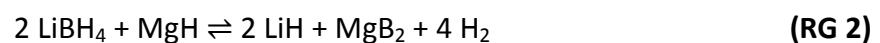


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Reaktion eines Reaktiven Hydridkomposites [HZG]

Die Bildung der neuen stabilen Phase (In Abbildung 4 als *New Compound* bezeichnet) verläuft thermodynamisch entgegengesetzt zur Desorptionsreaktion. Auf diese Weise liefert die exotherme Bildung der stabilen Phase einen Teil der Energie, die für die endotherme Desorption nötig ist. Da es sich bei den Edukten I und II um Hydride handelt, bleibt die Wasserstoffspeicherkapazität auf einem hohen Niveau.

Das in Abbildung 4 dargestellte Hydrid I entspricht in dieser Arbeit Lithiumborhydrid und das Hydrid II Magnesiumhydrid. Das neue Komposit entspricht Magnesium(II)borid (siehe Reaktionsgleichung 2).<sup>10</sup>



Die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_R^\circ$  der Reaktionsgleichung 2 beträgt  $\pm 183,62 \text{ kJ/mol}$  und berechnet sich nach der Gleichung 2 mit den in Tabelle 2 aufgelisteten Standardbildungsenthalpien.

<sup>10</sup> Das in dieser Arbeit betrachtete Komposit besitzt noch weitere Bestandteile die im Abschnitt 1.1.1.3 erläutert werden.

Tabelle 2: Standardbildungsenthalpien der Komponenten [Kubaschewski et al. 1993]

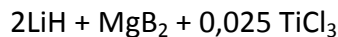
Komponente [-]	Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ$ [kJ/ mol]
LiBH <sub>4</sub>	-190,46
MgH <sub>2</sub>	-76,1
LiH	-90,7
MgB <sub>2</sub>	-92
H <sub>2</sub>	0

Bei der Absorption ist die Standardbildungsenthalpie negativ (Wärme wird abgegeben); bei der Desorption hingegen positiv (Wärme wird aufgenommen).

Während reines Lithiumborhydrid ab ca. 600°C desorbiert, reagiert das RHC bereits bei ca. 300 °C, was aus vielerlei Hinsicht ein Vorteil ist.

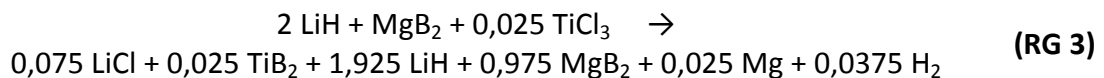
### 1.1.1.3 Betrachtetes Komposit

Das in dieser Arbeit untersuchte Komposit besteht aus den desorbierten Reaktionspartnern, Lithiumhydrid (LiH) und Magnesium(II)borid (MgB<sub>2</sub>) sowie dem Additiv Titan(III)chlorid (TiCl<sub>3</sub>). Es besitzt folgende stöchiometrische Zusammensetzung:

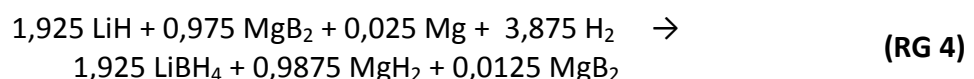


Der Einfluss des Additivs Titan(III)chlorid und weiterer Additive auf das betrachtete Komposit wird von Bösenberg [Bösenberg 2010] genauer beschrieben. Der Anteil an Additiv wurde von Busch [Busch 2012] variiert. Dabei wurde mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von  $2\text{LiH} + \text{MgB}_2 + 0,025\text{TiCl}_3$  eine maximale Speicherkapazität bei ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit erzielt.

Während des Mahlprozesses werden die Ausgangsmaterialien miteinander vermengt. Dabei wird folgende Reaktion angenommen:<sup>11</sup>



Der entstandene Wasserstoff von 0,0375 mol entweicht nach dem Öffnen des Mahlbehälters in die Handschuhbox. Da die Reaktionsgleichung 3 durch die Zugabe des Additivs und der Abgabe des Wasserstoffs beim Mahlvorgang von der Reaktionsgleichung 2 in Kapitel 1.1.1.2 abweicht, wird die Reaktionsgleichung zur Beschreibung der Wasserstoffaufnahme unter Beibehaltung des Reaktionsmechanismus wie folgt umformuliert:



---

<sup>11</sup> Vgl. [Deprez et al. 2011]

Die Bestandteile Lithiumchlorid (LiCl) und Titan(II)borid (TiB<sub>2</sub>) aus der Reaktionsgleichung 3 können kein Wasserstoff speichern und werden daher in der Reaktionsgleichung 4 nicht berücksichtigt.

Aus den Reaktionsgleichungen 3 und 4 lässt sich die theoretische maximale Wasserstoffspeicherkapazität ( $K_{\text{theoretisch}}$ ) berechnen. Die theoretische maximale Wasserstoffspeicherkapazität entspricht dem Verhältnis aus der Masse an Wasserstoff, die reversibel vom Speichermaterial aufgenommen werden kann (Masse an H<sub>2</sub> in RG 4), zu der Masse des Speichermaterials (Summe der Bestandteile in RG 3 unter Ausschluss des entwichenen Wasserstoff). Die theoretische maximale Wasserstoffspeicherkapazität beträgt für das betrachtete Komposit 11,91 Gew.-%.<sup>12</sup>

Im Gegensatz zu der Absorption läuft die Desorption in zwei Stufen ab (siehe Abbildung 5).

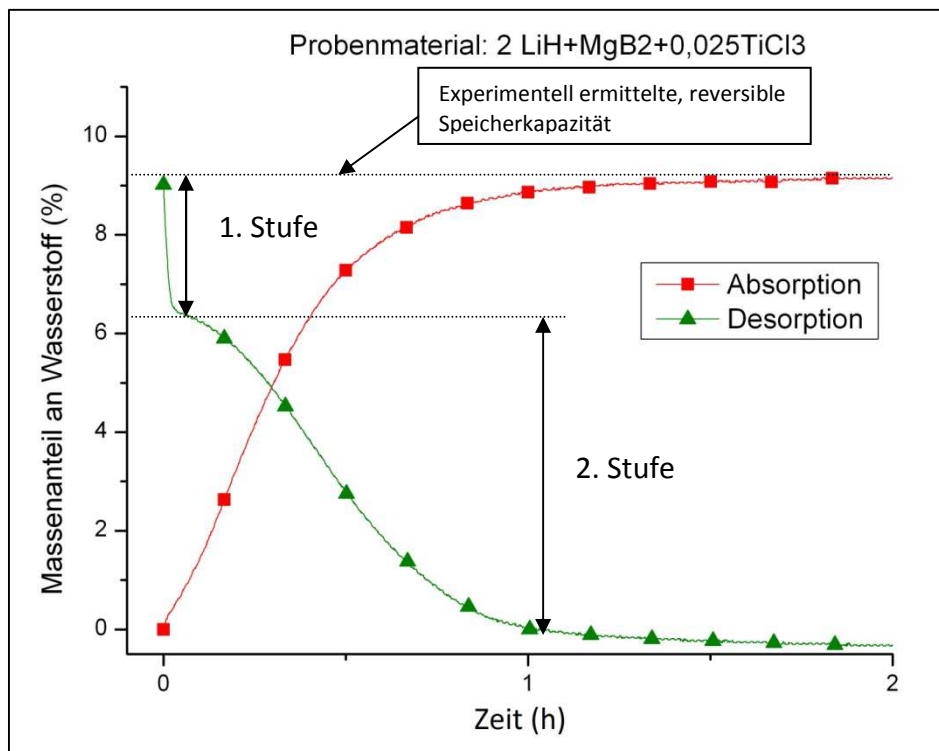


Abbildung 5: Zeitlicher Ablauf der Absorption und Desorption<sup>13</sup>

<sup>12</sup> Berechnung siehe Anhang A

<sup>13</sup> Exemplarischer Zyklus ohne Angaben der Herstellungsparameter

In Abbildung 5 ist der Massenanteil des gespeicherten Wasserstoffs gegen die Reaktionszeit der Absorption und Desorption aufgetragen. Die Stufen der Desorption unterscheiden sich durch eine unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit. Laut Bösenberg [Bösenberg 2007] desorbiert in der ersten Stufe Magnesiumhydrid und in der zweiten Stufe Lithiumborhydrid.

#### 1.1.1.4 Herstellungseinfluss auf die Kinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Absorption und Desorption wird als Kinetik bezeichnet. Die Kinetik ist unter anderem von der Pulverbeschaffenheit abhängig. Die Pulveraufbereitung erfolgt in der Regel durch Hochenergiemahlen.

Laut Varin [Varin et al. 2009] führt das Hochenergiemahlen zu einer Reduktion der Partikelgröße sowie der Kristallitgröße, was nach Dornheim [Dornheim et al. 2007] positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Ein Partikel besteht in der Regel aus einer Vielzahl von Kristallen und Kristallstrukturen und im Fall der Hydridkomposite sogar unterschiedlicher Phasen. In Abbildung 6 ist ein exemplarischer Partikel bestehend aus den Phasen  $MgB_2$  und LiH dargestellt, die wiederum aus verschiedenen einkristallinen Kristalliten aufgebaut sein können.

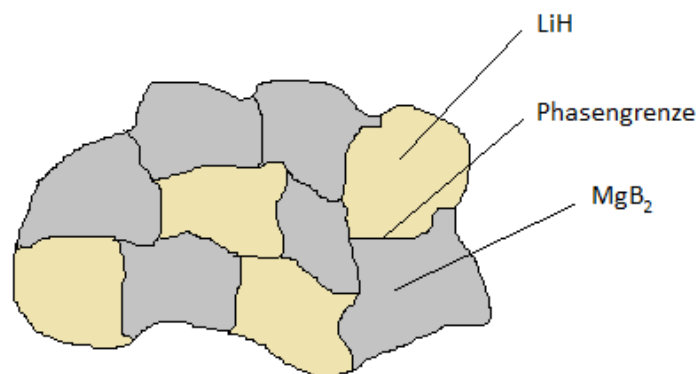


Abbildung 6: Exemplarischer Partikel bestehend aus  $MgB_2$  und LiH

Die Grenzfläche zwischen den unterschiedlichen Phasen wird als Phasengrenze, die Grenzflächen zwischen den einzelnen Körnern oder Kristalliten als Korngrenze bezeichnet. Der Einfluss der Phasengrößenverteilung bzw. der gegebenenfalls noch kleineren Kristallitgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich durch die beschleunigte Diffusion des Wasserstoffs in dem Material entlang der Phasen- bzw. Korngrenzen. Im Falle einer sehr kleinen Phasengrößenverteilung ergeben sich sehr kurze Diffusionswege für die verschiedenen Komponenten des Komposits. Die durch Röntgendiffraktion bestimmbare Kristallitgröße gibt eine untere Abschätzung für die durchschnittliche Größe der einzelnen Phasen. Darüber hinaus ist die Korngrenzdicke bei kleinen Kristallitgrößen höher, wodurch sich eine größere Diffusionsgeschwindigkeit für den Wasserstoff als auch die weiteren an der Reaktion beteiligten Atomen und Molekülen ergibt.

Der Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit, ergibt sich durch die Oberfläche des Speichermaterials. Kleinere Partikel haben im Verhältnis zum Volumen oder auch zur Masse bzw. Molzahl eine größere Oberfläche an welcher sich entsprechend mehr Wasserstoff anlagern und schließlich in das Material diffundieren kann. Zudem werden durch kleinere Partikel die Diffusionswege für den Wasserstoff verkürzt.

Des Weiteren dient das Hochenergiemahlen dem Homogenisieren des Pulver-Ausgangsgemisches, was bei den Reaktiven Hydridkompositen von großer Bedeutung ist, da wie in Kapitel 1.1.1.2 beschrieben zwischen den Phasengrenzen der beiden Hydride eine Reaktion stattfinden muss.

Im Kapitel 1.1.1.1 wurde erwähnt, dass Additive unter anderem zu schnelleren Beladungszeiten führen. Laut Bösenberg [Bösenberg 2009] wird bei der Desorption des betrachteten reaktiven Hydridkomposits, für die Bildung der intermetallischen Verbindung  $MgB_2$ , ein Anfangspunkt benötigt. Den Anfangspunkt bilden so genannte Nukleations-Keime, an denen die  $MgB_2$  Kristalle wachsen. Die Nukleations-Keime sollten in ihrem atomaren Aufbau  $MgB_2$  möglichst ähnlich sein. In der Reaktionsgleichung 3 ist beschrieben, dass während des Mahlprozesses das Additiv  $TiCl_3$  unter anderem zu  $TiB_2$  reagiert, was in seinem Aufbau  $MgB_2$  ähnelt und daher als Nukleations-Keim geeignet ist. Je mehr Nukleations-Keime vorhanden sind und je besser diese im Material verteilt sind, desto schneller kann sich



das  $\text{MgB}_2$  bilden, da es zum einen mehr „Anfangspunkte“ gibt und zum anderen die Diffusionswege verkürzt werden. Da die Bildung von  $\text{MgB}_2$  bei der Desorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, haben die Anzahl und die Verteilung der Nukleations-Keime Einfluss auf die Desorptionsgeschwindigkeit. In Folge dessen wird auch die Absorptionszeit beeinflusst, da aufgrund der Vielzahl von Keimen bei der Desorptionsreaktion anschließend eine feinere Phasenverteilung von  $\text{MgB}_2$  am Anfang der nachfolgenden Absorptionsreaktion vorliegt. Die Verteilung der Nukleations-Keime im Material erfolgt durch Hochenergiemahlen.

Laut Suryanarayana [Suryanarayana 2001] kommen beim Mahlen folgenden Variablen besondere Bedeutung zu: Rotationsgeschwindigkeit, Mahldauer, Verhältnis aus Mahlkugeln und Pulver, Füllungsgrad der Mahlbehälter mit Mahlkugeln und Temperatur. Ihr Einfluss hängt von dem Ausgangsmaterial und dessen Beschaffenheit ab.

Der Einfluss der Mahlparameter:

- i) Verhältnis aus Mahlkugeln und Pulver
- ii) Mahldauer

wurden bereits von Busch [Busch 2012] für das in dieser Arbeit betrachtete Komposit untersucht.

## 1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Bachelorthesis soll der Herstellungsprozess eines Reaktiven Hydridkomposits optimiert werden. Aufbauend auf dem aktuellen wissenschaftlichen Stand der Herstellung von Leichtmetallhydriden für die Wasserstoffspeicherung wird der Einfluss der Mahlparameter auf die Reaktionseigenschaften systematisch untersucht. Dabei sollen insbesondere die Einflüsse der Parameter:

- i) Rotationsgeschwindigkeit,
- ii) Mahldauer und
- iii) Füllungsgrad der Mahlbehälter

auf die Wasserstoffspeichereigenschaften eines auf Lithiumhydrid und Magnesium(II)borid basierenden Speichermaterials analysiert werden. Hierzu werden unter Variation der Mahlparameter Proben hergestellt und diese im Anschluss analysiert.

Die hergestellten Proben werden hinsichtlich ihrer Kristallitgröße, Schüttdichte, Reaktionsgeschwindigkeit sowie der erzielten Wasserstoffspeicherkapazitäten untersucht. In diesem Zusammenhang soll eine mögliche Abhängigkeit zu der eingebrachten Mahlenergie untersucht werden.

## 2. Experimentelle Methoden

### 2.1 Herstellungsverfahren des Speichermaterials

Dieser Abschnitt behandelt die Aufbereitung des Pulvers, die Beschreibung des Herstellungsprozesses sowie die gewählten Mahlparameter.

#### 2.1.1 Ausgangspulver

Die verwendeten Ausgangsmaterialien zur Herstellung des Reaktiven Hydridkomposits sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die Ausgangsmaterialien lagerten bereits vor Aufnahme der Arbeiten in einer Handschuhbox, welche bei leichtem Überdruck mit Argon gefüllt ist. Die Argonatmosphäre ist notwendig, da die Materialien sonst mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff reagieren würden.

Tabelle 3: Ausgangsmaterialien

Material	Reinheit	Form	Bezugsquelle
LiH	≥ 99,4 %	Pulver	Alfa Aesar
MgB <sub>2</sub>	-	Pulver	Alfa Aesar
TiCl <sub>3</sub>	≥ 99,995 %	Pulver	Sigma Aldrich

Es wurde bei der Einwaage und Vermengung der Materialien darauf geachtet, dass der Sauerstoffgehalt in der Handschuhbox immer unter 20 ppm<sup>14</sup> liegt.

Die massenbezogene Zusammensetzung des Reaktiven Hydridkomposits erfolgt nach Tabelle 4.

<sup>14</sup> ppm (engl. parts per million) entspricht 1 Teil pro Million = 0,0001 %

**Tabelle 4: Massenbezogene Zusammensetzung des RHC**

<b>Rohstoff</b>	<b>M[g/mol]</b>	<b>n [mol]</b>	<b>m [g]</b>	<b>Mischungsverhältnis Gew.%</b>
MgB <sub>2</sub>	45,927	1	45,93	69,92
LiH	7,949	2	15,90	24,20
TiCl <sub>3</sub>	154,226	0,025	3,86	5,87

### 2.1.2 Hochenergiemahlen

Das Hochenergiemahlen ist eine Möglichkeit zur Aufbereitung von Reaktiven Hydridkompositen. Wie im Kapitel 1.1.1.4 beschrieben, wird durch das Hochenergiemahlen insbesondere die Kinetik verbessert.

Für den Mahlprozess stehen abhängig von dem gewünschten Energieeintrag und der gewünschten herzustellenden Materialmasse verschiedene Hochenergiemühlen zur Verfügung. Die Mahlexperimente in dieser Arbeit wurden mit einer Planetenkugelmühle vom Typ Pulverisette 5 der Firma Fritsch durchgeführt. Sie hat im Vergleich zu anderen gängigen Mühlentypen wie der SPEX-Mühle den Vorteil, dass mit ihr größere Materialmassen verarbeitet werden können. Das ermöglicht bei den Untersuchungen zu der Mahldauer viele Probenentnahmen ohne weitere Mahlparameter, wie zum Beispiel dem Füllungsgrad im Mahlbehälter, zu sehr zu beeinflussen.

Um beim Mahlen den Kontakt zwischen Pulver und Sauerstoff zu vermeiden, befindet sich die Planetenkugelmühle ebenfalls in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox.

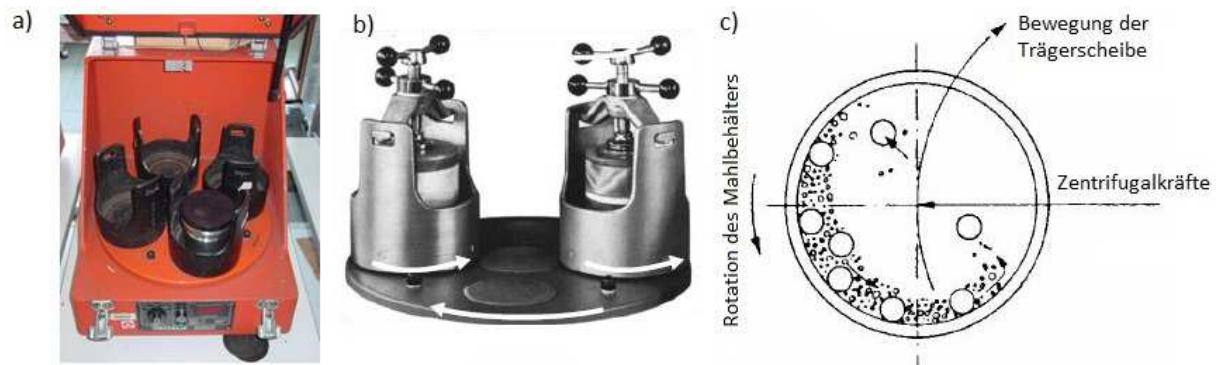


Abbildung 7: Aufbau und Prinzip der Planetenkugelmühle Typ Pulverisette 5<sup>15</sup>

Die Planetenkugelmühle besteht aus einer runden Trägerplatte auf welcher sich vier Mahlbehälter befinden (Abbildung 5a). Die Mahlbehälter sind mit Mahlkugeln und Pulver gefüllt. Sie rotieren im Betrieb entgegen der Rotationsrichtung der Trägerplatte (Abbildung 5b). Auf diese Weise wird die Bewegung der Mahlkugeln in den Mahlbehältern vorgegeben (Abbildung 5c): Die wirkenden Zentrifugalkräfte lassen die Mahlkugeln zunächst an der Becherinnenwand entlang laufen, bis diese sich in Folge der gegenläufigen Zentrifugalkräfte zwischen Trägerplatte und Mahlbehälter lösen und anschließend auf der gegenüberliegenden Becherinnenwand auftreffen. Während dieser Flugbahn kollidieren die Mahlkugeln untereinander sowie mit der Becherwand, wodurch das dazwischen liegende Pulver abhängig von der Duktilität und der Sprödigkeit wiederholt plastisch verformt oder zerbrochen wird.<sup>16</sup> Auf diese Weise entsteht eine hohe Zahl an Brüchen was die Oberfläche des Pulvers vergrößert. Nach Burgio [Burgio, 1990] ist die Mahlwirkung insbesondere von der Energie abhängig, mit welcher die Mahlkugeln auf die Becherinnenwand und das dazwischen liegende Mahlgut treffen.

Die im Folgenden erwähnte Rotationsgeschwindigkeit bezieht sich auf die Rotationsgeschwindigkeit der Trägerplatte.

<sup>15</sup> Abbildung 7 übernommen aus [Fraunhofer Dresden] und [Firma Fritsch]

<sup>16</sup> [Oelerich 2001]

### 2.1.3 Untersuchte Mahlserien

Für die Untersuchungen des Einflusses der Mahlparameter:

- i) Rotationsgeschwindigkeit,
- ii) Mahldauer und
- iii) Füllung

wurden insgesamt acht Mahlserien mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt. Die Auswahl der Mahlparameter ist in nachfolgender Tabelle aufgeführt:

Tabelle 5: Parameter der hergestellten Mahlserien

Mahlserie [#]	Füllung [%]	Mahlkugelanteil [-]	Rotationsgeschwindigkeit [U/min]	Materialmasse/ Behälter [g]
1	10	20:1	230	7,3
2	25	20:1	230	18,3
3	50	20:1	230	36,6
4	75	20:1	230	55,0
5	50	5:1	50	133,3
6	50	5:1	130	133,3
7	50	5:1	230	133,3
8	50	5:1	330	133,3

Der Mahlkugelanteil gibt das Verhältnis aus Mahlkugelmasse und Pulvermasse je Mahlbehälter an. Der Füllungsgrad eines Mahlbehälters, welcher in der Tabelle 5 als Füllung bezeichnet wird, ergibt sich aus dem Schütt-Volumen der Mahlkugeln in einem Mahlbehälter im Verhältnis zum Volumen des Mahlbehälters und wird in % angegeben. Ein bis zum oberen Rand mit Kugeln gefüllter Mahlbehälter entspricht somit einer Füllung von 100%.

Die unterschiedlichen Materialmassen in Tabelle 5 resultieren aus der vorgegebenen Füllung und dem Verhältnis aus Mahlkugeln und Pulver (Mahlkugelanteil).

Die verwendete Planetenkugelmühle erlaubt eine maximale Rotationsgeschwindigkeit von 360 U/min und eine minimale Rotationsgeschwindigkeit von 50 U/min. Um die Handschuhbox, in welcher sich die Planetenkugelmühle befindet, nicht zu starken Vibrationen auszusetzen, wurde als maximale Rotationsgeschwindigkeit 330 U/min gewählt. Für die drei weiteren Mahlserien wurden die Rotationsgeschwindigkeiten 230, 130 und 50 U/min festgelegt. Der zugehörige Mahlkugelanteil (Verhältnis aus Mahlkugelmasse und Pulvermasse je Mahlbehälter) von 5:1 gilt laut Busch [Busch 2012] für das behandelte Komposit als optimal, da er zu keiner messbaren Eisenverunreinigung und einer hohen Ausbringungsmenge führt (vgl. Tabelle 5 Materialmasse/ Behälter).

Bei einer Füllung von 50% wird laut Iasonna [Iasonna 1996] die meiste Energie auf das Pulver während des Mahlens übertragen.

Als Füllungen wurden in dieser Arbeit 10, 25, 50 und 75 % gewählt. Der Mahlkugelanteil wurde bei den Mahlserien unter Variation der Füllung auf 20:1 erhöht, da das Volumen des Mahlbehälters bei einer Füllung von 75% und einem Mahlkugelanteil von 5:1 das pulverförmige Mahlgut nicht mehr fassen konnte.<sup>17</sup> Um die Experimente vergleichbar zu halten, wurden alle Mahlexperimente unter Variation der Füllungen mit einem Mahlkugelanteil von 20:1 durchgeführt. Da bei einem größeren Mahlkugelanteil als 5:1 laut Busch [Busch 2012] Eisenabriebe an den Mahlkugeln zu erwarten sind, wurde als Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min gewählt, auch wenn der Energieeintrag bei 330 U/min größer zu erwarten wäre.

Die Variation der Mahldauer wird parallel zu den in Tabelle 5 aufgeführten Mahlserien durchgeführt. Die Mahlserien unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit, werden nach 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 und 30 Stunden Mahldauer unterbrochen. Nach jeder Unterbrechung wird dem Mahlbehälters eine Probe von ca. 0,6 g Pulver entnommen. Durch die große Anzahl der Probenentnahmen innerhalb einer Mahlserie verändert sich in Folge der Mahlkugelanteil. Um diesen entgegen zu wirken, wird mit jeder Probenentnahme, im gleichen Maße die Masse an Mahlkugeln reduziert, so dass das Mahlgut-Mahlkugelverhältnis

---

<sup>17</sup> Die Füllung berücksichtigt nur das von den Mahlkugeln eingenommenen Volumen. Das Volumen des Pulvers bleibt in dieser Betrachtungsweise unberücksichtigt.

nahezu konstant bleibt. Die Füllung verändert sich durch diesen Prozess vernachlässigbar wenig.

