

## Bachelorarbeit

Gabriel Niclas Sahlmann

# Optimierung des Speicherverhaltens und der -kapazität eines Reaktiven Hydridkomposits



**Gabriel Niclas Sahlmann**

**Optimierung des Speicherverhaltens und der  
-kapazität eines Reaktiven Hydridkomposits**

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: Dr.-Ing. Julian Jepsen, Nina Busch

Abgabedatum: 13.08.2014

## Zusammenfassung

### **Titel der Bachelorarbeit**

Optimierung des Speicherverhaltens und der -kapazität eines Reaktiven Hydridkomposits

### **Stichworte**

Wasserstoff; Wasserstoffspeicherung; Metallhydrid; reaktive Hydrid-Komposite; Mahlparameter; Hochenergiemahlen; Lithiumborhydrid; Magnesiumdiborid

### **Kurzzusammenfassung**

Durch eine Speicherung von Wasserstoff in nanokristallinen Metallhydriden lässt sich eine hohe gravimetrische Speicherkapazität erreichen. Dabei kommt der Struktur der nanokristallinen Metallhydride eine besondere Bedeutung zu. Bei der Herstellung solcher nanokristalliner Metallhydridpulver wird zu meist das Hochenergiemahlen verwendet. Bei diesem Verfahren haben zahlreiche Mahlparameter einen großen Einfluss auf die Sorptionseigenschaften des Speichermaterials. In dieser Arbeit, die auf den Arbeiten von Jepsen, Busch und Werner aufbaut, wird im Speziellen auf den Kugeldurchmesser und das Material des Mahlwerkzeuges beim Hochenergiemahlen mit einer Planetenkugelmühle eingegangen.

### **Titel of the Bachelorthesis**

Optimization of the storage behavior and capacity of an reactiv hydride composit

### **Keywords**

Hydrogen; Hydrogen storage; Metallhydrid; Reactiv Hydrid-Composit; Milling parameter; High Energy Milling; Lihtiumborhydrid; Magnesiumboron

### **Abstract**

By storing hydrogen in nanocrystalline metal hydrides a high gravimetric storage capacity can be achieved. The structure of the nanocrystalline metal hydrides has a special significance. To produce the nanocrystalline metal hydridesmaterial the high energy ball-milling is used. In this method a number of milling parameters have a great influence on the sorption properties of the storage material. In this work, which is based on the work of Jepsen, Busch and Werner, the balldiameter and millingtool material during high-energy milling with a planetary ball mill will be discussed.

„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“

- Jules Verne (Die geheimnisvolle Insel, 1870)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Wasserstoffspeicherung . . . . .	3
1.1.1	Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden . . . . .	4
1.1.1.1	Reaktionmechanismus in Metallhydriden . . . . .	5
1.1.1.2	Reaktive Hydridkomposite . . . . .	8
1.1.1.3	Betrachtetes Komposit . . . . .	8
1.1.1.4	Herstellungseinfluss auf Kinetik und Kapazität . . . . .	12
1.1.1.5	Stand der Technik . . . . .	12
1.2	Aufgabenstellung . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>14</b>
2.1	Herstellung des Reaktiven Hydridkomposits . . . . .	14
2.1.1	Ausgangsmaterialien . . . . .	14
2.1.2	Hochenergiemahlen . . . . .	15
2.1.2.1	Mahlparameter . . . . .	17
2.1.2.2	Durchführung . . . . .	17
2.2	Charakterisierung des Speichermaterials . . . . .	17
2.2.1	Sievert-Appart . . . . .	18
2.2.2	Röntgendiffraktometrie-Analyse . . . . .	21
2.2.3	Rasterelektronenmikroskopische-Analyse . . . . .	24
2.2.3.1	Mikroskopie mit Sekundärelektronen . . . . .	25
2.2.3.2	Mikroskopie mit Rückstreuelektronen . . . . .	26
2.2.3.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	27
2.2.4	BET-Analyse . . . . .	28
2.3	Berechnung der eingebrachten Mahlenergie . . . . .	30

---

<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Auswertung</b>	<b>34</b>
3.1	Variation des Mahlkugeldurchmessers . . . . .	34
3.1.1	Kinetik- und Kapazitätsmessung . . . . .	34
3.1.2	Verteilung . . . . .	39
3.1.3	Zusammensetzung . . . . .	42
3.1.4	Kristallitgrößen . . . . .	46
3.1.5	Oberflächenbeschaffenheit . . . . .	48
3.1.6	Oberflächengröße . . . . .	51
3.2	Variation des Materials der Mahlwerkzeuge . . . . .	53
3.2.1	Kinetik- und Kapazitätsmessung . . . . .	53
3.2.2	Verteilung . . . . .	55
3.2.3	Zusammensetzung . . . . .	57
3.2.4	Oberflächenbeschaffenheit . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>60</b>
4.1	Einfluss des Mahlkugeldurchmessers . . . . .	60
4.2	Einfluss des Materials der Mahlwerkzeuge . . . . .	80
4.3	Auswahl der Mahlparamter . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>86</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Statische Reichweiten von fossilen Energieträgern . . . . .	1
1.2	Stufen der Absorption . . . . .	5
1.3	Van't Hoff-Isochore . . . . .	7
1.4	Exemplarische Darstellung der Reaktion des untersuchten Reaktiven Hydridkomposits . . . . .	9
1.5	Stufen der Desorptionsreaktion . . . . .	11
2.1	Schematische Darstellung einer Planetenkugelmühle . . . . .	15
2.2	Schematische Darstellung des Mahlprozesses übernommen aus [9] . . . . .	16
2.3	Messprinzip eines Sievert-Apparats . . . . .	18
2.4	High Resolution Diffraction Beamline P08 am PETRA III Beschleuniger am Deutschen Elektronen Synchrotron Quelle : <a href="http://www.desy.de">http://www.desy.de</a> . . . . .	21
2.5	Braggsches Beugungsbedingung . . . . .	22
2.6	Diffraktogramm einer Probe des untersuchten Reaktiven Hydridkomposits . . . . .	23
2.7	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops . . . . .	24
2.8	Wechselwirkungen am Rasterelektronenmikroskop . . . . .	25
2.9	Flächenneigungskontrast am Rasterelektronenmikroskop . . . . .	26
2.10	Schematische Darstellung der Entstehung der Röntgenstrahlung bei einer EDS-Analyse . . . . .	27
2.11	Schematische Darstellung einer monomolekularen Adsorbatschicht . . . . .	28
2.12	Exemplarische Adsorptions-Desorptions-Kurve . . . . .	29
2.13	Eingebrachte Leistung in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers . . . . .	33
3.1	Absorptions- und Desorptionskurven des gemahlten Reaktiven Hydridkomposits $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ nach 2 stündiger Mahldauer . . . . .	34
3.2	Absorptions- und Desorptionskurven des gemahlten Reaktiven Hydridkomposits $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ nach 10 stündiger Mahldauer . . . . .	35

3.3	Absorptions- und Desorptionskurven des gemahlene Reaktiven Hydridkomposits $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ nach 30 stündiger Mahldauer . . .	35
3.4	Absorptions- und Desorptionszeiten des gemahlene Reaktiven Hydridkomposits $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ nach 2, 10, 30 stündiger Mahldauer in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers . . . . .	37
3.5	Wasserstoffspeicherkapazität des gemahlene Reaktiven Hydridkomposits $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ nach 2, 10, 30 stündiger Mahldauer in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers . . . . .	38
3.6	Rückstreuielektronen-Bild sowie EDS-Mapping einer ungemahlene Probe des ungemahlene Reaktiven Hydridkomposits $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$	39
3.7	EDS-Mapping einer gemahlene Probe ( $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ ; 230RPM; 50%Füllung; BPR 20:1; 30 Stunden; 10mm) . . . . .	41
3.8	Eisenverunreinigung des reaktiven Hydridkomposites $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ in Abhängigkeit der Mahldauer und des Mahlkugeldurchmessers beim Hochenergiemahlen mittels einer Planetenkugelmühle (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) . . . . .	42
3.9	Diffraktogramme der Proben des reaktiven Hydrid-Komposits) . . . . .	44
3.10	Eisenverunreinigung des Reaktiven Hydridkomposites $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ in Abhängigkeit der Mahldauer und des Mahlkugeldurchmessers beim Hochenergiemahlen mittels einer Planetenkugelmühle (Röntgendiffraktometrie) . . . . .	45
3.11	Kristallitgrößen der Bestandteile Magnesium(II)borid und Lithiumhydrid des untersuchten Reaktiven Hydridkomposits in Abhängigkeit der Mahldauer für verschiedene Mahlkugeldurchmesser . . . . .	46
3.12	Elektronenmikroskopaufnahme der Ausgangsstoffe (Sekundärelektronen)	48
3.13	Elektronenmikroskopaufnahmen von Proben unter verschiedenen Mahlbedingungen . . . . .	49
3.14	Spezifische Oberfläche von unzykliertem Speichermaterial des untersuchten Reaktiven Hydridkomposits in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers für eine 2, 10 und 30 stündige Mahldauer . . . . .	51
3.15	Absorptions- und Desorptionskurven des mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Reaktiven Hydridkomposits $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ nach 2, 10, 30 stündiger Mahldauer . . . . .	53

3.16	Absorptions- und Desorptionszeiten des mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Reaktiven Hydridkomposits $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ in Abhängigkeit der Mahldauer . . . . .	54
3.17	Wasserstoffspeicherkapazität der mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Probe nach verschiedenen Mahldauern . . . . .	54
3.18	Rückstreuelektronen-Bild sowie EDS-Mapping einer mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Probe des Reaktiven Hydridkomposits . . . . .	56
3.19	Wolframcarbid-Partikel in Rückstreuelektronenbildern aus verschiedenen mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Proben . . . . .	57
3.20	Sekundärelektronenbilder von Proben unter verschiedenen Mahlbedingungen . . . . .	59
4.1	Diffraktogramm, mit zugrundeliegendem Referenzbeugungsmuster chemischer Verbindungen, einer Probe des Reaktiven Hydridkomposits ( $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$ ; 230RPM ;50%Füllung; BPR 20:1; 30 Stunden; 10mm)	63
4.2	Spezifische Oberfläche des gemahlene Reaktiven Hydridkomposits in Abhängigkeit der eingebrachten Mahlenergie . . . . .	65
4.3	Beugungsmuster des unzyklierte Reaktiven Hydrid-Komposits . . . . .	67
4.4	Kristallitgröße der beiden Hauptbestandteile Magnesium(II)borid und Lithiumhydrid in Abhängig von der eingebrachten Mahlenergie . . . . .	68
4.5	Eisenverunreinigung quantifiziert durch die Rietveld Methode in Abhängigkeit der zugehörigen Mahlenergie . . . . .	70
4.6	Einfluss der eingebrachten Mahlenergie . . . . .	71
4.7	Ab- und Desorptionszeit in Abhängigkeit der spezifische Oberfläche . . . . .	73
4.8	Zunahme der Diffusionsfläche durch den Mahlprozess . . . . .	74
4.9	Ab- und Desorptionszeit in Abhängigkeit der Kristallitgröße für die Phasen a), b)Magnesium(II)borid und c), d)Lithiumhydrid . . . . .	75
4.10	Zunahme der Korngrenzen durch den Mahlprozess (übernommen aus [8])	76
4.11	Gemessene Wasserstoffspeicherkapazität im Vergleich zur erwarteten Wasserstoffspeicherkapazität unter Berücksichtigung der Eisenverunreinigung gemessen mit Röntgendiffraktometrie . . . . .	77
4.12	Gemessene Wasserstoffspeicherkapazität im Vergleich zur erwarteten Wasserstoffspeicherkapazität unter Berücksichtigung der Eisenverunreinigung gemessen mit Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	78
4.13	Vergleich der spezifische Oberfläche der mit Wolframcarbid- und Edelstahl-Mahlkugeln gemahlene Proben . . . . .	80

---

4.14 Vergleich der Ab- und Desorptionszeiten der mit Wolframcarbid- und Edelstahl-Mahlkugeln gemahlene Proben . . . . .	81
4.15 Vergleich der Wasserstoffspeicherkapazität der mit Wolframcarbid- und Edelstahl-Mahlkugeln gemahlene Proben . . . . .	83

# Tabellenverzeichnis

2.1	Ausgangsmaterialien . . . . .	14
2.2	Sorptionsbedingungen . . . . .	20
3.1	Eisenverunreinigung (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) . . . . .	43
3.2	Elementare Zusammensetzung (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)	57
3.3	Elementare Zusammensetzung der Kleinstpartikel aus Abbildung 3.19(EDX)	58
4.1	Standardbildungsenthalpie verschiedener chemischer Verbindungen . . .	62
4.2	Gewählte Mahlparameter beim Hochenergiemahlen mit einer Plantenkugelmühle . . . . .	84

# 1 Einleitung

Der weltweite Energiebedarf wird in den kommenden Jahren durch die zunehmende Industrialisierung und der stetig anwachsenden Weltbevölkerung stark ansteigen. Dabei gehen die Reserven an fossilen Brennstoffen langsam dem Ende entgegen (Vgl. Abbildung 1.1). So kann die Förderung von Erdöl, dem wohl wichtigsten Energieträger der heutigen Zeit mit einem Anteil von ca. 34% am weltweiten Primärenergieverbrauch, dem prognostizierten Bedarf an Erdöl in den nächsten Jahrzehnten nicht mehr gerecht werden [12]. Die Abbildung 1.1 zeigt die statischen Reichweiten für die fossilen Energieträger Erdöl, Erdgas, Kohle und Uran auf Grundlage der Weltjahresförderung von 2012.

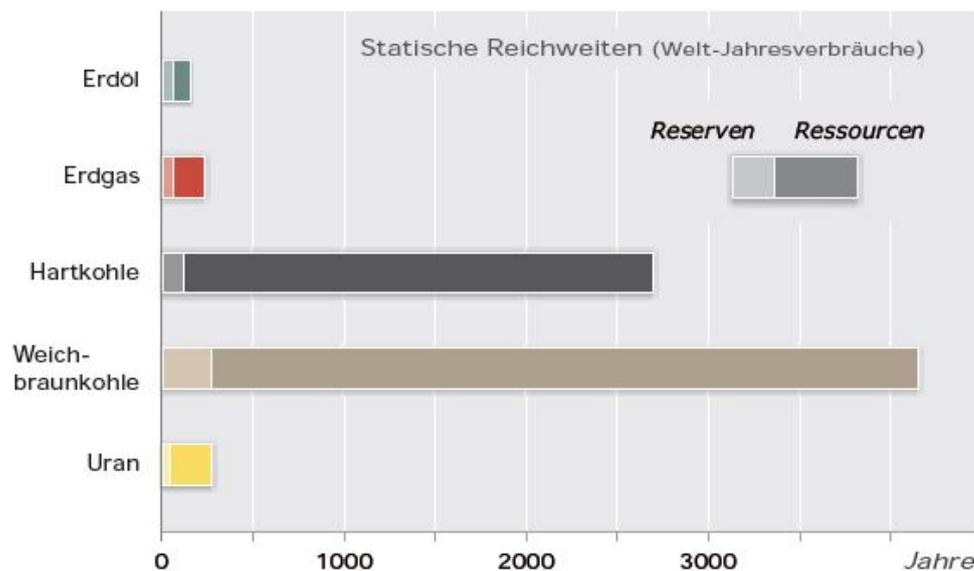


Abbildung 1.1: Statische Reichweiten von fossilen Energieträgern übernommen aus [12]

Der weltweite Energieverbrauch wird im Zeitraum bis 2035 um mehr als ein Drittel ansteigen. China, Indien und der nahe Osten werden dabei rund 60% dieses Anstieges bewirken. Wird dieser Anstieg den in Abbildung 1.1 dargestellten statistischen Reichweiten zu Grunde gelegt verkürzen sich diese drastisch. Eine Nutzung der weltweiten

Ressourcen an fossilen Brennstoff wird mit dieser Verknappung und des damit zu erwartenden Preisanstieges sowie der technischen Weiterentwicklung immer wirtschaftlicher, sodass die Erschließung neuer Ressourcen die aufkommenden Engpässe auffangen können [12].

Neben der Energiegewinnung steht immer mehr der Umweltschutz im Vordergrund. Der unumgängliche Ausstoß von klimaschädlichen Gasen, allen voran der  $CO_2$ -Ausstoß, bei der Förderung und Verbrennung fossiler Brennstoffe belasten unsere Umwelt stark und fördern das Voranschreiten der globalen Erwärmung. Der Zwiespalt zwischen kostengünstiger Energieproduktion und immer ambitionierteren Klimaschutzzielen wird dabei immer größer und bedarf einer Lösung. Die regenerativen Energien könnten dabei einen großen Stellenwert einnehmen. Die Nutzung der Energie aus Sonne, Wind und Wasserkraft bietet die Möglichkeit eine kostengünstige und klimafreundliche Energieerzeugung für die Zukunft zu gewährleisten.

Die Bruttoerzeugung von Primärenergie in Deutschland im Jahr 2012 wurde zu rund 73,7% durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe und die Nutzung der Kernenergie gedeckt. 22,1% der Bruttoerzeugung ging auf regenerative Energien zurück[6]. Mit der bereits beschlossenen Energiewende soll dieser Anteil in den nächsten Jahren und Jahrzehnten weiter gesteigert werden. Bis zum Jahr 2050 soll die Quote von heutzutage 22,1% bis auf 80% gesteigert werden[13]. Durch die Anbindung von immer mehr regenerativen Stromerzeugern werden in der Zukunft jedoch zahlreiche Herausforderungen entstehen, derer es einer technischen Lösung bedarf. Bedingt durch die zeitlich sehr stark schwankende Energieproduktion müssen neue Speichermethoden entwickelt werden, welche das Stromnetz vor einer Überlastung schützen und die produzierten Überkapazitäten speichern. Die Produktion und Speicherung von Wasserstoff als Sekundärenergieträger wird hierbei von einer zentralen Bedeutung sein. Mittels der Elektrolyse lässt sich Wasser unter Aufwendung von Energie in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zerlegen.



Die Energie wird dabei in Form von Wasserstoff gespeichert und lässt sich mit Hilfe einer Brennstoffzelle wieder zurück wandeln. Das Produkt dieser exothermen Reaktion ist neben der elektrischen Energie der Brennstoffzelle und der freiwerdenden Wärme nur Wasser. Der Wasserstoff dient dabei als chemischer Zwischenspeicher der Energie, die zu einem gewünschten Zeitpunkt wieder freigesetzt werden kann und so den schwankenden Verlauf der Stromproduktion an den ebenfalls schwankenden Energiebedarf anpasst.

Wasserstoff eignet sich dabei besonders gut, da er mit einer massenbezogenen Energiedichte von  $33,3 \text{ kWh/kg}$  eine nahezu dreimal höhere Energiedichte als Benzin oder Diesel aufweist. Die geringe volumetrische Speicherdichte von Wasserstoff bei Normbedingungen<sup>1</sup> stellt jedoch eine Herausforderung in der Wasserstoffspeichertechnik dar und ist Gegenstand der aktuellen Forschung und auch dieser Arbeit.

## 1.1 Wasserstoffspeicherung

Die Speicherung von Wasserstoff lässt sich in drei Gruppen unterteilen:

- gasförmige Speicherung in Druckbehältern
- Speicherung in flüssiger Form in Kryotanks
- chemische Speicherung des Wasserstoffes in Metallhydriden

Wasserstoff in der gasförmigen Phase lässt sich in Druckbehälter mit Drücken von bis zu 800 bar nahezu verlustfrei speichern. Dabei liegt die volumenbezogene Energiedichte jedoch weit unter jener, die mit anderen Arten der Wasserstoffspeicherung erreicht werden kann. Der sehr hohe Druck, mit dem die Behälter befüllt werden, stellt zudem ein nicht unerhebliches Sicherheitsrisiko dar.

Bei der Speicherung von flüssigen Wasserstoff werden sogenannte Kryotanks verwendet, die einen zu großen Wärmetransport zwischen der Umgebung und dem Tankinneren vermeiden sollen. Der Aufbau eines solchen Tanks ähnelt einer Thermoskanne mit einer doppelten Wand. Die Wand des inneren Behälters ist mit einer stark spiegelnden Metallfolie beschichtet um den Wärmetransport in Form von Wärmestrahlung möglichst gering zu halten. Des Weiteren wird zwischen der Wand des äußeren Behälters und der Wand des inneren Behälters ein Vakuum erzeugt, welches den Wärmetransport aufgrund von Konvektion minimieren soll. Ein Bild eines solchen Tanks ist in Anhang A zu finden. Die volumetrische Dichte bei der Speicherung von Wasserstoff in der flüssigen Phase ist jedoch wesentlich höher als bei der Speicherung von Wasserstoff in Druckbehältern. Die Nachteile dieser Art der Speicherung liegen aber vor allem in der Verflüssigung, bei welcher ein Drittel des Energiegehaltes des Wasserstoff aufgewendet werden muss um eine Phasenänderung herbei zu führen. Weitere Nachteile sind die Verdampfungsverluste und das hohe Sicherheitsrisiko aufgrund der niedrigen Temperaturen.

<sup>1</sup>Normbedingung (DIN 1343): 1,01325 bar; 273,15 K

Metallhydride bieten eine dritte Möglichkeit Wasserstoff zu speichern. Dabei wird der Wasserstoff im einfachsten Fall in das Gitter von Metallen und Metallegierung eingelagert. Der Vorteil dieser Speichermethoden liegt vor allem in der hohen volumetrischen Speicherkapazität, die mit dieser Technik erreicht werden können. Zudem ist die Speicherung von Wasserstoff in Metallhydriden eine der sichersten Techniken, da eine schlagartige Freisetzung des kompletten Wasserstoffs ausgeschlossen werden kann.

### 1.1.1 Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden

Die Eigenschaft des Wasserstoffs mit einigen Metallen ein Hydrid zu bilden ist die Grundlage für die Speicherung von Wasserstoff in Speichermaterialien. Dabei spielt die Reversibilität der Hydridbildungen eine große Rolle. Der aufgenommene Wasserstoff muss komplett wieder abgegeben werden können, das heißt alle atomaren Bindungen müssen wieder gelöst werden können. Neben der Reversibilität des Speichersystems werden noch weitere Anforderungen an das System gestellt. Wobei folgende Kriterien betrachtet werden:

- Reaktionsgeschwindigkeit der Ab- und Desorption des Wasserstoffs
- Aufgenommener Massenanteil des Wasserstoffs bezogen auf die Gesamtmasse des Systems
- Thermodynamische Bedingungen (Druck und Temperatur) bei dem die Ab- und Desorption ablaufen
- Reaktionsenthalpie der Ab- und Desorption
- Keine/geringe Kapazitätsverlust bei dem Zyklieren des Systems

Der technische Einsatzort des Speichersystems gibt die genauen Anforderung, insbesondere Hinsichtlich der thermodynamischen Bedingungen, vor. In den meisten Fällen ist eine möglichst große Anzahl an Zyklen, bei denen nur ein geringer Kapazitätsverlust auftritt die Grundvoraussetzung für den Einsatz eines Metallhydridspeichers. Eine maximierte Speicherkapazität stellt des Weiteren eine wichtige Kriterium dar. Neben diesen Forderungen sollten die thermodynamischen Bedingungen, z.B. für den Einsatz im automobilen Sektor, energetisch günstig sein, das heißt die Drücke und die Temperaturen bei der Ab- und Desorption sollten möglichst gering sein. Auch die Ab- und Desorptionskinetik stellt in gewissen Einsatzbereichen ein wichtiges Kriterium dar. Die Ab- und Desorption sollten dabei möglichst schnell ablaufen. Ein Speichermaterial, das

in all diesen Bereichen zugleich sehr gute Eigenschaften aufweist, wurde bisher noch nicht entwickelt. Es gibt jedoch Metallhydride, die in den einzelnen Bereichen gute Eigenschaften aufweisen und für einige technische Anwendungen, zumeist im stationären Bereich, vorstellbar sind.

### 1.1.1.1 Reaktionmechanismus in Metallhydriden

Die reversible Ab- und Desorption lässt sich vereinfacht mit Hilfe folgender Gleichung beschreiben:



Die Absorption ist dabei die exotherme Hinreaktion, also die Bildung des Hydrids. Die Desorption ist die endotherme Rückreaktion, bei der der zuvor gebundene Wasserstoff wieder freigesetzt wird. Der Absorptionsvorgang lässt sich in vier Stufen unterteilen. Diese vier Stufen der Absorption sind in Abbildung 1.2 dargestellt. Die Desorption läuft in umgekehrter Reihenfolge ab.

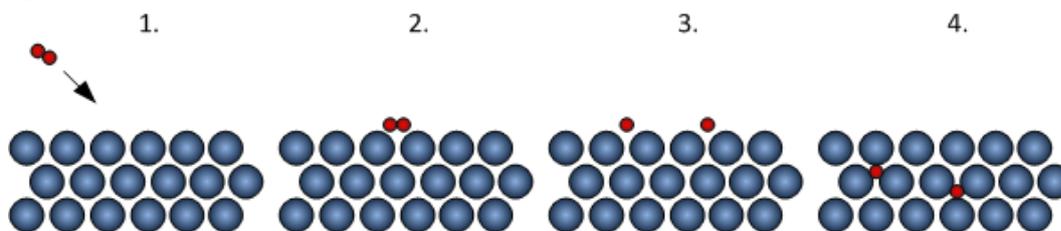


Abbildung 1.2: Stufen der Absorption

1. Annäherung des Wasserstoffmoleküls an die Oberfläche des Metalls
2. Bindung des Wasserstoffmoleküls an die Oberfläche durch Van-der-Waals-Kräfte (Physisorption)
3. Aufspaltung des Wasserstoffmoleküls (Dissoziation) und Bindung durch chemische Adsorption (Chemisorption) an die Oberfläche des Metalls
4. Diffusion des Wasserstoffes in das Kristallgitter des Metalls und Beginn des Keimwachstums

Ein geeigneter Katalysator kann die geschwindigkeitsbestimmende Stufe, meist die Aufnahme des Wasserstoffs in das Kristallgitter des Metalls, positiv beeinflussen. Wie in der Arbeit von Ölerich [10] beschrieben können nicht alle Metalle eine Dissoziation des Wasserstoffmoleküls herbeiführen, sodass die 3.Stufe der Absorption nicht ablaufen kann. Durch die Hinzugabe von einem Additiv kann die Aufspaltung des Wasserstoffmoleküls katalysiert werden. Neben dieser Eigenschaft kann ein geeignetes Additiv die Phasen-

umwandlung im Metallhydrid beschleunigen, dies wirkt sich wiederum positiv auf die Sorptionsgeschwindigkeit aus. Da Additive zumeist kein Hydrid bilden können, senken sie die massenbezogene Wasserstoffspeicherkapazität.