Bei den Mahlserien unter Variation der Füllung werden nach einer Mahldauer von 2, 10 und 30 Stunden Proben entnommen.

Insgesamt werden so in 8 Mahlserien mit je 9 bzw. 3 Probenentnahmen 48 Proben hergestellt, die im Anschluss auf Ihre Sorptionseigenschaften und Kristallitgrößen untersucht werden.

## **2.2 Charakterisierung des Speichermaterials**

Da die Bewertung der Wasserstoffspeichereigenschaften insbesondere von der Reaktionszeit und der reversiblen Wasserstoffspeicherkapazität der Proben abhängt, wird diese mit Hilfe einer Wasserstofftitrationsanlage untersucht.

Vorherige Untersuchungen haben gezeigt, dass es eine Korrelation zwischen der Kristallitgröße und der Reaktionsgeschwindigkeit gibt. Die Kristallitgröße wird mittels Röntgendiffraktometrie unter Anwendung der Scherrer Gleichung abgeschätzt. Die Funktionsweise der Wasserstofftitrationsanlage und der Röntgendiffraktometrie wird im Folgenden erläutert.

### **2.2.1 Wasserstofftitrationsanlage**

Die Reaktionszeit- sowie die Kapazitätsbestimmung erfolgen an dem Titrationssystem von der Firma ‚HERA Hydrogen Storage‘.

Eine Titrationsanlage, oder auch Sievert Apparat genannt, erfasst die Menge an Wasserstoff, welche von der Probe bei einem gegebenen Druck und einer gegebenen Temperatur aufgenommen, also absorbiert, bzw. abgegeben, also desorbiert, wird. Die



Sorptionsvorgänge werden in Massenprozent Wasserstoff im Verhältnis zur Probenmasse in Abhängigkeit zu der Zeit aufgezeichnet. Das Resultat sind sogenannte Kinetikkurven, die es erlauben die Sorptionsgeschwindigkeiten und Speicherkapazitäten verschiedener Proben vergleichen und beurteilen zu können. Zudem kann eine Aussage über die Reversibilität eines Speichermaterials getroffen werden. Ein Speichermaterial gilt als reversibel wenn es die gleiche Menge an Wasserstoff desorbieren kann wie es zuvor absorbiert hat, und dies auch über mehrere Zyklen Bestand hat.

Messprinzip einer Wasserstofftitrationsanlage:

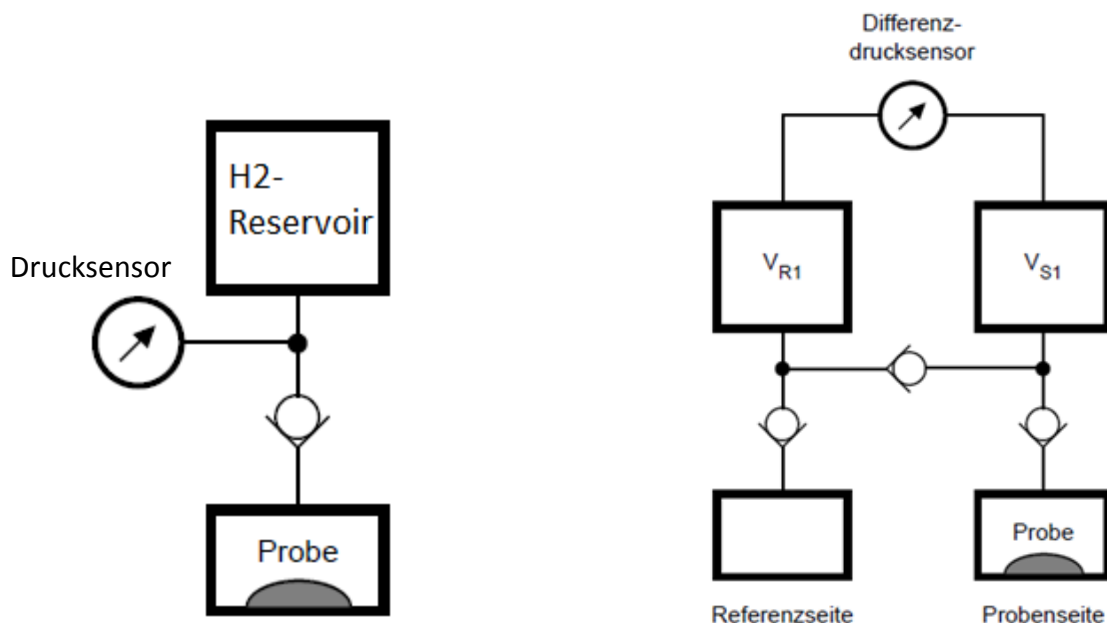


Abbildung 8: Einfaches Messprinzip

Abbildung 9: Erweitertes Messprinzip

Die Anlage hat ein kalibriertes Wasserstoffvolumen (in Abbildung 8  $H_2$ -Reservoir), dessen Druck und Temperatur bekannt sind. Durch ein Ventil ist das Wasserstoffreservoir von der Probe getrennt. Durch Öffnen des Ventils kann die Probe dem Reservoir Wasserstoff entziehen (Absorption) oder hinzugeben (Desorption). Durch Aufzeichnung der Druckänderung im Reservoir kann mit Hilfe der Idealen Gasgleichung hinreichend genau die absorbierte bzw. desorbierte Masse an Wasserstoff berechnet werden.

$$p \cdot V = m \cdot R_s \cdot T \quad (3)$$

$$\Delta p \cdot V = \Delta m \cdot R_s \cdot T \quad (4)$$

$$\Delta m_{H_2} = \frac{\Delta p \cdot V}{R_s \cdot T} \quad (5)$$

Da Absorption und Desorption abhängig von dem Druck und der Temperatur sind, befindet sich die Probe in einem Ofen, der auf bis zu 500°C geheizt werden kann. Der gewünschte Wasserstoffdruck kann über ein Handventil an der Wasserstoffzuleitung im Reservoir eingestellt werden.

Das in Abbildung 8 vereinfacht dargestellte Messprinzip, unter Anwendung eines Absolutdrucksensors, hätte den Nachteil, dass die Druckänderungen durch die Sorptionsvorgänge in Relation zum Absolutdruck sehr gering sind. Dies gilt insbesondere für hohe Absorptionsdrücke und kleine Probenmengen. Druckänderung können so nicht hinreichend genau erfasst werden kann.

Die in dieser Arbeit verwendete Anlage misst daher mit einem sensiblen Differenzdrucksensor die Druckänderung zu einer Referenzkammer ohne Probenmaterial (Abbildung 9). Auf diese Weise kann die Kinetik sehr viel genauer bestimmt werden.

Für die kinetischen Messungen an der Titrationsanlage gelten für das in dieser Arbeit verwendete Komposit die in Tabelle 6 aufgeführten Sorptionsbedingungen. Die Werte basieren auf Untersuchungen von Jepsen [Jepsen 2009].

**Tabelle 6: Verwendete Temperatur- und Druckbedingungen in dieser Arbeit**

	<b>Druck [bar]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>
Absorption	50	350
Desorption	2,8	400

Der Desorptionsdruck wurde nach Jepsen [Jepsen 2009] bei 2,8 bar Wasserstoff gewählt und sollte nach Bösenberg [Bösenberg 2009] nicht zu niedrig liegen, da es sonst zur Bildung von elementarem Bor kommen würde. Für die Reversibilität der Reaktion ist die Bildung von

Magnesium(II)borid entscheidend, welche sich bei der Desorption nur unter einem gewissen Wasserstoffgegendruck einstellt.

Die gewählten Temperaturen bei der Absorption und Desorption sind für eine hinreichend schnelle Reaktionsgeschwindigkeit notwendig. [Jepsen 2009]

## 2.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie, (englisch X-ray diffraction, kurz XRD) ermöglicht es, die chemische Zusammensetzung und die Kristallitgrößen von kristallinen Materialien, wie das in dieser Arbeit verwendeten Komposit, zu untersuchen.

Das Messprinzip besteht darin, dass ein einfallender Röntgenstrahl aufgrund seiner Wellennatur an den Atomen gestreut wird. Durch Überlagerung dieser gestreuten Wellen in einem regelmäßig aufgebauten Kristall entstehen, abhängig von den unterschiedlichen Gitterebenenabständen und der Wellenlänge des verwendeten Röntgenstrahls, charakteristische Beugungsmaxima in einer bestimmten Richtung. Ein Detektor erfasst die Strahlungsintensitäten und somit die Beugungsmaxima unter unterschiedlichen Winkeln  $2\theta$  in Form von Reflexen (siehe Abbildung 10). Der 2-Theta Winkel beschreibt den Winkel zwischen dem ein- und ausfallenden Röntgenstrahl an der Probe. Jeder kristalline Stoff welcher in der Probe enthalten ist, führt zu Röntgenreflexen bei den jeweils spezifischen 2-Theta Winkeln.

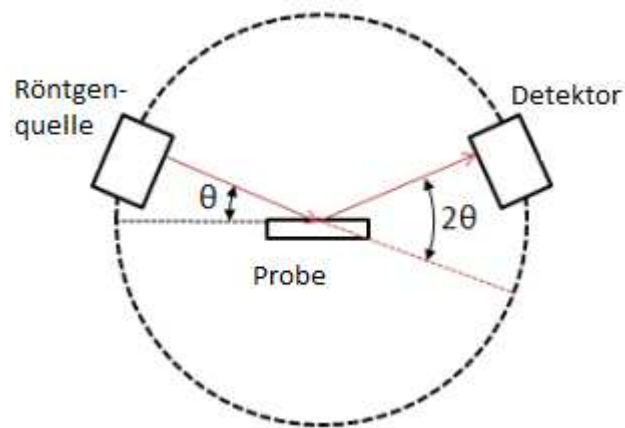


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Diffraktometers

Auf diese Weise entsteht ein charakteristisches Diffraktogramm<sup>18</sup>. Anhand der Lage der Reflexe im Diffraktogramm kann die chemische Zusammensetzung einer Probe ermittelt werden. Die Kristallitgrößen der jeweiligen Verbindungen (z.B. LiH oder  $\text{MgB}_2$ ) lassen sich daraufhin durch die Reflexbreite bestimmen.

Als Quellen für die Röntgenstrahlung können Röntgenröhren oder Synchrotronquellen genutzt werden.

Die Proben wurden am Synchrotron MAX III, der Universität Lund (Schweden) untersucht. Die vom Synchrotron MAX III erzeugte Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge von  $0,992 \text{ \AA}$  und eine hohe Intensität. Somit war eine Messung innerhalb von 7 Sekunden je Probe ausreichend bei gleichzeitig hoher Auflösung und gutem Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu einer Messung mit einer Röntgenröhrenquelle.

Die Messung des Probenmaterials am Synchrotron erfolgte mittels dünnwandiger ( $0,01\text{mm}$ ) Kapillaren aus Quarzglas (Markröhrchen) der Firma Hilgenberg GmbH. Um eine mögliche Kontaminierung der Proben mit Sauerstoff zu vermeiden, wurden die Kapillaren erst kurz vor der Messung unter Argonatmosphäre mit den Proben befüllt und anschließend verschlossen.

Die Bestimmung der Kristallitgröße des Pulvermaterials wird mit der Scherrer-Formel

<sup>18</sup> graphische Aufzeichnung eines Beugungsexperiments

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \quad (6)$$

mit

d: Kristallitgröße in [Ångström]

K: Formfaktor [-]

$\lambda$ : Wellenlänge [Ångström]

$180/\pi$ : Faktor zur Umrechnung von Grad- auf Bogenmaß

B: Linienbreite am halben Maximum der Intensität [°] (Halbwertsbreite)

$\theta$ : Theta (Reflex-Position) [°]

aus der Halbwertsbreite (englisch full width half maximum, FWHM) der Beugungsreflexe abgeschätzt. Die Halbwertsbreite entspricht der Breite eines Reflexes in Grad auf halber Höhe der maximalen Intensität (siehe Abbildung 11).

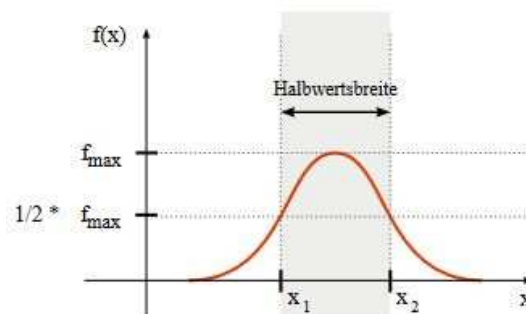


Abbildung 11: Exemplarische Halbwertsbreite eines Reflexes, die x-Achse entspricht dem Beugungswinkel  $2\theta$  die y-Achse der Intensität [Wikipedia]

Für die Auswertung wurden die Beugungsreflexe von  $\text{MgB}_2$  herangezogen, da die  $\text{MgB}_2$  Peaks die ausgeprägtesten Intensitäten in den untersuchten Kompositen besitzen und somit die Halbwertsbreite der Reflexe relativ genau bestimmt werden kann.

Die für die Auswertung verwendete Scherrer-Formel berücksichtigt weder Gitterfehlstellen oder –defekte noch den Einfluss von inneren Spannungen, die ebenfalls eine Verbreiterung des Reflexes verursachen können. Die Scherrer-Formel ist daher als Hilfsmittel zur Abschätzung der unteren Grenze der Kristallitgröße zu betrachten. Neben der Abschätzung

der Kristallitgröße sollen durch die Röntgendiffraktometrie auch mögliche Verunreinigungen der Pulverproben aufgedeckt werden.

Da die Messung der ungemahlene Probe am Synchrotron fehlerhaft war, wurde die Messung am Röntgendiffraktometer D 5000 der Firma Siemens am Helmholtz-Zentrum Geesthacht wiederholt. Die erzeugte Röntgenstrahlung des Röntgendiffraktometers D 5000 hat eine Wellenlänge von 1,54 Å.

## 2.3 Berechnung der eingebrachten Mahlenergie

Im Kapitel 2.1.2 'Hochenergiemahlen' wurde bereits die vorgegebene Bewegung der Mahlkugeln im Mahlbehälter einer Planetenkugelmühle erläutert. Auf Grundlage der vorgegebenen Flugbahn wurde von Burgio [Burgio et al. 1990] ein Modell zur Bestimmung der Energie, die von den Mahlkugeln auf das Pulver übertragen wird, erstellt. Das Berechnungsmodell berücksichtigt Parameter wie Füllung, Rotationsgeschwindigkeit, Kugeldurchmesser, Geometrie der Mühle und der Mahlbehälter, sowie Pulver- und Kugelmasse.

In dem Modell werden kinematische Gleichungen für die Geschwindigkeit und Beschleunigung einer Mahlkugel in einem Mahlbehälter für eine Planetenkugelmühle abgeleitet. Dabei wird angenommen, dass sich die Mahlkugel fest an der Innenwand des Mahlbehälters (ohne rollen oder rutschen) mitbewegt, bis die Kugel sich zu einem bestimmten Zeitpunkt ablöst und auf die gegenüberliegende Behälterwand trifft, um anschließend wieder an der Behälterinnenwand entlanggeführt und beschleunigt zu werden (siehe Abbildung 12).

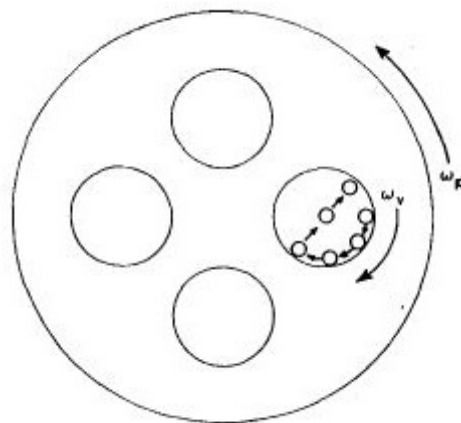


Abbildung 12: Flugbahn einer Mahlkugel in einem Mahlbehälter [Burgio et al. 1990]

Das Modell setzt voraus, dass die gesamte Behälterinnenwand von einem dünnen Pulverfilm bedeckt ist, sodass der eigentliche Mahlprozess beim Aufprall der Mahlkugel an der Behälterinnenwand stattfindet. Um die Energie während dieses Aufpralls (im Folgenden als

$\Delta E$  bezeichnet) abschätzen zu können, wird die Differenz der kinetischen Energie einer Mahlkugel der Masse  $m_b$  vor und nach dem Aufprall mit Hilfe kinematischer Beziehungen der Mühle bestimmt.

$$\Delta E = \frac{1}{2} \cdot m_b (V_b^2 - V_s^2) \quad (7)$$

( $V_b$  ist die Kugelgeschwindigkeit nach dem Verlassen der Behälterinnenwand bzw. vor dem Aufprall;  $V_s$  ist die Kugelgeschwindigkeit an der starren Behälterinnenwand)

Die abgegebene Energie äußert sich in einem punktuellen Temperaturanstieg sowie der Deformation der beteiligten Materialien (Mahlkugel, Pulver, Behälterwand). Sie wird in dem Modell als die Energie betrachtet, welche von einer Mahlkugel auf das Pulver übertragen wird.

Da ein Mahlvorgang nicht nur mit einer Mahlkugel, sondern mit einer bestimmten Anzahl an Mahlkugeln, die sich gegenseitig in Ihrer Flugbahn behindern, durchgeführt wird, sieht das Modell einen Faktor  $\varphi_b$  vor, der die Füllung berücksichtigt. Der analytische Ansatz des Faktors liegt in den beiden extrem Situationen: i) es befindet sich nur eine Mahlkugel im Mahlbehälter ( $\varphi_b = 1$ ), ii) der Mahlbehälter ist vollständig mit Kugeln gefüllt ( $\varphi_b = 0$ ). Im Fall ii wird angenommen, dass durch die vollständige Füllung keine Bewegung innerhalb der Mahlkugeln stattfindet und somit  $\Delta E = 0$  ist. Die Bestimmung von  $\varphi_b$  für verschiedene Füllungen erfolgt nach einem empirischen Ansatz, welcher auch den Mahlkugeldurchmesser berücksichtigt.

$$\Delta E^* = \varphi_b \cdot \Delta E \quad (8)$$

Im nächsten Schritt wird das um den Faktor  $\varphi_b$  korrigierte  $\Delta E$  mit der Anzahl der Mahlkugeln  $N_b$  sowie der Frequenz  $f_b$  multipliziert. Man erhält die Leistung  $P$ , die die Mühle auf das beschriebene System überträgt.

$$P = \Delta E^* \cdot N_b \cdot f_b \quad (9)$$



Die Frequenz  $f_b$  bestimmt in welchen zeitlichen Abständen die Mahlkugeln auf der Behälterinnenwand auftreffen und ist entsprechend von den Winkelgeschwindigkeiten der Grundplatte und des Mahlbehälters abhängig.

Zuletzt wird die Leistung  $P$  mit der Mahldauer  $t$ , multipliziert und durch die Masse an Pulver  $PW$  geteilt.

$$w = \frac{P \cdot t}{PW} \quad (10)$$

Das Ergebnis ist die spezifische Arbeit, die während der Mahldauer  $t$  auf ein Gramm Pulver übertragen wird.

In der folgenden Tabelle sind die für die Berechnung notwendigen Parameter der Planetenkugelmühle Pulverisette 5 und des Mahlwerkzeuges dargestellt.

**Tabelle 7: Geometrische und kinematische Parameter der Planetenkugelmühle Pulverisette 5**

Durchmesser einer Mahlkugel	$d(b)$ [m]	0,00951
Masse einer Mahlkugel	$m(b)$ [kg]	0,00373116
Verhältnis zw. Geschwindigkeit der Mahlbehälter und Geschwindigkeit der Platte	$\omega(v)/\omega(p)$ [-]	-1,25
Radius des Mahlbehälters	$R(v)$ [m]	0,039
Radius der Platte	$R(p)$ [m]	0,1222
Durchmesser eines Mahlbehälters	$D(v)$ [m]	0,078
Höhe eines Mahlbehälters	$H(v)$ [m]	0,067
Faktor	$K$ [-]	1

## 2.4 Experimentelle Bestimmung der Schüttdichte

Die Schüttdichte ist eine wichtige Materialeigenschaft. Zum einen ist sie für die Planung und Entwicklung eines Metallhydridtanks wichtig, da nur mit einer bekannten Schüttdichte das benötigte Fassungsvermögen eines Tanks vorhergesagt werden kann. Zum anderen ist die Schüttdichte Voraussetzung für die Berechnung der volumenbezogenen Energiedichte eines Metallhydrids.

Unter der Annahme, dass mit steigender Schüttdichte die Partikelgröße abnimmt, kann der Vergleich von Schüttdichten nach unterschiedlichen Mahlvorgängen Rückschlüsse auf die Veränderung von Partikelgrößen liefern.

In der vorliegenden Arbeit soll daher untersucht werden welchen Einfluss die Mahldauer auf die Schüttdichte und damit möglicherweise auf die Partikelgröße hat.

Für dieses Experiment wurde das Volumen eines Behälters mittels Wasser bestimmt. Dabei wird der Behälter bei Raumtemperatur bis zum oberen Rand mit Wasser gefüllt und anschließend gewogen, wobei das Leergewicht des Behälters abgezogen wurde. Die Messung wurde 3-mal durchgeführt, um den Fehler bei der Waage des Wassers im Behälter durch die Standardabweichung abschätzen zu können. Diese Messungen sind in Tabelle 8 dargestellt:

Tabelle 8: Ergebnisse der Volumenbestimmung

Messung	Füllmedium	Masse [g]	Temp [°C]
1	Wasser	23,358	20
2	Wasser	23,368	20
3	Wasser	23,220	20

Die mittlere Masse  $m_w$  beträgt 23,315 g mit einer Standardabweichung von  $\pm 0,083$  g.

Aus der mittleren Masse des Wassers und der Dichte von Wasser bei Raumtemperatur kann im Anschluss das Volumen des Behälters bestimmt werden. Die Dichte von Wasser bei 20°C (entsprechend der Temperatur bei dem Messen der Masse) beträgt nach VDI Wärmeatlas

[VDI Wärmetlas]  $0,9982 \text{ g/cm}^3$ . Damit ergibt sich ein Volumen des Behälters von  $23,357 \pm 0,083 \text{ cm}^3$ .

Im nächsten Schritt wurde der Behälter unter Argon-Atmosphäre bis zum oberen Rand nacheinander mit 2, 10 und 30 Stunden gemahlenen Pulver aus der Mahlserie 7 (zugehörige Mahlparameter siehe Tabelle 5 in Kapitel 2.1.3) befüllt und gewogen. Das Eigengewicht des Behälters wurde bei jeder Einwaage abgezogen.

Das Volumen, welches das Pulver bei jeder Messung einnimmt ist konstant. Dennoch weichen bei wiederholten Einwaagen einer Probe die Pulvermassen voneinander ab. Eine mögliche Erklärung ist die unregelmäßige Agglomeration der Partikel. Laut Dornheim [Dornheim et al., 2006] beginnt die Agglomeration von  $\text{MgH}_2$  nach einer Mahldauer von 20 Stunden. Um den Messfehler abschätzen zu können wird die Einwaage der Masse für jede der drei Proben 9-mal wiederholt und schließlich der Mittelwert und die zugehörige Standardabweichung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

**Tabelle 9: Ergebnisse der Massenbestimmung**

<b>Mahldauer [h]</b>	<b>Masse Mittelwert [g]</b>	<b>Standardabweichung [g]</b>
2	10,158	0,318
10	10,495	0,327
30	11,005	0,324

Aus dem bekannten Volumen des Behälters und der mittleren Masse des Pulvers bei der jeweiligen Mahldauer kann die Schüttdichte in Abhängigkeit von der Mahldauer bestimmt werden.

## 3. Ergebnisse und Auswertung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den experimentellen Messungen dargestellt. Hierzu gehören insbesondere die Kinetik-Messungen, die maximal erreichten Wasserstoffspeicherkapazitäten und die Kristallitgrößen in Abhängigkeit zu den Mahlparametern. Des Weiteren werden die Ergebnisse zu der Bestimmung der Schüttdichte dargestellt. Da die Berechnungen der theoretischen eingebrachten Mahlenergie auf Annahmen beruhen, sind diese Teil der Diskussion (Kapitel 4).

### 3.1 Kinetische Messungen

Um den Einfluss der Mahlparameter auf die Geschwindigkeit der Absorptions- und Desorptionsreaktion beurteilen zu können, werden die Sorptionsvorgänge mit der Titrationsanlage aufgezeichnet und miteinander verglichen.

Da die erste Absorption und Desorption sehr viel länger dauert als in den nachfolgenden Zyklen und technisch von keiner größeren Bedeutung ist, werden die zweiten Absorptionen und Desorptionen der hergestellten Proben miteinander verglichen. Die Abhängigkeit zwischen der Reaktionszeit und der Anzahl der Zyklen ist in Anhang B dargestellt. Der Grund für die langsame erste Absorption konnte noch nicht genau bestimmt werden. Der erste Zyklus wird daher als eine Art „Aktivierung“ verstanden.

Die maximale Wasserstoffspeicherkapazität variiert für die einzelnen Proben. Um die Kinetik der Proben dennoch anschaulich vergleichen zu können, wird die Wasserstoffspeicherkapazität<sup>19</sup> bei der Absorption auf 1 und der Desorption auf -1 normiert und über der Reaktionszeit aufgetragen (transformierte Darstellung). Auf diese Weise können die Beladungszeiten bis zum Erreichen der maximalen Kapazität (Absorption) bzw.

---

<sup>19</sup> Entspricht in den Abbildungen Massenanteil an Wasserstoff

bis zur vollständigen Wasserstoffabgabe (Desorption) besser beurteilt und miteinander verglichen werden. Die Kapazitäten werden im Kapitel 3.2 gesondert betrachtet.

Aus Gründen der Übersicht werden die Ergebnisse zu den Rotationsgeschwindigkeiten und Füllungen in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 getrennt dargestellt. In beiden Fällen wird auch die Variation der Mahldauer betrachtet.

### **3.1.1 Kinetische Messungen unter Variation der Rotationsgeschwindigkeiten**

Die Proben zur Untersuchung der Rotationsgeschwindigkeit wurden alle entsprechend der Tabelle 5: Parameter der hergestellten Mahlserien' mit einer Füllung von 50 % und einem Mahlkugelanteil von 5:1 hergestellt. Variiert wurden bei der Herstellung nur die Rotationsgeschwindigkeit und die Mahldauer.

Die nachfolgenden Abbildungen sind so dargestellt, dass Absorption und darauf folgende Desorption immer nebeneinander stehen.

Am Ende dieses Kapitels werden die Ergebnisse zu den Kinetik Messungen der Rotationsgeschwindigkeiten und den zugehörigen Mahldauern zusammengefasst und die Beobachtungen erläutert.

#### ***3.1.1.1 Vergleich unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeiten bei konstanter Mahldauer***

In Abbildung 13 wird der Verlauf der Wasserstoffauf- und -abnahme bis zum Erreichen der normierten Wasserstoffspeicherkapazitäten über der Zeit aufgetragen. Als Parameter wird die Rotationsgeschwindigkeit variiert. Der Verlauf der Absorption (links) und der zugehörigen Desorption (rechts) unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit wird nach 2, 10 und 30 Stunden Mahldauer verglichen.

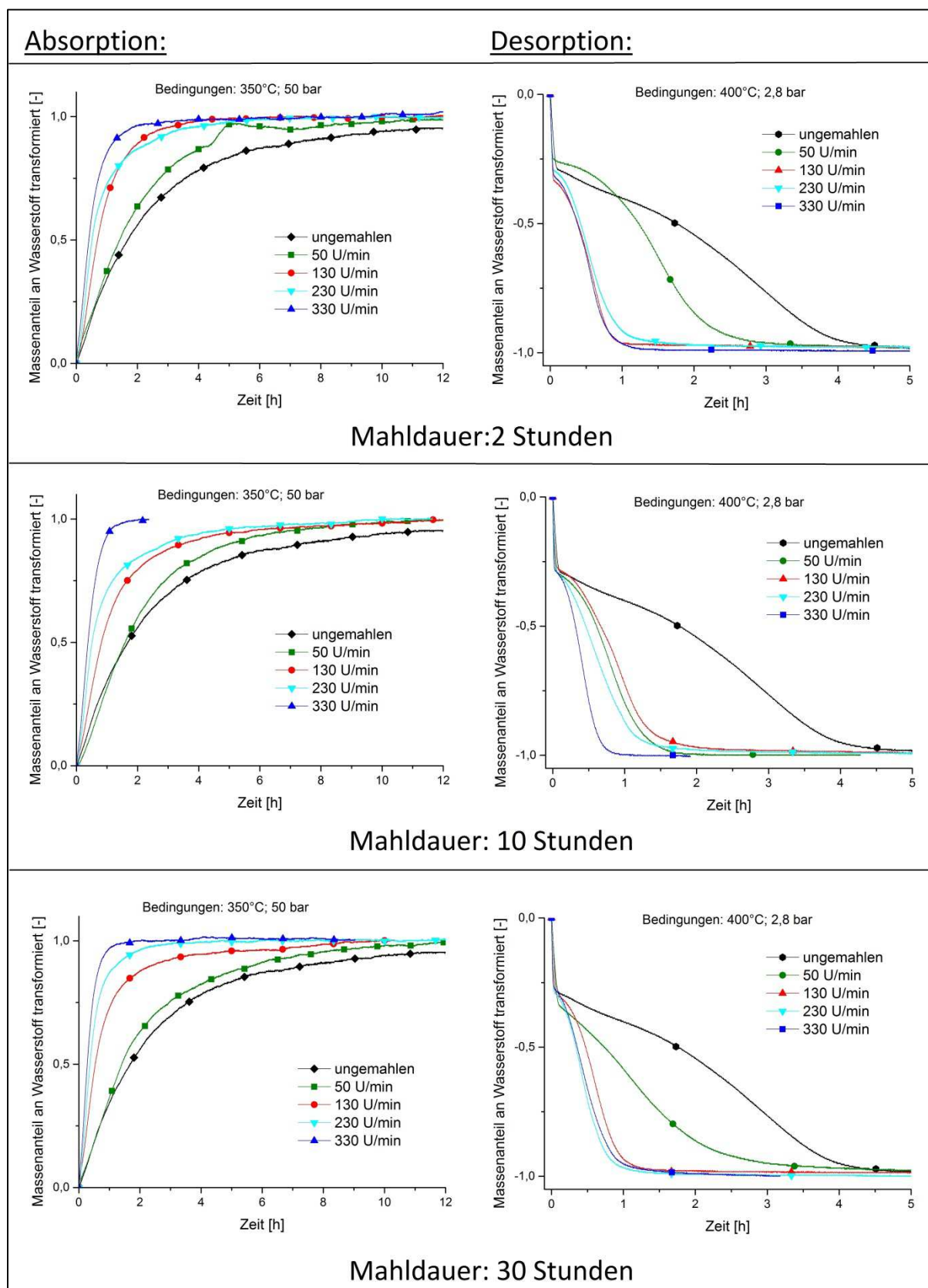


Abbildung 13: Variierte Rotationsgeschwindigkeiten nach 2, 10 und 30 Std. Mahldauer; 50% Füllung; 2. Zyklus

### 3.1.1.2 Vergleich unterschiedlicher Mahldauern bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit

In der Abbildung 14 und Abbildung 15 wird der Verlauf der Wasserstoffaufnahme und -abnahme bis zum Erreichen der normierten Wasserstoffspeicherkapazitäten über der Zeit aufgetragen. Als Parameter wird die Mahldauer variiert. Der Verlauf der Absorption (links) und der zugehörigen Desorption (rechts) unter Variation der Mahldauer wird bei Rotationsgeschwindigkeiten von 50 und 130 U/min (Abbildung 14) sowie 230 und 330 U/min (Abbildung 15) verglichen.

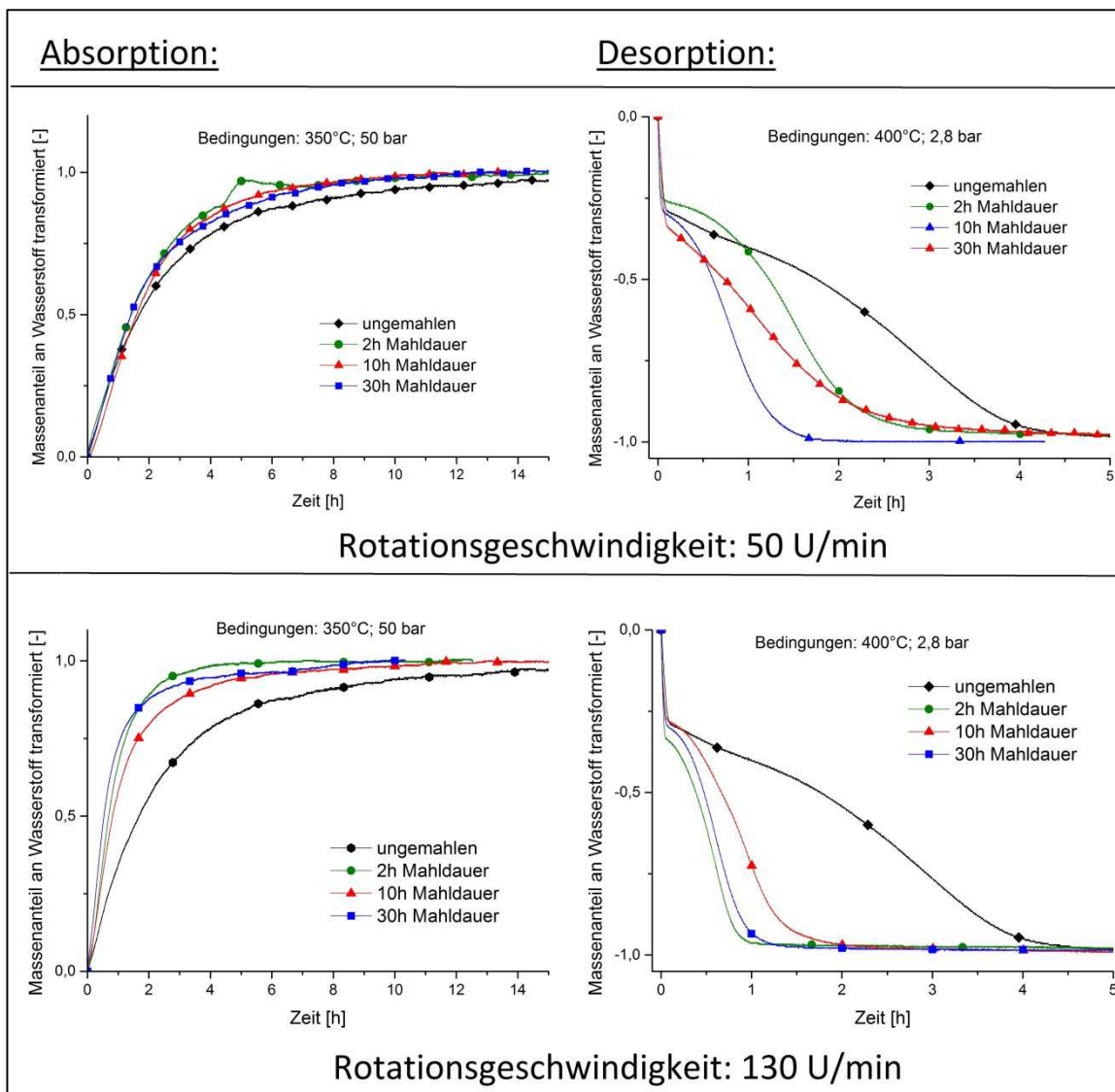


Abbildung 14: Variierte Mahldauer bei 50 und 130 U/min Rotationsgeschwindigkeit; 50% Füllung; 2. Zyklus



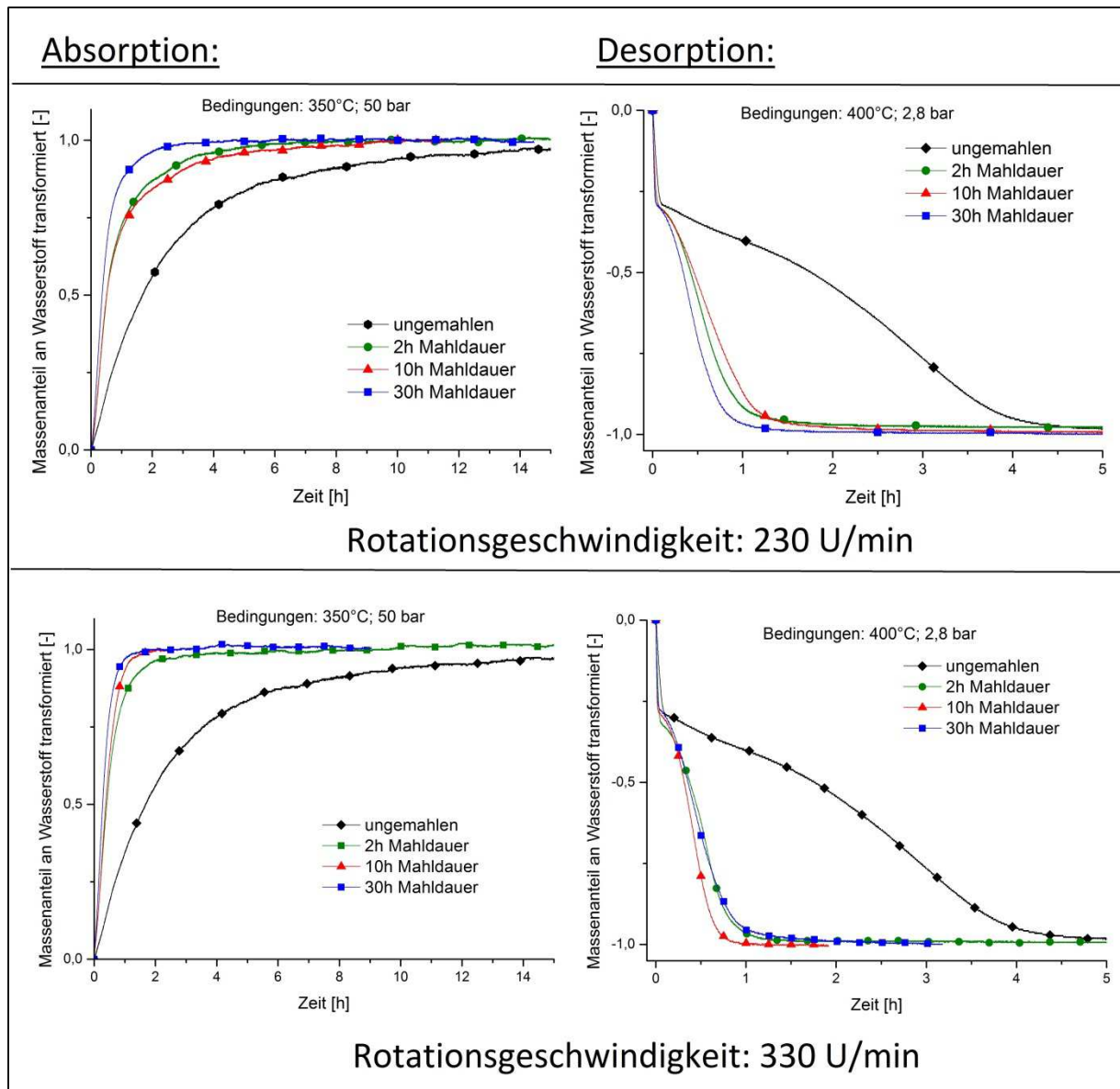


Abbildung 15: Variierte Mahldauer bei 230 und 330 U/min Rotationsgeschwindigkeit; 50% Füllung; 2. Zyklus



### 3.1.1.3 Übersicht der kinetischen Ergebnisse zu den Rotationsgeschwindigkeit

Um die Beladungszeiten besser vergleichen zu können, wird bei den Absorptionen die Zeit betrachtet, bei welcher 75% der maximalen Wasserstoff-Speicherkapazität erreicht ist (in den nachfolgenden Grafiken mit Absorptionszeit\* gekennzeichnet). Entsprechend wird bei den Desorptionen die Zeit zugrunde gelegt bei welcher 75% des Wasserstoffs wieder abgegeben ist (in den nachfolgenden Grafiken mit Desorptionszeit\* gekennzeichnet). Auf die zuvor abgebildeten Kinetikkurven bezogen entspricht das 0,75 des transformierten Massenanteils bei der Absorption und -0,75 des transformierten Massenanteils bei der Desorption. Die Messpunkte können der Ergebnistabelle im Anhang C entnommen werden. Die linearen Verbindungen der Messpunkte dienen der Übersichtlichkeit.

In Abbildung 16 sind die Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit für die Mahldauer 2, 10 und 30 Stunden dargestellt.

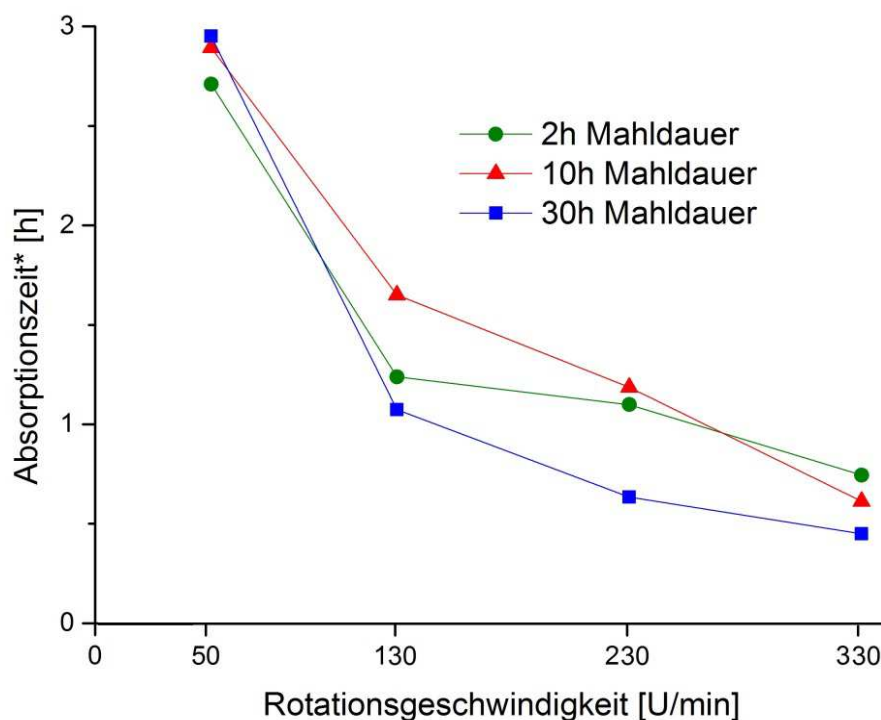


Abbildung 16: Vergleich der Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit mit variierter Mahldauer von 2, 10 und 30 Std.

Mit steigender Rotationsgeschwindigkeit nimmt die Absorptionszeit ab. Für jede Mahldauer betrachtet, erzielt die höchste Rotationsgeschwindigkeit von 330 U/min die schnellsten Beladungszeiten. Zwischen der Rotationsgeschwindigkeit 50 und 130 U/min nimmt die Beladungszeit am schnellsten ab.

In Abbildung 17 sind die zu Abbildung 16 zugehörigen Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit für die Mahldauer 2, 10 und 30 Stunden dargestellt.

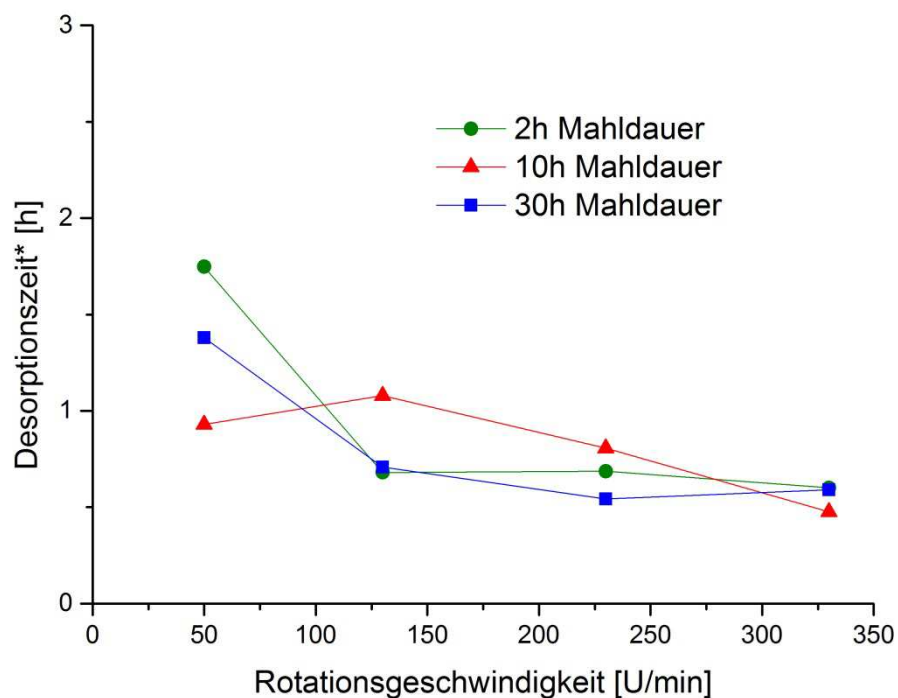
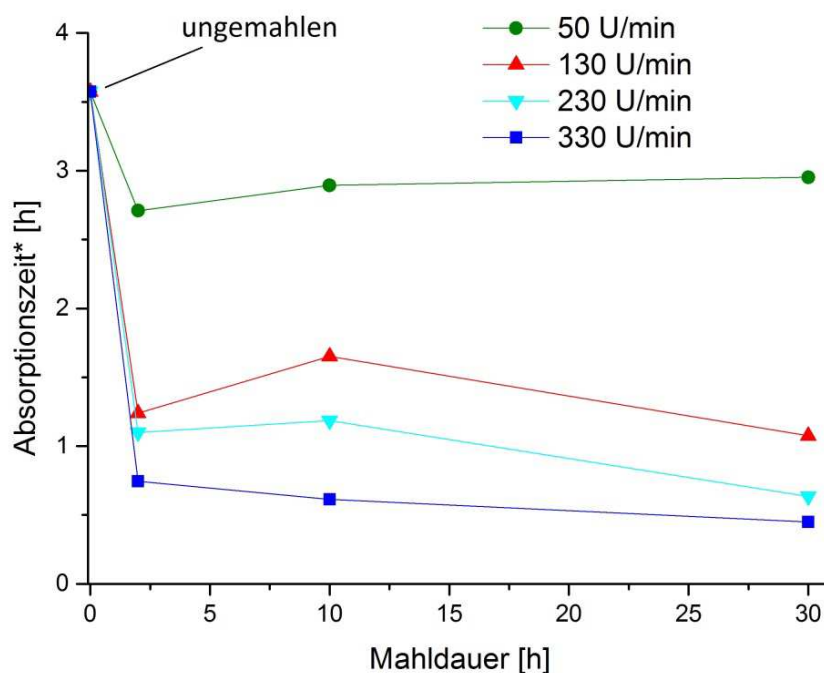


Abbildung 17: Vergleich der Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit mit variierter Mahldauer von 2, 10 und 30 Std.

Der Verlauf der Desorptionszeit über der Rotationsgeschwindigkeit zeigt einen ähnlichen Trend wie bei der Absorption. Mit steigender Rotationsgeschwindigkeit sinkt die Desorptionszeit. Zwischen der Rotationsgeschwindigkeit 50 und 130 U/min nimmt die

Desorptionszeit, mit Ausnahme der 10 Stunden gemahlten Probe, erneut am schnellsten ab. Beim Vergleich der Abbildung 16 und Abbildung 17 ist zu erkennen, dass die Desorptionszeiten kürzer sind als die Absorptionszeiten.

Um den Einfluss der Mahldauer besser beurteilen zu können sind in Abbildung 18 die Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer für die verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten aufgetragen.



**Abbildung 18:** Vergleich der Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer mit variiert Rotationsgeschwindigkeit von 50, 130, 230 und 330 U/min

Es ist zu erkennen, dass die ersten zwei Mahlstunden die Absorptionszeit am deutlichsten verkürzen. Insbesondere ab einer Rotationsgeschwindigkeit von 130 U/min verkürzen die ersten zwei Mahlstunden die Absorptionszeit am stärksten. Nach 2 Stunden Mahldauer bleibt die Beladungszeit nahezu konstant. Die Darstellung veranschaulicht, dass die Abnahme der Beladungszeiten gegenüber der ungemahlten Probe bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 50 U/min am geringsten ausfällt.

In Abbildung 19 sind die zu Abbildung 18 zugehörigen Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer für die verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten aufgetragen.

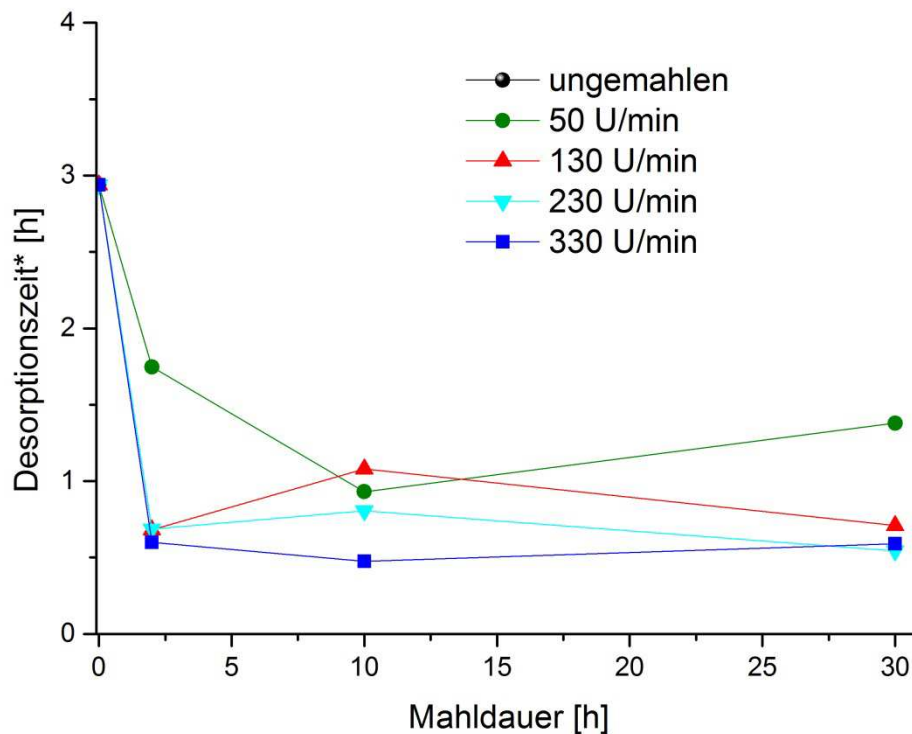


Abbildung 19: Vergleich der Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer mit variiert Rotationsgeschwindigkeit von 50, 130, 230 und 330 U/min

In der Abbildung ist derselbe Trend wie bei der Absorption bezüglich der Sorptionszeit zu erkennen. Die ersten zwei Mahlstunden verkürzen die Desorption am deutlichsten. Die Desorptionszeiten liegen bei den Rotationsgeschwindigkeiten von 130, 230, 330 U/min dicht bei einander und bleiben nach 2 Stunden Mahldauer relativ konstant. Bei der Mahldauer von 50 U/min nimmt nach 2 Stunden Mahldauer die Desorptionszeit weiter leicht ab und nach 10 Stunden wieder etwas zu.