Die Ab- und Desorption sind jedoch Gleichgewichtsreaktionen. Sie setzen abhängig von dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  sowie der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  und -entropie  $\Delta S$  ein, dabei sind sowohl die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  als auch die Reaktionsentropie  $\Delta S$  materialspezifische Größen. Die Bestimmung dieser Größen anhand von Konzentrations-Druck-Isothermen wird unter anderem in der Arbeit von Varin et al. [varin2000] beschrieben.

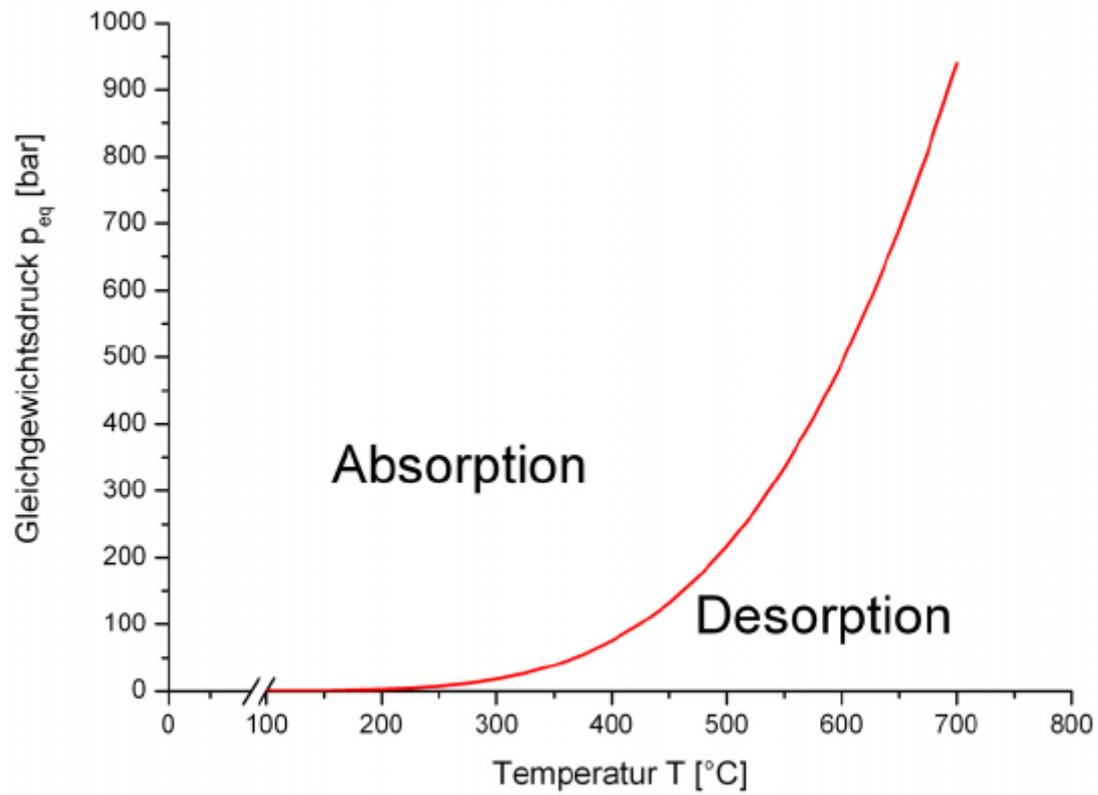
Die Van't Hoff-Gleichung (Gleichung 1.3) beschreibt den Gleichgewichtsdruck, in Abhängigkeit der inversen Temperatur  $1/T$ .

$$\ln(p_{eq}) = \frac{\Delta H_R}{R_m * T} - \frac{\Delta S}{R_m} \quad (1.3)$$

$p_{eq}$	Gleichgewichtsdruck
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie
$R_m$	allgemeine Gaskonstante
$T$	Temperatur
$\Delta S$	Reaktionsentropie

Wird der Gleichgewichtsdruck  $p_{eq}$  bei einer bekannten Reaktionsenthalpie und -entropie über die Temperatur  $T$  aufgetragen, lassen sich für das jeweilige Material die Sorptionsbedingungen, also der Druck und die Temperatur, bei der die Ab- und Desorption auflaufen, bestimmen.

Die Abbildung 1.3 zeigt die zwei Bereiche in denen die Absorption und Desorption stattfinden. Dabei gilt  $p_{abs} > p_{eq}(T)$  für die Absorption und  $p_{des} < p_{eq}(T)$  für die Desorption. Die Verhältnisse von  $p_{abs}$  und  $p_{des}$  zum Gleichgewichtsdruck  $p_{eq}(T)$  wirken sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Absorption beziehungsweise Desorption aus. Dieser Zusammenhang ist in der Arbeit von Oelerich [10] näher beschrieben. Es wird dementsprechend ein günstiges Verhältnis aus Absorptionsdruck  $p_{abs}$  und Absorptionstemperatur sowie Desorptionsdruck  $p_{des}$  und Desorptionstemperatur zur Reaktionsgeschwindigkeit gesucht.

Abbildung 1.3: Van't Hoff-Isochore<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup>übernommen aus [Jespen2009]

### 1.1.1.2 Reaktive Hydridkomposite

Die Reaktionsenthalpie ist ein Maß für die thermodynamische Stabilität einer Verbindung. Die Bedingungen für die Ab- und Desorption sind maßgeblich von der Stabilität der Hydride abhängig. Mit einer sinkenden Stabilität fällt die Temperatur bei der die Reaktion abläuft.

$$\Delta H_{\text{Reaktion}}^0 = \sum \Delta H_{f,\text{Produkte}}^0 - \sum \Delta H_{f,\text{Edukte}}^0 \quad (1.4)$$

$H_{\text{Reaktion}}^0$	Reaktionsenthalpie
$H_{f,\text{Produkte}}^0$	Standardbildungsenthalpie der Produkte
$H_{f,\text{Edukte}}^0$	Standardbildungsenthalpie der Edukte

Mit Hilfe der Gleichung 1.4 lässt sich die Reaktionsenthalpie berechnen. Die Destabilisierung der Hydride lässt sich durch den Einsatz sogenannter Reaktiver Hydridkomposite erreichen. Bei der Herstellung dieser Hydridkomposite reagieren zwei oder mehrere Hydride zu neuen ebenfalls stabilen Verbindungen. Der Vorteil dieser Verbindungen im Vergleich zu Legierungen oder intermetallischen Verbindung besteht darin, dass bei einem reaktiven Hydridkomposit nur Hydridbildner an der Reaktion teilnehmen und so die Wasserstoffspeicherkapazität nur sehr gering oder auch gar nicht abfällt.

### 1.1.1.3 Betrachtetes Komposit

Das in dieser Arbeit betrachtete Komposit basiert auf Lithiumborhydrid und Magnesiumhydrid. Das Lithiumborhydrid weist eine sehr hohe Speicherkapazität auf. Seine Standardbildungsenthalpie ist jedoch so hoch, dass die Temperaturbedingungen während der Ab- und Desorption für technische Anwendungen sehr ungünstig sind. Eine Verminderung der Reaktionsenthalpie und die damit verbundene geringere thermodynamische Stabilität kann durch die Beimischungen Magnesiumhydrid erreicht werden.

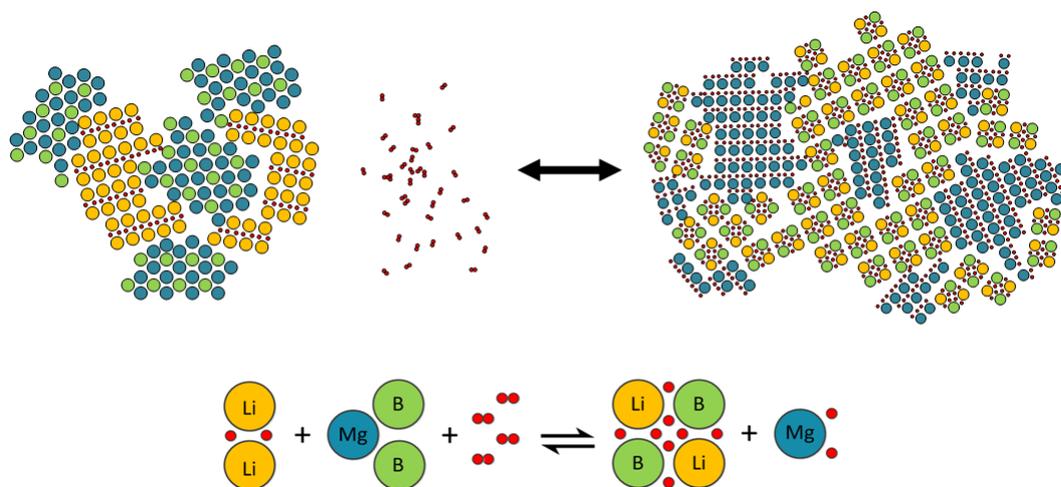
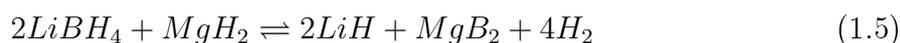


Abbildung 1.4: Exemplarische Darstellung der Reaktion des untersuchten Reaktiven Hydridkomposits teilweise übernommen aus Busch [5]

Die Abbildung 1.4 zeigt den grundlegenden Reaktionsmechanismus dieses Reaktiven Hydridkomposits. Die Reaktionsgleichung für die Ab- und Desorption lautet:

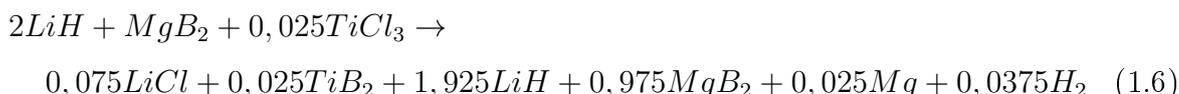


Zur Herstellung des Reaktiven Hydridkomposits werden die desorbierten Reaktionspartner Lithiumhydrid und Magnesium(II)borid sowie das Additiv Titan(III)chlorid, auf dessen Bedeutung im Folgenden genauer eingegangen wird, mittels Hochenergiemahlen vermengt. Dabei wird folgende stöchiometrische Zusammensetzung des Komposits verwendet:

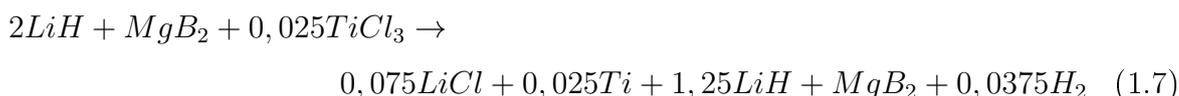


Der Molanteil des Titan(III)chlorids wurde in der Arbeit von Busch [5] variiert. Mit einem Molanteil von 0,025 pro mol  $MgB_2$  wurden die besten kinetischen Eigenschaften des Speichermaterials erzielt.

Während des Mahlprozesses kommt es im Mahlbehälter zu einer Reaktion. Der Reaktionsmechanismus konnte bis jetzt nicht vollständig geklärt werden, sodass mehrere Theorien zum genauen Reaktionsablauf existieren. In der Arbeit von Busch [5] wird davon ausgegangen, dass es während des Mahlprozesses zu einer kompletten Umsetzung des Titan(III)chlorids zu Titan(II)borid kommt. Legt man diese Annahme zu Grunde so lässt sich folgende Reaktionsgleichung formulieren:

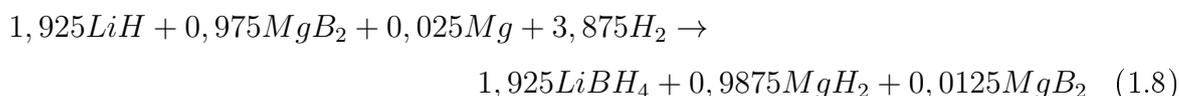


In der Arbeit von Jepsen [8] findet sich eine Gleichung, die eine mögliche Reaktion während des Mahlprozesses beschreibt. Bei dieser Theorie wird davon ausgegangen, dass es während des Mahlprozesses nicht zu einer Aufspaltung des Magnesium(II)borides kommt, eine mögliche Entstehung des Titan(II)borids wird somit verhindert. Die Formierung des Lithiumchlorids ist davon jedoch nicht beeinträchtigt, sodass von einer Abspaltung des Chlors von dem Titan ausgegangen wird. Das Titan bleibt in seiner elementaren Form zurück. Eine Bildung des Titan(II)borids findet nach Jepsen zufolge erst während der ersten Absorption statt. Die Gleichung für diese Reaktion lässt sich folgendermaßen formulieren:



Die Gleichungen lassen erkennen, dass es während des Mahlprozesses zu einer Freisetzung von Wasserstoff kommt. Dies führt zu einem Druckanstieg im Mahlbehälter. Dieser Druckanstieg wird beim Öffnen des Behälters innerhalb der Handschuhbox freigesetzt. Der Wasserstoff entweicht dabei in die Handschuhbox.

Unter der Berücksichtigung, dass Lithiumchlorid und Titan(II)borid keinen Wasserstoff speichern können wird für die Absorption des gemahlene Reaktiven Hydridkomposits folgende Reaktionsgleichung aufgestellt:



Mit Hilfe der Gleichungen 6.1, 1.7 und der Gleichung 1.8 lässt sich nun die maximale theoretische Wasserstoffspeicherkapazität berechnen. Sie gibt das Verhältnis der Masse des Speichermaterials und der Masse des Wasserstoffs, welcher während der Ab- bzw. Desorption reversibel aufgenommen oder wieder abgegeben wird.

Die Desorption verläuft in zwei Stufen ab. Die Reaktionsgleichungen 1.9 und 1.10 zeigen die beiden Teilreaktionen der Desorption.



Die Abbildung 1.5 zeigt exemplarisch eine Desorption des untersuchten Reaktiven Hydridkomposits. Der Wasserstoffmassenanteil ist über der Reaktionszeit der Desorption aufgetragen. Der zuvor beschriebene zweistufige Verlauf der Desorption lässt sich an den unterschiedlichen Steigungen der Desorptionskurve erkennen. Die erste Stufe der Desorption, die Dehydrierung des Magnesium, läuft in einem kurzen Zeitintervall ab. Die zweite Stufe läuft mit einer wesentlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit ab. Das heißt, dass die Dehydrierung des Lithiumborhydrids und spätere Bildung des Lithiumhydrids sowie des Magnesium(II)borids einen wesentlich größeren Einfluss auf das zeitliche Ausmaß der Desorption hat.

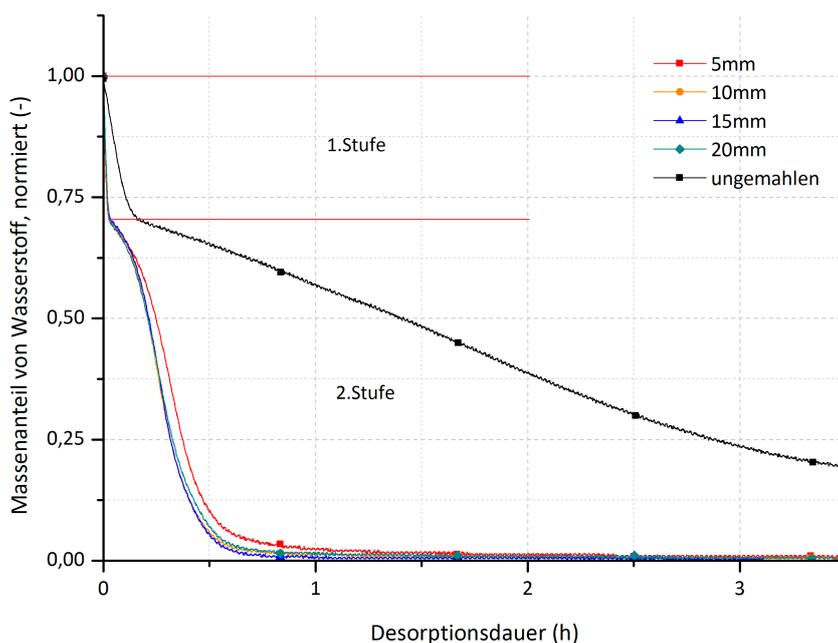


Abbildung 1.5: Stufen der Desorptionsreaktion

#### 1.1.1.4 Herstellungseinfluss auf Kinetik und Kapazität

Die Art und Weise der Herstellung des Speichermaterials spielt eine entscheidende Rolle für die Kinetik und Kapazität [3, 5, 14, 8]. Das Hochenergiemahlen ist ein etabliertes Herstellungsverfahren zur Aufbereitung von Wasserstoffspeichermaterialien und bietet zahlreiche Mahlparameter, mit denen das Ergebnis des Mahlprozesses entscheidend verändert werden kann. Dabei wirken die meisten Parameter auf einer sehr komplexen Ebene zusammen. Das Bestreben der aktuellen Forschung ist die Formulierung eines Energiemodells, das dieses komplexe Zusammenspiel beschreibt und dadurch eine möglichst effektive aber auch effiziente Produktion von Wasserstoffspeichermaterialien ermöglicht.

#### 1.1.1.5 Stand der Technik

In den letzten Jahren wurde intensiv an der Entwicklung eines Modells zur Berechnung der eingebrachten Mahlenergie beim Hochenergiemahlen mit Hilfe einer Planetenkugelmühle gearbeitet. Das entwickelte Modell dient der Übertragbarkeit der experimentell ermittelten Daten auf andere Systeme zur Herstellung und Aufbereitung von Materialien zur Wasserstoffspeicherung. Dabei dient allein die berechnete Mahlenergie als Vergleichsgröße zwischen den Systemen. Auf diesem Wege kann die aufwendige Forschung auf andere Systeme übertragen werden. Die Arbeiten von Jepsen und Busch [8, 3] zeigen, dass ein Schwellenwert der eingebrachten Mahlenergie existiert, bei dem eine entsprechend gute Kinetik und Kapazität erreicht werden kann. Das Einbringen von zusätzlicher Energie bringt dabei kaum signifikante Steigerungen der Wasserstoffspeichereigenschaften. Der Schwellenwert liegt laut Jepsen und Busch bei einer eingebrachten Mahlenergie von 20-30 kJ/g.

## 1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Abschlussarbeit soll der Herstellungsprozess eines auf Lithium basierenden Reaktiven Hydridkomposits zur Speicherung von Wasserstoff optimiert werden. Aufbauend auf den Arbeiten von Busch [5] und Werner [14] werden unter Einsatz einer Planetenkugelmühle insbesondere die Einflüsse der Mahlparameter

- Mahlkugeldurchmesser und
- Material der Mahlwerkzeuge

auf die Wasserstoffspeichereigenschaften des Reaktiven Hydridkomposits untersucht. Die hierzu benötigten Proben werden unter Variation des jeweiligen Mahlparameters hergestellt und charakterisiert. Des Weiteren werden mittels neuer Untersuchungsmethoden auch die oben genannten Arbeiten nochmals betrachtet, welche mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten und Füllungen der Mahlbehälter erzeugt wurden. Unter Anwendung verschiedener Analyseverfahren werden die Sorptionsgeschwindigkeiten, die maximale Speicherkapazität, die Kristallitgröße, die Oberflächenstruktur sowie die elementare Zusammensetzung und Verteilung bestimmt und auf der Basis eines vereinfachten Energiemodells zur Berechnung der eingebrachten Mahlenergie diskutiert. Mittels der neuen Untersuchungsmethode wird insbesondere die spezifische Oberfläche betrachtet, welche durch die BET-Analyse ermittelt wird. Anhand eines einfachen geometrischen Modells lassen sich aus der spezifischen Oberfläche Rückschlüsse auf die Partikelgröße gewinnen, dieser Zusammenhang wird ebenfalls ausführlich diskutiert.

## 2 Experimentelle Methoden

### 2.1 Herstellung des Reaktiven Hydridkomposits

Die Herstellung des Speichermaterials hat einen entscheidenden Einfluss auf die Sorptionseigenschaften. Durch das Hochenergiemahlen unter Verwendung einer Planetenkugelmühle kann eine Verbesserung, im Vergleich mit ungemahlenem Speichermaterial, der Sorptionskinetik und der Speicherkapazität erreicht werden.

#### 2.1.1 Ausgangsmaterialien

Diese Arbeit befasst sich mit dem sogenannten Li-RHC (engl. lithium reactive hydride composite), welches sich aus den Ausgangsstoffen Lithiumhydrid, Magnesium(II)borid und dem verwendeten Additiv Titan(III)chlorid zusammensetzt. Die Materialien werden aufgrund von möglichen Oxidationsreaktionen in einer Handschuhbox unter hochreiner Argonatmosphäre gelagert. Während der Arbeiten in der Handschuhbox wird stets darauf geachtet, dass die Werte für Sauerstoff und Feuchtigkeit unterhalb der Grenzwerte von 20 ppm liegen.

Tabelle 2.1: Ausgangsmaterialien

Material	Reinheit	Bezugsquelle	Aussehen	Partikelgröße
Lithiumhydrid	$\geq 99,4\%$	Alfa Aesar	weißes Pulver	10 Mesh <sup>3</sup>
Magnesium(II)borid	99,0%	Alfa Aesar	schwarzes Pulver	100 Mesh
Titan(III)chlorid	$\geq 99,995\%$	Sigma Aldrich	violettes Pulver	-

## 2.1.2 Hochenergiemahlen

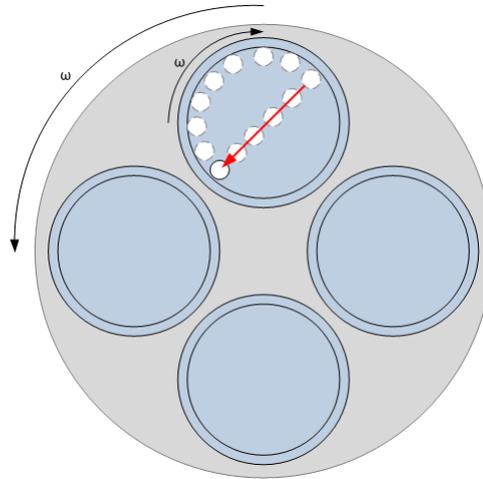


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Planetenkugelmühle

Das Hochenergiemahlen dient zur Herstellung von sehr feinen pulverförmigen Materialien. Ein Ziel des Prozesses ist es, das Mahlgut durch Einbringen von mechanischer Energie in seiner Beschaffenheit zu verändern. Die eingebrachte Energie hängt dabei stark von dem Typ der verwendeten Mühle ab. Des Weiteren wird eine möglichst gute Durchmischung des Mahlgutes, sofern es aus mehreren Materialien besteht, angestrebt. Die in dieser Arbeit verwendete Mühle ist eine Planetenkugelmühle vom Modell Pulverisette 5 der Firma Fritsch. Bei dieser Mühle sind auf einer kreisrunden Grundplatte bis zu vier zylinderförmige Mahlbehälter befestigt. Die Mahlbehälter werden mit dem jeweiligen Mahlgut und den Mahlkugeln unter den zuvor gewählten Parametern gefüllt. Während des Mahlvorganges rotieren sowohl die Grundplatte als auch die Mahlbehälter um ihre eigene Drehachse, wobei die Drehrichtung gegensätzlich ist. Durch diese Drehrichtungen wird den Mahlkugeln im Inneren des Behälters eine bestimmte Flugbahn aufgezwungen: Die Kugeln gleiten zunächst an der Behälterinnenwand entlang, lösen sich dann und fliegen auf einer geraden Bahn zur gegenüberliegenden Behälterwand, mit welcher sie kollidieren.

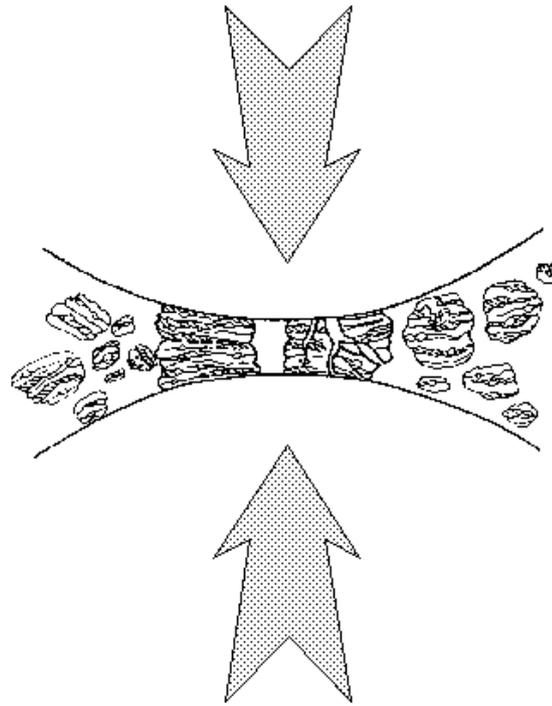


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Mahlprozesses übernommen aus [9]

Bei diesen Zusammenstößen befindet sich das zu mahlende Pulver zwischen den Mahlkugeln und der Behälterwand und wird dabei mechanisch verformt und aufgebrochen. Dieser Prozess ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Durch diese Verformung verändert das Material seine Morphologie, die Partikelgröße sowie die Kristallitgröße[14]. Das Ausmaß der Veränderung ist laut Suryanarayana [4] von den Mahlparametern abhängig, dazu zählen:

- das Material der Mahlwerkzeuge
- der Durchmesser der Mahlkugeln
- der Mahlkugelanteil
- die Füllung der Mahlbehälter
- die Mahldauer
- die Temperatur
- die Rotationsgeschwindigkeit

Die zugrunde gelegte Mühle ist vom Typ einer Planetenkugelmühle der Firma Fritsch.

### 2.1.2.1 Mahlparameter

In dieser Arbeit wird der Einfluss des Mahlkugeldurchmessers und des Materials der Mahlwerkzeuge untersucht. Dabei wird versucht alle übrigen Parameter während des Mahlprozesses konstant zu halten. Der Mahlkugellanteil, sprich das Verhältnis der Masse der Mahlkugeln zur Masse des Mahlgutes wird auf 20 zu 1 festgelegt. Dieses Verhältnis gewährleistet eine Vergleichbarkeit mit voran gegangenen Arbeiten. Der Wert schwankt aufgrund der Entnahme des Mahlgutes zur Probengewinnung während des Mahlprozesses. Die Füllung, das heißt die prozentuale Ausfüllung des Mahlbehälters mit Kugeln, wird aufgrund von voran gegangenen Untersuchungen, deren Ergebnisse sich in der Arbeit von Werner [14] wieder finden lassen, auf 50% festgelegt. Alle Mahlgänge werden mit einer Umdrehungszahl von 230 RPM (engl. revolutions per minute) durchgeführt. Es werden vier Mahlgänge mit unterschiedlichen Mahlkugeldurchmessern und mit Mahlkugeln und Mahlbehälter aus gehärteten Edelstahl durchgeführt. Die Mahlkugeldurchmesser werden dabei auf 5 mm, 10 mm, 15 mm und 20 mm festgelegt. Ein weiterer Mahlgang wird mit einem Mahlbehälter und Mahlkugeln aus Wolframcarbid durchgeführt, wobei der Mahlkugeldurchmesser 10 mm beträgt und die Probenmasse der Probenmasse entspricht, die bei dem Mahlgang mit den 10 mm Mahlkugeln aus gehärtetem Edelstahl eingesetzt ist. Dadurch ergibt sich ein Mahlkugellanteil von ca. 40:1.

### 2.1.2.2 Durchführung

Der Mahlprozess startet zunächst mit der präzisen Einwaage der Ausgangsmaterialien, welche direkt im Anschluss in den bereitgestellten Mahlbehälter eingefüllt werden. Nach der Einwaage der Ausgangsmaterialien werden die Mahlkugeln eingewogen und ebenfalls in den Mahlbehälter gefüllt. Im Anschluss wird der Mahlbehälter mit dem Deckel und einer Dichtung gasdicht abgeschlossen und in der Mühle eingespannt. Ein weiterer Mahlbehälter wird als Ausgleichsgewicht in der Mühle gegenüberliegend fixiert. Danach wird der Mahlvorgang mit den vorgegebenen Mahlbedingungen gestartet.

## 2.2 Charakterisierung des Speichermaterials

Die Charakterisierung des hergestellten Reaktiven Hydridkomposits dient der Beurteilung der untersuchten Mahlparameter und deren Auswirkungen auf die Sorptionseigenschaften. Dabei kommen verschiedene Analyseverfahren zum Einsatz. Absorptions-, Desorptionskinetik und die Wasserstoffspeicherkapazität werden mit Hilfe eines Sievert-

Apparates bestimmt. Die spezifische Oberfläche wird durch eine BET-Analyse ermittelt. Mittels einer Röntgendiffrakometrie wird die Zusammensetzung und die Kristallitgröße bestimmt. Um einen Eindruck von der Größe und Form der Partikel zu erhalten, kommt zusätzlich ein Rasterelektronenmikroskop zum Einsatz. Diese Verfahren werden im folgenden beschrieben.

### 2.2.1 Sievert-Appart

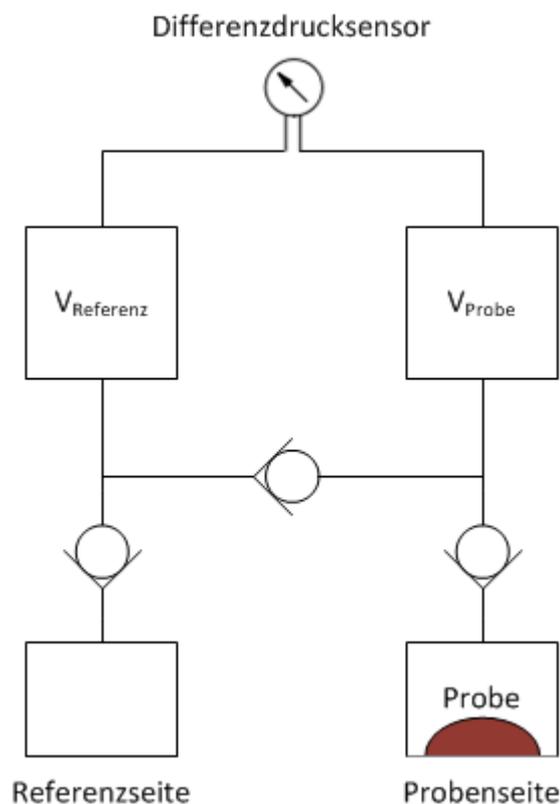


Abbildung 2.3: Messprinzip eines Sievert-Apparts

Mit einem Sievert-Apparat kann das Speichermaterial hinsichtlich seiner Sorptionskinetik und Speicherkapazität untersucht werden. Die Anlage misst dabei die Menge an Wasserstoff die unter bestimmten Parametern (definierte Temperatur und definierter Druck) während der Absorption aufgenommen wird und während des Desorptionsvorganges freigesetzt wird. Dabei wird der zeitliche Verlauf der Änderung des Differenzdruckes erfasst. Daraus kann der Massenanteil des Wasserstoffes bestimmt werden. Die graphische Darstellung der ermittelten Werte liefert als Ergebnis sogenannte Kinetikkurven. Anhand

dieser Kinetikkurven kann das Sorptionsverhalten und die Speicherkapazität einer Probe bestimmt und mit anderen Proben verglichen werden. Meist werden mehrere Zyklen<sup>4</sup> einer Probe vermessen. Auf diesem Wege lässt sich ebenfalls eine Aussage über die Reversibilität der Wasserstoffspeicherung treffen, die Fähigkeit des Speichermaterials dieselbe Menge an Wasserstoff zu absorbieren wie in vorangegangenen Zyklen als auch die Fähigkeit den absorbierten Wasserstoff vollständig desorbieren zu können. Die in dieser Arbeit verwendete Anlage ist von der Firma HERA Hydrogen Storage.

Messprinzip eines Sievert-Apparats: Der Sievert-Apparat besitzt zwei mit Wasserstoff gefüllte definierte Volumen eine sogenannte Probenseite und eine Referenzseite, in denen der Druck sowie die Temperatur zwei bekannte Größen darstellen. Die Volumina der Proben- beziehungsweise der Referenzseite können durch Ventile getrennt werden. Die beiden Volumina sind mittels eines Differenzdrucksensors, der sehr kleine Druckunterschiede messen kann, von einander abgetrennt. Die beiden Volumina werden mit Wasserstoff befüllt bis sich das gewünschte, für die Ab- oder Desorption benötigte, Druckniveau einstellt. Über einen Ofen wird die Proben- und Referenzkammer bis zur Ab- und Desorptionstemperatur aufgeheizt. Zu Beginn der Messung werden die beiden Ventile, die die Referenz- und Probenseite von der mit Wasserstoff befüllten Volumina trennt, geöffnet. Die Probe absorbiert dabei einen Teil des Wasserstoffes, dieser Vorgang führt wiederum zu einer Druckabnahme auf der Probenseite. Der Druck auf der Referenzseite hingegen bleibt gleich. Der daraus resultierende Druckunterschied, wird mit dem Differenzdrucksensors erfasst. Aus den Messwerten lässt sich im folgenden nun die aufgenommene Menge an Wasserstoff berechnen und graphisch darstellen.

Die Berechnung der Menge an Wasserstoff findet auf Grundlage der idealen Gasgleichung statt.

$$p * V = m * R_s * T \quad (2.1)$$

$$\Delta p * V = \Delta m * R_s * T \quad (2.2)$$

---

<sup>4</sup>Zyklus - Aufeinanderfolgen einer Ab- und Desorption

$$\Delta m_{H_2} = \frac{\Delta p * V}{R_s * T} \quad (2.3)$$

$p$	Druck
$V$	Volumen
$m$	Masse
$R_s$	spezifische Gaskonstante
$T$	Temperatur
$\Delta p$	Druckdifferenz
$\Delta m$	Massendifferenz
$\Delta m_{H_2}$	Massendifferenz vom Wasserstoff

Die Sorptionsbedingungen, für das in dieser Arbeit untersuchte Reaktive Hydridkomposit, wurde von Jespen [7] näher untersucht und sind für eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Aus dieser Arbeit geht hervor, dass die Absorption bei einem Druck von 50 bar und einer Temperatur von 350°C durchgeführt werden kann. Die Desorption sollte bei einer Temperatur von 400°C und einem Druck von mindestens 2 bar erfolgen, da der Wasserstoffgegendruck laut Bösenberg [1] eine besondere Rolle spielt. Dieser sollte nicht zu gering gewählt werden, da es während des Desorptionsprozesses ansonsten zur Bildung von elementarem Bor kommt. Dadurch würde die Entstehung von Magnesium(II)borid verhindert werden, welche jedoch entscheidend für die Reversibilität des Speichermaterials ist. Die Ab- und Desorptionsbedingungen sind nochmals in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 2.2: Sorptionsbedingungen

Vorgang	Druck p (bar)	Tempeartur T (°C)
Absorption	50	350
Desorption	2	400

## 2.2.2 Röntgendiffraktometrie-Analyse

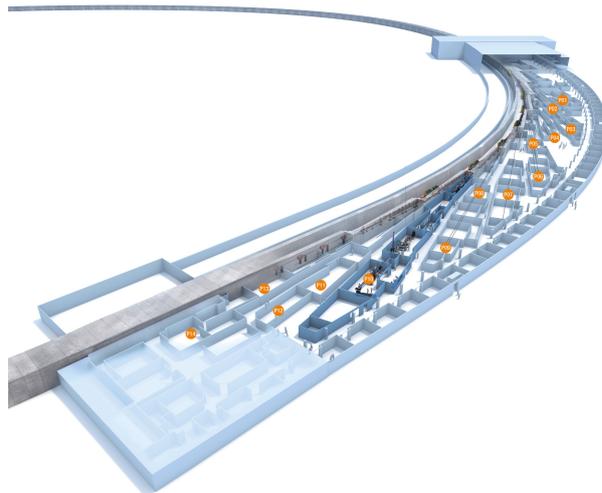


Abbildung 2.4: High Resolution Diffraction Beamline P08 am PETRA III Beschleuniger am Deutschen Elektronen Synchrotron

Die Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray Diffraction) beruht auf dem Prinzip der Beugung von elektromagnetischer Strahlung an Kristallgittern. Dabei wird eine Probe mit Röntgen- oder Synchrotronstrahlung bestrahlt. Liegt die Wellenlänge der auftreffenden Strahlung dabei in der Größenordnung des Gitterabstandes der Atome, kommt es zu Beugung an den Gitterebenen. Die gebeugte Strahlung wird mit Hilfe eines Detektors aufgefangen. Ist der Gangunterschied zweier Strahlen, die an benachbarten Gitterebenen gestreut wurden, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, der eintreffenden Strahlung, so kommt es am Detektor zu einer konstruktiven Interferenz.

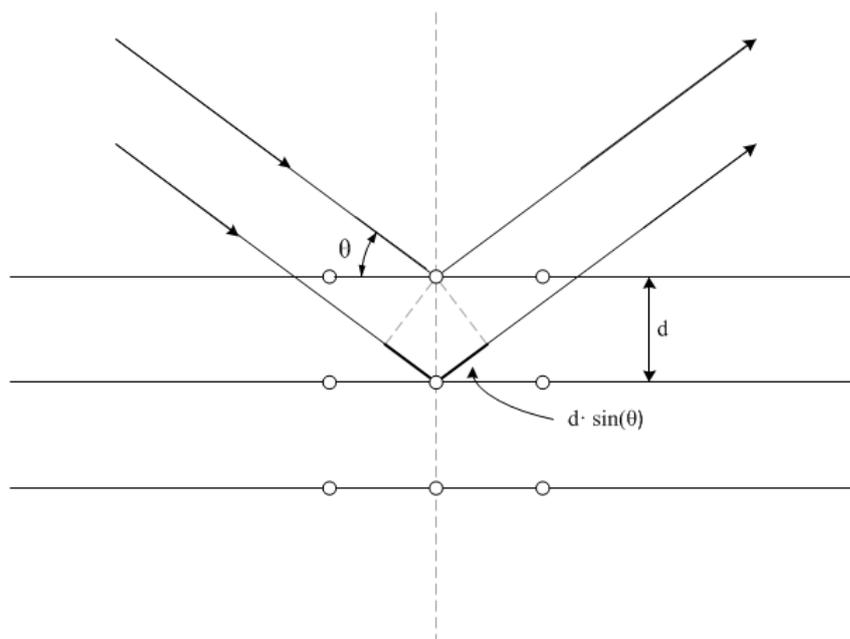


Abbildung 2.5: Braggsches Beugungsbedingung

$$2d * \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

Jede Verbindung in einem Kristallgitter hat aufgrund ihres atomaren Aufbaus einen typischen Gitterebenenabstand, welcher zu einem ganz bestimmten und für die jeweilige Verbindung spezifischem Interferenzmuster führt. Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe der High Resolution Diffraction Beamline P08 am PETRA III, einem Beschleuniger am Deutschen Elektronen Synchrotron in Hamburg durchgeführt. Der große Vorteil der Messung mit Synchrotronstrahlung liegt in dem besseren Rausch-Signal-Verhalten der Strahlung. Zudem ist es möglich die Messzeit von einigen Stunden, die an einem Röntgendiffraktometer nötig wären auf wenige Sekunden zu reduzieren. Dies liegt vor allem an der wesentlich höheren Intensität der Strahlung. Um die Proben im Synchrotronstrahl positionieren zu können, werden zuvor kleinste Mengen in Kapillaren aus Quarzglas gefüllt. Bei der Messung wird in Transmission gemessen, das heißt, dass der Synchrotronstrahl die Probe durchleuchtet und der Detektor hinter der Probe platziert ist. So kann das gesamte Beugungsbild mit nur einer sehr kurzen Messdauer aufgenommen werden. Die Wellenlänge der Synchrotronstrahlung liegt dabei bei  $0,207 \text{ \AA}$ .

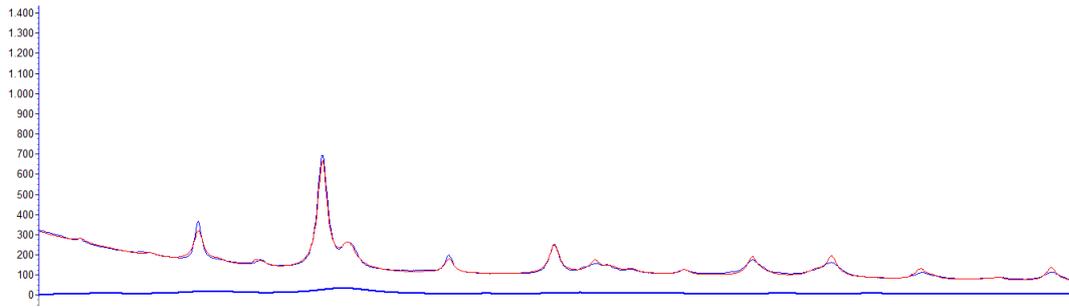


Abbildung 2.6: Diffraktogramm einer Probe des untersuchten Reaktiven Hydridkomposits

Die gewonnenen Daten liegen in Form von Tiff-Dateien<sup>5</sup> vor und werden mit Hilfe des Programms Fit2D in ein Diffraktogramm umgewandelt. Die Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch das Diffraktogramm einer gemessenen Probe. Mittels der Software Topas der Firma Bruker können diese Diffraktogramme basierend auf der Rietveld-Methode<sup>6</sup> analysiert werden, sodass sich unter anderem die Kristallitgrößen der in der Probe vorkommenden Kristallstrukturen abschätzen lassen und eine Quantifizierung der einzelnen Phasen vorgenommen werden kann.

---

<sup>5</sup>spezielles verlustfreies Grafikformat

<sup>6</sup>Methode zur Kristallstrukturanalyse polykristalliner Proben - entwickelt vom niederländischen Physiker Hugo Rietveld

### 2.2.3 Rasterelektronenmikroskopische-Analyse

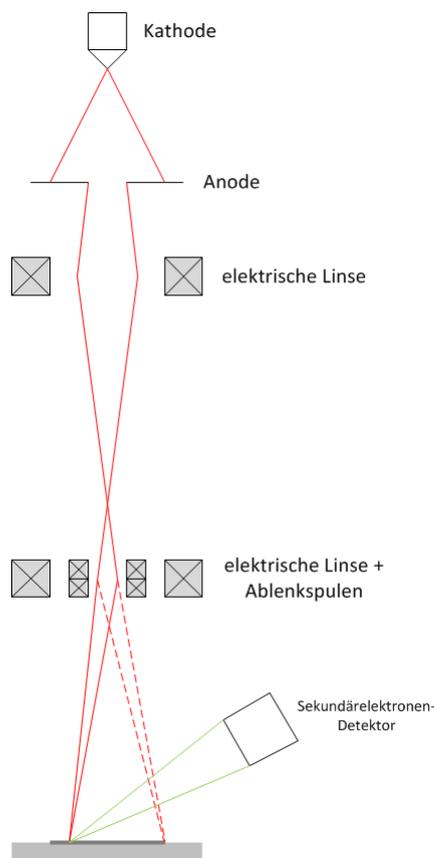


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM) findet eine Abrasterung der Oberfläche mittels eines sehr feinen Elektronenstrahls statt. Dieser Vorgang findet in einem Hochvakuum statt um etwaige Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit den Molekülen der Luft auszuschließen. Trifft der Elektronenstrahl, welcher zuvor durch Magnetfelder gebündelt und auf die jeweilige Stelle im Raster fokussiert worden ist, auf die Oberfläche des betrachteten Objektes kommt es zu einer Wechselwirkung mit jener. Umso elektrisch leitfähiger die Probe ist, desto stärker ist die Wechselwirkung. Die Detektion der Wechselwirkungen mit Hilfe verschiedener, vom Messverfahren abhängiger, Detektoren gibt einen Aufschluss über die Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung der Oberfläche der betrachteten Probe. Dabei kann die Vergrößerung theoretisch bei bis zu 1.000.000:1 liegen.

Die Aufnahme in dieser Arbeit entstanden mit Hilfe eines Evo MA10 Rasterelektronenmikroskops der Firma Carl Zeiss am Department Chemie im Fachbereich physikalische

Chemie der Universität von Pavia (Italien). Dieses Mikroskop bietet die Möglichkeit Proben unter kontinuierlichem Vakuum in die Messkammer des Mikroskops einzuschleusen, sodass eine Oxidation des hoch sensitiven Probenmaterials nahezu ausgeschlossen werden kann.

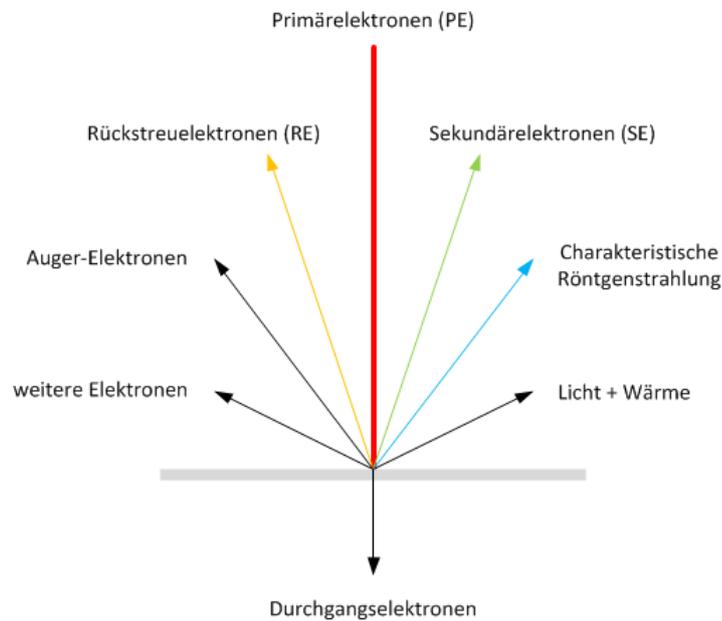


Abbildung 2.8: Wechselwirkungen am Rasterelektronenmikroskop

### 2.2.3.1 Mikroskopie mit Sekundärelektronen

Die sogenannten Sekundärelektronen (Abbildung 2.8), welche bei der Wechselwirkung der Primärelektronen des Elektronenstrahls mit den Atomen der Oberfläche der Probe entstehen, werden hauptsächlich zur Bestimmung der Topografie der Probe verwendet. Diese Elektronen haben meist nur eine sehr geringe Bewegungsenergie ( $< 50\text{eV}$ ), daher können sie das Objekt nur dann verlassen, wenn sie nahe der Oberfläche entstanden sind. Elektronen mit zu kleiner kinetischer Energie werden in der Probe absorbiert. Der entstehende Kontrast der REM-Aufnahme hängt von mehreren Parametern ab. Vor allem der sogenannte Flächenneigungskontrast spielt eine große Rolle. Hierbei werden Flächen, auf denen der Primärelektronenstrahl in einem kleineren Winkel auftrifft, heller dargestellt, da an diesen Stellen mehr Sekundärelektronen emittiert werden (Abbildung 2.9).

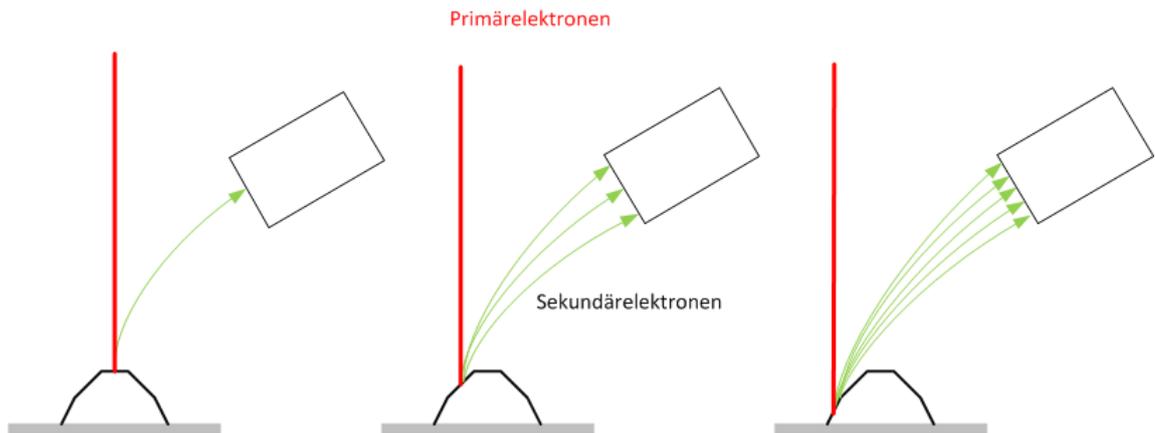


Abbildung 2.9: Flächenneigungskontrast am Rasterelektronenmikroskop

### 2.2.3.2 Mikroskopie mit Rückstreuelektronen

Bei den sogenannten Rückstreuelektronen handelt es sich um Elektronen aus dem Primärelektronenstrahl, die an den Elektronen der Atomhüllen der Oberflächenatomen reflektiert werden. Die Energie dieser Elektronen ist dabei maßgeblich von den Atomen/Elementen abhängig an denen sie reflektiert wurden. Umso schwerer die Elemente sind, desto höher ist die Energie der Elektronen. Der Kontrast des Bildes wird also durch die unterschiedlichen Massenzahlen der Elemente der untersuchten Probe bestimmt. Es ist jedoch nicht möglich, von der Intensität der reflektierten Strahlung auf bestimmte Elemente zurück zuschließen.