### **3.1.2 Kinetische Messungen unter Variation der Füllungen**

Die Proben zur Untersuchung der Füllungen wurden alle entsprechend der Tabelle 5: Parameter der hergestellten Mahlserien' mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 230 U/min und einem Mahlkugelanteil von 20:1 hergestellt. Variiert wurden bei der Herstellung nur die Füllung und die Mahldauer.

Am Ende dieses Kapitels werden wie bereits im vorherigen Kapitel die Kinetik Ergebnisse zu den Füllungen und den zugehörigen Mahldauern zusammengefasst und die Beobachtungen erläutert.

#### ***3.1.2.1 Vergleich unterschiedlicher Füllungen bei konstanter Mahldauer***

In Abbildung 20 wird der Verlauf der Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff bis zum Erreichen der normierten Wasserstoffspeicherkapazitäten über der Zeit aufgetragen. Als Parameter wird die Füllung der Mahlbehälter variiert. Der Verlauf der Absorption (links) und der zugehörigen Desorption (rechts) unter Variation der Füllung in den Mahlbehältern wird nach 2, 10 und 30 Stunden Mahldauer verglichen.

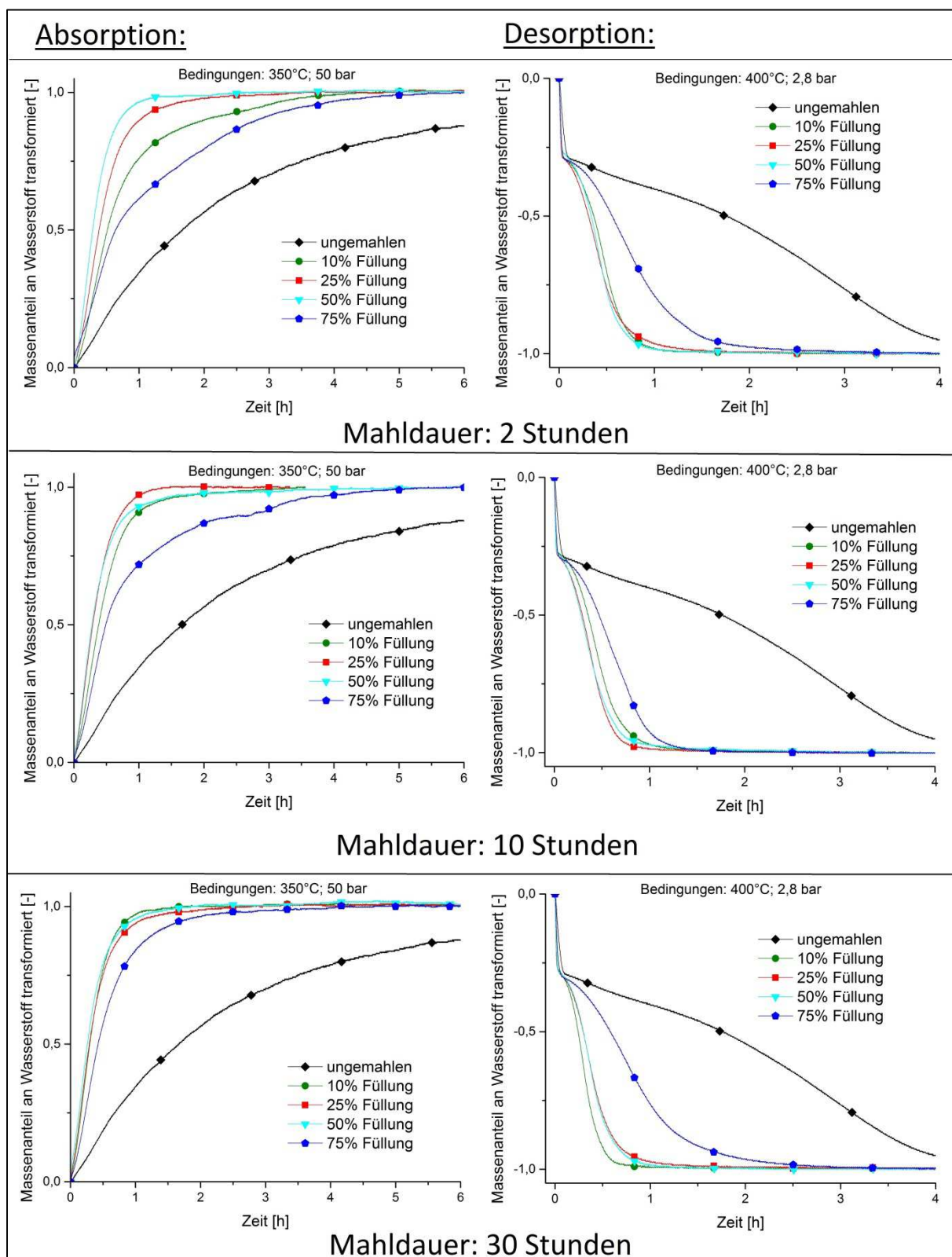


Abbildung 20: Variierte Füllungen nach 2,10 und 30 Std. Mahldauer; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min; 2. Zyklus

### 3.1.2.2 Vergleich unterschiedlicher Mahldauern bei konstanter Füllung

In der Abbildung 21 und Abbildung 22 wird der Verlauf der Wasserstoffaufnahme und -abnahme bis zum Erreichen der normierten Wasserstoffspeicherkapazitäten über der Zeit aufgetragen. Als Parameter wird die Mahldauer variiert. Der Verlauf der Absorption (links) und der zugehörigen Desorption (rechts) unter Variation der Mahldauer wird bei vorgegebenen Füllungen der Mahlbehälter von 10 und 25 % (Abbildung 21) sowie 50 und 75 % (Abbildung 22) verglichen.

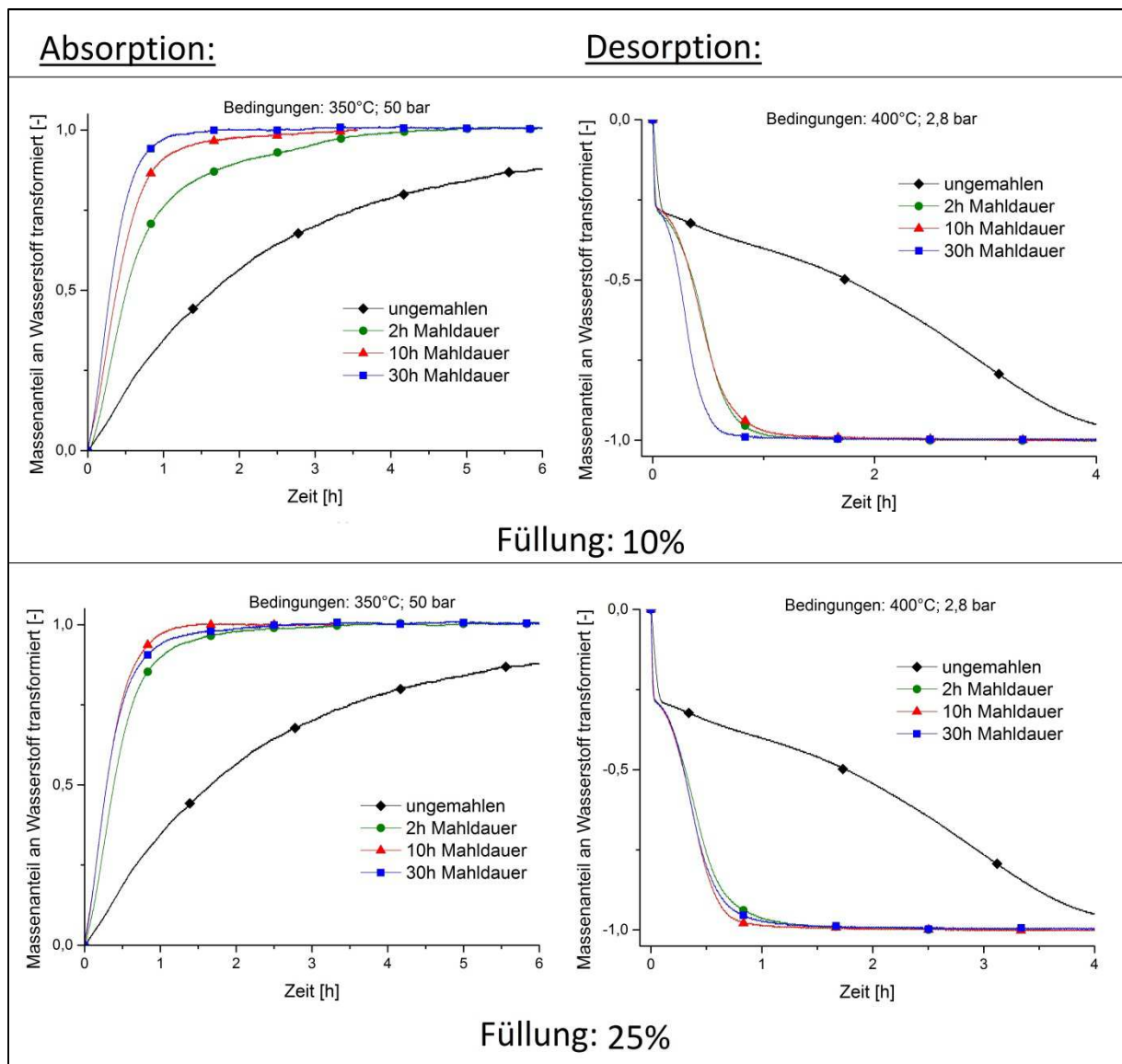


Abbildung 21: Variierte Mahldauer bei konstanten Füllungen von 10 und 25%; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min; 2. Zyklus



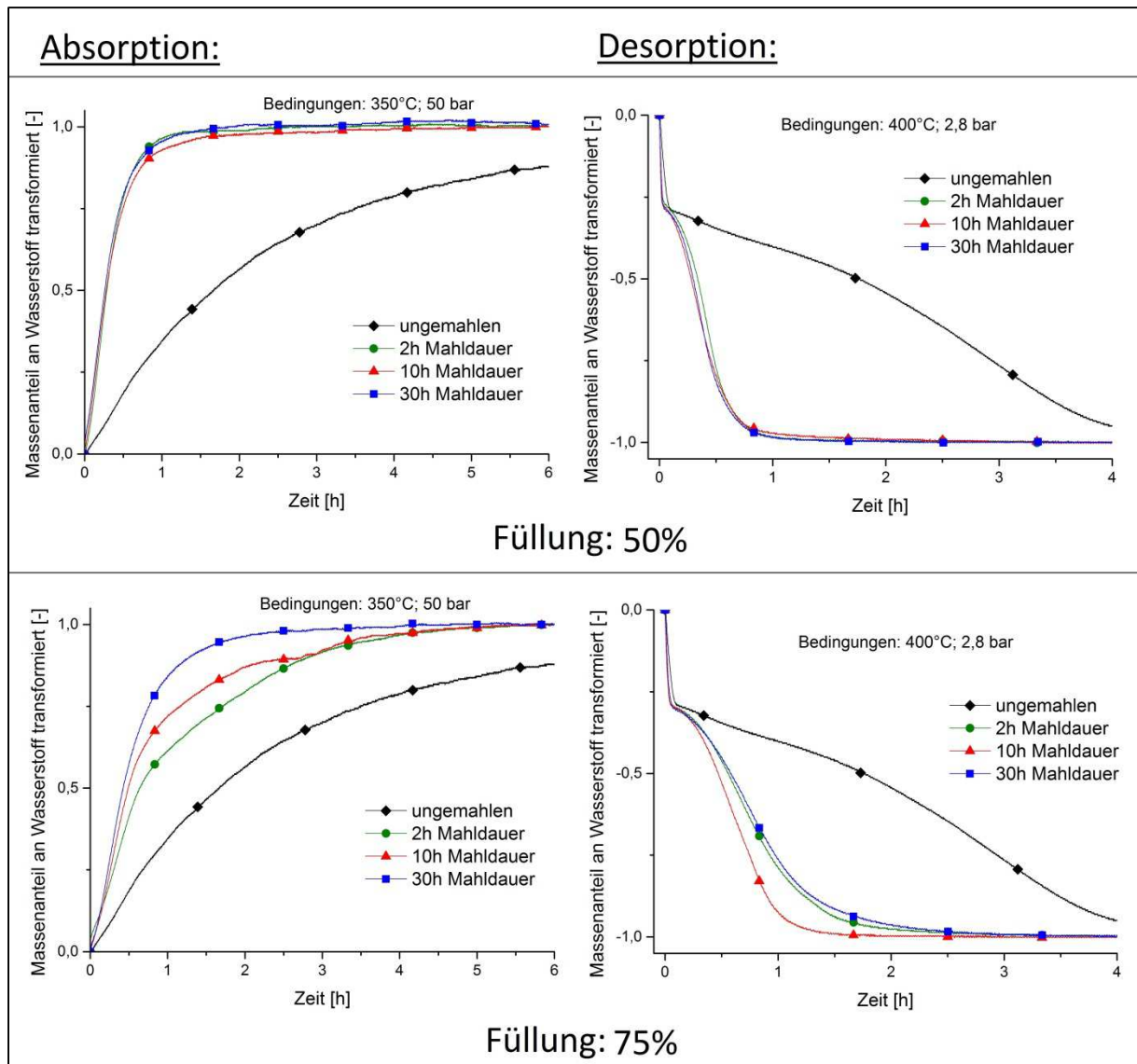


Abbildung 22: Variierte Mahldauer bei konstanten Füllungen von 50 und 75%; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min; 2. Zyklus



### 3.1.2.3 Übersicht der kinetischen Ergebnisse unter Variation der Füllungen

Um die Beladungszeiten in Abhängigkeit der Füllungen der Mahlbehälter und der Mahldauer besser vergleichen zu können, werden wie bereits im Kapitel 3.1.1.3 Absorptions- und Desorptionszeiten betrachtet, bei welchen 75% der maximalen Wasserstoff-Speicherkapazität erreicht ist bzw. 75% des Wasserstoffs wieder abgegeben ist.<sup>20</sup> Die linearen Verbindungen der Messpunkte dienen auch hier der Übersichtlichkeit.

In der Abbildung 23 sind die Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Füllung für die Mahldauer 2, 10 und 30 Stunden dargestellt.

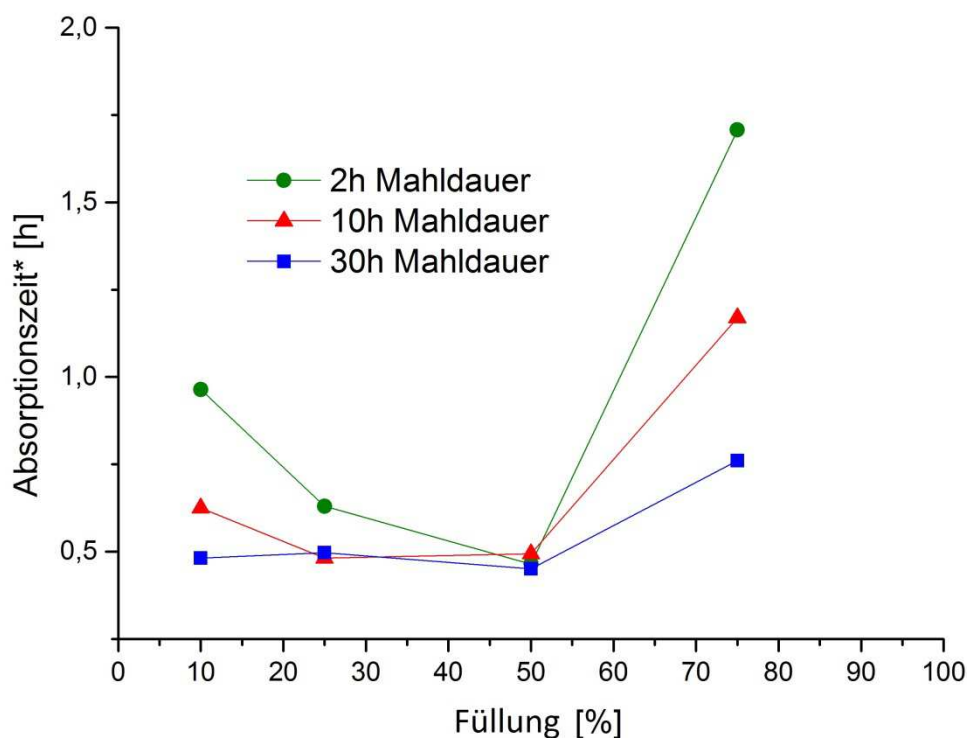


Abbildung 23: Vergleich der Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Füllung

<sup>20</sup> Messpunkte können aus der Tabelle im Anhang C entnommen werden

Die Abbildung zeigt, dass die schnellsten Beladungszeiten bei einer Füllung von ca. 50 % erzielt werden. Je weiter die Füllung ausgehend von 50% erhöht oder verringert wird, desto länger wird insbesondere bei kurzer Mahldauer von 2 Stunden die Absorptionszeit\*. Ebenfalls zu beobachten ist, dass der Einfluss der Füllung mit steigender Mahldauer abnimmt. So bleibt die Beladungszeit bei einer Mahldauer von 30 Stunden bei den Füllungen 10, 25 und 50 % relativ konstant und nimmt bei einer Füllung >50 % wieder zu.

In Abbildung 24 sind die zu Abbildung 23 zugehörigen Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Füllung der Mahlbehälter für die Mahldauer 2, 10 und 30 Stunden dargestellt.

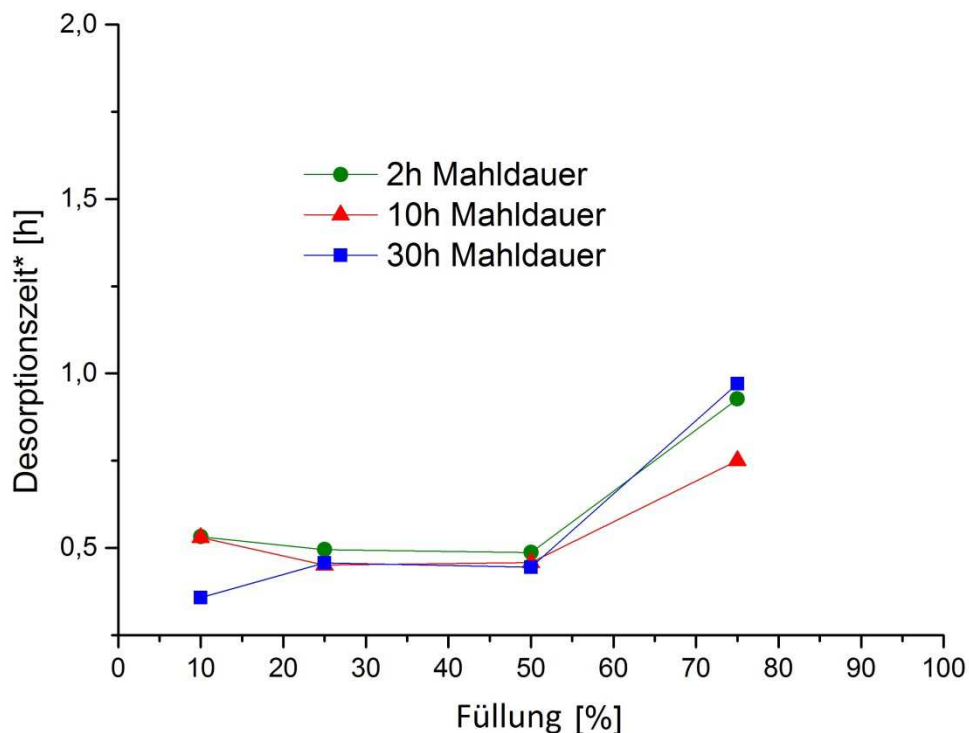


Abbildung 24: Vergleich der Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Füllung n

Die zugehörigen Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Füllung zeigen einen leicht abweichenden Trend von den Absorptionszeiten. Der Einfluss der Mahldauer ist deutlich geringer, da die Messpunkte der verschiedenen Mahldauern dichter aneinander liegen, als bei der Absorption. Die Desorptionszeiten bei 10, 25 und 50 % Füllung liegen alle um 0,5

Stunden. Bei einer Füllung von 75 % liegt die Desorptionszeit\* deutlich höher als bei allen anderen Füllungen.

Um den Einfluss der Mahldauer gegenüber der ungemahlene Probe besser beurteilen zu können, sind die Absorptionszeiten in Abbildung 25 in Abhängigkeit der Mahldauer für die verschiedenen Füllungen aufgetragen.

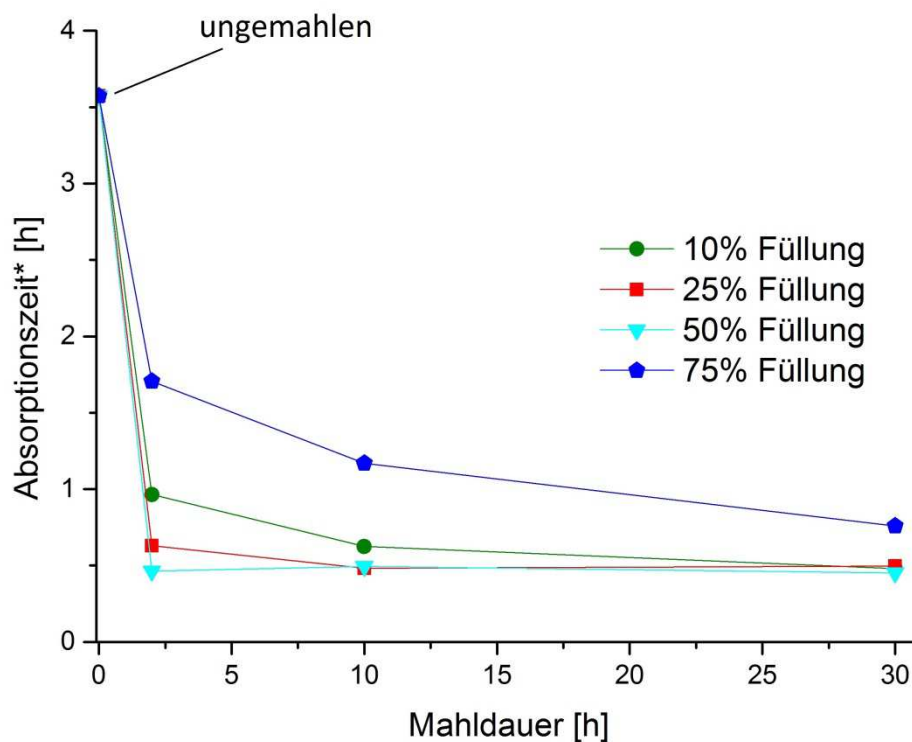


Abbildung 25: Vergleich der Absorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer

Es ist zu beobachten, dass wie bereits bei der Variation der Rotationsgeschwindigkeiten die ersten zwei Mahlstunden den größten Einfluss auf die Kinetik haben. Der Einfluss der Mahldauer nach ca. zwei Stunden ist dann stark von der Füllung abhängig. Die Mahldauer verringert die Absorptionszeit\* insbesondere bei 75 % Füllung am meisten, dennoch bleibt die Absorptionszeit\* auf einem höheren Niveau als die Absorptionszeiten der Füllungen von 10, 25 und 50%. Auffällig ist, dass bei einer Füllung von 50% nach 2 Stunden Mahldauer die Absorptionszeit konstant bleibt.

In Abbildung 26 sind die zu Abbildung 25 zugehörigen Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer unter Variation der Füllungen aufgetragen.