### 2.2.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

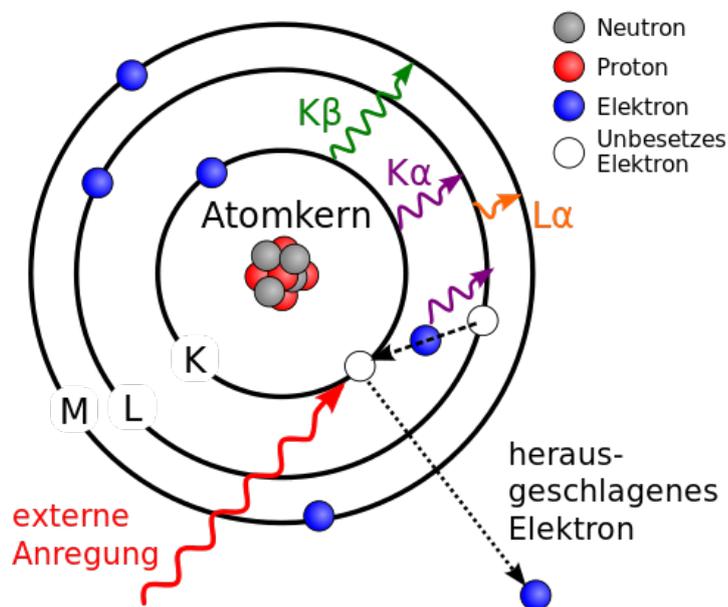


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Entstehung der Röntgenstrahlung bei einer EDS-Analyse (Quelle: <http://de.wikipedia.org>)

Einige Rasterelektronenmikroskope sind mit einem Röntgendetektor ausgestattet, mit dessen Hilfe ein Rückschluss auf die in der Probe vorkommenden Elemente gezogen werden kann. Wird eine Probe mit Elektronen bestrahlt, werden einzelne Elektronen aus den Schalen der Atomhüllen herausgeschlagen. Die entstandenen Lücken werden sofort durch Elektronen aus anderen Schalen aufgefüllt. Bei diesem Wechsel der Elektronen in eine andere Schale wird Röntgenstrahlung freigesetzt, welche charakteristisch für das jeweilige Element ist. Elemente, die zu leicht sind, können mit Hilfe dieser Methode nicht nachgewiesen werden. Dies gilt zum Beispiel für Lithium, einem der Hauptbestandteile des Li-RHC. Im Rahmen dieser Arbeit kann mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) das Vorkommen und die Verteilung von Eisen und Titan analysiert werden.

### 2.2.4 BET-Analyse

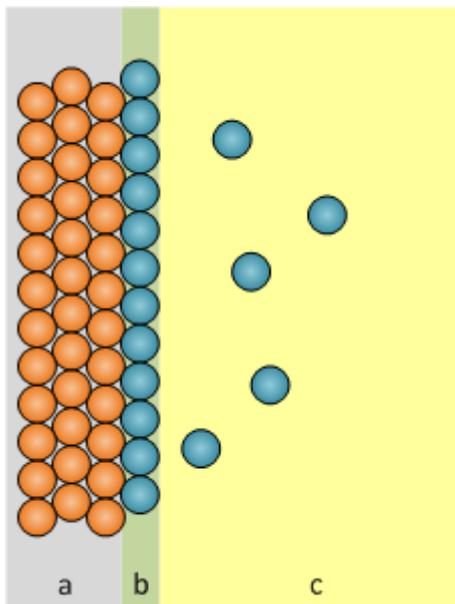


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer monomolekularen Adsorbatschicht

Die BET-Messung dient zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche (kurz. SSA engl. specific surface area) von Materialien. Die Messung beruht auf der physikalischen Adsorption (Physisorption) eines Gases, bei den Messungen in dieser Arbeit Stickstoff, an der Oberfläche der zu untersuchenden Probe. Dabei wird die Menge des Adsorbats bestimmt, die zur Bildung einer vollständigen monomolekularen Schicht an der äußeren Oberfläche sowie der zugänglichen Porenoberfläche (Einschlüsse werden hierbei nicht berücksichtigt) benötigt wird. Eine weitere Ablagerung von Stickstoffatomen auf diesem Monolayer (Kondensation) muss vermieden werden. In den meisten Fällen wird als Adsorbat gasförmiger Stickstoff bei seiner Siedetemperatur von 77,3 K verwendet. Die Menge des adsorbierten Materials wird als Monoschichtkapazität bezeichnet und mit Hilfe der BET-Gleichung aus der Adsorptionsisothermen berechnet.

Bevor der Stickstoff von der Materialoberfläche adsorbiert werden kann, muss zunächst eine vollständige Desorption der Oberfläche stattfinden. Die Desorption ist dabei eine endotherme Reaktion. Die Reaktionsenergie, zur Lösung der recht schwachen Van-der-Waals-Bindungen, muss der Probe von außen zugeführt werden. Dafür wird die Probe zunächst evakuiert. Im Anschluss daran beginnt eine schrittweise Erwärmung bis zur gewünschten Entgasungstemperatur, auf welcher die Probe für einige Stunden gehalten wird.

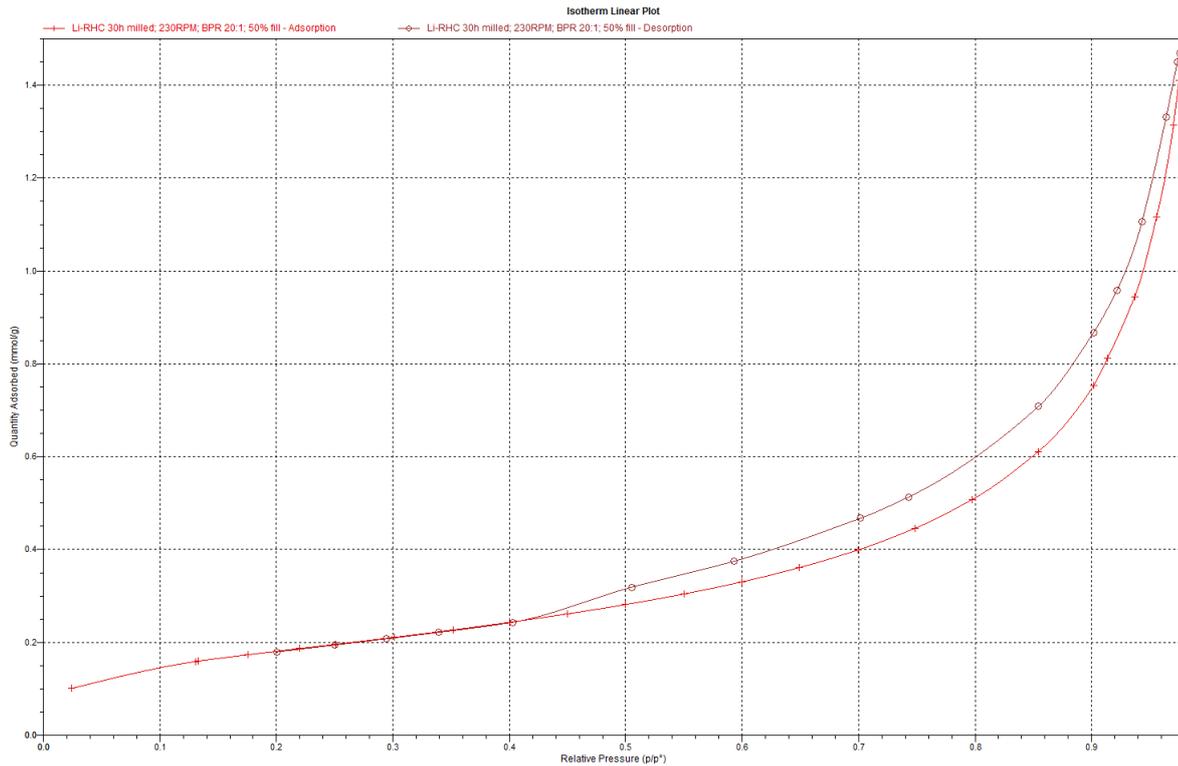


Abbildung 2.12: Exemplarische Adsorptions-Desorptions-Kurve

Der entgasten Probe wird im nächsten Schritt bei konstant gehaltener Temperatur schrittweise das gasförmige Adsorbat zugeführt. Die adsorbierte spezifische Gasmenge  $n_a$  wird in jedem Dosierungsschritt aus der Differenz des Dosier- und Gleichgewichtsdrucks ermittelt und gegen den Relativdruck  $p/p_0$  aufgetragen. Das Ergebnis dieses Vorganges ist in Abbildung 2.12 zu sehen. Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wird der Bereich  $0,1-0,3 p/p_0$  verwendet, da die Änderung der Menge des Adsorbat in diesem Bereich proportional zur Änderung des Druckes ist. Deshalb wird dieser Bereich während einer BET Messung mit mindestens drei Werten vermessen. Mit Hilfe dieses Intervalls lässt sich die Monoschichtkapazität  $n_{mono}$  (Einheit: mmol/g) bestimmen. Unter Verwendung der Gleichung:

$$a_{BET} = n_{mono} * \sigma * N_A \quad (2.5)$$

$a_{BET}$		spezifische Oberfläche
$n_{mono}$		Monoschichtkapazität
$\sigma$		Platzbedarf eines Moleküls
$N_A$		Avogadro-Konstante

kann die spezifische Oberfläche bestimmt werden.  $\sigma$  beschreibt den Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls in der Monoschicht. Das in dieser Arbeit verwendet Adsorptivgas Stickstoff hat laut DIN ISO 9277 einen Platzbedarf  $\sigma$  von  $0,162 \text{ nm}^2$ .

## 2.3 Berechnung der eingebrachten Mahlenergie

Das in dieser Arbeit verwendete mathematische Modell zur Berechnung der Energie, die von den Mahlkugeln im Mahlbehälter während eines Mahldurchganges auf das pulverförmige Speichermaterial übertragen wird, basiert auf einem von Burgio et al. [2] entwickelten Modell. Einige Gleichungen des Modells von Burgio et al. wurden von Jepsen [8] und Busch [3] erweitert und angepasst und werden in dieser Arbeit übernommen. Die von den Mahlkugeln auf das Pulver übertragene Leistung ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$P^* = \Delta E_b^* * N_b * f_b \quad (2.6)$$

$P^*$		Von der Mühle auf das Speichermaterial übertragene Energie pro Masseneinheit
$\Delta E_b^*$		Übertragene Energie einer Mahlkugel
$N_b$		Anzahl der Mahlkugeln
$f_b$		Frequenz der Kollision der Mahlkugel mit der Mahlbehälterwand

Dabei ist die Abhängigkeit der übertragenen Energie von der Geometrie der Mahlwerkzeuge zunächst nicht direkt ersichtlich, sie wird jedoch sowohl durch die Frequenz der Kollisionen der Mahlkugeln als auch durch die Anzahl der Mahlkugel sowie durch die Energie, die bei den Kollisionen übertragen wird, berücksichtigt. Die Energie, welche bei einer Kollision einer Mahlkugel mit der Mahlbehälterinnenwand an das Pulver übertragen wird, kann mittels der Gleichung 2.7 berechnet werden.

$$\Delta E_b^* = \varphi_b * \Delta E_b \quad (2.7)$$

$$\Delta E_b = (1/2) * m_b * (V_b^2 - V_s^2) \quad (2.8)$$

$$\varphi_b = 1 - \left( \frac{N_b}{N_{b,v}} \right)^\varepsilon \quad (2.9)$$

$\Delta E_b^*$	Änderung der kinetischen Energie einer Mahlkugel während des Stoßes korrigiert mit dem Yield-Koeffizient
$\varphi_b$	Yield-Koeffizient
$\Delta E_b$	Änderung der kinetischen Energie einer Mahlkugel während des Stoßes
$m_b$	Masse einer Mahlkugel
$V_b$	Geschwindigkeit der Mahlkugel vor dem Stoß
$V_s$	Geschwindigkeit der Mahlkugel nach dem Stoß
$N_b$	Anzahl der Mahlkugeln
$N_{b,v}$	Maximale Anzahl der Mahlkugeln im Mahlbehälter

Die Gleichung 2.8 beschreibt den Energieverlust einer Mahlkugel während einer Kollision. Dieser setzt sich aus der kinetischen Energie der Mahlkugel vor und nach dem Zusammenstoß mit der Mahlbehälterinnenwand zusammen. Die Geschwindigkeit  $V_b$  ist die Geschwindigkeit der Mahlkugel vor dem Stoß. Diesem gegenüber steht die Geschwindigkeit  $V_s$ . Sie beschreibt die Geschwindigkeit der Mahlkugel nach der Kollision. Es wird angenommen, dass die Energieänderung der Mahlkugel von dem zu mahlenden Speicherma-terial aufgenommen. Die Energieänderung muss um den sogenannten Yield-Koeffizient, einem Beiwert der die Interaktion der Mahlkugeln berücksichtigt, korrigiert werden. Die Formel zur Berechnung des Yield-Koeffizienten ist in Gleichung 2.9 dargestellt. Im Folgenden sind die Gleichungen gegeben, die zur Berechnung des Yield-Koeffizienten benötigt werden.

$$N_{b,v} = \frac{\pi * r_v^2 * h_v}{\left( \frac{d_b}{2} \right)^2 * \sqrt{3} * 1,633 * 2 * \left( \frac{d_b}{2} \right)} \quad (2.10)$$

$$N_{b,s} = \frac{2\pi * r_v * h_v}{6 * \left( \frac{d_b}{2} \right)^2 * \sqrt{3}} \quad (2.11)$$

$$\varepsilon = 0,05 \log \left( \frac{N_{b,s}}{N_{b,v}} \right) \quad (2.12)$$

$N_{b,v}$	Maximale Anzahl der Mahlkugeln im Mahlbehälter
$r_v$	Radius eines Mahlbehälters
$h_v$	Höhe eines Mahlbehälters
$d_b$	Durchmesser einer Mahlkugel
$N_{b,s}$	Anzahl der Mahlkugeln, die die innere Oberfläche des Mahlbehälters zu einem Drittel bedecken
$\varepsilon$	Korrekturfaktor abhängig vom Mahlkugeldurchmesser

Die erwähnten Anpassungen bei der Berechnung der eingebrachten Mahlenergie sind in den Gleichungen 2.10 und 2.10 zu finden. Die von Burgio et al. angenommene kubische Verteilung der Kugeln wird durch eine hexagonale ersetzt.

Fasst man alle bisher genannten Gleichungen zusammen, fügt für Geschwindigkeiten und Abstände vektorielle Größen ein und schafft Abhängigkeiten von der Zeit und der verwendeten Speichermaterialmasse, so lässt sich die Gleichung zur Berechnung der eingebrachten Mahlenergie wie folgt umformulieren:

$$P^* = -\varphi_b * N_b * m_b * t * (\Omega_p - \omega_v) * \left[ \frac{\omega_v^3 * \left( r_v - \frac{d_b}{2} \right)}{\Omega_p} + \Omega_p * \omega_v * R_p \right] * \frac{\left( r_v - \frac{d_b}{2} \right)}{2 * \pi * PW} \quad (2.13)$$

$P^*$	Von der Mühle auf das Speichermaterial übertragene Energie pro Masseneinheit
$\varphi_b$	Yield-Koeffizient (Mahlkugelinteraktion)
$N_b$	Anzahl der Mahlkugeln
$m_b$	Masse einer Mahlkugel
$t$	Mahldauer
$\Omega_p$	Winkelgeschwindigkeit der Grundplatte
$\omega_v$	Winkelgeschwindigkeit eines Mahlbehälters
$r_v$	Radius eines Mahlbehälters
$d_b$	Durchmesser einer Mahlkugel
$R_p$	Abstand des Mittelpunktes der Grundplatte zum Mittelpunkt eines Mahlbehälters
$PW$	Gewicht des pulverförmigen Speichermaterials

Diese Gleichung 2.13 ist von zahlreichen Variablen, den Mahlparametern, abhängig und somit unter anderem vom Mahlkugeldurchmesser. Die Abbildung 2.13 zeigt den Verlauf, der mit Gleichung 2.13, berechneten eingebrachten Mahlenergie in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers (alle übrigen Variablen werden konstant gehalten). Da die

Mahldauer einen linearen, proportionalen Einfluss auf die eingebrachte Energie hat, wird die Abhängigkeit von der Zeit in der Kurve in Abbildung 2.13 nicht dargestellt, das heißt die Abbildung zeigt nur die eingebrachte Leistung.

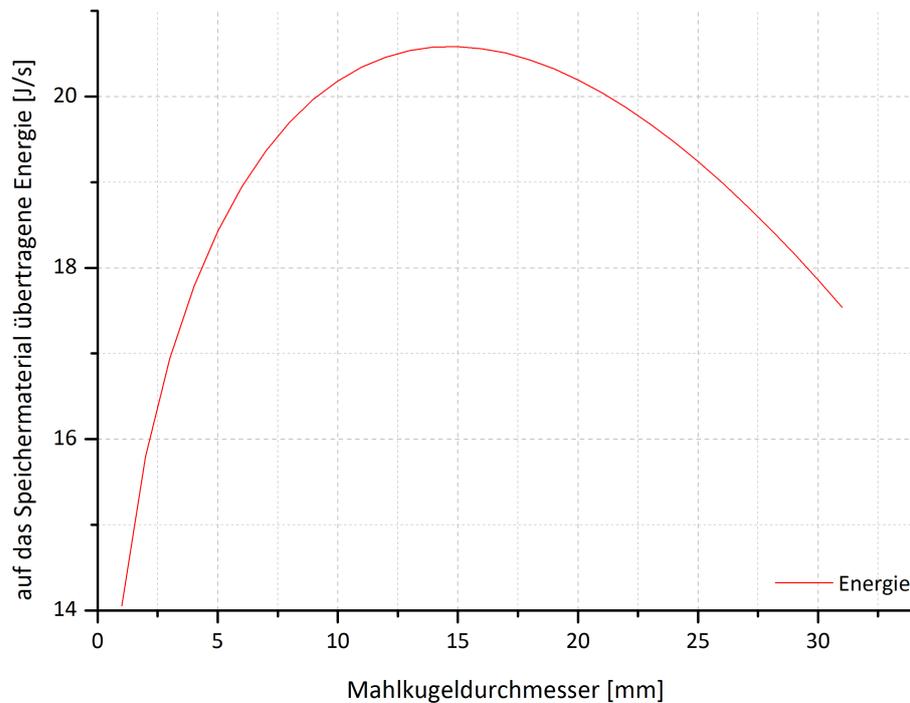


Abbildung 2.13: Eingebrachte Leistung in Abhängigkeit des Mahl kugeldurchmessers

Der Verlauf der Kurve weist ein Optimum bei einem Mahl kugeldurchmesser von 15 mm auf. Das bedeutet, dass nach dem angewendetem Energiemodell bei Verwendung eines Mahl kugeldurchmessers von 15 mm die höchste Energieübertragung auf das Speicher material zu erwarten ist.

## 3 Ergebnisse und Auswertung

### 3.1 Variation des Mahlkugeldurchmessers

#### 3.1.1 Kinetik- und Kapazitätsmessung

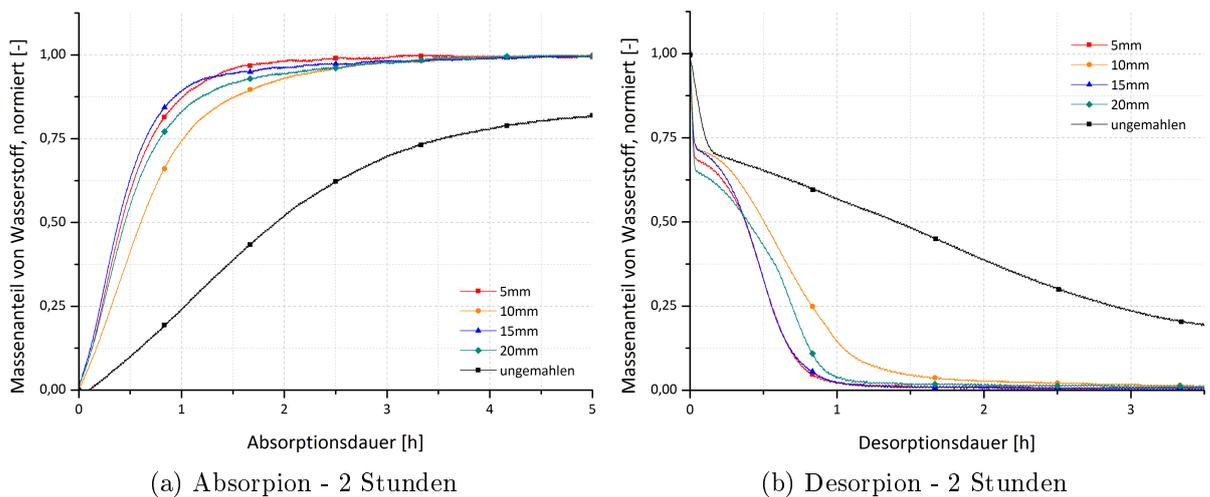


Abbildung 3.1: Absorptions- und Desorptionskurven des gemahlene Reaktiven Hydridkomposits  $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$  nach 2 stündiger Mahldauer

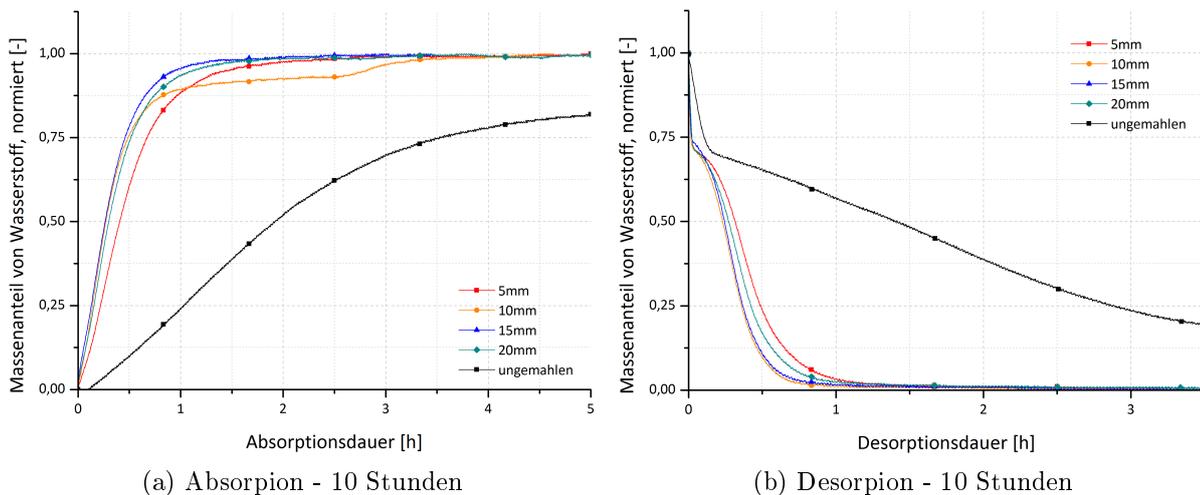


Abbildung 3.2: Absorptions- und Desorptionskurven des gemahlten Reaktiven Hydridkomposit  $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$  nach 10 stündiger Mahldauer

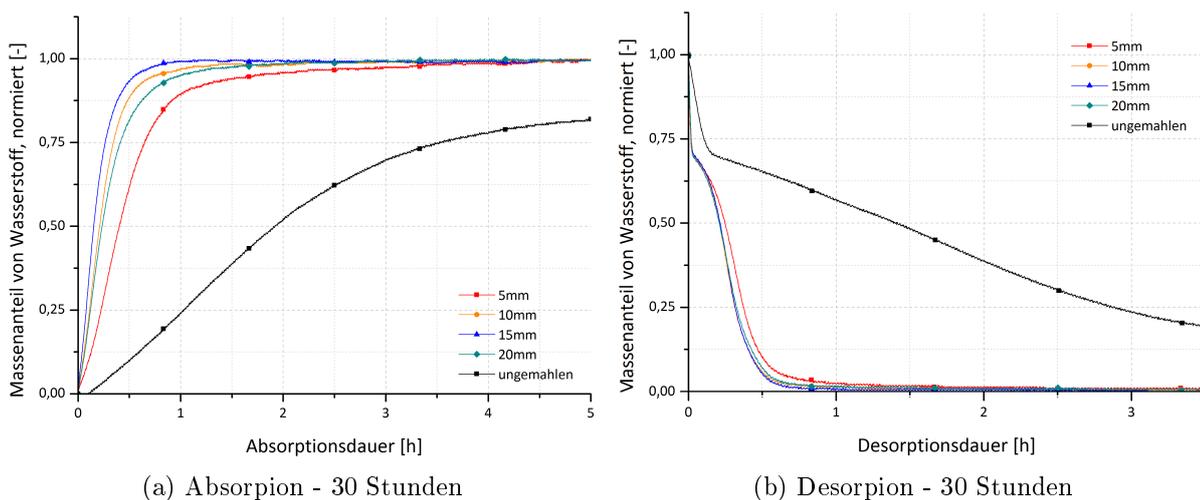
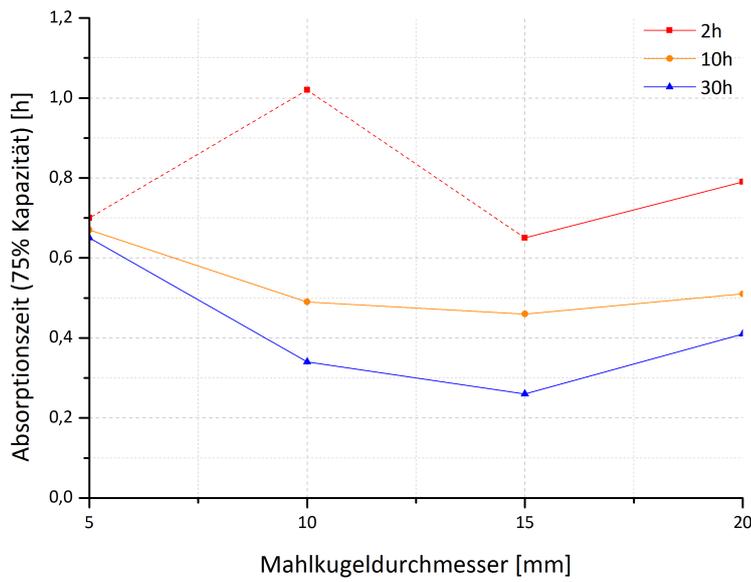


Abbildung 3.3: Absorptions- und Desorptionskurven des gemahlten Reaktiven Hydridkomposit  $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$  nach 30 stündiger Mahldauer

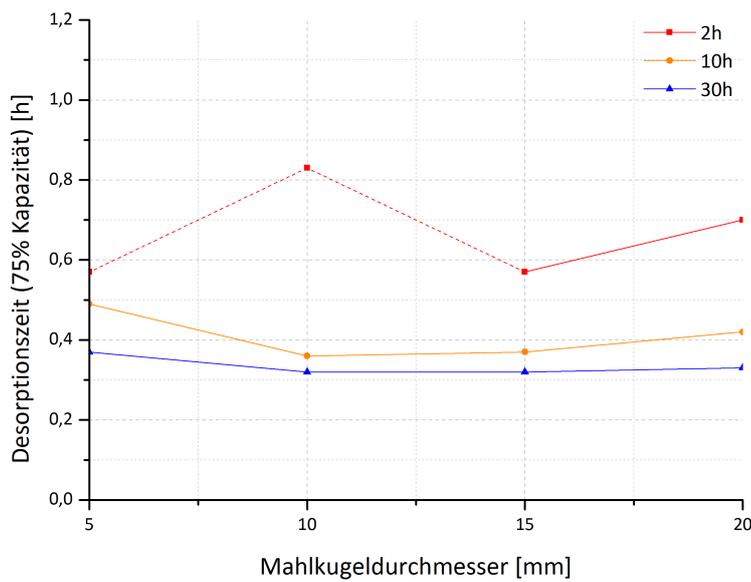
Die Abbildungen 3.1, 3.2 und 3.3 zeigen den Verlauf der Ab- und Desorption im zweiten Zyklus von Proben, die mit Mahlkugeln unterschiedlichem Durchmessers gemahlen wurden. Der Massenanteil von Wasserstoff, welcher auf die maximale Speicherkapazität der jeweiligen Probe normiert ist, wird über der Ab- bzw. Desorptionsdauer aufgetragen. Proben, die nach der gleichen Mahldauer entnommen wurden, sind in jeweils einer Abbildung zusammengefasst um die Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten. Dabei zeigt sich, dass unabhängig von der Mahldauer die Proben, die mit Mahlkugeln mit

einem Mahlkugeldurchmesser von 15 mm gemahlen wurden die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen, sowohl für die Absorptions- als auch für die Desorptionsreaktion. Zur besseren Vergleichbarkeit der Kinetikmessungen werden die Absorptionszeiten und Desorptionszeiten, bei denen die Proben 75% ihrer maximalen Kapazität erreicht, beziehungsweise abgegeben haben, in den Abbildungen 3.4 a) und b) in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers für die unterschiedlichen Mahldauern dargestellt. Die Abbildungen 3.4 a) zeigt, dass die Absorptionszeit, bei der eine 75%ige Beladung erreicht ist, mit zunehmendem Mahlkugeldurchmesser abnimmt und ihr Minimum bei einem Mahlkugeldurchmesser vom 15 mm, findet bevor die Absorptionszeit wieder ansteigt. Diese Beobachtung ist dabei unabhängig von der Mahldauer. Der Einfluss der Mahldauer zeigt sich jedoch recht deutlich in einer generellen Verkürzung der Ab- und Desorptionszeit mit zunehmender Mahldauer. Dieser Einfluss wurde in den Arbeiten von Busch [5] und Werner [14] schon einmal beobachtet. Bei der Probe, die zwei Stunden lang mit Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm, gemahlen wurde, fällt eine ungewöhnlich lange Absorptionszeit beziehungsweise Desorptionszeit auf, die nicht dem Trend der sonstigen Messungen folgt. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei diesen Messungen um eine fehlerhafte Messungen handelt, da sie nicht mit der normalen Streuung der Messwerte begründet werden kann. Eine Wiederholung der Messungen konnte auf Grund von Zeitmangel jedoch nicht durchgeführt werden, sodass die Verbindungslinien zu diesen Messwerten in den Grafiken durch eine gestrichelte Linie dargestellt wird.