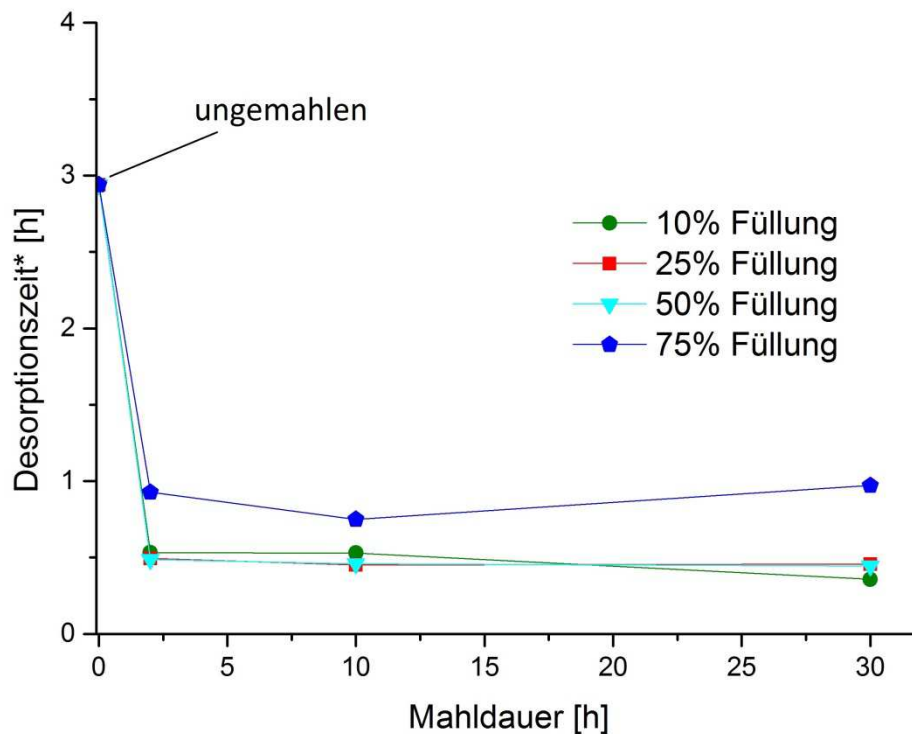


Abbildung 26: Vergleich der Desorptionszeiten in Abhängigkeit der Mahldauer

Man erkennt in der Abbildung, dass sich nach ca. zwei Stunden Mahldauer konstante Desorptionszeiten einstellen, die nur noch von der Füllung abhängen. Bei den Mahlexperimenten mit einer Füllung der Mahlbehälter von 10, 25 und 50 % desorbieren die Proben nach 2 Stunden Mahldauer in ca. 0,5 Stunden. Bei einer Füllung von 75 % desorbieren die Proben nach 2 Stunden Mahldauer in ca. 1 Stunde.

### 3.2 Vergleich der Kapazitäten

In Abbildung 27 werden die experimentell bestimmten Wasserstoffspeicherkapazitäten gegen die Mahldauer aufgetragen. Als Parameter wird die Rotationsgeschwindigkeit variiert. Die Ergebnisse werden mit der theoretischen maximalen Speicherkapazität verglichen.

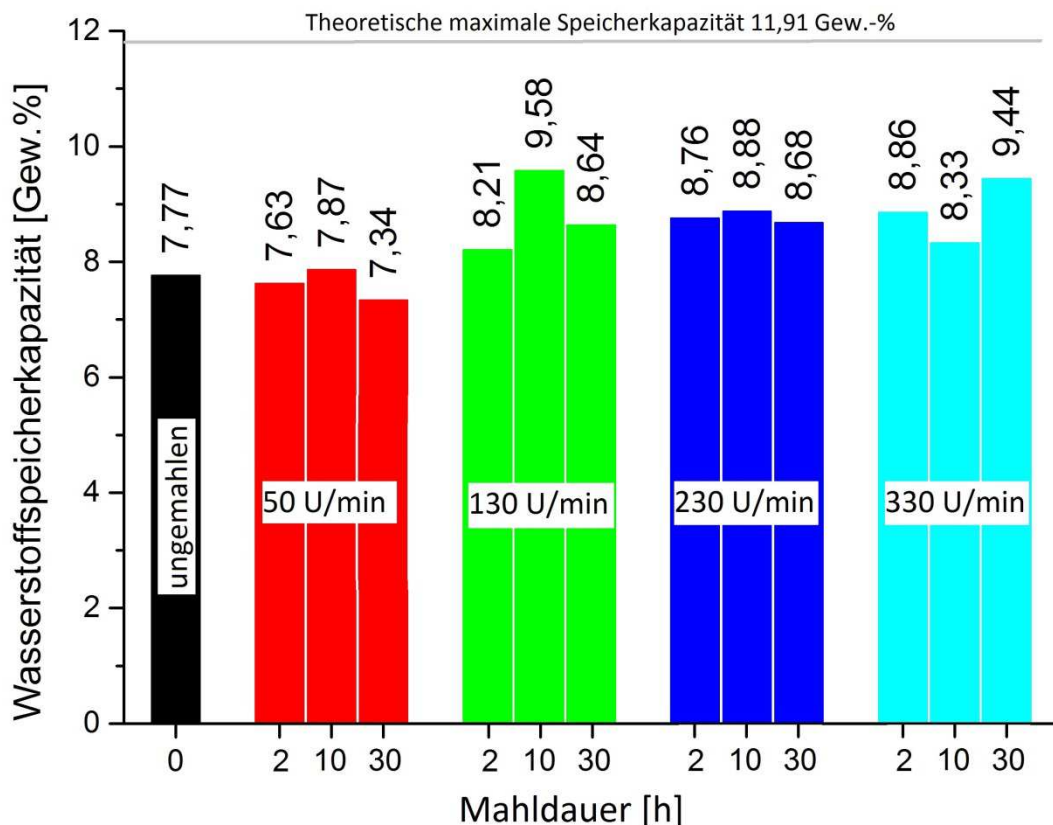


Abbildung 27: Vergleich der Kapazitäten bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten und Mahldauer

Die Wasserstoffspeicherkapazität der Proben wird in Gewichtsprozent angegeben. Die theoretische maximale Wasserstoffspeicherkapazität von 11,91 Gew.-% wurde wie in Kapitel 1.1.1.3 beschrieben berechnet. Die detaillierte Berechnung der theoretischen maximalen Speicherkapazität ist zudem in Anhang A gezeigt.

Die experimentell ermittelten Speicherkapazitäten aller Proben werden nach der Desorption bestimmt, da diese der reversiblen Speicherkapazität entspricht.

Man erkennt in Abbildung 27, dass alle experimentell bestimmten Wasserstoffspeicherkapazitäten unterhalb der theoretisch maximalen Speicherkapazität liegen. Eine Abhängigkeit zwischen den experimentell bestimmten Speicherkapazitäten und der Mahldauer ist nicht zu erkennen. Die Proben, die mit Rotationsgeschwindigkeiten größer als 50 U/min gemahlen wurden, haben eine durchschnittliche Kapazität von  $8,82 \pm 0,45$  Gew.-%, während die ungemahlene Probe, sowie die mit 50 U/min gemahlene Proben, im Mittel nur eine Kapazität von  $7,65 \pm 0,23$  Gew.-% besitzen.

In Abbildung 28 werden die experimentell bestimmten Wasserstoffspeicherkapazitäten gegen die Mahldauer aufgetragen. Als Parameter wird die Füllung in den Mahlbehältern variiert. Die Ergebnisse werden wieder mit der theoretischen maximalen Speicherkapazität verglichen.

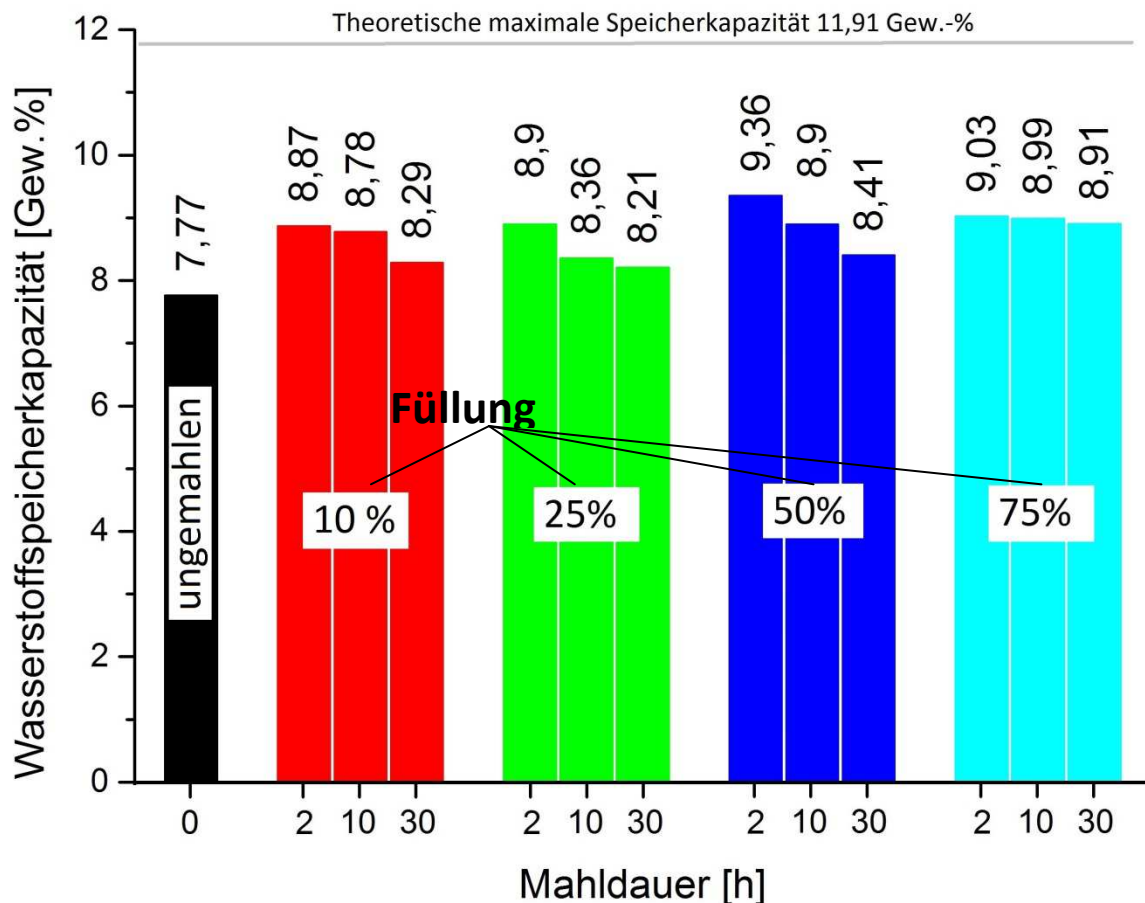


Abbildung 28: Vergleich der Kapazitäten bei unterschiedlichen Füllungen und Mahldauer

In der Abbildung 28 ist zu erkennen, dass die Wasserstoffspeicherkapazitäten aller variierten Füllungen oberhalb der Kapazität der ungemahlten Probe und unterhalb der theoretisch maximalen Speicherkapazität liegen. Des Weiteren fällt bei den Proben, welche mit einer Füllung von 10, 25 und 50 % hergestellt wurden, mit steigender Mahldauer die Kapazität. Nur bei einer Füllung von 75 % bleibt die Kapazität mit steigender Mahldauer relativ konstant bzw. fällt nur gering.

### 3.3 Kristallitgrößen

Die Ergebnisse aus der Berechnung der Kristallitgrößen durch die Scherrer-Formel sind im Anhang E tabellarisch dargestellt. Um Beobachtungen zu den Kristallitgrößen besser erläutern zu können, werden diese in Abhängigkeit zu den variierten Parametern grafisch abgebildet. Zwei exemplarische Diffraktogramme zu einer zyklerten und einer unzyklerten Probe befinden sich im Anhang D.

#### 3.3.1 Kristallitgrößen in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit

In der Abbildung 29 sind die Kristallitgrößen von Magnesium(II)borid unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit über die Mahldauer aufgetragen. Der Übersichtlichkeit wegen, wurden die Messpunkte miteinander verbunden. Null Stunden Mahldauer entsprechen der ungemahlten Probe, also dem Ausgangsmaterial.

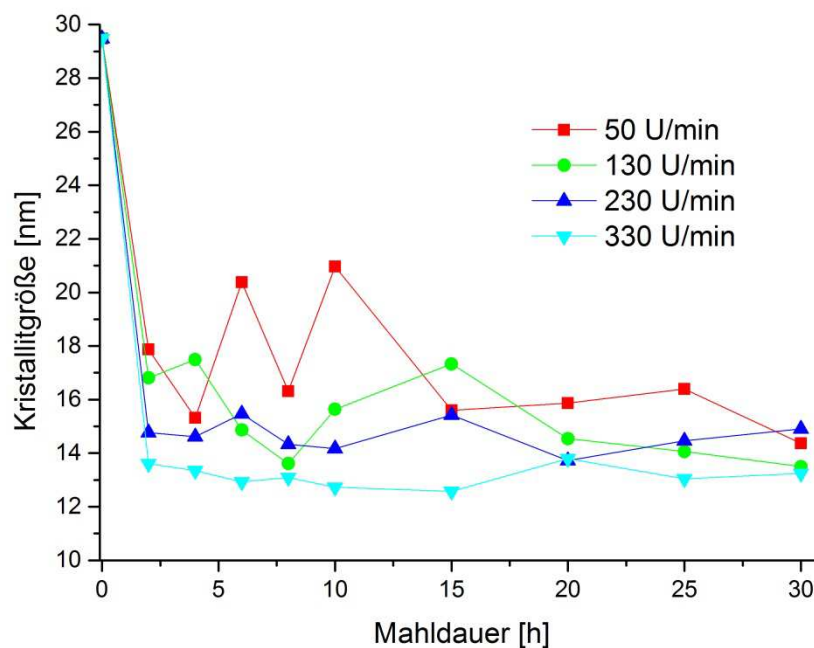


Abbildung 29: Kristallitgrößen von  $MgB_2$  in Abhängigkeit der Mahldauer unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit



In der Abbildung 29 ist zu sehen, dass insbesondere in den ersten zwei Mahlstunden die Kristallitgröße stark abnimmt. Nach 2 Stunden Mahldauer stellen sich bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit relativ konstante Kristallitgrößen mit steigender Mahldauer ein.

In Abbildung 30 sind die Kristallitgrößen von  $MgB_2$  in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit nach 2, 10 und 30 Stunden Mahldauer aufgetragen.

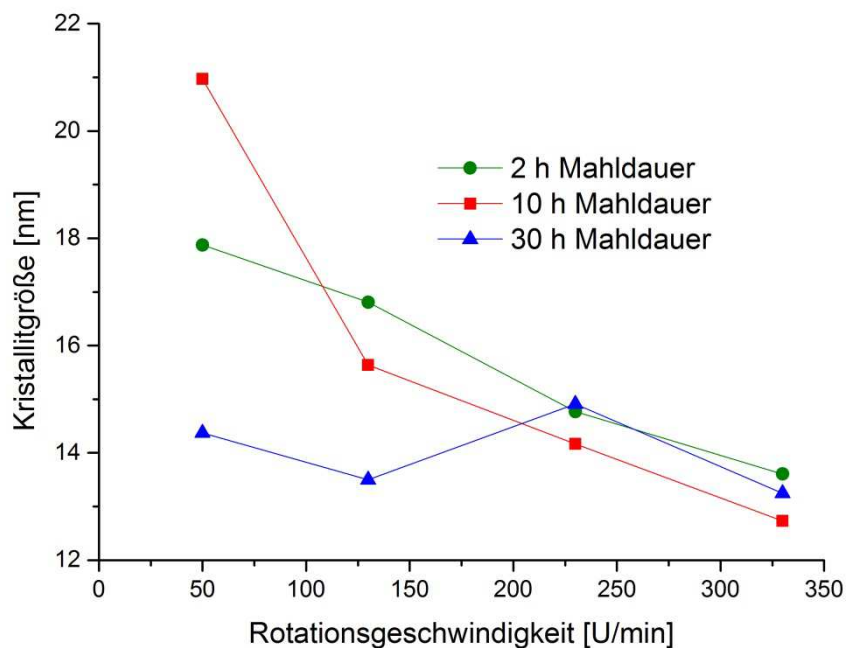


Abbildung 30: Kristallitgrößen von  $MgB_2$  in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit unter Variation der Mahldauer

Bei einer Mahldauer von 2 und 10 Stunden sinkt die Kristallitgröße mit steigender Rotationsgeschwindigkeit. Bei einer Mahldauer von 30 Stunden bleibt die Kristallitgröße mit steigender Rotationsgeschwindigkeit relativ konstant.

In Abbildung 31 sind die Kristallitgrößen nach dem zweifachen Zyklieren über die Mahldauer aufgetragen.

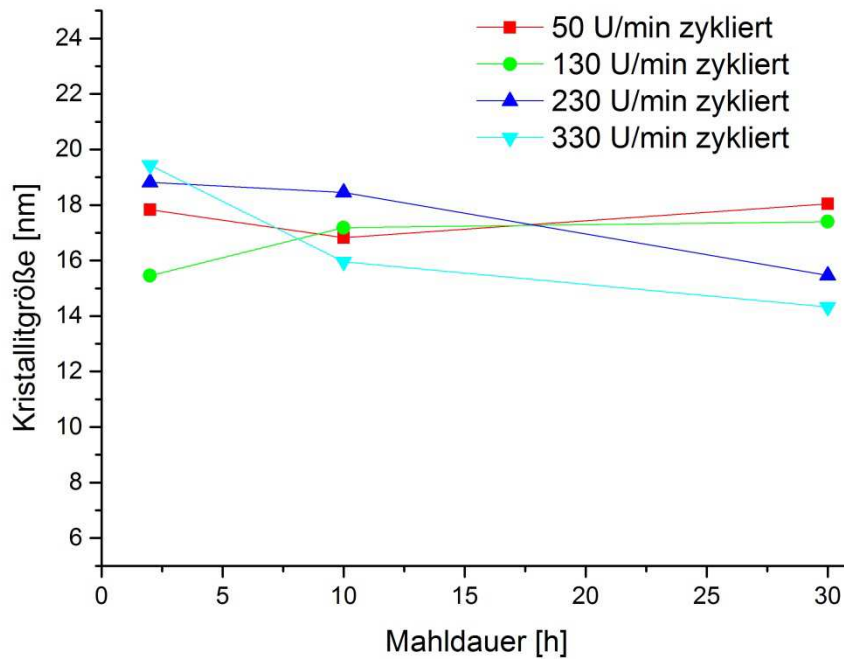


Abbildung 31: Kristallitgrößen  $MgB_2$  zyklierter Proben in Abhängigkeit der Mahldauer und Rotationsgeschwindigkeit

Die Kristallitgrößen bleiben mit steigender Mahldauer relativ konstant bei ca. 17 nm. Damit ist der mittlere absolute Wert der Kristallitgröße im Vergleich zu den unzyklierten Kristallitgrößen ab 2 Stunden Mahldauer insbesondere bei den Proben welche mit 230 und 330 U/min gemahlen wurden leicht angestiegen. Ein steigender oder fallender Trend mit erhöhter oder verringerter Rotationsgeschwindigkeit ist nicht zu erkennen.

### 3.3.2 Kristallitgrößen in Abhängigkeit der Füllung

In der Abbildung 32 sind die Kristallitgrößen von Magnesium(II)borid verschiedener Füllungen unzyklierter und zweifach zyklierter Proben gemeinsam über die Mahldauer aufgetragen. Der Grund für die geringere Anzahl an Messpunkten ist, dass bei der Variation der Füllungen, insbesondere bei 10 %, weniger Proben über die Mahldauer entnommen werden konnten. Zudem waren zum Zeitpunkt der Synchrotron Messungen noch nicht alle Proben zyklisiert, was die geringe Anzahl an Kristallitgrößen der zyklisierten Proben begründet.

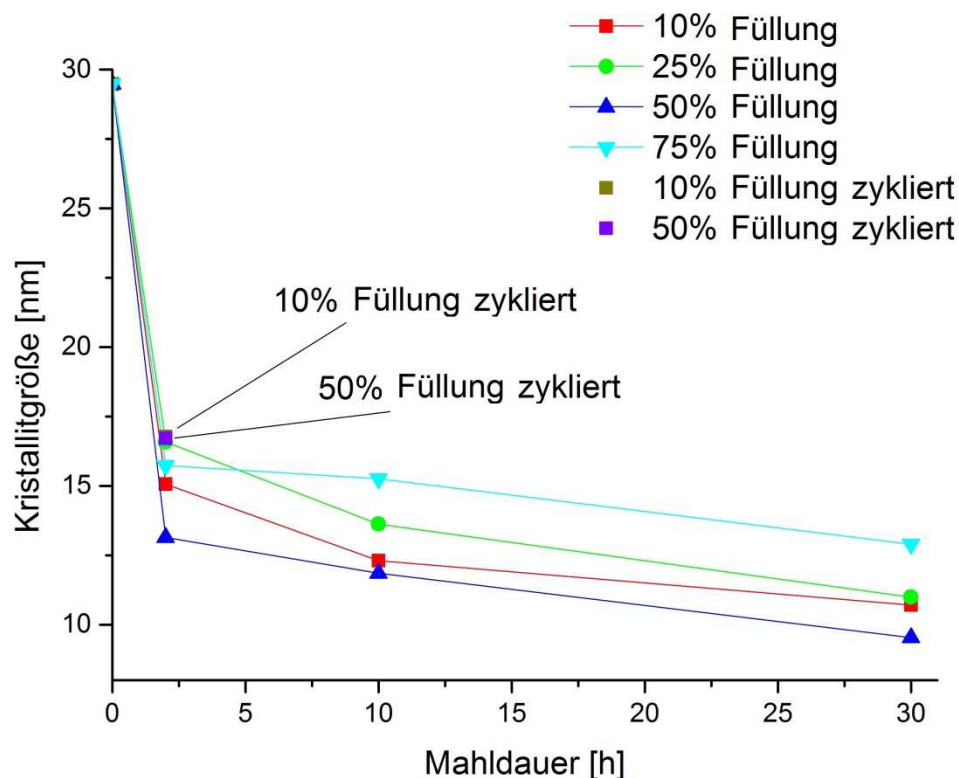


Abbildung 32: Kristallitgrößen von  $MgB_2$  in Abhängigkeit der Mahldauer unter Variation der Füllung

In der Abbildung wird gezeigt, dass mit steigender Mahldauer die Kristallitgröße abnimmt. Dies lässt sich insbesondere in den ersten zwei Mahlstunden beobachten. Nach zwei Mahlstunden ist die Abnahme der Kristallitgröße geringer. Die Kristallitgrößen der zyklisierten

Proben nach 2 Stunden Mahldauer haben sich gegenüber der unzyklierten Kristallitgrößen leicht erhöht, mit der Ausnahme der Probe bei 25 % Füllung.

In Abbildung 33 sind die Kristallitgrößen von  $\text{MgB}_2$  in Abhängigkeit der Füllung nach 2, 10 und 30 Stunden Mahldauer aufgetragen.

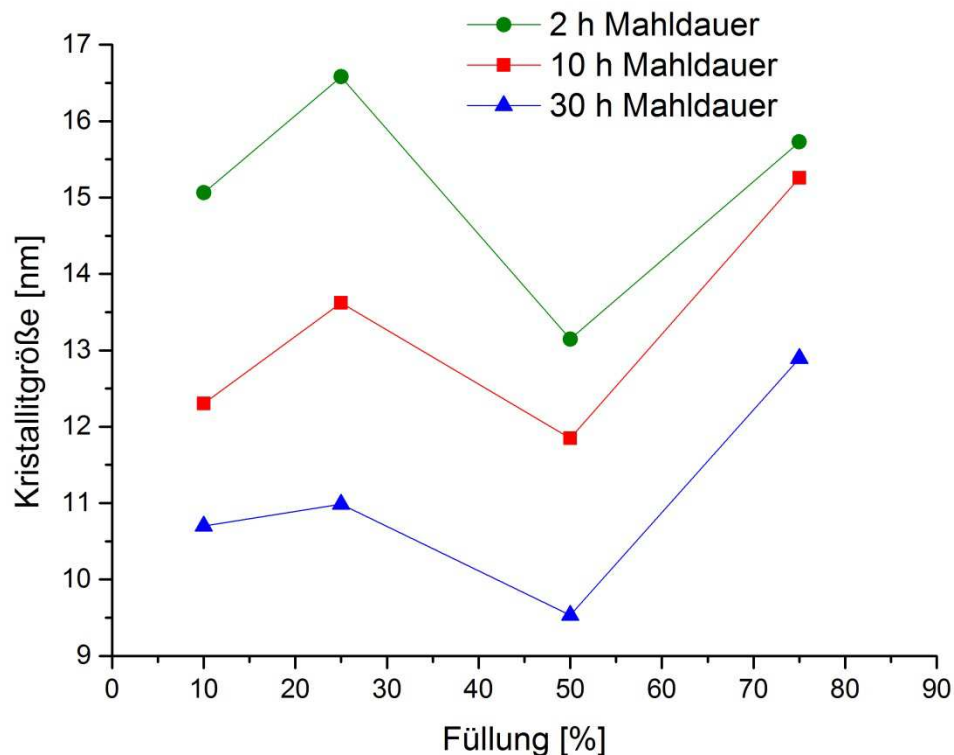


Abbildung 33: Kristallitgrößen von  $\text{MgB}_2$  in Abhängigkeit der Füllung unter Variation der Mahldauer

Vergleicht man in Abbildung 33 die absoluten Werte der Kristallitgrößen in Abhängigkeit zur Füllung nach 2, 10 und 30 Stunden Mahldauer fällt auf, dass sich bei der Füllung von 50% die kleinste Kristallitgröße einstellt. Danach folgen die Füllungen 10%, 25% und schließlich 75 %.

### 3.4 Schüttdichten in Abhängigkeit der Mahldauer

Unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung wurden, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, die Schüttdichten bestimmt.

In Abbildung 34 ist die die Schüttdichte über der Mahldauer aufgetragen. Die senkrechten Klammern um die Messpunkte geben den Bereich des Fehlers an.

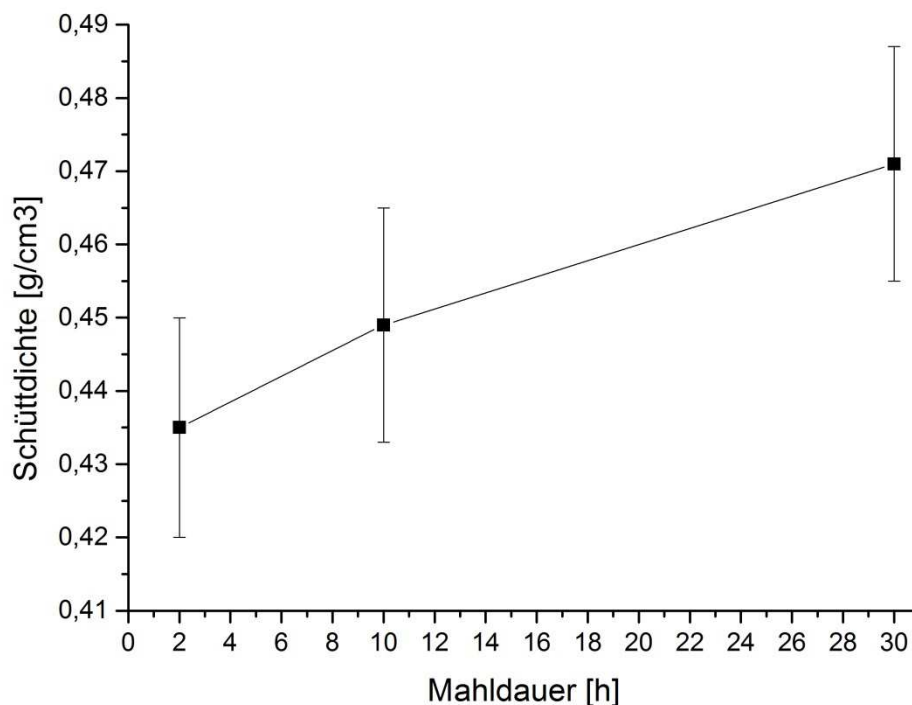


Abbildung 34: Schüttdichte in Abhängigkeit der Mahldauer unter Berücksichtigung des Fehlers; Mahlparameter: Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min, Füllung 50%, Mahlkugelanteil 5:1, Mahldauer 2, 10 und 30 Stunden

In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Schüttdichte mit steigender Mahldauer zunimmt.

## 4 Diskussion

In dem Kapitel 4.1 werden die Einflüsse auf die Kinetik diskutiert. In diesem Zusammenhang wird die theoretisch eingebrachte Mahlenergie in den Zusammenhang mit der Sorptionsgeschwindigkeit und der Kristallitgröße betrachtet. Das Kapitel 4.2 beinhaltet mögliche Erklärungen für die Diskrepanz zwischen der theoretischen und experimentell bestimmten Kapazität. In Kapitel 4.3 werden auf Grundlage der Ergebnisse aus Kapitel 3 die optimalen Mahlparameter ausgewählt.

### 4.1 Einfluss der Kinetik

Bezogen auf die Absorption und Desorption ist in Abbildung 16 und Abbildung 17 zu erkennen, dass mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit die Kinetik verbessert wird. In Abbildung 18 und Abbildung 19 ist zu erkennen, dass die Mahldauer hingegen kaum Einfluss auf die Kinetik hat.

In Bezug auf die Füllung der Mahlbehälter wurde die schnellste Kinetik nach 2 Stunden Mahldauer bei einer Füllung der Mahlbehälter von 50 % erzielt (siehe Abbildung 23 und Abbildung 24). Die Füllungen 10 und 25 % erzielten eine ähnlich schnelle Kinetik, allerdings erst nach 30 Stunden Mahldauer. In Abbildung 25 und Abbildung 26 ist zu erkennen, dass bei einer Füllung von 50 % die Mahldauer ebenfalls kaum Einfluss auf die Kinetik hat.

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, gibt die spezifische Mahlenergie an, wie viel Energie auf ein Gramm Material während des Mahlens theoretisch übertragen wird. Das Energiemodell berücksichtigt in der Berechnung u.a. die Mahlparameter Rotationsgeschwindigkeit, Füllung der Mahlbehälter, Mahlkugelanteil, Mahlkugeldurchmesser und Mahldauer. Das Energiemodell verschafft somit einen Überblick über das Zusammenspiel der Mahlparameter in Bezug auf die eingebrachte Energie auf das Pulver während des Mahlens.

Die Ergebnisse zu der spezifischen Mahlenergie unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit und der Mahldauer sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 im Anhang F dargestellt.

Um einen Zusammenhang zwischen der spezifischen eingebrachten Mahlenergie und der Sorptionskinetik nachweisen zu können, werden im Folgenden die Sorptionszeiten über der spezifischen Mahlenergie aufgetragen.

In Abbildung 35 wird die Absorptionszeit\* gegen die spezifische Mahlenergie aufgetragen. Als Parameter werden die Rotationsgeschwindigkeit und die Füllung variiert.

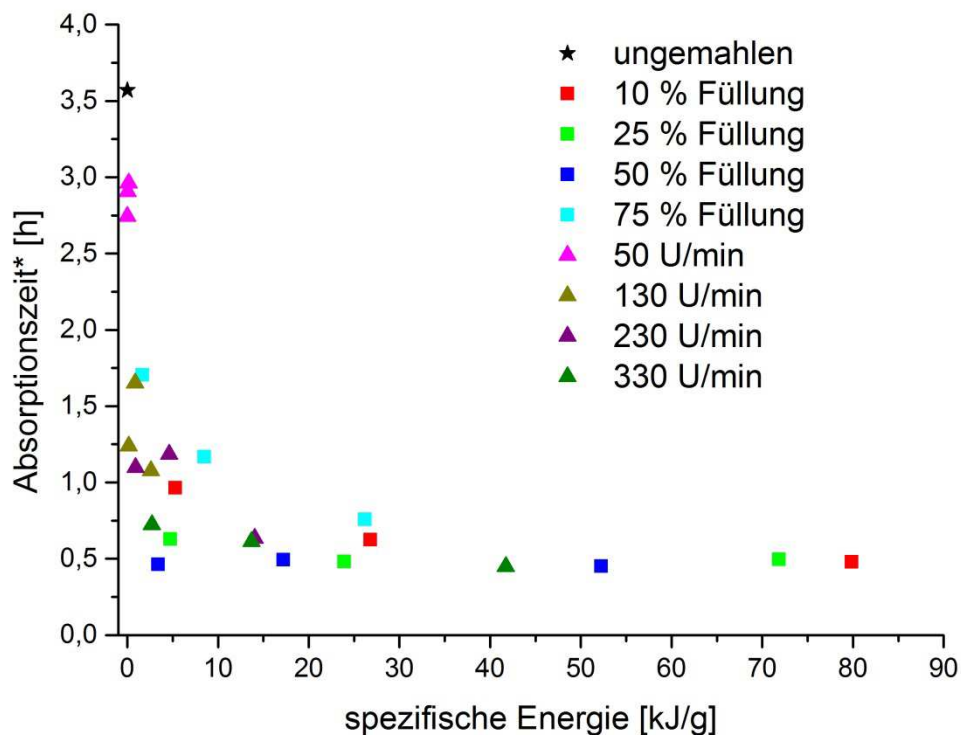


Abbildung 35: Absorptionszeit\* in Abhängigkeit der spezifischen Mahlenergie unter Variation der Rotationsgeschwindigkeiten und Füllungen

In der Abbildung 35 ist zu erkennen, dass die Absorptionszeit\* exponentiell mit der Zunahme der spezifischen Mahlenergie abfällt. Nach ca. 30 kJ/g eingebrachter Mahlenergie stellt sich in Bezug auf die Absorptionszeit\* ein Plateau ein.

In Abbildung 36 wird die zugehörige Desorptionszeit\* gegen die spezifische Mahlenergie aufgetragen. Als Parameter werden wieder die Rotationsgeschwindigkeit und die Füllung variiert.

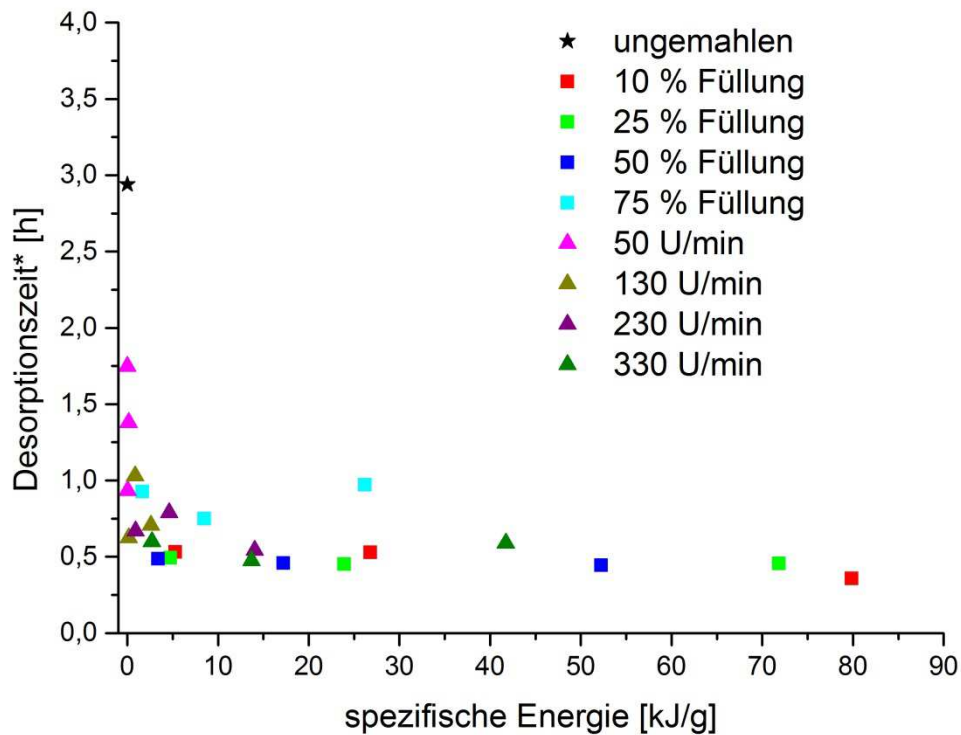


Abbildung 36: Desorptionszeit\* in Abhängigkeit der spezifischen Mahlenergie unter Variation der Rotationsgeschwindigkeiten und Füllungen

Die zugehörige Desorption zeigt in Bezug auf die Mahlenergie einen ähnlichen Trend wie die Absorption. Die Desorptionszeit\* fällt exponentiell mit der Zunahme der spezifischen Mahlenergie. Bei der Desorption stellt sich bereits nach ca. 20 kJ/g eingebrachter Mahlenergie ein Plateau ein.

Für eine schnelle Kinetik ist demnach eine zugeführte spezifische Mahlenergie von 20kJ/g ausreichend.

Laut dem Energiemodell steigt mit sinkender Füllung die spezifische Mahlenergie. Da die optimale Füllung den Experimenten zufolge in der Nähe von 50% zu liegen scheint, müsste



das Energiemodell entsprechend angepasst werden. In dem Energiemodell wird nur die freigegebene Energie der Mahlkugeln während des Stoßes an der Behälterwand betrachtet. Das Energiemodell setzt somit voraus, dass der Mahlvorgang lediglich an der Behälterwand stattfindet. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, dass bei einer größeren Anzahl von Kugeln, diese im Mahlbehälter während des Mahlens untereinander kollidieren. Da davon auszugehen ist, dass die Mahlkugeln ebenfalls mit einem Pulverfilm überzogen sind, tragen die Stöße zwischen den Mahlkugeln auch zum Mahlprozess bei. Diese Tatsache bleibt in dem Energiemodell unberücksichtigt und liefert eine mögliche Erklärung warum trotz des geringeren Energieeintrages bei einer Füllung von 50 % gegenüber 10 % nach 2 Stunden Mahldauer, die Absorptionszeit\* kürzer ausfällt.

Wie in Kapitel 1.1.1.4 beschrieben, geht man davon aus, dass der Mahlprozess die Kristallitgröße senkt und somit die Kinetik beschleunigt wird.

In Abbildung 37 wird die Kristallitgröße gegen die spezifische Mahlenergie aufgetragen. Als Parameter wird die Rotationsgeschwindigkeit variiert.

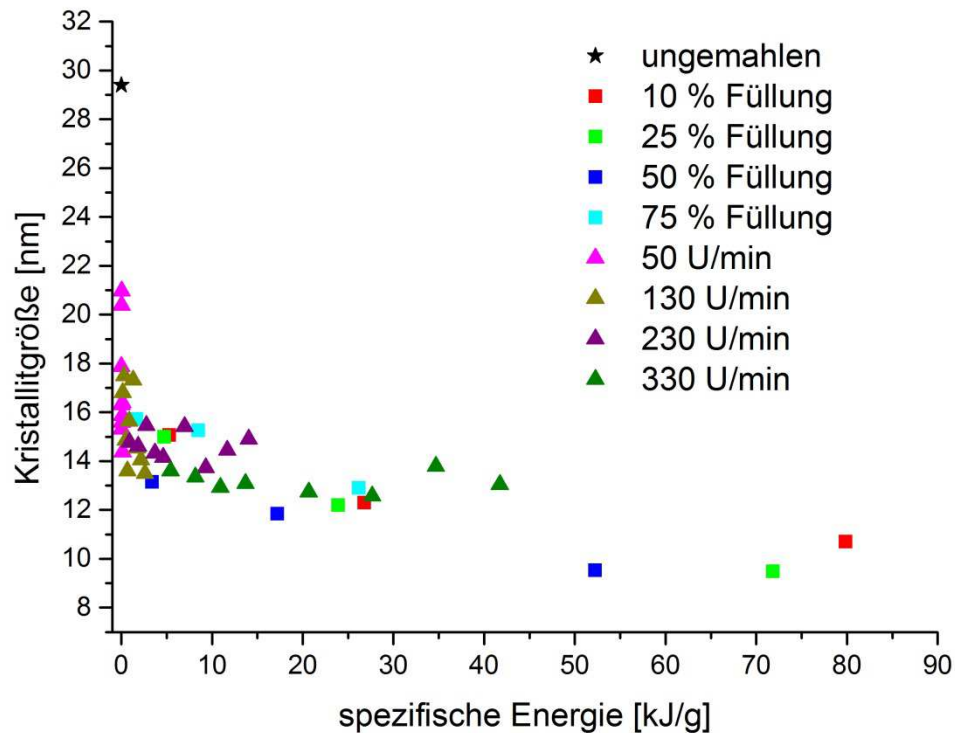


Abbildung 37: Kristallitgrößen von MgB<sub>2</sub> in Abhängigkeit der spezifischen Mahlernergie unter Variation der Rotationsgeschwindigkeiten und Füllungen; unzyklert

In der Abbildung 37 ist zu erkennen, dass auch die Kristallitgröße in Abhängigkeit der spezifischen Mahlernergie exponentiell abfällt. Da die Kinetik sowie die Kristallitgröße bei einer zugeführten spezifischen Mahlernergie von 10 kJ/g am deutlichsten abfallen, besteht mit großer Wahrscheinlichkeit ein Zusammenhang zwischen der Kinetik und der Kristallitgröße. Um diese Vermutung zu verdeutlichen wird in Abbildung 38 die Absorptionszeit\* gegen die Kistallitgrößen aufgetragen. Da in diesem Fall nur der Einfluss der Kristallitgröße auf die Kinetik betrachtet werden soll, sind die variierten Mahlparameter nicht farblich gekennzeichnet.

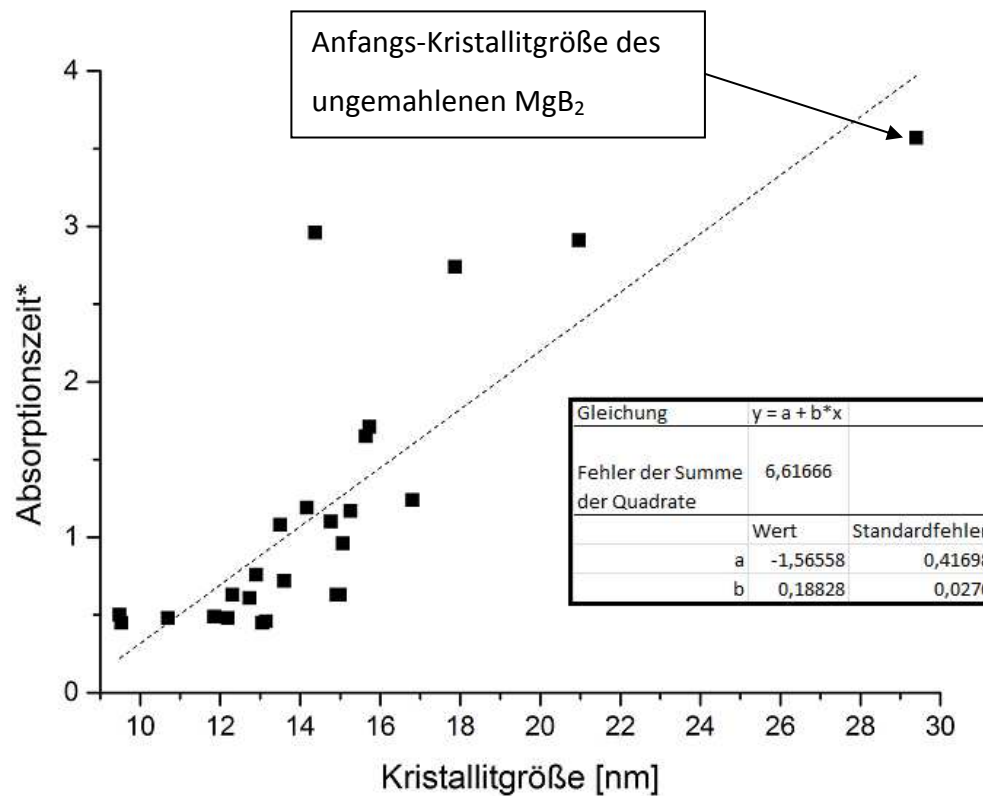


Abbildung 38: Absorptionszeit\* in Abhängigkeit zu der unzyklierten Kristallitgröße von MgB<sub>2</sub> nach dem Mahlen

In der Abbildung 38 ist zu sehen, dass es einen Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße nach dem Mahlen und der Absorptionszeit\* gibt: Mit sinkender Kristallitgröße, reduziert sich die Absorptionszeit\*. Der Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße und der Absorptionszeit\* zeigt sich auch im Vergleich der Abbildung 18 mit der Abbildung 29. Im Vergleich der Abbildungen wird deutlich, dass in den ersten 2 Stunden Mahldauer sowohl die Kristallitgröße als auch die Absorptionszeit\* am stärksten abnehmen und mit steigender Mahldauer >2 Std. sowohl die Kristallitgrößen als auch die Absorptionszeit relativ konstant bleiben.

Der Zusammenhang lässt sich auch in Bezug auf die Desorptionszeit\* beobachten wie in Abbildung 39 dargestellt:

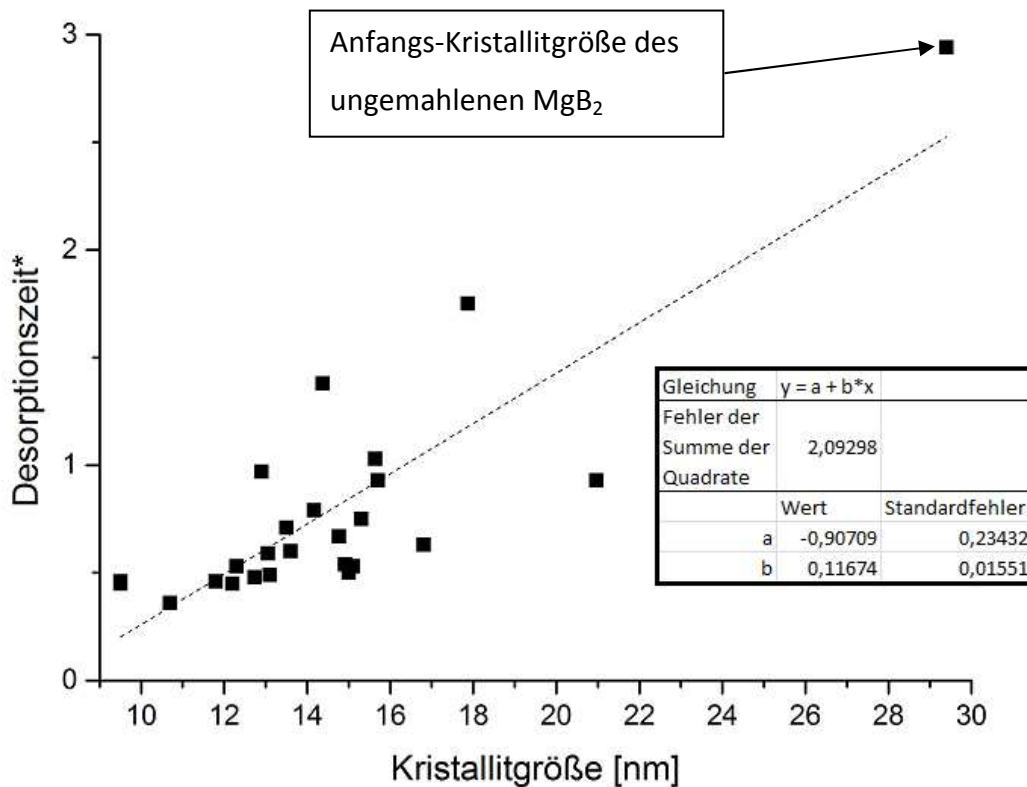


Abbildung 39: Desorptionszeit\* in Abhängigkeit zu der unzyklierten Kristallitgröße von MgB<sub>2</sub> nach dem Mahlen

Der Zusammenhang zwischen Sorptionszeit und Kristallitgröße ergibt sich allerdings nicht für die Kristallitgrößen nach dem Zyklieren. In der Abbildung 31 ist zu erkennen, dass die Kristallitgrößen der Proben nach dem Zyklieren leicht angestiegen sind und einen nahezu konstanten Wert haben. Der Zusammenhang zwischen der sinkenden Kristallitgröße nach dem Mahlen und die damit sinkende Absorptionszeit\* kann daher durch eine feine gleichmäßige Verteilung der Additive im Komposit begründet werden. Je kleiner die Kristallitgröße, desto mehr plastische Verformungen haben stattgefunden. Infolge konnte auch das TiB<sub>2</sub> gleichmäßiger, nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in den Partikeln verteilt werden. In Kapitel 1.1.1.4 wurde erläutert, dass dieser Vorgang die Sorptionszeiten beschleunigt.

Einen weiteren Einfluss auf die Kinetik hat wie in Kapitel 1.1.1.4 erläutert die Partikelgröße des Speichermaterials. In dieser Arbeit wird die Abhängigkeit zwischen der Mahldauer und

der Schüttdichte untersucht, um mögliche Rückschlüsse auf die Partikelgröße ziehen zu können.

Der im Kapitel 3.4 in Abbildung 34 dargestellte Verlauf der Schüttdichte, zeigt dass mit steigender Mahldauer die Schüttdichte leicht zunimmt. Dieses Ergebnis kann allerdings nur bedingt als Indikator für eine sinkende Partikelgröße gewertet werden. Nimmt man an, dass alle Partikel kugelförmig sind und einen konstanten Durchmesser besitzen, beträgt die Packungsdichte der dichtesten Kugelpackung ca. 74 %.<sup>21</sup> Dieser Wert ist unabhängig von dem Kugeldurchmesser. Daher würde bei einem sinkenden Kugeldurchmesser in einer Kugelschüttung mit konstantem Volumen die Schüttdichte theoretisch konstant bleiben. Geht man aber davon aus, dass die Partikel in unterschiedlich kleine Bruchstücke beim Mahlen zerschlagen werden, könnten sich kleinere Partikel/ Bruchstücke in den Zwischenräumen größerer Partikel anlagern. Dieser Effekt hätte eine Steigerung der Schüttdichte zur Folge. In Anbetracht des relativen Fehlers der Schüttdichte (siehe Abbildung 34) sind sehr viel mehr Messpunkte erforderlich um den steigenden Trend der Schüttdichte bestätigen zu können.

Einen weiteren Einfluss auf die Kinetik beinhaltet der Mahlkugelanteil. Wie in Kapitel 2.1.3 erläutert, wurde unter Variation der Füllung der Mahlkugelanteil von 5:1 auf 20:1 erhöht. Die Mahlexperimente unter Variation der Füllung und der Rotationsgeschwindigkeit besitzen je eine Mahlserie die mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 230 U/min und einer Füllung von 50% hergestellt wurden (siehe Tabelle 5 in Kapitel 2.1.3). Sie unterscheiden sich lediglich in dem Mahlkugelanteil, der beim Mahlvorgang verwendet wurde. In der Tabelle 10 sind die experimentell bestimmten Beladungszeiten, Kapazitäten und Kristallitgrößen sowie der Energieeintrag dieser Mahlserien in Abhängigkeit des Mahlkugelanteils dargestellt:

---

<sup>21</sup> Vgl. [Wikipedia: Dichteste Kugelpackung]

**Tabelle 10: Vergleich der Mahlkugelanteile**

<b>Mahlkugelanteil [-]</b>	<b>20:1</b>	<b>5:1</b>
Kapazität [Gew.-%]	8,41	8,68
Absorptionszeit* [h]	0,45	0,63
Desorptionszeit* [h]	0,45	0,54
Kristallitgröße [nm]	9,5	14,9
Energieeintrag [kJ/g]	51,2	14,0

Die Werte zeigen, dass ein erhöhter Mahlkugelanteil die Absorptions- und Desorptionszeit verkürzen. Eine mögliche Erklärung ist, dass ein erhöhter Mahlkugelanteil durch einen erhöhten spezifischen Energieeintrag während des Mahlens (vgl. 51,2kJ/kg und 14,0 kJ/kg) die Kristallitgröße senkt (vgl. 9,5 nm und 14,9 nm) und somit die Diffusionsmöglichkeiten an den Phasengrenzen erhöht.