In der Abbildung 3.4 b) werden die Desorptionszeiten, die aus den Abbildungen 3.1 b), 3.2 b) und 3.3 b) resultieren, in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers sowie der Mahldauer dargestellt. Die Kurven zeigen dabei einen ähnlichen Verlauf, wie jene aus der Abbildung 3.4 a), jedoch liegt das Minimum der Desorptionszeit zwischen einem Mahlkugeldurchmesser von 10 mm und 15 mm.



(a) Absorptionszeiten nach 2, 10 und 30 Stunden Mahldauer



(b) Desorptionszeiten nach 2, 10 und 30 Stunden Mahldauer

Abbildung 3.4: Absorptions- und Desorptionszeiten des gemahlten Reaktiven Hydridkomposits  $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$  nach 2, 10, 30 stündiger Mahldauer in Abhängigkeit des Mahl­kugeldurchmessers

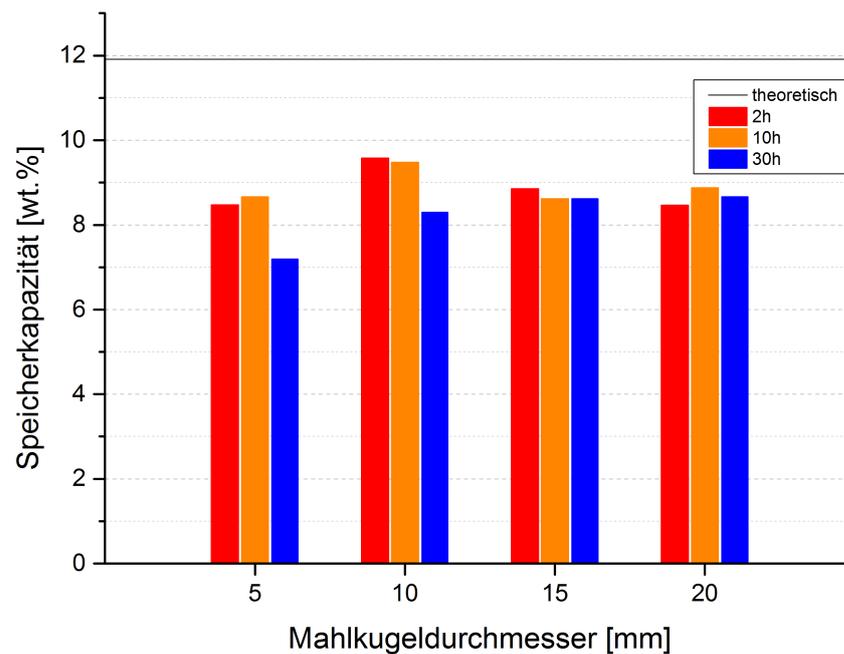
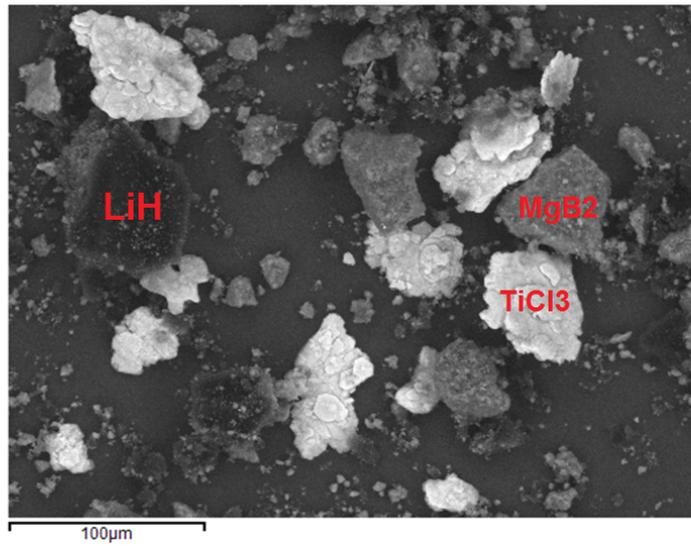


Abbildung 3.5: Wasserstoffspeicherkapazität des gemahlten Reaktiven Hydridkomposits  $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$  nach 2, 10, 30 stündiger Mahldauer in Abhängigkeit des Mahl­kugeldurchmessers

Die Abbildung 3.5 zeigt die Wasserstoffspeicherkapazität gemessen in Gewichts-% in Abhängigkeit des Mahl­kugeldurchmessers in Milimetern sowie der Mahldauer in Stunden. Die Speicherkapazität, welche nur aus den Daten der Absorption<sup>7</sup> ermittelt wurde, zeigt dabei einen weniger klaren Trend. Die Mahldauer hingegen scheint einen gewissen Einfluss auf das Speichervermögen auszuüben. Zu meist sinkt die Kapazität mit zunehmender Mahldauer. Bei den Proben die mit 5 mm bzw. 20 mm Mahl­kugeln gemahlen worden sind zeigt sich dieser Trend hingegen nur eingeschränkt. Bei diesen Proben liegt die nach 2 Stunden gemessene Speicherkapazität leicht unterhalb der nach 10 Stunden gemessenen.

<sup>7</sup>Die Wasserstoffspeicherkapazität wurden wegen der besseren Messgenauigkeit nur aus den Daten der Absorption ermittelt

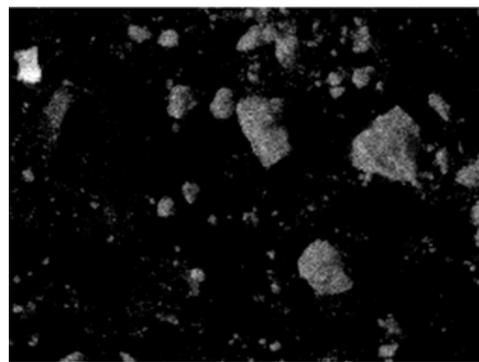
### 3.1.2 Verteilung



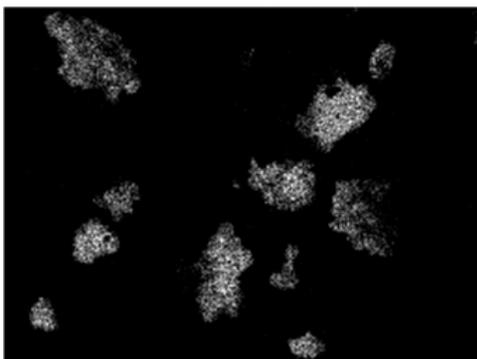
(a) Rückstreuelektronen-Bild (BSE)



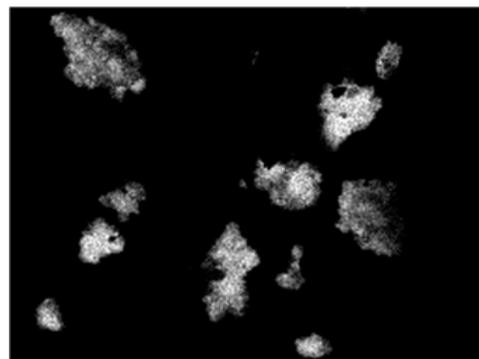
(b) Sauerstoff



(c) Magnesium



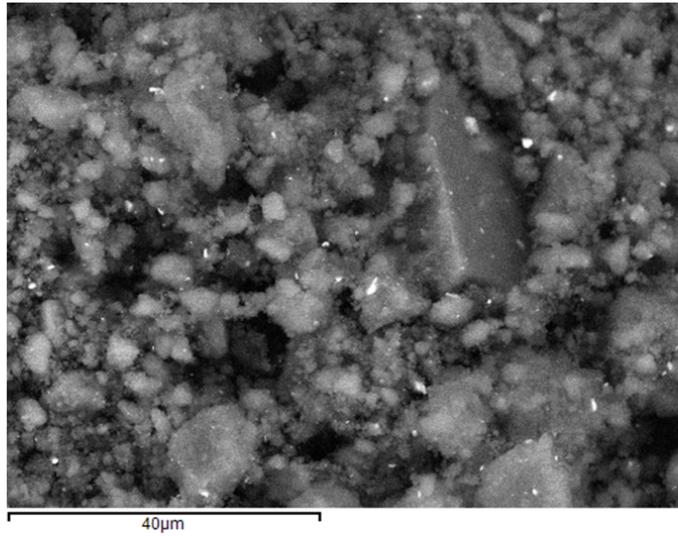
(d) Titan



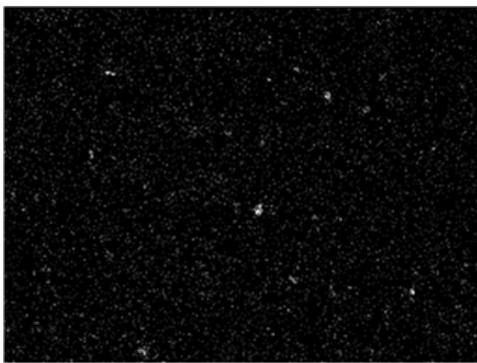
(e) Chlor

Abbildung 3.6: Rückstreuelektronen-Bild sowie EDS-Mapping einer ungemahlene Probe des ungemahlene Reaktiven Hydridkomposits  $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$

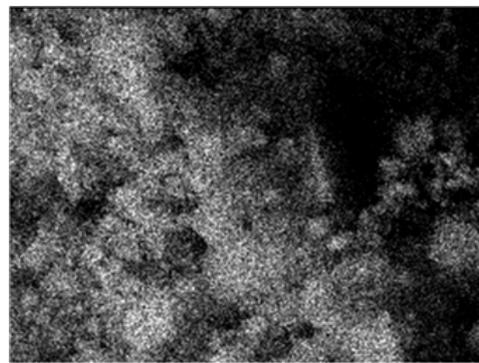
Die Abbildung 3.6 zeigt die Verteilung der vorkommenden Elemente in dem untersuchten Bereich der Probe. Es handelt sich bei der Probe um ein ungemahltes Material, bei welchem die Ausgangsstoffe lediglich durch mehrmaliges Schütteln mit einander vermischt wurden. Dabei fällt im Rückstreuелеktronen-Bild ein deutlicher Helligkeitsunterschied zwischen den einzelnen Partikeln auf. Dieser ist auf das Vorkommen verschiedenen schwerer Elemente zurück zuführen. Bei den deutlich helleren Partikeln könnte es sich um Titan(III)chlorid handeln. Dies zeigt sich sehr deutlich in den EDS-Bildern, die jeweils nur das Vorkommen eines einzelnen Elementes zeigen. Hierbei zeigt sich eine deutlich Überlagerung der Bereiche in denen sowohl Titan als auch Chlor vorkommen. Die Magnesium(II)borid-Partikel lassen sich mit dieser Methode im ungemahlen Zustand deutlich nachweisen. Da Bor jedoch ein zu leichtes Element ist und mit Hilfe der EDS-Analyse nicht detektiert werden kann, beschränkt sich die Bestimmung der Partikel nur auf den Magnesiumanteil der Partikel. Dabei zeigt sich, dass die Magnesium(II)borid-Partikel deutlich von anderen Partikeln abgegrenzt sind. Die Lithiumhydrid-Partikel lassen sich hingegen nur schwer nachweisen, da keines der beiden Elemente schwer genug ist um mit Hilfe der EDS-Analyse nachgewiesen werden zu können. Daher kann das Vorkommen nur durch die Verwendung der BSE-Bilder, in denen die Partikel sehr dunkel erscheinen, nach gewiesen werden. Das BSE-Bild zeigt zudem eine heterogene Verteilung der Partikel der Ausgangsstoffe, welche sich klar von einander abgrenzen lassen.



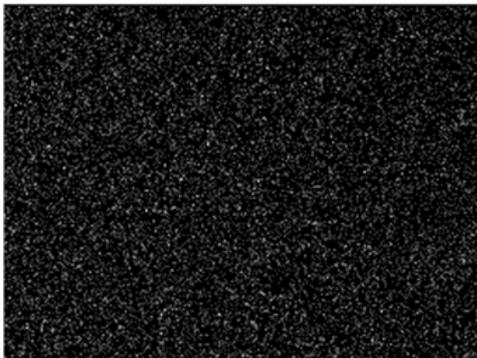
(a) BSE-Bild



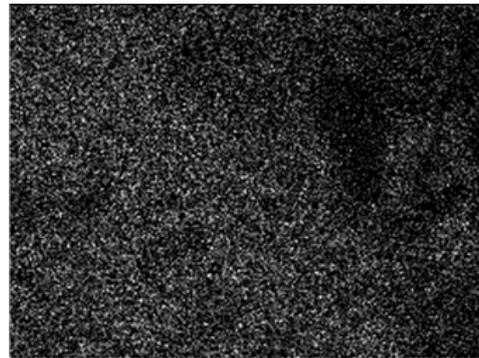
(b) Eisen



(c) Magnesium



(d) Titan



(e) Chlor

Abbildung 3.7: EDS-Mapping einer gemahlten Probe ( $2\text{LiH} + \text{MgB}_2 + 0,025\text{TiCl}_3$  ; 230RPM; 50%Füllung; BPR 20:1; 30 Stunden; 10mm)

Die Abbildung 3.7 zeigt ein Rückstreuerelektronen-Bild sowie die dazu gehörigen Elemente-Analyse-Bilder der EDS-Analyse einer gemahlten Probe des untersuchten Reaktiven

Hydridkomposits. Der Mahleinfluss auf das Pulver ist deutlich zu erkennen. Neben der starken Änderung der Morphologie der Partikel ist ebenfalls eine signifikante Änderung der Zusammensetzung der einzelnen Partikel zu erkennen. So zeigt die EDS-Analyse nun eine sehr feine und homogene Distribution des Titans und Chlors innerhalb der Partikel. Die starke Abgrenzung der Ausgangsstoffe ist nicht mehr zu erkennen. Auch das Magnesium ist deutlich homogener in den Partikeln verteilt. Des Weiteren zeigt die EDS-Analyse nun das Vorhandensein von Eisen an. Das Eisen ist im gesamten Partikel homogene verteilt. Im Folgenden wird noch einmal näher auf die entstandene Eisenverunreinigung in Folge des Mahlprozesses eingegangen.

### 3.1.3 Zusammensetzung

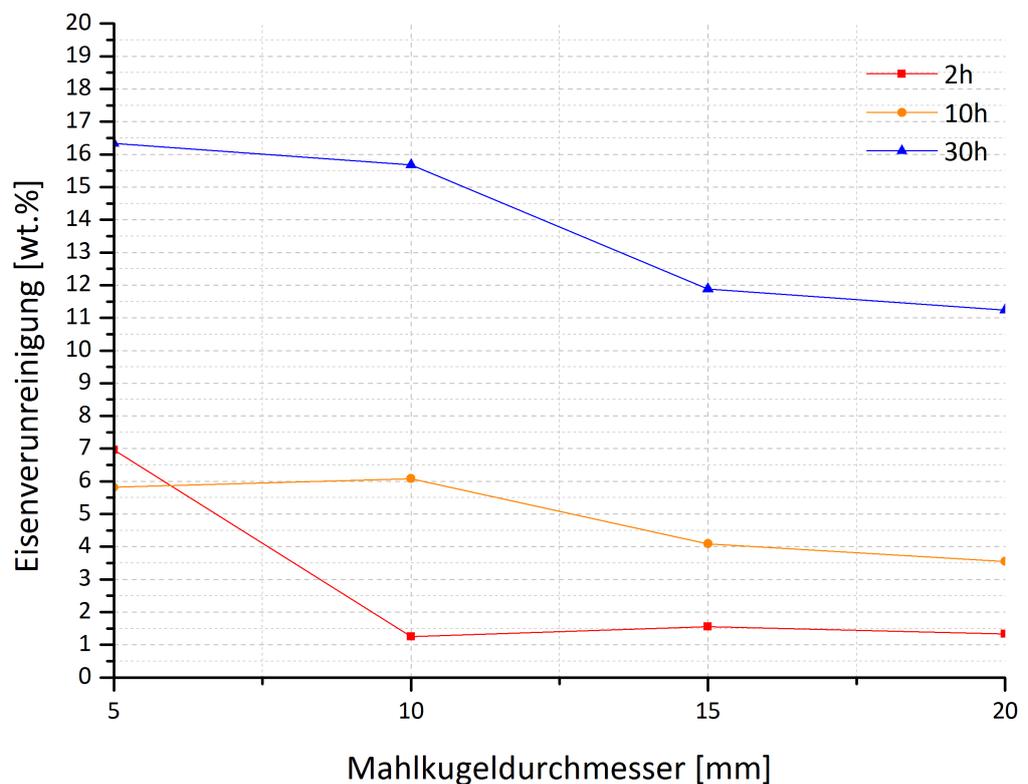


Abbildung 3.8: Eisenverunreinigung des reaktiven Hydridkomposits  $2\text{LiH} + \text{MgB}_2 + 0,025\text{TiCl}_3$  in Abhängigkeit der Mahldauer und des Mahl­kugeldurchmessers beim Hochenergiemahlen mittels einer Planetenkugelmühle (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)

Tabelle 3.1: Eisenverunreinigung (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)

Mahldauer (h)	Eisenverunreinigung (wt.%)			
	5mm	10mm	15mm	20mm
2	$6,96 \pm 1,67$	$1,25 \pm 0,28$	$1,56 \pm 0,15$	$1,33 \pm 0,13$
10	$5,82 \pm 1,58$	$6,08 \pm 0,32$	$4,09 \pm 0,45$	$3,55 \pm 0,61$
30	$16,34 \pm 1,58$	$15,68 \pm 1,68$	$11,88 \pm 0,69$	$11,24 \pm 0,86$

Die Abbildung 3.8 zeigt den prozentualen Massenanteil von Eisen in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers für verschiedene Mahldauern. Der Massenanteil wurde mit der Energiedispersive Röntgenspektroskopie ermittelt. Die gezeigten Werte sind das arithmetische Mittel aus drei Messungen. Der in der Tabelle 3.1 gegebene Fehler ist die Standardabweichung. Aus der Abbildung 3.8 wird ersichtlich, dass die Eisenverunreinigung mit zunehmender Mahldauer zunimmt. Die Ausnahme für diese generelle Tendenz liefert die Messung der Probe, welche für zwei Stunden mit 5 mm Mahlkugeln gemahlen wurde. Der Messwert liegt mit gemessenen 7 Gew.% deutlich oberhalb der sonstigen für diese Mahldauer gemessenen Werte. Betrachtet man die Messwerte der Messreihe nach einer 30 stündigen Mahldauer so lässt sich eine deutliche Abnahme des Eisenanteils mit zunehmendem Mahlkugeldurchmesser erkennen, die jedoch nicht auf die Messreihen nach einer 2 und 10 stündigen Mahldauer übertragen werden kann.

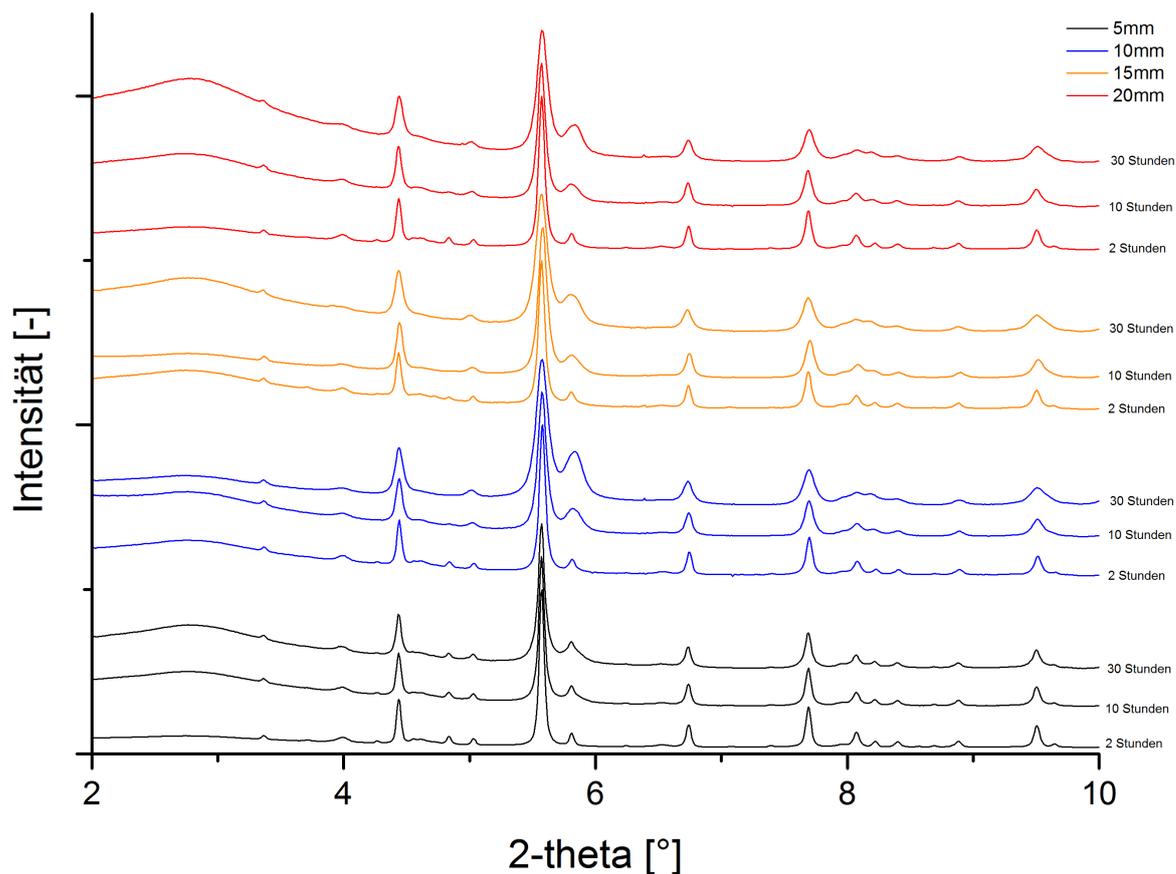


Abbildung 3.9: Diffraktogramme der Proben des reaktiven Hydrid-Komposits

Die Abbildung 3.9 zeigt die Diffraktogramme der Synchrontron-Messungen des reaktiven Hydrid-Komposits. Dabei werden die unterschiedlichen Probenserie jeweils in einer anderen Farbe dargestellt. Innerhalb der verschieden gefärbten Diffraktogramme sind von unten nach oben die verschiedenen Proben nach jeweils 2, 10 und 30 Stunden Mahldauer sortiert. Die Diffraktogramme sind dabei jeweils auf die höchste Intensität normiert, dies dient der besseren Vergleichbarkeit zwischen den Diffraktogrammen. Die größte Veränderung zwischen den Diffraktogrammen fällt am stärksten in der Nähe des höchsten Reflexes<sup>8</sup> ins Gewicht. In der Abbildung ist ein deutliches Anwachsen eines Reflex neben dem Hauptreflex zu beobachten. Davon ausgenommen ist die Probenserie, welche mit Mahlkugeln mit einem Mahlkugeldurchmesser von 5mm gemahlen wurden. In dieser Serie ist nur eine leichte Verbreiterung dieses Peaks ersichtlich. Diese Verbreiterung ist jedoch in jedem der Diffraktogramme sichtbar. Mit Hilfe der Rietvelt-Analyse konnte jedoch nachgewiesen werden, dass sich an dieser Stelle ein Hauptreflex der Eisenphase

<sup>8</sup>örtlich begrenzte, starke Änderung des Signals aufgrund von Interferenz

befindet. Der Massenanteil der Eisenphase konnte mit der Rietvelt-Analyse quantifiziert werden und ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Hierbei wird ersichtlich, dass die Eisenverunreinigung mit zunehmender Mahldauer zunimmt. Ausgeschlossen von diesem Trend sind jedoch zwei Proben. Es handelt sich um die Proben, welche mit 15 mm und 20 mm Mahlkugeln gemahlen wurden. Bei diesen beiden Proben erhöht sich der ermittelte Eisenanteil nach 10 Stunden Mahldauer nicht weiter. Innerhalb der Kurven für eine 2, 10 und 30 stündige Mahldauer lässt sich ein Anstieg des Eisenanteils mit zunehmendem Mahlkugeldurchmesser erkennen. Nach dem die Eisenverunreinigung ihr Maximum bei einem Mahlkugeldurchmesser von 15 mm gefunden hat, fällt die Kurve wieder. Die zwei zuvor angesprochenen Proben folgen diesem Trend jedoch ebenfalls nicht.