Die Verkürzung der Sorptionszeit bei gleichzeitiger Reduzierung der Kapazität durch Erhöhung des Mahlkugelanteils wurde für das betrachtete Komposit bereits von Busch [Busch 2012] festgestellt und wird durch die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse bestätigt.

## 4.2 Abweichung der theoretisch und experimentell bestimmten Wasserstoff-Speicherkapazität

Bei allen durchgeführten Messungen unter Variation der Mahlparameter liegt die experimentell bestimmte Wasserstoffspeicherkapazität im Durchschnitt ca. 3 Gew.-% unterhalb der theoretischen Wasserstoffspeicherkapazität.

Die Schwankungen der Kapazitäten unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit und der Mahldauer (Abbildung 27), lassen zunächst auf eine Messungenauigkeit der Titrationsanlage schließen. Betrachtet man aber den Verlauf der Kapazitäten unter Variation der Füllung (Abbildung 28), lässt sich ein deutlicher abfallender Trend der Kapazität im Zusammenhang mit der Mahldauer erkennen, was eine Messungenauigkeit der Titrationsanlage als Ursache für die Abweichung der Kapazitäten unwahrscheinlich macht. Zudem ist die Abweichung der Speicherkapazität zu groß um sie durch Messfehler zu begründen.

Eine mögliche Ursache für die Abweichung innerhalb der Kapazitäten unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit könnte die geringere Durchmischung des Speichermaterials gegenüber dem Speichermaterial, welches unter Variation der Füllung gemahlen wurde, sein. Im Anhang F sowie in Tabelle 10 ist zu sehen, dass die spezifische Mahlenergie auf Grund des unterschiedlichen Mahlkugelanteils unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit teilweise um einen Faktor 4 geringer ist als die spezifische Mahlenergie unter Variation der Füllungen. Der geringere Energieeintrag unter Variation der Rotationsgeschwindigkeit könnte zur Folge haben, dass das Material schlechter durchmischt wurde. Demnach können die Ausgangsverbindungen LiH und  $MgB_2$  zusammen mit Wasserstoff, durch die lokale unstöchiometrische Zusammensetzung nicht vollständig zu  $LiBH_4$  und  $MgH_2$  reagieren, was die Kapazität senkt. Diese Möglichkeit, könnte auch die Ursache für die geringere Speicherkapazität des ungemahlten Komposits gegenüber dem gemahlten Komposit sein.

In den Diffraktogrammen der Proben unter Variation der Mahldauer bei konstanter Füllung des Mahlbehälters lässt sich eine mögliche Ursache für die sinkende Kapazität mit steigender Mahldauer ableiten. In Abbildung 40 sind die Diffraktogramme der Proben, welche mit einer Füllung von 25% und einer Mahldauer von 2, 10 und 30 Stunden gemahlen wurden über

dem Beugungswinkel aufgetragen. Auf Höhe der vertikal gestrichelten Linie bei einem Beugungswinkel von ca.  $28^\circ$  ist zu erkennen, dass mit steigender Mahldauer die Intensität des Reflexes ansteigt.

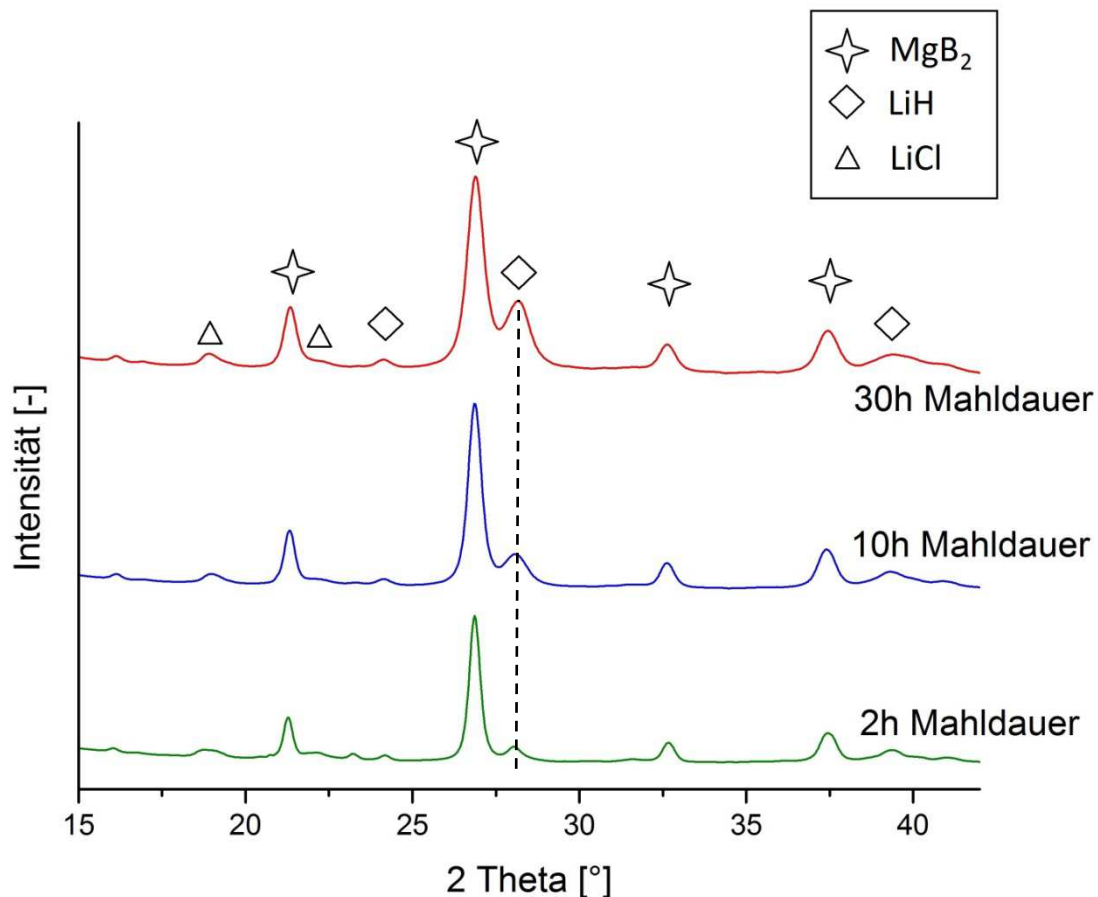


Abbildung 40: Phasenentwicklung in Abhängigkeit zu der Mahldauer für Proben mit 25% Füllung; BPR 20:1; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min, (unzykliert)

Diese Tatsache lässt sich in den Diffraktogrammen unter Verwendung der Füllungen 10, 25 und 50 % nachweisen (Abbildung 41). Lediglich bei einer Füllung des Mahlbehälters von 75 % bleibt die Intensität des Reflexes mit steigender Mahldauer hingegen unverändert. In Abbildung 41 werden die Intensitäten der Diffraktogramme unter Variation der Füllungen nach einer Mahldauer von 30 Stunden verglichen.



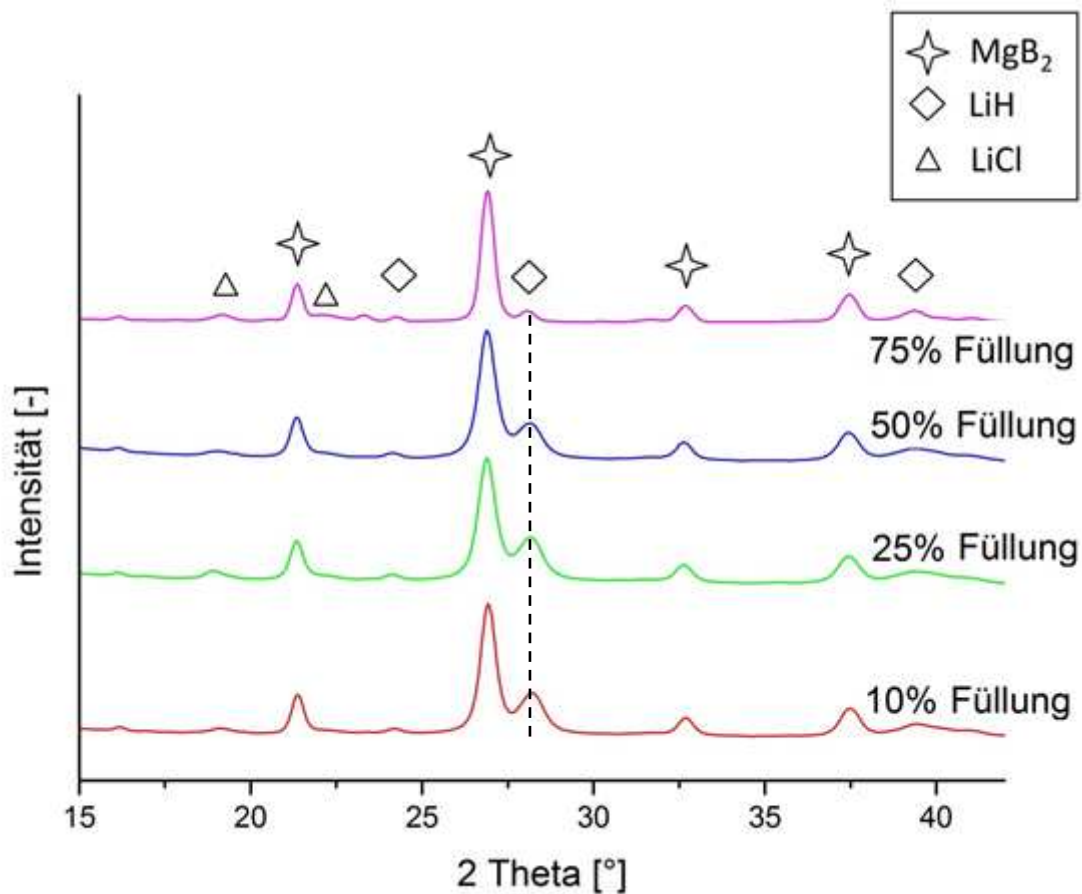


Abbildung 41: Phasenentwicklung in Abhängigkeit der Füllung bei 30 Stunden Mahldauer, (unzykliert)

Nur bei einer Füllung von 75 % ist der Reflex nach 30 Stunden Mahldauer verhältnismäßig klein. Wie in Abbildung 28 zu sehen und in Kapitel 3.2 beschrieben, verändert sich auch die Kapazität bei 75 % Füllung im Vergleich zu 10, 25 und 50 % mit steigender Mahldauer kaum. Die Zunahme des Reflexes unter dem Beugungswinkel von 28 ° geht als direkt mit dem Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit der Mahldauer einher.

Eine zunehmende Intensität eines Reflexes steht u. a. für die Zunahme der zugehörigen Verbindung in der untersuchten Probe. Die Zunahme von Lithiumhydrid (LiH) kann allerdings in diesem Zusammenhang ausgeschlossen werden, da sich der Anstieg der Intensität auch auf die anderen Reflexe von Lithiumhydrid auswirken müsste, was nicht der Fall ist. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass es sich bei dem Reflex um eine Überlagerung einer weiteren Verbindung handelt, dessen Zunahme die Kapazität des Komposits senkt. In der Arbeit von

Busch [Busch 2012] wurde unter Variation des Mahlkugelanteils Eisenabrieb durch den Mahlbehälter und die Mahlkugeln in Folge des Mahlvorganges ab einem Mahlkugelanteil von 10:1 quantifiziert. In dieser Arbeit konnte allerdings weder Eisen noch Eisenoxid dem Reflex bei 28 ° zugewiesen werden. Trotz intensiver Recherche konnte keine Verbindung gefunden werden, welche dem zunehmenden Reflex zuzuordnen wäre.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen der theoretischen und experimentell bestimmten Wasserstoffspeicherkapazität ist die Oxidation des Pulvers. In allen Diffraktogrammen der zyklerten Proben kann Magnesiumoxid nachgewiesen werden, welches in den unzyklerten Proben gar nicht oder nur sehr gering nachzuweisen ist. Es ist möglich, dass während des Transports des Probenhalters zwischen Handschuhbox und Titrationsanlage, das Probenmaterial mit Sauerstoff in Berührung gekommen ist. Nach dem Zyklieren evakuiert die Titrationsanlage den Probenhalter. Wird der Probenhalter von der Titrationsanlage demontiert trennt ein Handventil das Probenmaterial von der Atmosphäre. Im Falle eines undichten Handventils könnte durch den Druckunterschied, Sauerstoff in den Probenhalter gelangt sein.

### **4.3 Auswahl der Mahlparameter**

Die Untersuchungen zu dem Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit der Planetenkugelmühle haben ergeben, dass eine Steigerung der Rotationsgeschwindigkeit zu schnelleren Beladungszeiten führen. Aus diesem Grund wird unter Verwendung der Planetenkugelmühle Pulverisette 5 und in Anbetracht der untersuchten Rotationsgeschwindigkeiten die Rotationsgeschwindigkeit von 330 U/min als optimal bewertet.

In Bezug auf die Füllung der Mahlbehälter haben die Untersuchungen ergeben, dass bei einer Füllung von 50 % bereits nach einer Mahldauer von 2 Stunden die Sorptionszeit ein Minimum erreicht. Eine Füllung von ca. 50 % erzielt somit die schnellsten Beladungszeiten. Eine kurze Mahldauer ist aus wirtschaftlicher Sicht von Vorteil, da in kürzerer Zeit mehr

Speichermaterial hergestellt werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Mahldauer von 2 Stunden ausreichend ist, sowohl bezogen auf die Füllung, als auch auf die Rotationsgeschwindigkeit. Die Füllung von 50 % hat, gegenüber geringeren Füllungen den Vorteil, dass in einer Mahlserie mehr Pulver hergestellt werden kann, was ebenfalls einen wirtschaftlichen Vorteil mit sich bringt.

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Optimierung des Herstellungsprozesses eines auf Lithiumborhydrid und Magnesiumhydrid basierenden Reaktiven Hydridkomposits mit dem Additivzusatz Titan(III)chlorid.

Unter Verwendung der Planetenkugelmühle, Pulverisette 5, wurde der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit, der Füllung der Mahlbehälter sowie der Mahldauer auf die Kinetik und Kapazität untersucht.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Rotationsgeschwindigkeit sowie die Füllung der Mahlbehälter die Kinetik beeinflussen, wobei die gleichzeitige Variation der Mahldauer kaum Einfluss zeigt.

Eine mögliche Erklärung ist, dass die Kristallit- und Partikelgröße durch den Mahlprozess beeinflusst werden, welche sich wiederum auf die Kinetik auswirken.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden neue Erkenntnisse über die Einflussfaktoren der Kinetik gewonnen. Durch die Verwendung einer bestimmten Füllung konnte die Mahldauer von 30 auf 2 Stunden Mahldauer, bei gleich bleibender Sorptionsgeschwindigkeit reduziert werden.

## 6 Ausblick

In der Arbeit wurden bei hohem Energieeintrag während des Mahlprozesses, zum Beispiel durch einen hohen Mahlkugelteil, schnelle Beladungszeiten erzielt. Diese zogen allerdings eine sinkende Kapazität mit sich. Durch die Verwendung von sehr viel härteren Mahlwerkzeugen (z.B. Wolfram-Carbid beschichtete Mahlkugeln und Mahlbehälter) könnte der Eisenabrieb reduziert und somit als mögliche Ursache für eine Reduzierung der Kapazität ausgeschlossen werden.

Ein weiterer Einfluss auf die Kinetik, welcher in dieser Arbeit nicht untersucht wurde, stellt der Mahlkugeldurchmesser da. In dieser Arbeit wurden alle Mahlexperimente mit einem Mahlkugeldurchmesser von 10mm durchgeführt. Mit einem erhöhtem Mahlkugeldurchmesser erhöht sich laut dem Energiemodell von Burgio [Burgio et al. 1990] auch die Mahlenergie einer Mahlkugel.

Des Weiteren kann die Partikel- neben der Kristallitgröße auch einen wesentlichen Einfluss auf die Kinetik darstellen. Die Entwicklung der Partikelgröße wurde in dieser Arbeit über den Verlauf der Schüttdichte mit steigender Mahldauer abgeschätzt. Eine direkte Bestimmung der Partikelgröße mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes würde eine genauere Messung der Partikelgröße zulassen.

Durch BET-Messungen<sup>22</sup> könnte zudem die Oberfläche aller Partikel einer Probe bestimmt werden. Diese gäbe Aufschluss über die Größe der Bruchflächen an denen sich der Wasserstoff anlagert und in das Material diffundiert.

---

<sup>22</sup> Analyseverfahren zur Größenbestimmung von porösen Oberflächen mittels Gasadsorption

## Literaturverzeichnis

- [BGR 2012] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe;  
www.bgr.bund.de; Energiestudie 2012; S. 34ff;  
Abruf: Juli 2013
- [Bösenberg 2007] Ulrike Bösenberg, Stefania Doppiu, Lene Mosegaard, Gagik Barkhordarian, Nico Eigen, Andreas Borgschulte, Torben R. Jensen, Yngve Cerenius, Oliver Gutfleisch, Thomas Klassen, Martin Dornheim, Rüdiger Bormann, Hydrogen sorption properties of  $\text{MgH}_2\text{-LiBH}_4$  composites; Acta Materialia; No 55; 2007; S. 3957f
- [Bösenberg 2009] U. Bösenberg;  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  Composites for Hydrogen Storage; Dissertation, 2009; Technische Universität Hamburg-Harburg; S.71 ff.
- [Bösenberg 2010] U. Bösenberg, J.W. Kim, D. Gossler, N. Eigen, T.R. Jensen, J. M. Bellosta von Colbe, Y. Zhou, M. Dahms, D.H. Kim, R. Günther, Y.W. Cho, K.H. Oh, T. Klassen, R. Bormann, M. Dornheim; Role of additives in  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  reactive hydride composites for sorption kinetics; Acta Materialia; No 58; 2010; S. 3381ff
- [Burgio at al. 1990] N. Burgio; A. Iasonna; M. Magini; S. Martelli; F. Padella; Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation between Input Energy and End Products; Il Nuovo Cimento; Vol. 13 D, N.4; 1990; S. 459ff
- [Busch 2012] N. Busch; Optimierung des Herstellungsprozesses und der Zusammensetzung von Wasserstoffspeichermaterialien; Diplomarbeit; 2012; Fachhochschule Lübeck; Helmholtz-Zentrum Geesthacht; S. 6; S 13; S. 63ff
- [Deprez et al. 2011] E. Deprez, M. A. Muñoz-Márquez, M. C. Jimenez de Haro, F. J. Palomares, F. Soria, M. Dornheim, R. Bormann, A. Fernández; Combined X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy Studies of the  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  Reactive Hydride Composite with and without a Ti-based Additive; Journal of Applied Physics; 109; 2011; S.2ff.

- [Dornheim et al. 2006] M. Dornheim, N. Eigen, G. Barkhordarian; Tailoring Hydrogen Storage Materials Towards Application; Advanced Engineering Materials; No.5; 2006; S. 377ff.
- [Dornheim et al. 2007] M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Bösenberg, T. Klassen, O. Gutfleisch, R. Bormann; Hydrogen Storage in Magnesium-based Hydride and Hydride Composites; Elsevier Science Ltd; Acta Materialia; No 56; 2007; S. 841ff.
- [DWV 2009] Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband; www.dwv-info.de; Wasserstoff der neue Energieträger; 2009; S. 15; Abruf: Juli 2013
- [Fraunhofer Dresden] Abbildung: [www.ifam.fraunhofer.de/Dresden/technologien/Pulveraufbereitung\\_und\\_Pulvermodifizierung1.html](http://www.ifam.fraunhofer.de/Dresden/technologien/Pulveraufbereitung_und_Pulvermodifizierung1.html)  
Abruf: Juli 2013
- [Fritsch GmbH] Abbildung: <http://www.fritsch.de>; Betriebsanleitung Labor-Planeten-Mühle „Pulverisette5“  
Abruf: Juli 2013
- [Hirscher 2010] M. Hirscher; Handbook of Hydrogen Storage, New Materials for Future Energy Storage; Wiley-VCH; ISBN: 978-3-527-32273-2; 2010; S. 13ff
- [HZG] Helmholtz-Zentrum Geesthacht; [www.hzg.de](http://www.hzg.de);  
Abruf: Juli 2013
- [Iasonna et al. 1996] A. Iasonna; M. Magini; Power Measurements During Mechanical Milling. An Experimental Way to Investigate the Energy Transfer Phenomena; Elsevier Science Ltd; Acta Materialia; Auflage 44; Nr. 3; 1996; S. 1112
- [IEA 2012] International Energy Agency; <http://www.iea.org>; World Energy Outlook 2012; S. 1; S. 4  
Abruf: Juli 2013

- [Jepsen 2009] J. Jepsen; Hochskalierung und wirtschaftliche Bewertung Reaktiver Hydrid-Komposite zur Speicherung von Wasserstoff; Master Thesis; 2009; FH Wedel; GKSS – Forschungszentrum Geesthacht; S.12ff
- [Kubaschewski et al. 1993] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer; Materials Thermochemistry; 6.Auflage; London; 1993; Pergamon Press; S. 293
- [Oelerich 2000] W. Oelerich; Sorptionseigenschaften von nanokristallinen Metallhydriden für die Wasserstoffspeicherung; Dissertation; Technische Universität Hamburg-Harburg; 2000; S.18ff
- [Suryanarayana 2001] C. Suryanarayana; Mechanical Alloying and Milling; Elsevier Science Ltd; Progress in Material Science; Nr. 46; 2001; S. 21ff.
- [Varin et al. 2009] R. A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski; Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Fuel Cells and Hydrogen Energy; 1. Auflage; New York; 2009; Springer Verlag; S. 47ff
- [VDI Wärmeatlas] VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage 2006; Dba 2
- [Wikipedia] [http://de.wikipedia.org/wiki/Dichteste\\_Kugelpackung](http://de.wikipedia.org/wiki/Dichteste_Kugelpackung)  
<http://de.wikipedia.org/wiki/Halbwertsbreite>  
Abruf: Juli 2013
- [Züttel 2003] A. Züttel; Materials for Hydrogen Storage; Materials Today; 2003; S. 25

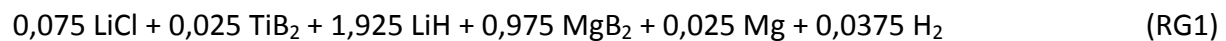
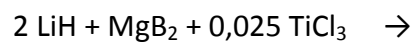
## Anhang A: Theoretische maximale Wasserstoff-Speicherkapazität

### Theoretische Speicherkapazität:

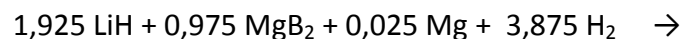
Tabelle 11: Molare Massen gemäß Periodensystem

M(H <sub>2</sub> ) [g/mol]	M(LiCl) [g/mol]	M(LiH) [g/mol]	M(MgB <sub>2</sub> ) [g/mol]	M(TiB <sub>2</sub> ) [g/mol]	M(Mg) [g/mol]
2,016	42,394	7,948	45,925	69,500	24,305

Reaktionsgleichung während des Mahlprozesses:



Reaktionsgleichung der Absorption:



Maximale Wasserstoff-Speicherkapazität auf Grundlage von Gleichung 1 und 2:

$$K_{\text{theoretisch}} = \frac{m_{\text{Wasserstoff}}}{m_{\text{Speichermaterial}}} \cdot 100$$

$$m_{\text{Wasserstoff}} = n \cdot (H_2) \cdot M(H_2) = 3,875 \text{ mol} \cdot 2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 7,812 \text{ g}$$

$$m_{\text{Speichermaterial}} = n(\text{LiCl}) \cdot M(\text{LiCl}) + n(\text{TiB}_2) \cdot M(\text{TiB}_2) + n(\text{LiH}) \cdot M(\text{LiH}) +$$

$$n(\text{MgB}_2) \cdot M(\text{MgB}_2) + n(\text{Mg}) \cdot M(\text{Mg})$$

$$m_{\text{Speichermaterial}} = 0,075 \text{ mol} \cdot 42,394 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0,025 \text{ mol} \cdot 69,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} +$$

$$1,925 \text{ mol} \cdot 7,948 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0,975 \text{ mol} \cdot 45,925 \frac{\text{g}}{\text{mol}} +$$

$$0,025 \text{ mol} \cdot 24,305 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 65,601 \text{ g}$$

$$K_{\text{theoretisch}} = \frac{7,812 \text{ g}}{65,601 \text{ g}} \cdot 100 = 11,90836 \text{ Gew.} - \% \approx 11,91 \text{ Gew.} - \%$$



## Anhang B: Zyklierung des ungemahlten Komposits

Zyklierung des ungemahlten Komposits<sup>23</sup> nach [Busch 2012]:

In den beiden nachfolgenden Abbildungen ist der transformierte Massenanteil an Wasserstoff gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die Abbildungen zeigen zeitlichen Verlauf der ersten 5 Absorptionen und den zugehörigen ersten 5 Desorptionen.