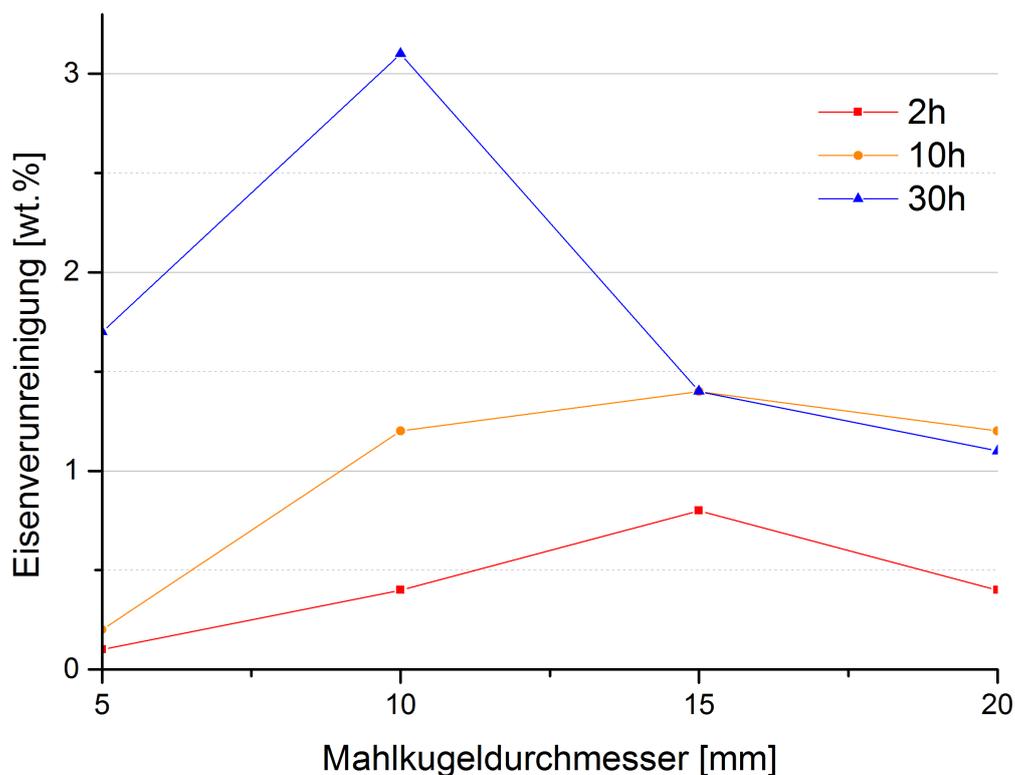
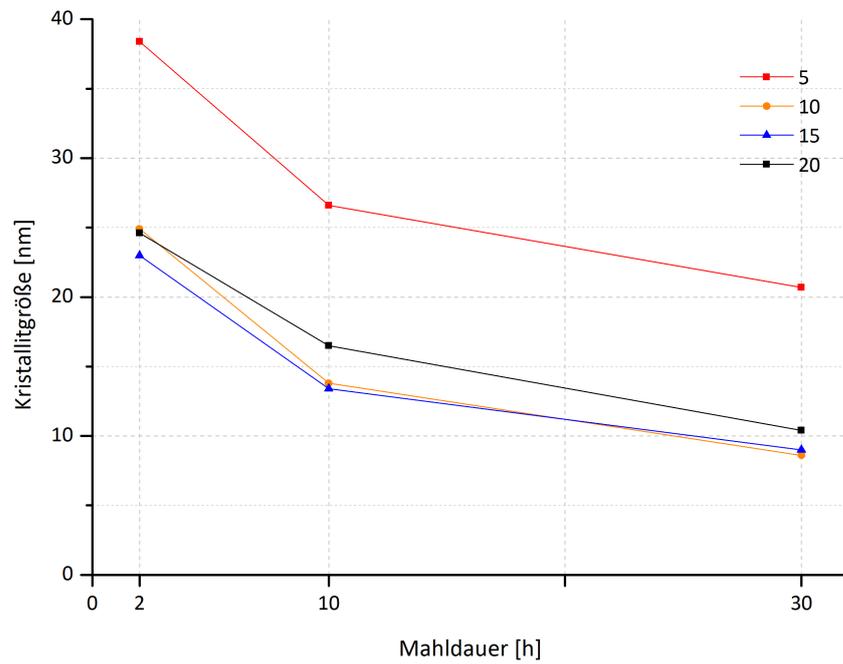
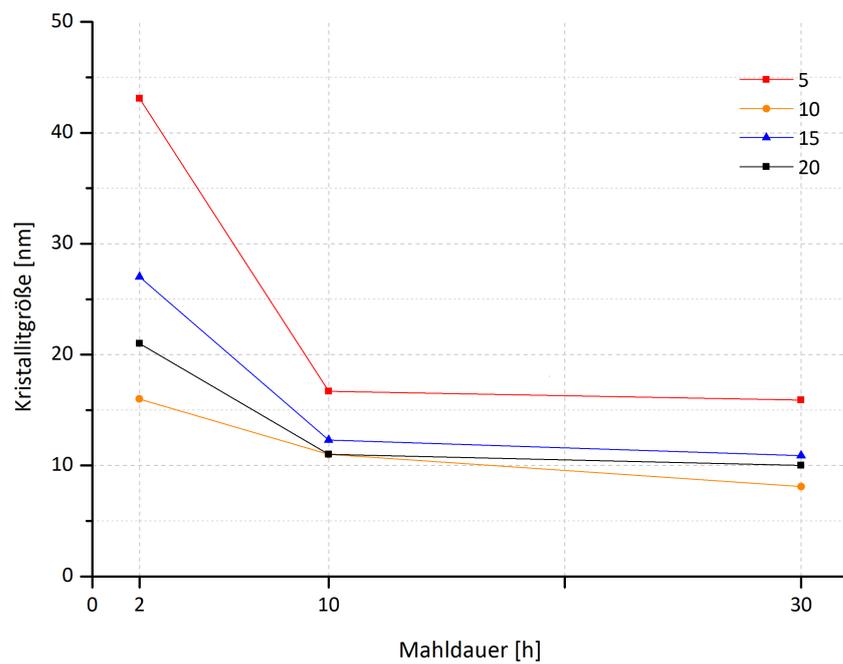


Abbildung 3.10: Eisenverunreinigung des Reaktiven Hydridkomposites  $2\text{LiH}+\text{MgB}_2+0,025\text{TiCl}_3$  in Abhängigkeit der Mahldauer und des Mahlkugeldurchmessers beim Hochenergiemahlen mittels einer Planetenkugelmühle (Röntgendiffraktometrie)

### 3.1.4 Kristallitgrößen



(a) Magnesium(II)borid

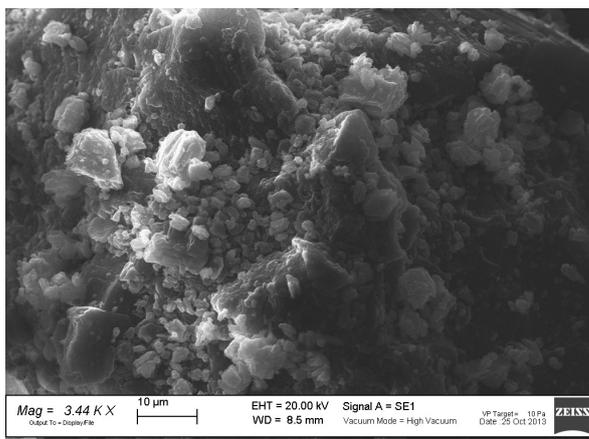


(b) Lithiumhydrid

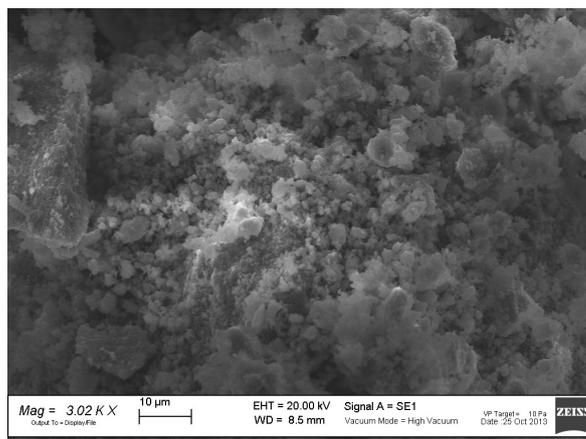
Abbildung 3.11: Kristallitgrößen der Bestandteile Magnesium(II)borid und Lithiumhydrid des untersuchten Reaktiven Hydridkomposits in Abhängigkeit der Mahldauer für verschiedene Mahlkugeldurchmesser

Die Abbildung 3.11 zeigt die Entwicklungen der Kristallitgrößen der Bestandteile Magnesium(II)borid und Lithiumhydrid in Abhängigkeit von der Mahldauer für die verschiedenen Mahlkugeldurchmesser, welche mit Hilfe der Rietvelt-Analyse aus den Diffraktogrammen der Synchrotonmessung gewonnen wurden. Für beide Bestandteile gilt, dass die Kristallitgröße mit zunehmender Mahldauer kleiner wird. Dieser Effekt ist unabhängig von dem Mahlkugeldurchmesser und in jeder der Kurven zu beobachten. Des Weiteren zeigt sich, dass die Kristallitgröße beider Bestandteile der Probe, welche mit Mahlkugel mit einem Mahlkugeldurchmesser von 5 mm gemahlenen wurden, deutlich größer ist als die Kristallitgrößen der anderen Proben (Mahlkugeldurchmesser 10 mm, 15 mm und 20 mm). Die minimale Kristallitgröße des Magnesium(II)borids lässt sich bei den Proben, die für 30 Stunden mit Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm und 15 mm erreichen. Die Kristallitgröße nimmt während des Mahlprozesses von 24,9 nm (10 mm) bzw. 23 nm (15 mm) nach 2 Stunden Mahldauer auf 8,6 nm (10 mm) bzw. 9 nm (15 mm) ab.

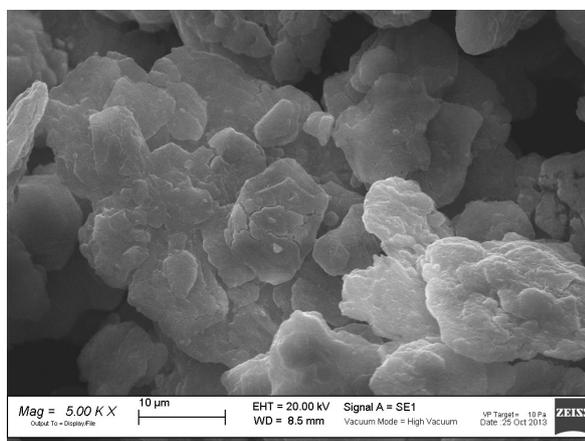
### 3.1.5 Oberflächenbeschaffenheit



(a) Lithiumhydrid-Partikel



(b) Magnesium(II)borid-Partikel

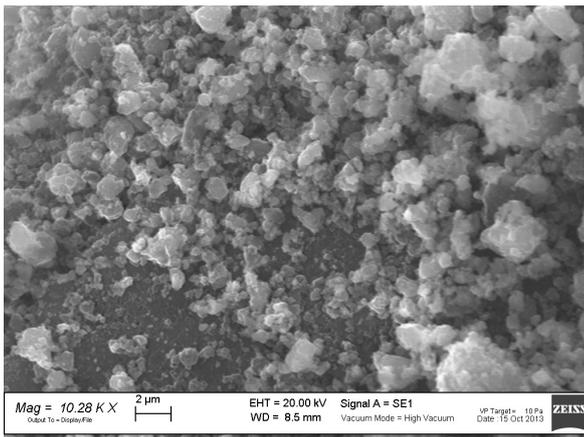


(c) Titan(III)chlorid-Partikel

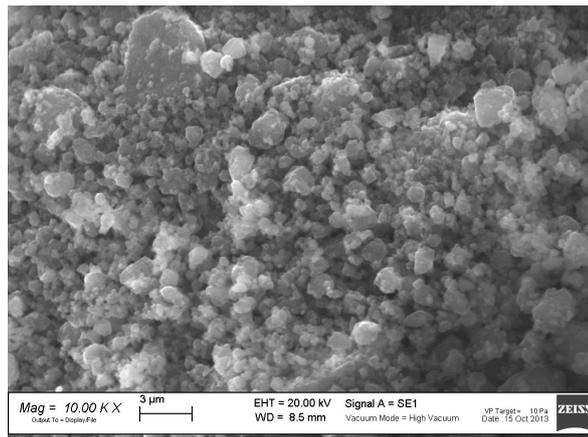
Abbildung 3.12: Elektronenmikroskopaufnahme der Ausgangsstoffe (Sekundärelektronen)

Die Abbildungen 3.12 a) bis c) zeigen Aufnahmen der ungemahlene Ausgangsmaterialien Lithiumhydrid, Magnesium(II)borid und Titan(III)chlorid des in dieser Arbeit untersuchten Reaktiven Hydridkomposits. Die Lithiumpartikel weisen eine relativ glatte Oberflächenstruktur auf. Auf der Oberfläche findet sich zudem kleine kugelförmige Partikel mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern, deren Oberfläche jedoch ähnlich glatt erscheint. Das Magnesium(II)borid hingegen zeigt eine deutlich andere Oberflächenbeschaffenheit. Die Oberfläche dieser Partikel ist sehr uneben und rau. Es sind große Unterschiede in der Partikelgröße zu erkennen. Das Titan(III)chlorid zeigt sich in Form von dünnen Plättchen mit einer glatten Oberfläche, die jedoch von Rissen

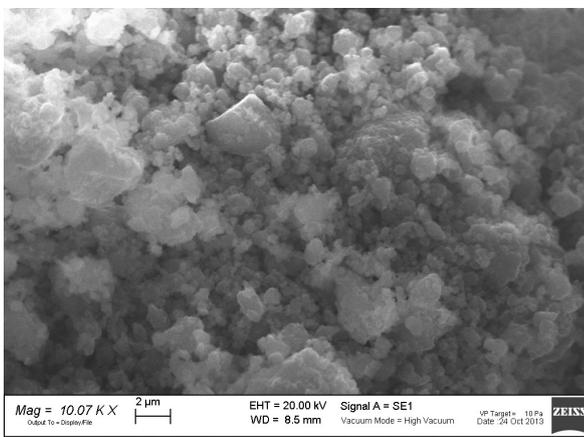
durchzogen sind. Die Morphologie der Ausgangsmaterialien variiert sehr stark. Vergleicht man die ungemahlene Ausgangsmaterialien (Abbildungen 3.12 a) bis c)) mit Proben des gemahlene Reaktiven Hydridkomposit (Abbildungen 3.13 a) bis e)), so weisen diese die größte Ähnlichkeit mit dem Magnesium(II)borid (Abbildung 3.12 b)) auf. Es ist jedoch ersichtlich, dass die Ausgangsmaterialien während des Mahlprozesses eine deutliche Änderung ihrer Gestalt erfahren, da das gemahlene Komposit in seiner Morphologie deutliche Unterschiede zu den ungemahlene Ausgangsmaterialien zeigt.



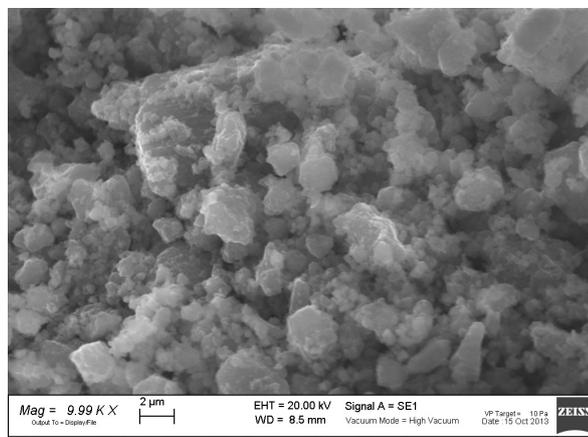
(a) 30 Stunden mit 5mm Mahlkugeldurchmesser gemahlen



(b) 30 Stunden mit 10mm Mahlkugeldurchmesser gemahlen



(c) 30 Stunden mit 15mm Mahlkugeldurchmesser gemahlen



(d) 30 Stunden mit 20mm Mahlkugeldurchmesser gemahlen

Abbildung 3.13: Elektronenmikroskopaufnahmen von Proben unter verschiedenen Mahlbedingungen

Die Abbildungen 3.13 a) bis d) zeigen die, mit einem Elektronenmikroskop aufgenom-

men, Oberflächen der Partikel des mit verschiedenen Mahlkugeldurchmessern gemahlene Reaktiven Hydridkomposits. Die Vergrößerungsfaktoren liegen bei den gezeigten Bildern bei einer 10.000-fachen Vergrößerung. Sodass ein Vergleich der Oberflächenbeschaffenheit der Proben gezogen werden kann. Einer der entscheidenden Faktoren für die kinetischen Eigenschaften bei der Ab- und Desorption ist die Oberflächengröße, welche zu einem bestimmten Anteil durch die Oberflächenbeschaffenheit bestimmt wird. Die in den Abbildungen gezeigten Oberflächen der verschiedenen Proben weisen zunächst ein recht ähnliches Erscheinungsbild auf, welches sich stark von den Oberflächen der ungemahlene Ausgangsmaterialien in den Abbildungen 3.12 a) bis c) unterscheidet. Die gemahlene Proben weisen Partikel auf, die in ihrer Form an eine Kugel erinnern. Jedoch sind einige dieser kugelähnlichen Partikel stark deformiert. Des Weiteren fällt eine Varianz in der Größe der Partikel auf, dabei liegt die Partikelgröße in einer Spanne von deutlich weniger als  $1\ \mu\text{m}$  bis hin zu einer Partikelgröße von mehr als  $2\ \mu\text{m}$ . Die Partikel in den Abbildungen 3.13 c) und d) erscheinen im Mittel noch etwas größer zu sein als jene in den Abbildungen 3.13 a) und b).

### 3.1.6 Oberflächengröße

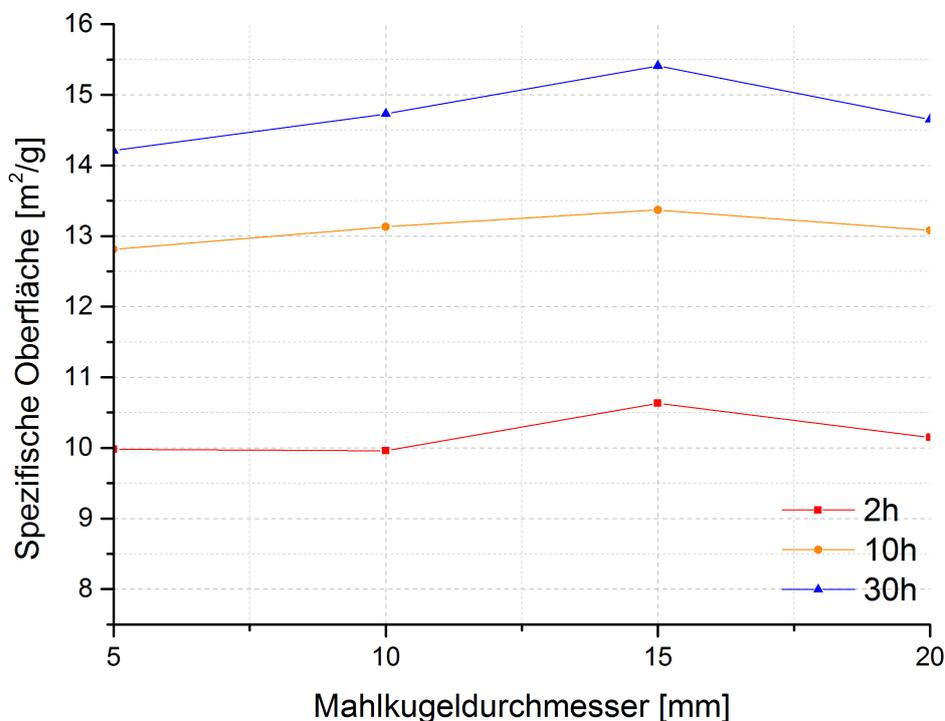


Abbildung 3.14: Spezifische Oberfläche von unzykliertem Speichermaterial des untersuchten Reaktiven Hydridkomposits in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers für eine 2, 10 und 30 stündige Mahldauer

Die Abbildung 3.14 zeigt die Messwerte der spezifischen Oberflächen des Reaktiven Hydridkomposits in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers für eine 2, 10 und 30 stündige Mahldauer. Dabei ist ersichtlich, dass die spezifische Oberfläche mit zunehmender Mahldauer ansteigt. Die Kurven der Proben, mit verschieden langer Mahldauer, überschneiden sich in keinem Bereich des Kurvenverlaufs. Innerhalb der Kurven ist jedoch ein Trend erkennbar. So steigt die spezifische Oberfläche mit zunehmender Größe der Mahl­kugeln bis hin zu einem Mahl­kugeldurchmesser von 15 mm meist an und sinkt mit weiter zunehmendem Mahl­kugeldurchmesser leicht ab. Die maximale spezifische Oberfläche von  $15,41 m^2/g$  wird nach 30 stündiger Mahldauer und unter Verwendung von Mahl­kugeln mit einem Mahl­kugeldurchmesser von 15 mm erreicht. Im Vergleich dazu erreichte eine ungemahlene Probe des Reaktiven Hydridkomposits eine spezifische Oberfläche von  $3,95 m^2/g$ . Die spezifischen Oberfläche wurde um einen Faktor von 3,9 vergrößert. Der Fehler bei

der Erhebung der Messwerte wird maßgeblich durch die Einwaage der Probenmasse bestimmt, gilt somit für alle Messwerte und liegt in einem sehr kleinen Bereich. Der Maschinenfehler liegt im Promillebereich und ist daher zu vernachlässigen.

## 3.2 Variation des Materials der Mahlwerkzeuge

### 3.2.1 Kinetik- und Kapazitätsmessung

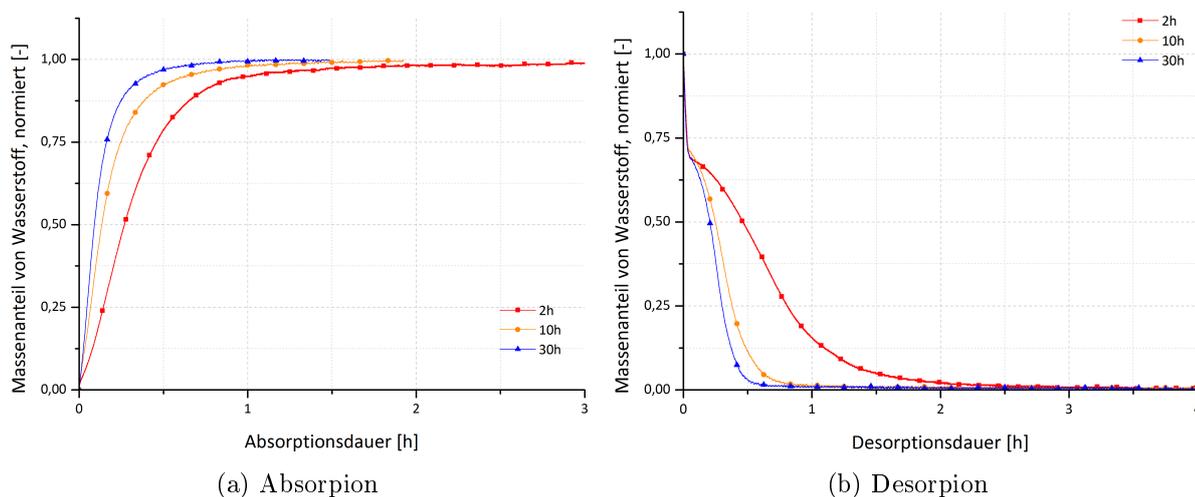


Abbildung 3.15: Absorptions- und Desorptionskurven des mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Reaktiven Hydridkomposits  $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$  nach 2, 10, 30 stündiger Mahldauer

Die Abbildungen 3.15 a) und b) zeigen die Ab- und Desorptionskurven des mit 10 mm Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Reaktiven Hydridkomposits für verschiedene Mahldauern. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Ab- und Desorption nimmt mit zunehmender Mahldauer zu. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abbildung 3.16 die Ab- bzw. Desorptionszeiten bei denen 75 % der maximalen Wasserstoffspeicherkapazität aufgenommen bzw. abgegeben wurde in Abhängigkeit der Mahldauer dargestellt. Die Ab- und Desorptionszeit nehmen mit länger werdender Mahldauer ab. Die zweistufige Desorption ist mit der einstufigen Absorption nicht vergleichbar, der Verlauf der Kurven ist jedoch nahezu identisch. Die Desorption läuft stets etwas langsamer ab als die Absorption. Die Absorptionszeit wurde von 0,45 Stunden nach einer Mahldauer von 2 Stunden auf 0,16 Stunden nach einer Mahldauer von 30 Stunden gesenkt. Bei der Desorption wurde die benötigte Zeit zur Abgabe des Wasserstoffs von 0,81 Stunden nach zweistündiger Mahldauer auf 0,30 nach dreißig stündiger Mahldauer gesenkt.