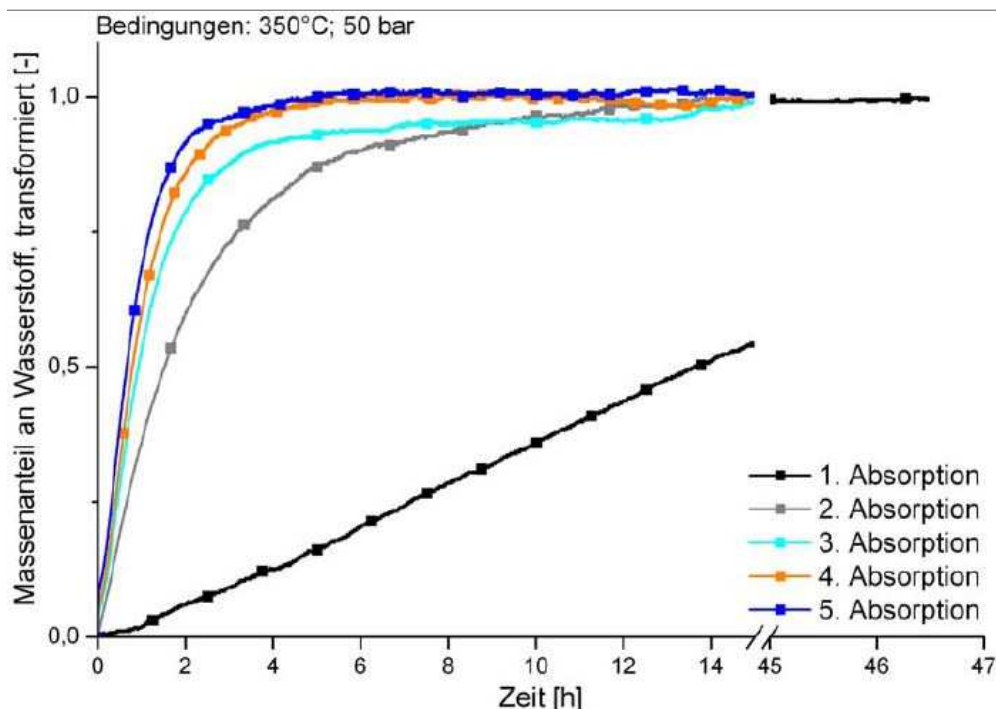


Abbildung 42: Zyklierung des ungemahlten Komposits; 1-5 Absorption<sup>24</sup>

<sup>23</sup> Die dargestellten Zyklierungen stammen von einem LI-RHC mit einem Additiv von 0,05 Mol  $\text{TiCl}_3$

<sup>24</sup> Abbildungen nach [Busch 2012]

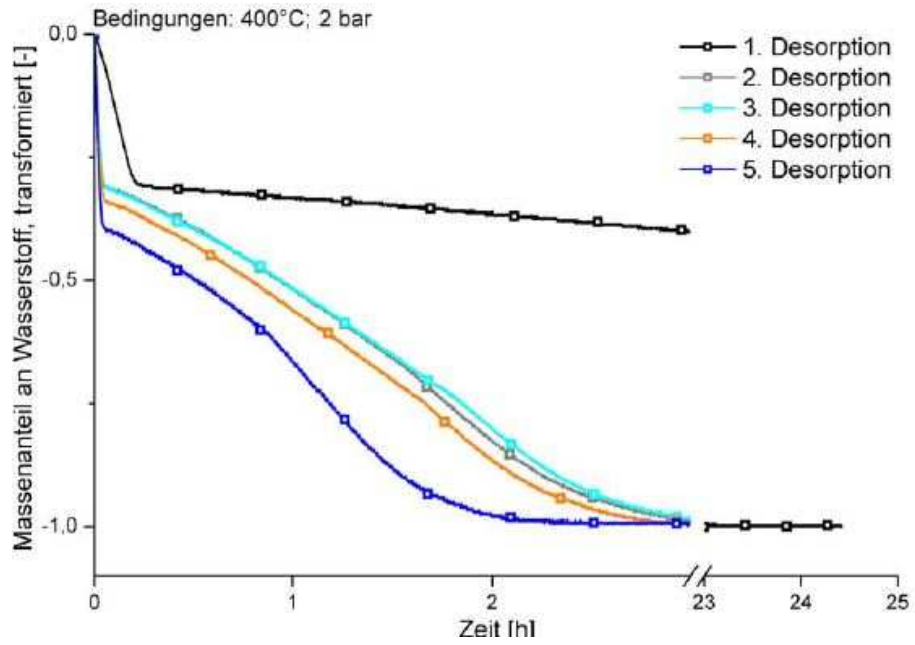


Abbildung 43: Zyklisierung des ungemahlene Komposits; 1-5 Desorption

## Anhang C: Messwerte zu den Kinetikkurven

Tabelle 12: Messwerte zu den Rotationsgeschwindigkeiten

Rotations- geschwindig- keit [1/min]	Mahldauer [h]	Experimentell ermittelte Speicherkapazität [Gew.-%]	Absorptionszeit (2. Zyklus) bei welcher 75% der maximalen Speicherkapazität erreicht sind [h]	Desorptionszeit (2. Zyklus) bei welcher 75% des gespeicherten Wasserstoffs abgegeben sind [h]
0	0	7,77	3,57	2,94
50	2	7,63	2,74	1,75
50	10	7,87	2,91	0,93
50	30	7,34	2,96	1,38
130	2	8,21	1,24	0,63
130	10	9,58	1,65	1,03
130	30	8,64	1,08	0,71
230	2	8,76	1,10	0,67
230	10	8,88	1,19	0,79
230	30	8,68	0,63	0,54
330	2	8,86	0,72	0,60
330	10	8,33	0,61	0,48
330	30	9,44	0,45	0,59

Tabelle 13: Messwerte zu den Füllungen

Füllung [%]	Mahldauer [h]	Experimentell ermittelte Speicherkapazität [Gew.-%]	Absorptionszeit (2. Zyklus) bei welcher 75% der maximalen Speicherkapazität erreicht sind [h]	Desorptionszeit (2. Zyklus) bei welcher 75% des gespeicherten Wasserstoffs abgegeben sind [h]
-	0	7,77	3,57	2,94
10	2	8,87	0,96	0,53
10	10	8,78	0,63	0,53
10	30	8,29	0,48	0,36
25	2	8,90	0,63	0,50
25	10	8,36	0,48	0,45
25	30	8,21	0,50	0,46
50	2	9,36	0,46	0,49
50	10	8,90	0,49	0,46
50	30	8,41	0,45	0,45
75	2	9,03	1,71	0,93
75	10	8,99	1,17	0,75
75	30	8,91	0,76	0,97

## Anhang D: Exemplarische Diffraktogramme der hergestellten Proben

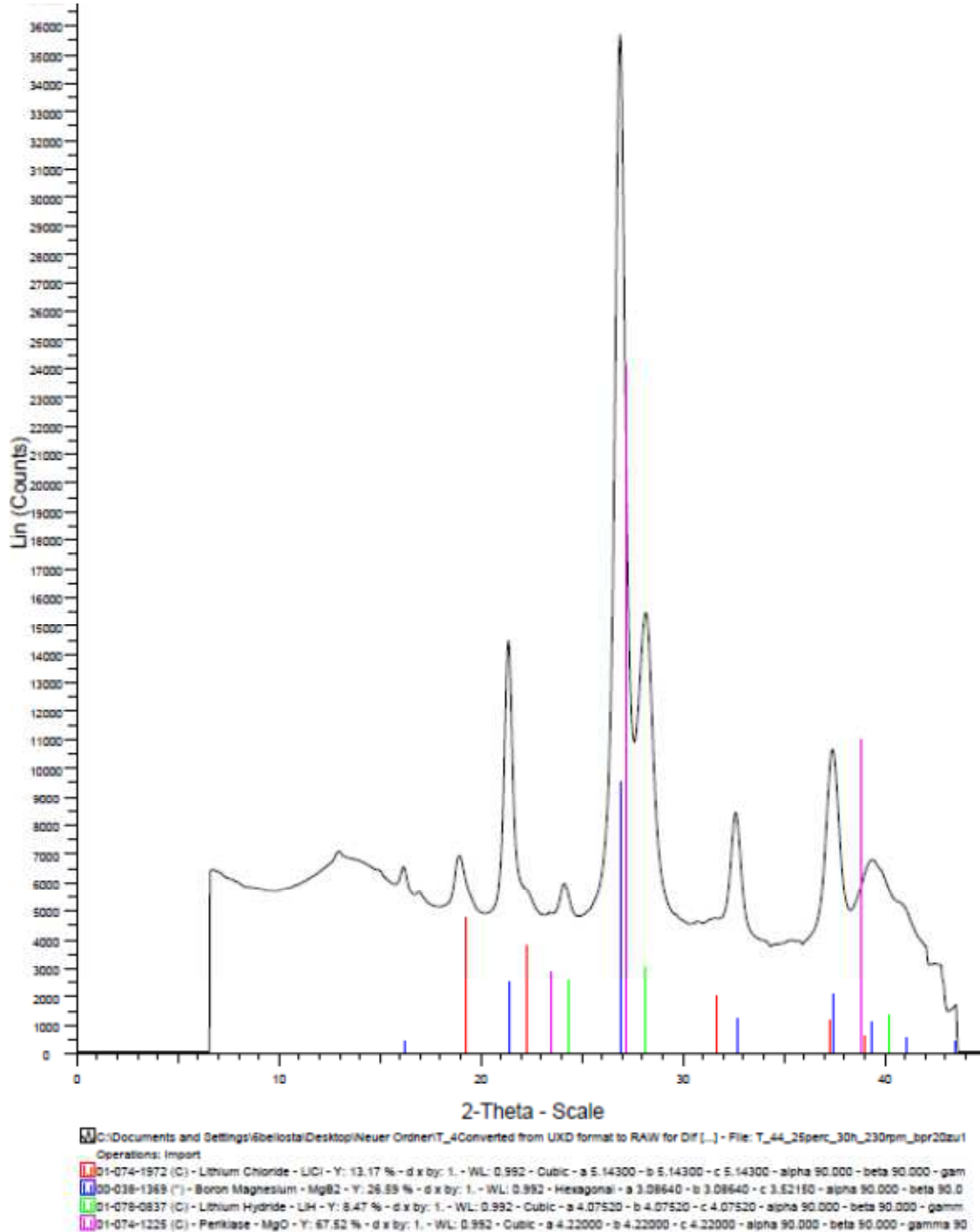


Abbildung 44: Exemplarische Diffraktogramm; unzykliert; Mahlkugelanteil 20:1; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min, Füllung 25%, Mahldauer 30 h

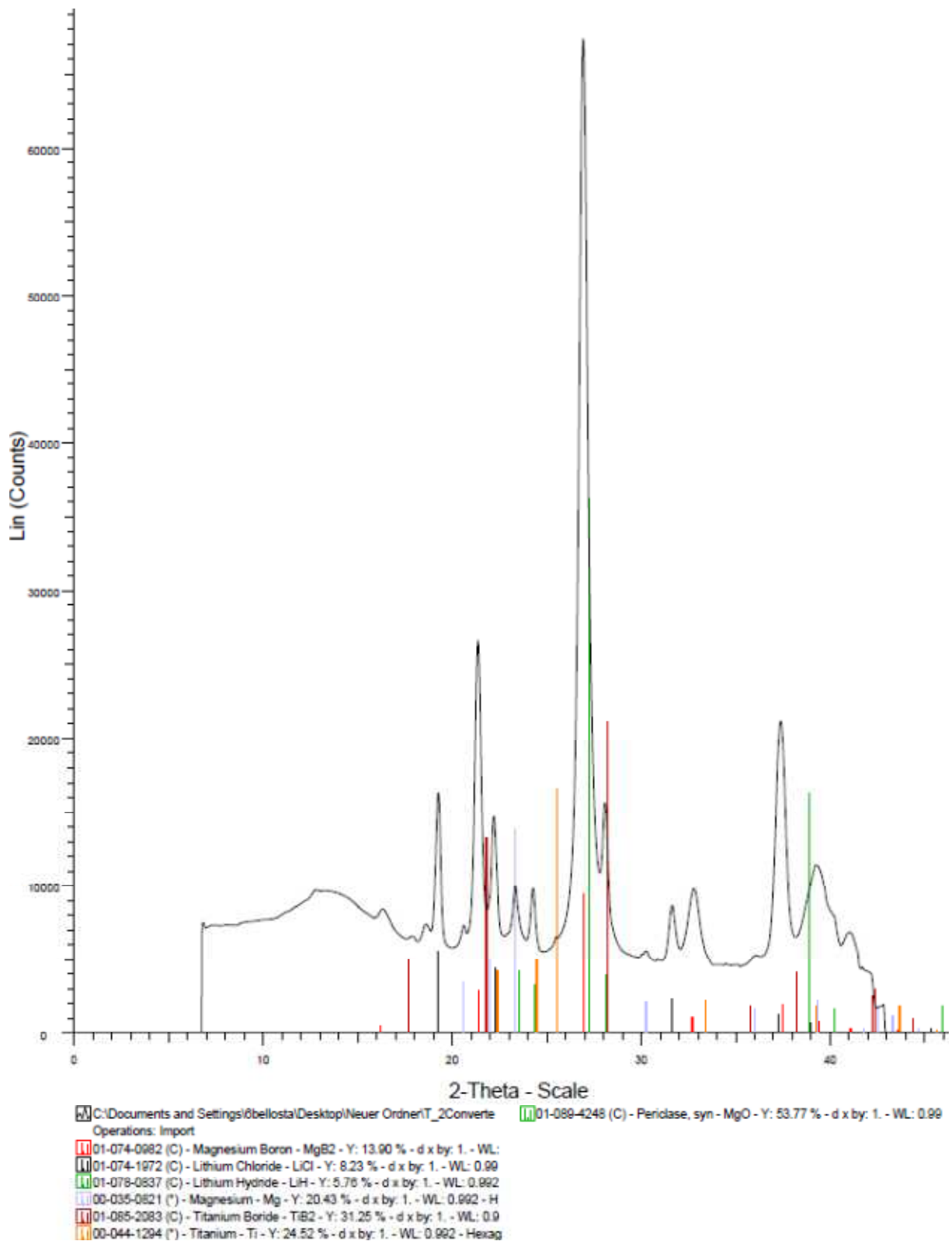


Abbildung 45: Exemplarisches Diffraktogramm; zyklisiert; Mahlkugelanteil 5:1; Rotationsgeschwindigkeit 230 U/min, Füllung 50%, Mahldauer 30 h

## Anhang E: Messwerte zu den Kristallitgrößen

Tabelle 14: Messwerte zur Bestimmung der Kristallitgrößen bei variierten Rotationsgeschwindigkeiten und Mahldauern

Nr.	Füllung [%]	RPM [1/min]	BPR X:1	Mahldauer [h]	2 Theta [°]	1 Theta [°]	Halbwertsbreite B (Pseudo-Voigt) [°]	d [Å]	d [nm]	Bemerkung
1	-	-	-	0	43,62	21,81	0,3235	294,1	<b>29,4</b>	ungemahlen
2	50	50	5	2	26,89	13,45	0,32695	178,7	<b>17,9</b>	
2	50	50	5	4	26,91	13,45	0,38138	153,2	<b>15,3</b>	
3	50	50	5	6	26,91	13,45	0,28671	203,8	<b>20,4</b>	
4	50	50	5	8	26,02	13,01	0,3577	163,1	<b>16,3</b>	
5	50	50	5	10	26,93	13,47	0,2787	209,7	<b>21,0</b>	
6	50	50	5	15	26,76	13,38	0,37462	156,0	<b>15,6</b>	
7	50	50	5	20	26,97	13,48	0,36834	158,7	<b>15,9</b>	
8	50	50	5	25	26,91	13,45	0,35637	164,0	<b>16,4</b>	
9	50	50	5	30	26,93	13,47	0,40659	143,7	<b>14,4</b>	
10	50	130	5	2	26,90	13,45	0,34766	168,1	<b>16,8</b>	
11	50	130	5	4	26,91	13,46	0,33407	174,9	<b>17,5</b>	
12	50	130	5	6	26,88	13,44	0,39313	148,6	<b>14,9</b>	
13	50	130	5	8	26,92	13,46	0,4295	136,1	<b>13,6</b>	
14	50	130	5	10	26,88	13,44	0,37371	156,4	<b>15,6</b>	
15	50	130	5	15	26,99	13,50	0,33731	173,3	<b>17,3</b>	
16	50	130	5	20	26,96	13,48	0,40194	145,4	<b>14,5</b>	
17	50	130	5	25	26,95	13,48	0,41566	140,6	<b>14,1</b>	
18	50	130	5	30	27,07	13,53	0,43314	135,0	<b>13,5</b>	
19	50	230	5	2	26,94	13,47	0,39571	147,7	<b>14,8</b>	
20	50	230	5	4	26,92	13,46	0,4	146,1	<b>14,6</b>	
21	50	230	5	6	26,93	13,47	0,37792	154,6	<b>15,5</b>	
22	50	230	5	8	26,94	13,47	0,40765	143,4	<b>14,3</b>	
23	50	230	5	10	26,91	13,46	0,41261	141,6	<b>14,2</b>	
24	50	230	5	15	26,91	13,46	0,37904	154,2	<b>15,4</b>	
25	50	230	5	20	26,91	13,46	0,42569	137,3	<b>13,7</b>	
26	50	230	5	25	26,69	13,35	0,40405	144,6	<b>14,5</b>	
27	50	230	5	30	26,92	13,46	0,392	149,1	<b>14,9</b>	
28	50	330	5	4	26,97	13,48	0,42962	136,0	<b>13,6</b>	
29	50	330	5	6	26,95	13,47	0,43767	133,5	<b>13,4</b>	
30	50	330	5	8	26,91	13,46	0,4521	129,3	<b>12,9</b>	
31	50	330	5	10	26,90	13,45	0,44644	130,9	<b>13,1</b>	
32	50	330	5	15	26,93	13,47	0,459	127,3	<b>12,7</b>	
33	50	330	5	20	26,90	13,45	0,46475	125,7	<b>12,6</b>	
34	50	330	5	25	26,94	13,47	0,4238	137,9	<b>13,8</b>	
35	50	330	5	30	26,89	13,44	0,44782	130,5	<b>13,0</b>	
35	50	330	5	30	26,93	13,47	0,44121	132,5	<b>13,2</b>	
36	50	0	5	0	21,31	10,66	0,32727	176,7	<b>17,7</b>	zykliert
37	50	50	5	2	21,32	10,66	0,32432	178,3	<b>17,8</b>	zykliert
38	50	50	5	10	21,29	10,65	0,34372	168,3	<b>16,8</b>	zykliert
39	50	50	5	30	21,34	10,67	0,3205	180,5	<b>18,0</b>	zykliert
40	50	130	5	2	21,31	10,66	0,37418	154,6	<b>15,5</b>	zykliert

41	50	130	5	10	21,33	10,67	0,33659	171,8	<b>17,2</b>	zykliert
42	50	130	5	30	21,30	10,65	0,33239	174,0	<b>17,4</b>	zykliert
43	50	230	5	2	21,32	10,66	0,3073	188,2	<b>18,8</b>	zykliert
44	50	230	5	10	21,32	10,66	0,31341	184,5	<b>18,5</b>	zykliert
45	50	230	5	30	21,36	10,68	0,3741	154,6	<b>15,5</b>	zykliert
46	50	330	5	2	21,32	10,66	0,29762	194,3	<b>19,4</b>	zykliert
47	50	330	5	10	21,34	10,67	0,3624	159,6	<b>16,0</b>	zykliert
48	50	330	5	30	21,38	10,69	0,40361	143,3	<b>14,3</b>	zykliert

Tabelle 15: Messwerte zur Bestimmung der Kristallitgrößen bei variierten Füllungen und Mahldauern

Nr.	Füllung [%]	RPM [1/min]	BPR X:1	Mahldauer [h]	2 Theta [°]	1 Theta [°]	Halbwertsbreite B (Pseudo-Voigt) [°]	d [Å]	d [nm]	Bemerkung
49	10	230	20	2	26,91	13,45	0,388	150,6	<b>15,1</b>	
50	10	230	20	10	26,91	13,45	0,475	123,0	<b>12,3</b>	
51	10	230	20	30	26,94	13,47	0,54629	107,0	<b>10,7</b>	
52	25	230	20	2	27,10	13,55	0,38988	150,0	<b>15,0</b>	
53	25	230	20	10	26,87	13,44	0,47934	121,9	<b>12,2</b>	
54	25	230	20	30	26,90	13,45	0,6162	94,8	<b>9,5</b>	
55	50	230	20	2	26,91	13,45	0,44455	131,5	<b>13,1</b>	
56	50	230	20	10	26,89	13,45	0,49318	118,5	<b>11,8</b>	
57	50	230	20	30	26,91	13,45	0,61299	95,3	<b>9,5</b>	
58	75	230	20	2	26,90	13,45	0,37156	157,3	<b>15,7</b>	
59	75	230	20	10	26,90	13,45	0,38304	152,6	<b>15,3</b>	
60	75	230	20	30	26,90	13,45	0,45314	129,0	<b>12,9</b>	
61	10	230	20	2	21,34	10,67	0,3448	167,7	<b>16,8</b>	zykliert
62	50	230	20	2	21,35	10,67	0,34618	167,1	<b>16,7</b>	zykliert





Tabelle 17: Ergebnisse zu der spezifischen Mahlergie unter Variation der Füllung und der Mahldauer

75% Füllhöhe, 230 RPM, BPR 20:1	50% Füllhöhe, 230 RPM, BPR 20:1	25% Füllhöhe, 230 RPM, BPR 20:1	10% Füllhöhe, 230 RPM, BPR 20:1	Intervall	Mahldauer am Ende des Intervalls	Mahldauer des Intervalls	Masse an Material (in der Mitte des Intervalls)	Masse an Mahlkugeln (in der Mitte des Intervalls)	Rotationsgeschwindigkeit	Anzahl an Mahlkugeln (im Intervall)	Maximale Anzahl an Mahlkugeln	Anzahl an Mahlkugeln, die 1/3 des inneren Mantels des Mahlbehälters bedecken	Winkelgeschwindigkeit der Platte	Winkelgeschwindigkeit des Mahlbehälters	Füllhöhe	Parameter aufgrund Durchmesser der Mahlkugeln	Koeffizient aufgrund der Füllhöhe	Frequenz	Energie, die von einer Mahlkugel abgegeben wird	Energie von Nb Mahlkugeln	Energie, die auf das System wirkt	Energie, die auf das System im jeweiligen Intervall wirkt, bezogen auf die Masse an Material	Summe der Energien, die im jeweiligen Intervall auf das Material
0h bis 2h 25h bis 30h	0h bis 2h 25h bis 30h	0h bis 2h 25h bis 30h	0h bis 2h 25h bis 30h	0h bis 2h 25h bis 30h	7200 100000	7200 18000	0.6073 0.6536	0.1479 1.0743	230 230	30.639 287.927	372.231 372.231	53.34 53.34	24.086 24.086	-30.107 -30.107	0.109 0.774	1.539 1.539	0.936 0.336	8.625 8.625	0.01628 0.01628	0.01576 0.00531	5.39 13.20	5300.38 4430.06	5300.38 21769.34
2h bis 4h	2h bis 4h	2h bis 4h	2h bis 4h	2h bis 4h	14400	7200	0.6543	1.0854	230	290.901	372.231	53.34	24.086	-30.107	0.782	1.539	0.316	8.625	0.01628	0.00314	12.90	1170.39	3344.20
4h bis 6h	4h bis 6h	4h bis 6h	4h bis 6h	4h bis 6h	21600	7200	0.6580	1.2854	230	290.901	372.231	53.34	24.086	-30.107	0.782	1.539	0.316	8.625	0.01628	0.00514	12.90	1710.39	6504.59
6h bis 8h	6h bis 8h	6h bis 8h	6h bis 8h	6h bis 8h	28800	7200	0.6513	1.0854	230	290.901	372.231	53.34	24.086	-30.107	0.782	1.539	0.316	8.625	0.01628	0.00514	12.90	1710.39	6504.59
8h bis 10h	8h bis 10h	8h bis 10h	8h bis 10h	8h bis 10h	36000	7200	0.6543	1.3854	230	290.901	372.231	53.34	24.086	-30.107	0.782	1.539	0.316	8.625	0.01628	0.00514	12.90	1710.39	6504.59
10h bis 15h	10h bis 15h	10h bis 15h	10h bis 15h	10h bis 15h	54000	18000	0.6536	1.0743	230	287.927	372.231	53.34	24.086	-30.107	0.774	1.539	0.336	8.625	0.01628	0.00531	13.20	4430.06	12956.42
15h bis 20h	15h bis 20h	15h bis 20h	15h bis 20h	15h bis 20h	72000	18000	0.6536	1.0743	230	287.927	372.231	53.34	24.086	-30.107	0.774	1.539	0.336	8.625	0.01628	0.00531	13.20	4430.06	12956.42
20h bis 25h	20h bis 25h	20h bis 25h	20h bis 25h	20h bis 25h	90000	18000	0.6536	1.0743	230	287.927	372.231	53.34	24.086	-30.107	0.774	1.539	0.336	8.625	0.01628	0.00531	13.20	4430.06	12956.42
25h bis 30h	25h bis 30h	25h bis 30h	25h bis 30h	25h bis 30h	100000	18000	0.6536	1.0743	230	287.927	372.231	53.34	24.086	-30.107	0.774	1.539	0.336	8.625	0.01628	0.00531	13.20	4430.06	28195.33

### **Erklärung zur selbstständigen Bearbeitung der Arbeit**

Hiermit versichere ich,

Name: Werner  
Vorname: Tobias

dass ich die vorliegende Bachelorthesis mit dem Thema:

Verbesserung der Wasserstoffspeichereigenschaften eines reaktiven Hydridkomposits  
durch Optimierung des Herstellungsprozesses

ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel  
benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind  
unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

---

Ort, Datum, Unterschrift