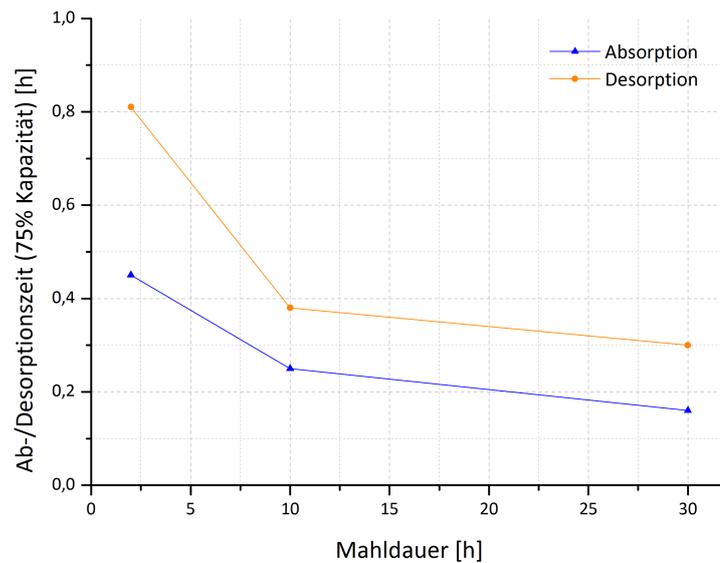


Abbildung 3.16: Absorptions- und Desorptionszeiten des mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Reaktiven Hydridkomposits  $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$  in Abhängigkeit der Mahldauer

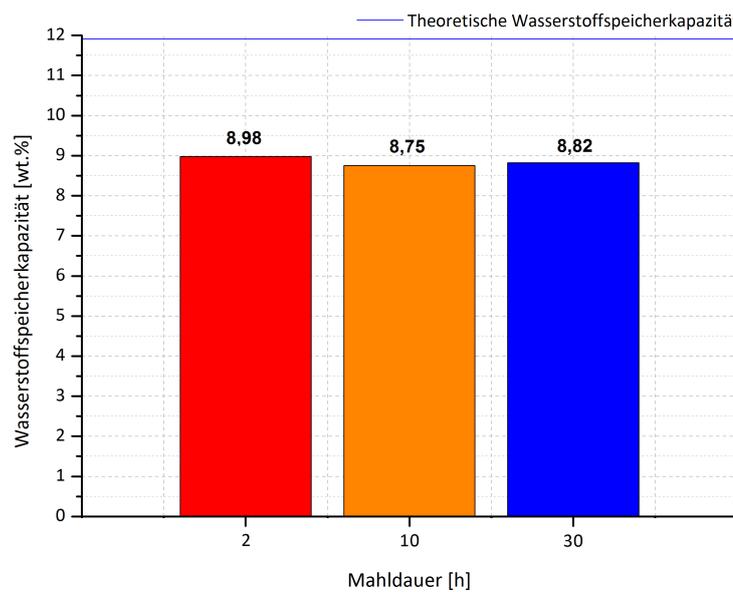


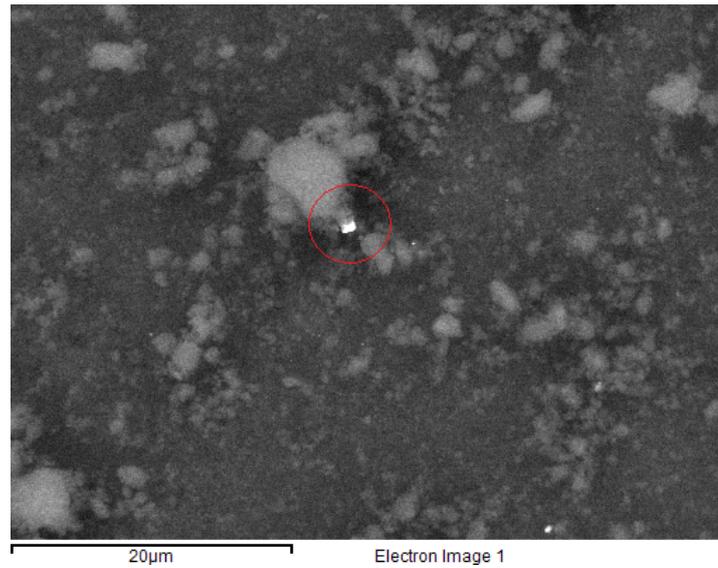
Abbildung 3.17: Wasserstoffspeicherkapazität der mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Probe nach verschiedenen Mahldauern

Die Abbildung 3.17 zeigt, dass die erzielte Wasserstoffspeicherkapazität für die mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Proben des Reaktiven Hydridkomposits unabhängig von der Mahldauer nahezu konstant bleibt. Die theoretisch berechnete Speicherkapazität wird jedoch bei weitem nicht erreicht. Die höchste Speicherkapazität er-

reicht mit 8,98 wt. % maximal 75,4 % der theoretischen Wasserstoffspeicherkapazität von 11,91 wt. %

### 3.2.2 Verteilung

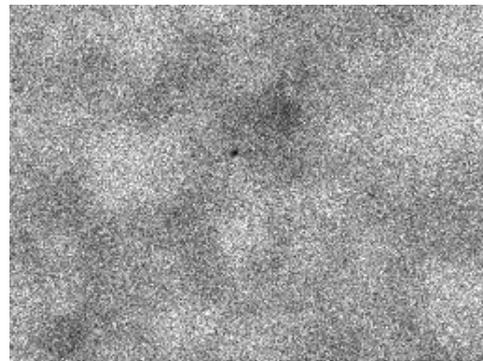
Die Abbildung 3.18 zeigt das Rückstreuelektronenbild (a)) sowie die dazu gehörigen Bereichsbilder der EDS-Analyse (b)-e)) einer für 30 Stunden mit Mahlkugeln aus Wolframcarbid mit einem Mahlkugeldurchmesser von 10 mm gemahlene Probe. Das Rückstreuelektronenbild zeigt eine sehr homogene Verteilung der in der Probe vorkommenden Elemente, ein großer Helligkeitsunterschied, welcher durch die ungleiche Verteilung unterschiedlich schwerer Elemente hervorgerufen würde, fällt nicht auf. Nur ein sehr kleiner hellerer Bereich, in der Abbildung mit einem roten Kreis hervorgehoben, hebt sich stark von der übrigen Fläche ab. Ein Vergleich zwischen dem Rückstreuelektronenbild und dem Bereichsbild der EDS-Analyse für Wolfram zeigt eine Übereinstimmung, die den Schluss zulässt, dass an dieser Stelle ein kleiner Wolframcarbidpartikel vorhanden ist. Ungeachtet dessen, zeigt das Bereichsbild der EDS-Analyse für Wolfram nur eine sehr geringe Helligkeit, die auf ein generelles Rauschen zurückgeführt werden kann. Die Abbildungen 3.18 c)-e) zeigen eine sehr gleichmäßige Verteilung der Elemente Magnesium, Titan und Chlor innerhalb des untersuchten Bereichs der Probe. Diese Beobachtung ist analog zu der Beobachtung aus Kapitel 3.2.2.



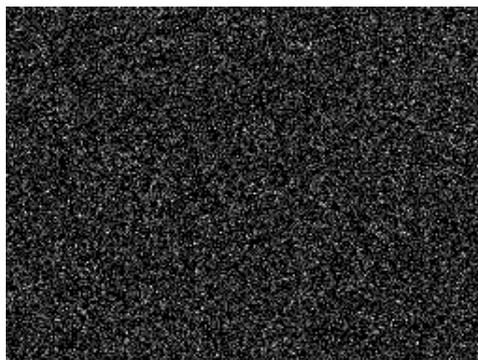
(a) Rückstreuелеktronen-Bild (BSE)



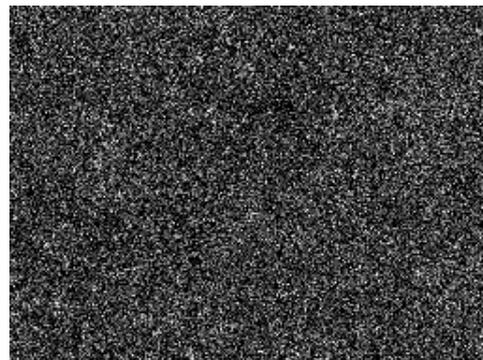
(b) Wolfram



(c) Magnesium



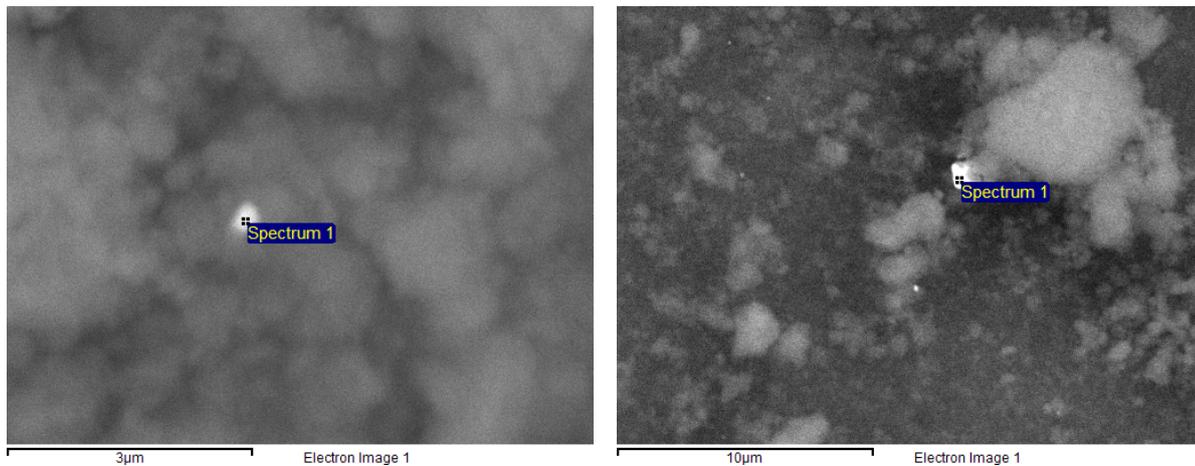
(d) Titan



(e) Chlor

Abbildung 3.18: Rückstreuелеktronen-Bild sowie EDS-Mapping einer mit Wolframcarbide-Mahlkugeln gemahlene Probe des Reaktiven Hydridkomposits

### 3.2.3 Zusammensetzung



(a) 2 Stunden, 10mm Wolframcarbid-Mahlkugeln (b) 10 Stunden, 10mm Wolframcarbid-Mahlkugeln

Abbildung 3.19: Wolframcarbid-Partikel in Rückstreuelektronenbildern aus verschiedenen mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Proben

Tabelle 3.2: Elementare Zusammensetzung (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)

Mahldauer (h)	Elementmassenanteil (wt.%)			
	W	Mg	Ti	Cl
2	0,0	83,53	4,53	11,94
10	0,0	83,81	4,53	11,66
30	0,0	81,23	5,50	13,28

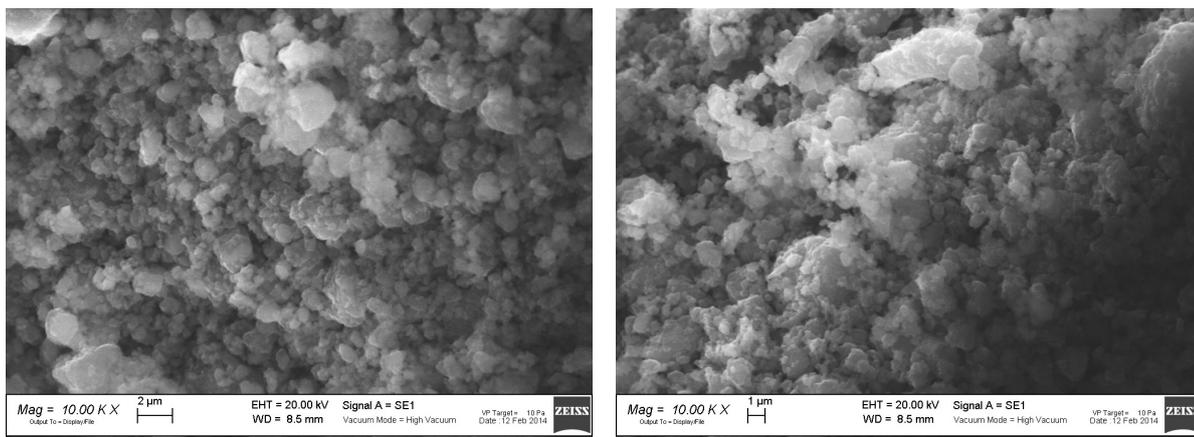
Die Tabelle 3.2 zeigt die elementare Zusammensetzung der mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Proben nach verschiedener Mahldauer. Da nur Elemente ab einem bestimmten Atomgewicht mit Hilfe der Energiedispersive Röntgenspektroskopie quantifiziert werden können fehlen die zu leichten Elemente in der Auswertung. Es fällt jedoch auf, dass in keiner der Proben eine messbare Wolframcarbidverunreinigung zu detektieren ist. Des Weiteren wird ersichtlich, dass die Massenanteile der elementaren Stoffe Magnesium, Titan und Chlor unabhängig von der Mahldauer nahezu konstant bleiben. Wird die Messauflösung durch die Betrachtung wesentlich kleinerer Probenareale jedoch deutlich erhöht lassen sich kleinste Partikel von Wolframcarbid nachweisen. Zwei dieser sehr kleinen Partikel sind in Abbildung 3.19 dargestellt. Die chemische Zusammensetzung dieser

Partikel befindet sich in Tabelle 3.3, dabei ist zu beachten, dass dort nur die mit der EDS-Analyse quantifizierbaren Elemente bestimmt wurden.

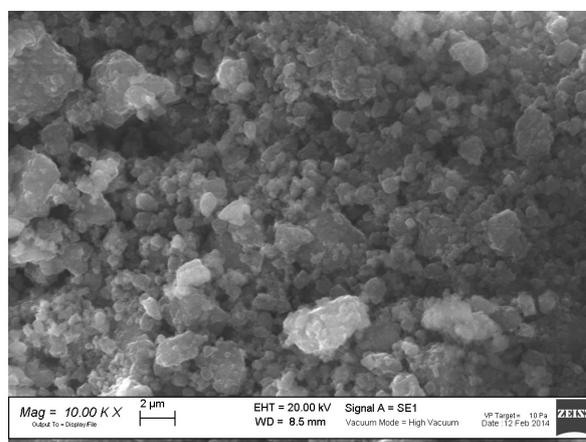
Tabelle 3.3: Elementare Zusammensetzung der Kleinstpartikel aus Abbildung 3.19(EDX)

Partikel aus Bild	Elementmassenanteil (wt.%)			
	W	Mg	Ti	Cl
a)	36,18	53,32	2,75	7,75
b)	84,81	12,13	0,0	2,01

### 3.2.4 Oberflächenbeschaffenheit



(a) 2 Stunden, 10mm Wolframcarbid-Mahlkugeln (b) 10 Stunden, 10mm Wolframcarbid-Mahlkugeln



(c) 30 Stunden, 10mm Wolframcarbid-Mahlkugeln

Abbildung 3.20: Sekundärelektronenbilder von Proben unter verschiedenen Mahlbedingungen

Die Abbildungen 3.20 a)-c) zeigen, das mit Wolframcarbid-Mahlkugeln gemahlene Reaktive Hydridkomposit nach verschiedenen Mahldauern. Vergleicht man diese Abbildungen mit den Sekundärelektronenbilder aus dem Kapitel 3.1.5 so fällt kaum ein Unterschied zwischen den Bildern auf. Die Topographie der Partikel scheint unabhängig von der Mahldauer und dem verwendeten Material der Mahlkegel zu sein.

## 4 Diskussion

In diesem Kapitel werden die, in Kapitel 3 dargestellten, Ergebnisse diskutiert. Dabei wird der Einfluss des Mahlkugeldurchmesser auf die Sorptionskinetik und Speicherkapazität in Kapitel 4.1, der Einfluss des Mahlwerkzeugs die Sorptionskinetik und Speicherkapazität in Kapitel 4.2 dargestellt. Im Kapitel 4.3 wird anhand dieser Diskussionen eine Auswahl der Mahlparameter getroffen.

### 4.1 Einfluss des Mahlkugeldurchmessers

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Mahlkugeldurchmessers beim Hochenergiemahlen mittels einer Planetenkugelmühle zur Herstellung eines Reaktiven Hydrid-Komposits auf die Ab- und Desorptionsgeschwindigkeit diskutiert werden. Des Weiteren wird der Einfluss des Mahlkugeldurchmessers auf die Speicherkapazität näher diskutiert.

Die Sorptionsgeschwindigkeiten sind von mehreren Faktoren abhängig. Diese Abhängigkeiten wurden bereits in den Arbeiten von Jepsen, Busch und Werner gezeigt und sollen auch in dieser Arbeit gezeigt werden. Dabei hängt die Geschwindigkeit der Ab- und Desorption sowie die Speicherkapazität neben den thermodynamischen Bedingungen hauptsächlich von

- der homogenen Verteilung der Ausgangsstoffe im Speichermaterial
- der Verteilung und dem Vorhandensein von Nukleationskeimen
- der spezifischen Oberfläche
- der Kristallitgrößen
- der Verunreinigung des Speichermaterials

ab.

Die verwendeten Methoden zur Charakterisierung des Reaktiven Hydridkomposits dienen der Ermittlung dieser Eigenschaften. Dabei soll der Zusammenhang zwischen dem Mahlkugeldurchmesser und dem jeweiligen Parameter und dessen Auswirkung auf die Sorptionsgeschwindigkeiten bzw. der Speicherkapazität nachgewiesen werden.

## Homogene Verteilung der Ausgangsstoffe im Speichermaterial sowie Verteilung und Vorhandensein von Nukleationskeimen

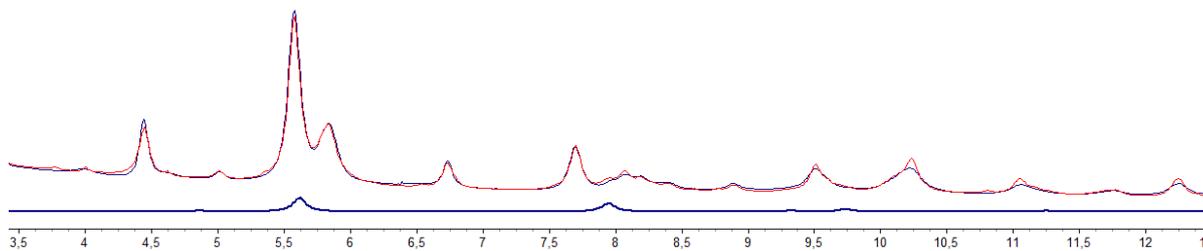
Eine homogene Verteilung der Ausgangsstoffe ist laut Busch [3] eine der wichtigsten Eigenschaften des Speichermaterials. Die Bildung der Wasserstoffhydride  $LiBH_4$  und  $MgH$  während der Absorption bedingt das Vorhandensein der Reaktionspartner in einem stöchiometrischen Verhältnis. Durch eine gute Durchmischung und eine Verkleinerung der Partikel während des Mahlprozesses kann sichergestellt werden, dass die Reaktionspartner dicht aneinander liegen und der Reaktion in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen. Aus der Abbildung 3.7 wird ersichtlich, dass die Verteilung der Elemente nach dem Mahldurchgang deutlich homogener ist als zuvor.

Vor allem die feine Verteilung von Titan ist dabei besonders wichtig für die kinetischen Eigenschaften des Reaktiven Hydridkomposits. Während des Mahlprozesses wird, der Theorie von Busch [5] zufolge, das Titan(III)chlorid zu Titan(II)borid und Lithiumchlorid umgewandelt (Siehe Gleichung 6.1). Jepsen [8] beschreibt in seiner Arbeit hingegen eine weitere mögliche Reaktion während des Mahlprozesses, bei welcher davon ausgegangen wird, dass keine Umwandlung der Titan(III)chlorid zu Titan(II)borid stattfindet.

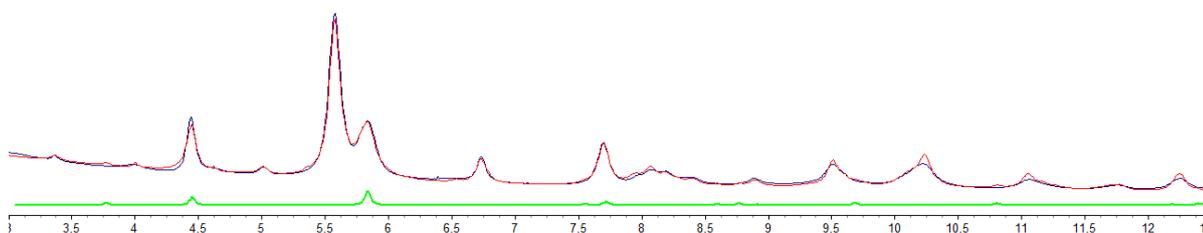
Die Rietveld-Analyse der Synchrotondaten liefert hierbei keine eindeutigen Beweise für eine der Theorien. Es kann jedoch mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es zu einer chemischen Reaktion während des Mahlprozesses kommt. Das Vorhandensein von Spuren chemischer Verbindungen und Elemente kann mit Hilfe der Auswertung bewiesen werden. Eine klare Zuordnung dieser chemischen Verbindungen, kann unter Verwendung dieser Untersuchungsmethode, jedoch nicht getroffen werden. Die möglicherweise vorhandenen chemischen Verbindungen und Elemente neben den beiden Hauptbestandteilen Magnesium(II)borid und Lithiumhydrid sind in Tabelle 4.1 mit der zugehörigen Standardbildungsenthalpie dargestellt.

Tabelle 4.1: Standardbildungsenthalpie verschiedener chemischer Verbindungen

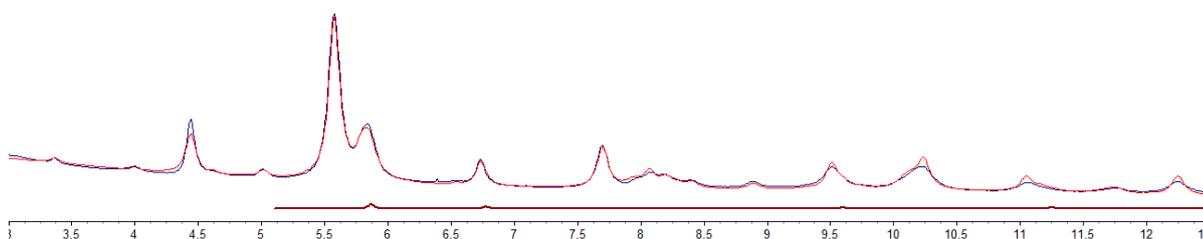
Verbindung/Element	Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ$ kcal/mol
<i>Ti</i>	0
<i>TiO<sub>2</sub></i>	$-225,8 \pm 0,4$
<i>TiB<sub>2</sub></i>	$-77,4 \pm 0,9$
<i>TiCl<sub>3</sub></i>	$-172,5 \pm 1,0$
<i>Mg</i>	0
<i>MgO<sub>2</sub></i>	$-143,7 \pm 0,2$
<i>LiCl</i>	$-96,9 \pm 2,0$



(a) Magnesiumoxid



(b) Titan(II)borid



(c) Titan

Abbildung 4.1: Diffraktogramm, mit zugrundeliegendem Referenzbeugungsmuster chemischer Verbindungen, einer Probe des Reaktiven Hydridkomposits ( $2LiH + MgB_2 + 0,025TiCl_3$  ; 230RPM ; 50%Füllung; BPR 20:1; 30 Stunden; 10mm)

Die Abbildungen 4.1 a) bis c) zeigen die Referenzbeugungsmuster der chemischen Verbindungen Magnesiumoxid, Titan(II)borid sowie von elementarem Titan. Die Hauptreflexe dieser Referenzbeugungsmuster sind an die gleichen Stellen wie die Hauptreflexe des gemessenen Diffraktogramms. In der Abbildung ist exemplarisch eine Probe gezeigt, welche für 30 Stunden mit Mahlkugeln mit einem Mahlkugeldurchmesser von 10 mm gemahlen wurde, die Beobachtungen lassen sich jedoch auf alle anderen gemessenen Proben übertragen. Unter Einbeziehung dieser Phasen in der Rietveld-Analyse verbessert sich die mathematische Güte der Anpassung, sodass davon ausgegangen werden kann, dass Spuren dieser chemischen Verbindungen und ebenfalls Spuren der in Table 4.1 dargestellten sonstigen Verbindungen in den Proben vorkommen. Durch die komplexe Überlagerung dieser Phasen kann keine definitive Aussage über das tatsächliche Vorkommen getroffen

werden. Werder das Vorkommen von elementarem Titan sowie von Titan(II)borid nach dem Mahlprozess kann zweifelsfrei bestätigt werden.

Die Keimbildung des Magnesium(II)borids während der Desorption ist normalerweise durch die Oberflächenarbeit, die aufgebracht werden muss um einen Keim der neuen Phase entstehen zu lassen, gehemmt. Die Arbeit ist größer als der Energiegewinn, der aus dem Übergang der Phase in die neue stabile Phase gewonnen werden kann. Diese Differenz der Energie wird als Keimbildungsbarriere bezeichnet und kann mit Hilfe von Titan(II)borid-Partikeln als Nukleationskeim für das Magnesium(II)borids überwunden werden. Das heißt je mehr Titan(II)borid-Partikel im Speichermaterial vorliegen und umso besser diese verteilt sind desto schneller kann die Bildung des Magnesium(II)borids ablaufen. Mit Hilfe der, in dieser Arbeit verwendeten, Methoden kann jedoch kein Rückschluss auf die unterschiedliche Verteilung dieser Titan(II)borid-Partikel in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers gezogen werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Verteilung und Bildung der Titan(II)borid-Partikel in Abhängigkeit der eingebrachten Mahlergie, durch die homogenere Verteilung, stattfindet. Das heißt je mehr Energie in das zu mahlende Speichermaterial eingebracht wird desto feiner die Verteilung der Nukleationskeime.

## Spezifische Oberfläche

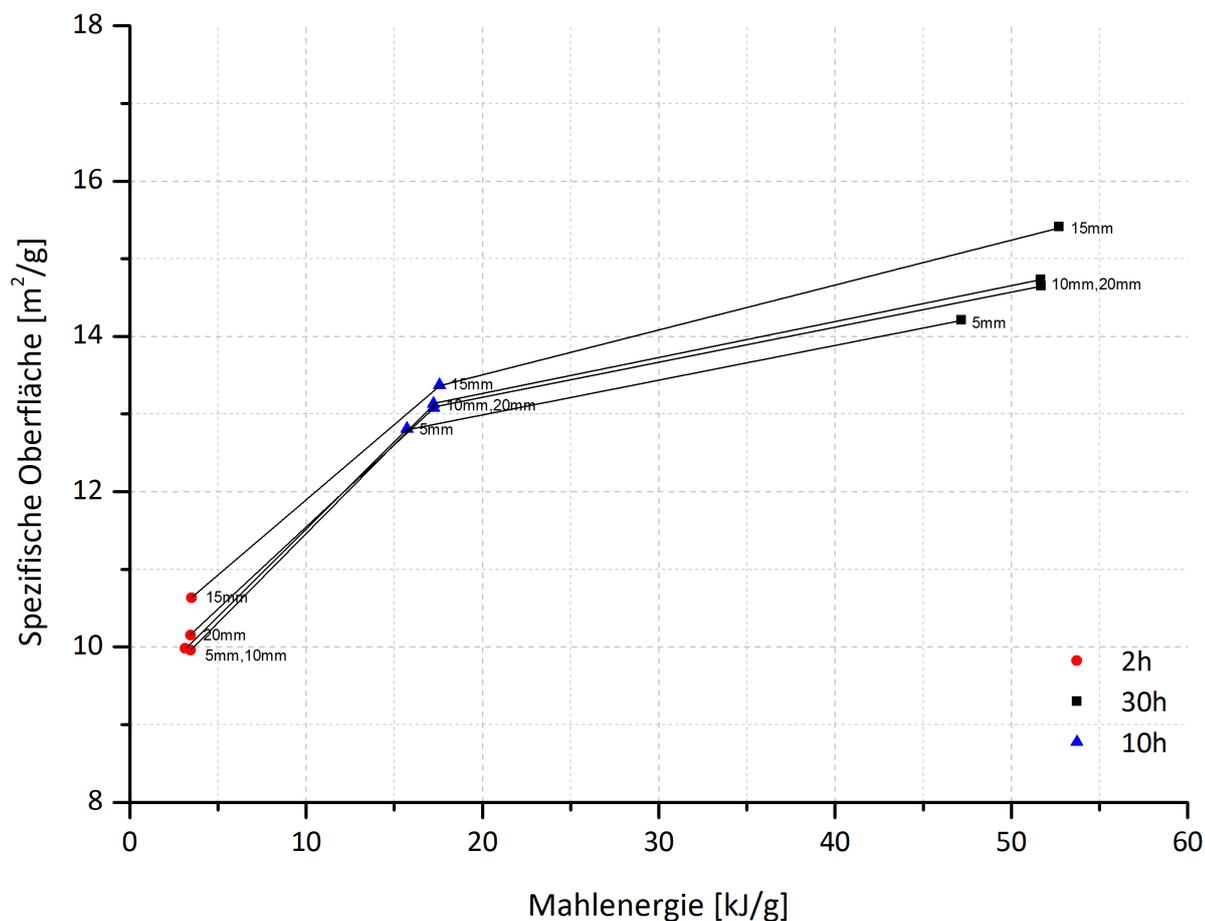


Abbildung 4.2: Spezifische Oberfläche des gemahlene Reaktiven Hydridkomposits in Abhängigkeit der eingebrachten Mahlenergie

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Ab- und Desorptionsgeschwindigkeit ist die spezifische Oberfläche des Speichermaterials. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Oberfläche zu, da die zur Diffusion des Wasserstoffes in die Partikel benötigte Oberfläche größer wird. In der in Kapitel 3.5 gezeigten Abbildung 3.14 ist die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers aufgezeigt, vergleicht man den Verlauf dieser Kurven mit dem in Abbildung 2.13 dargestellten Verlauf der eingebrachten Mahlenergie ebenfalls in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers fällt eine mögliche Korrelation zwischen den Kurven auf. Die Verläufe zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf, sodass angenommen werden kann, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der eingebrachten Mahlenergie und der spezifischen Oberfläche des Speichermaterials bestehen könnte. Dabei steigt die Oberfläche des Reaktiven Hydridkomposits mit zunehmender

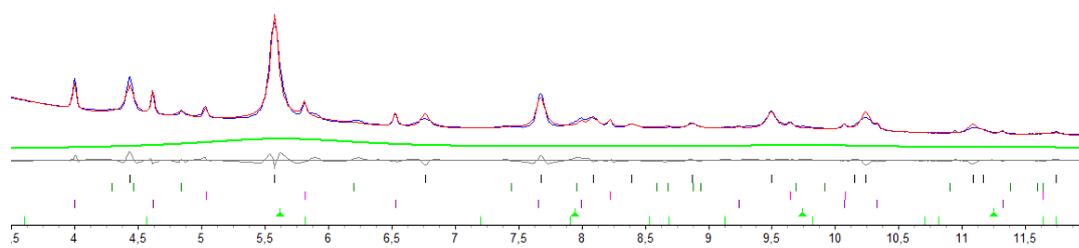
eingebraachter Mahlenergie an. Der Zusammenhang zwischen der eingebrachten Mahlenergie und spezifischen Oberfläche ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Kurvenverlauf weist zunächst eine große Steigerung der spezifischen Oberfläche bei moderater Steigerung der eingebrachten Mahlenergie auf, die jedoch im weiteren Verlauf der Kurve stark zurück geht. Die Funktion der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit der eingebrachten Mahlenergie scheint sich einem bestimmten Grenzwert anzunähern, der jedoch nicht erreicht wurde.

Die Annahme, dass die Partikelgröße der Ausgangsmaterialien Lithiumhydrid, Magnesium(II)borid und Titan(III)chlorid durch das Einbringen mechanischer Energie im Form der Kollisionenenergie der Mahlkugeln mit der Behälterinnenwand und dem dazwischen liegenden pulverförmigen Speicher material abnimmt kann mit diesen Messungen bestätigt werden.

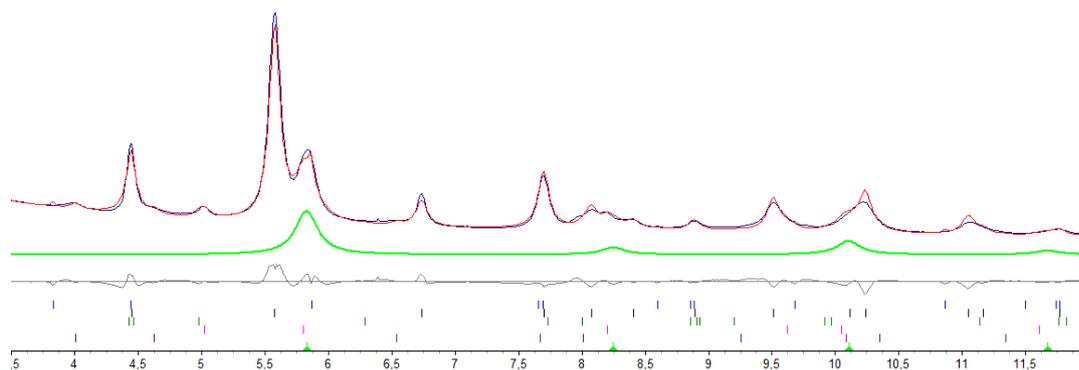
## Kristallitgröße

Die Kristallitgröße ist ebenso wie die spezifische Oberfläche eine Eigenschaft des Speicher materials die sich auf die Diffusion des Wasserstoff in das Speicher material auswirkt. Dabei wirkt sich die Kristallitgröße direkt auf die Korngrenzen der verschiedenen Phasen des Reaktiven Hydrid-Komposits aus. Die Verringerung der Kristallitgröße führt zu einer Zunahme der Korngrenzen, an den der Wasserstoff in das Kristallgitter des Speicher materials diffundieren kann. Die Auswertung der Diffraktogramme mittels Rietveld-Analyse zeigt dabei keinen klaren Zusammenhang zwischen Mahlkugeldurchmesser und der Kristallitgröße. Eine mögliche Begründung dafür kann in der Auswertungsmethode liegen. Mit Hilfe des Rietveld-Verfahren wird dem Diffraktogramm eine Kurve, die das Diffraktogramm möglichst gut approximiert, zu Grunde gelegt. Dabei handelt es sich um ein mathematisches Annäherungsverfahren, das Diffraktogramme von reinen chemischen Verbindungen aus einer Datenbank überlagert und so das komplexe Beugungsmuster der Messung zusammensetzt. Die Kristallite in einem Kristallgitter können jedoch auch unter Spannung stehen, die zu einer Verzerrung der Struktur führen. Dieser Effekt wird ebenfalls mit Hilfe der Rietveld Methode ausgeglichen. Dabei kann jedoch auch ein ungewollter Effekt auftreten, der die Berechnung des Massenanteils einzelner Phasen und die Kristallitgröße verfälscht. Beugungsmuster der einzelnen Phasen werden dabei zum Teil so stark verzerrt und verschoben, dass zwar die mathematische Güte der Anpassung steigt, der physikalische Hintergrund jedoch in Frage gezogen werden muss. Die Abbildung 4.3 a) zeigt diesen Effekt, bei der Abbildung 4.3 b) tritt das sogenannte Peak Broadening hingegen nicht auf. Bei Analysen in den das Peak Broadening auftritt wird zu meist der

prozentuale Massenanteil der Phase zu niedrig berechnet, die Kristallitgröße wird des Weiteren als zu groß angegeben. Ein Rückschluss auf die tatsächlichen Werte lässt sich hingegen nur bedingt ziehen, sodass die Messwerte dieser Messung für die Auswertung nur mit Vorsicht betrachtet werden können. Ein weiterer Effekt, der die Beurteilung der Messwerte erschwert, liegt in der sehr komplexen Überlagerung der Peaks der Phasen  $Fe$ ,  $LiH$  und  $TiB_2$  im Winkelbereich von  $5,5^\circ - 6^\circ$ . Eine mathematische Anpassung in diesem Bereich gestaltet sich bei einigen Proben sehr schwierig.



(a) mit auftretender Peakverbreiterung



(b) ohne Peakverbreiterung

Abbildung 4.3: Beugungsmuster des unzyklierten Reaktiven Hydrid-Komposits

Ein möglicherweise vorhandener Trend der Kristallitgröße in Abhängigkeit des Mahlkügelldurchmessers bleibt aufgrund der zuvor genannten Effekt verborgen. Die Verringerung der Kristallitgröße in Abhängigkeit der Mahldauer kann hingegen nachgewiesen werden, da dies jedoch schon Gegenstand mehrerer Vorgängerarbeiten war, wird auf diesen Punkt nicht näher eingegangen.

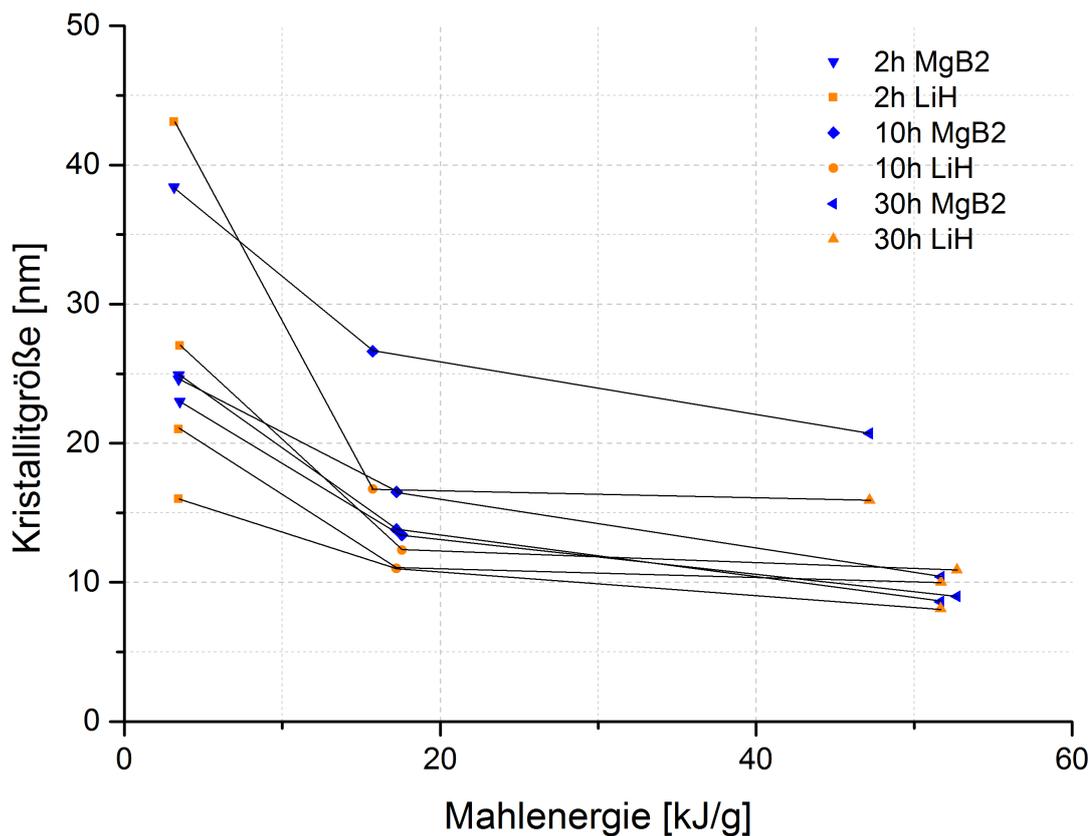


Abbildung 4.4: Kristallitgröße der beiden Hauptbestandteile Magnesium(II)borid und Lithiumhydrid in Abhängigkeit von der eingebrachten Mahlenergie

Eine Abhängigkeit der Kristallitgröße der beiden Hauptbestandteile des desorbierten Speichermaterials von der Mahldauer, dargestellt in den Abbildungen 3.11 a) und b), kann hingegen nachgewiesen werden. Die Kristallitgröße nimmt mit länger werdender Mahldauer ab und scheint gegen einen bestimmten Grenzwert zu laufen. Trägt man die Kristallitgröße dieser beiden Bestandteile über den eingebrachten Mahlenergie auf so ergibt sich ein ähnliches Bild, welches in der Abbildung 4.4 dargestellt ist.

## Eisenverunreinigung

Die Verunreinigung des Speichermaterials durch einen möglichen Eisenabrieb zeigt sich jedoch eher durch eine verminderte Speicherkapazität als durch eine Reduktion der Sorptionsgeschwindigkeiten. Zur Untersuchung der Eisenverunreinigung wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Methoden verwendet. Zu einen wurde die Eisenverunreinigung mit Hilfe der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie, zum anderen durch die Röntgendif-

fraktometrie zur Quantifizierung des Eisenanteil im Speichermaterial verwendet. Dabei unterscheiden sich die beiden Methoden in den Ergebnissen der Messung jedoch relativ stark. Ihnen gemein ist, dass der Eisenanteil mit zunehmender Mahldauer, das heißt mit zunehmender eingebrachter Mahlenergie, steigt. Betrachtet man hingegen den Massenanteil der Eisenverunreinigung in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers, so wird deutlich, dass die Messergebnis zum Teil starke Unterschiede aufweisen. Während die Eisenverunreinigung bei der Messung mit der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie mit abnehmendem Mahlkugeldurchmesser steigt (Hier werden vor allem die Proben nach einer Mahldauer von 30 Stunden betrachtet), ist bei der Messung mit der Röntgendiffraktometrie einen anderer Trend zu erkennen. Um diese Unterschiede zu erklären muss zu nächst etwas näher auf die Messmethoden der beiden Verfahren eingegangen werden. Bei der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird nur ein sehr kleiner Teil einer Probe untersucht, das heißt nur wenige Partikel werden mit in die Messung einbezogen. Diese Tatsache führt unter Umständen dazu, dass nur ein sehr subjektiver Eindruck gewonnen werden kann. Bei der Röntgendiffraktometrie wird eine wesentlich größere Menge des Speichermaterials untersucht. Dabei können eventuell auftretende ungleichmäßige Verteilungen der Bestandteile besser ausgeglichen werden. Die Auswertung der Daten der röntgendiffraktometrischen Untersuchung mittels der Rietveld Methode bringt jedoch wiederum einige Schwierigkeiten mit sich, die bereits in einem vorigen Abschnitt näher beschrieben wurden. In Anbetracht der Nachteile wird in dieser Arbeit die Röntgendiffraktometrie zur Begutachtung der Eisenverunreinigung verwendet. Die Abbildung 3.10 zeigt den prozentualen Eisenanteil in Abhängigkeit des Mahlkugeldurchmessers und der Mahldauer, dabei wird ersichtlich, dass die Eisenverunreinigung der Probenreihen nach 2, 10 und 30 Stunden einen ähnliche Abhängigkeit von der eingebrachten Mahlenergie zeigt wie zuvor schon die spezifische Oberfläche. Lediglich die zwei Messpunkte der Proben welche 30 Stunden mit einem Mahlkugeldurchmesser von 15 mm bzw. 20 mm gemahlen wurden folgen diesem Trend nicht. Bei näher Betrachtung der Röntgenbeugungsbilder und der Rietveld Anpassung fällt jedoch auf, dass die Anpassung stark von dem sogenannten, und zuvor schon beschriebenen, Peak Broadening betroffen ist, so dass die Eisenverunreinigung einen höher Wert aufweisen sollte. Korrigiert man Werte nach oben der Eisenverunreinigung für diese beiden Werte nach oben lässt sich auch in dieser Kurve eine deutlich Korrelation zwischen der eingebrachten Mahlenergie und der Eisenverunreinigung erkennen. Um einen Zusammenhang zwischen der spezifischen eingebrachten Mahlenergie und der Eisenverunreinigung nachweisen zu können, werden im Folgenden die Eisenverunreinigungen über der spezifischen Mahlenergie aufgetragen.

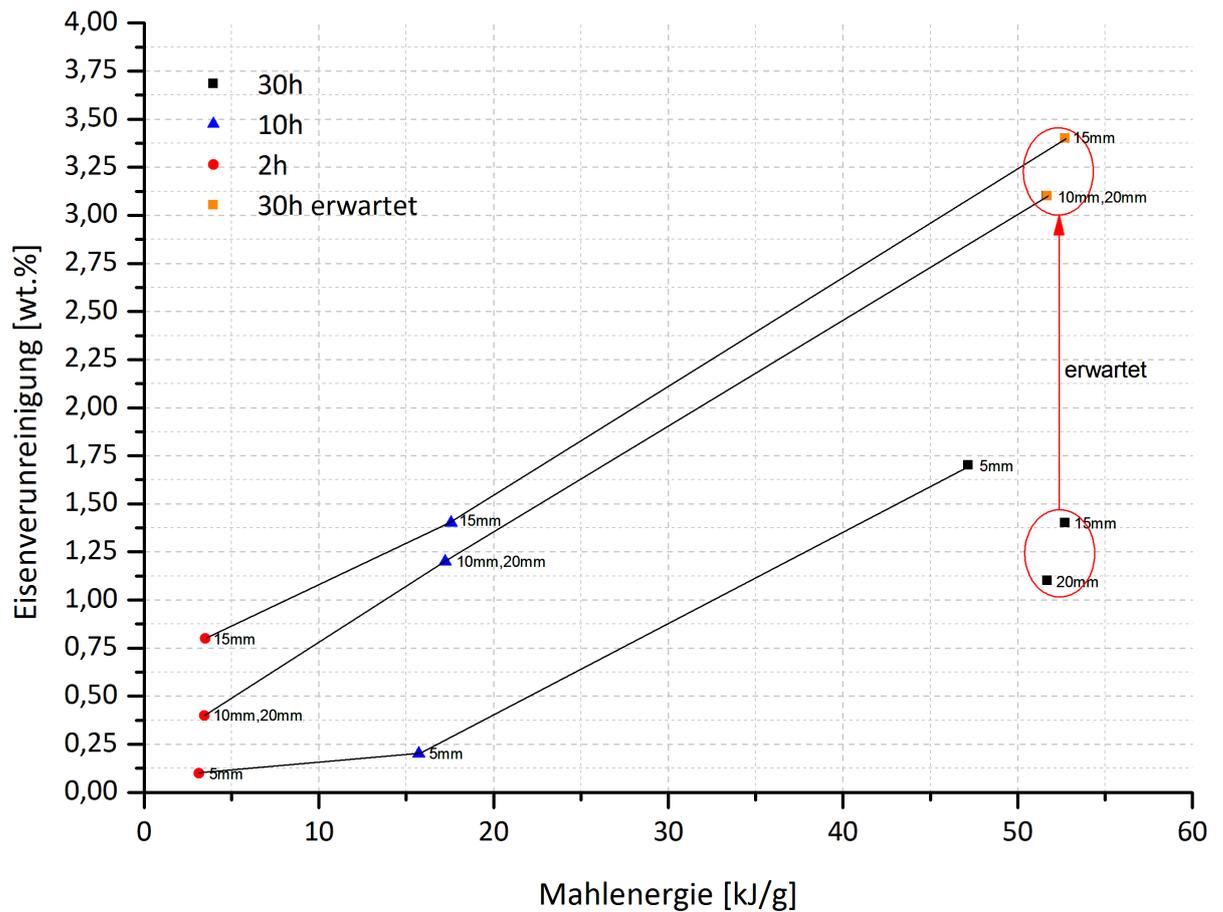
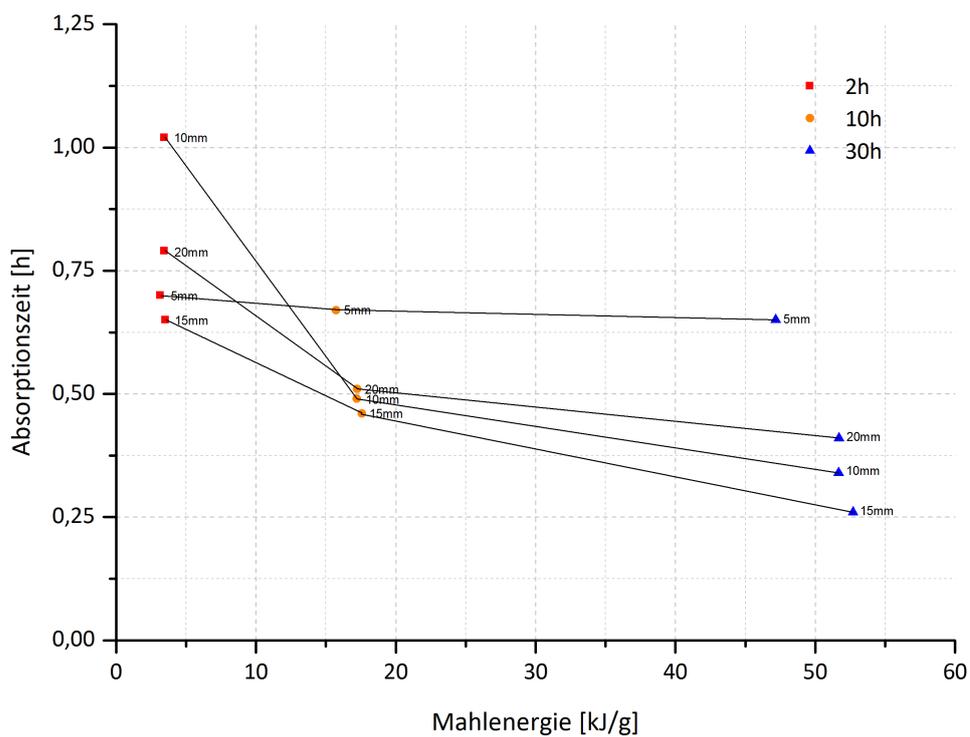


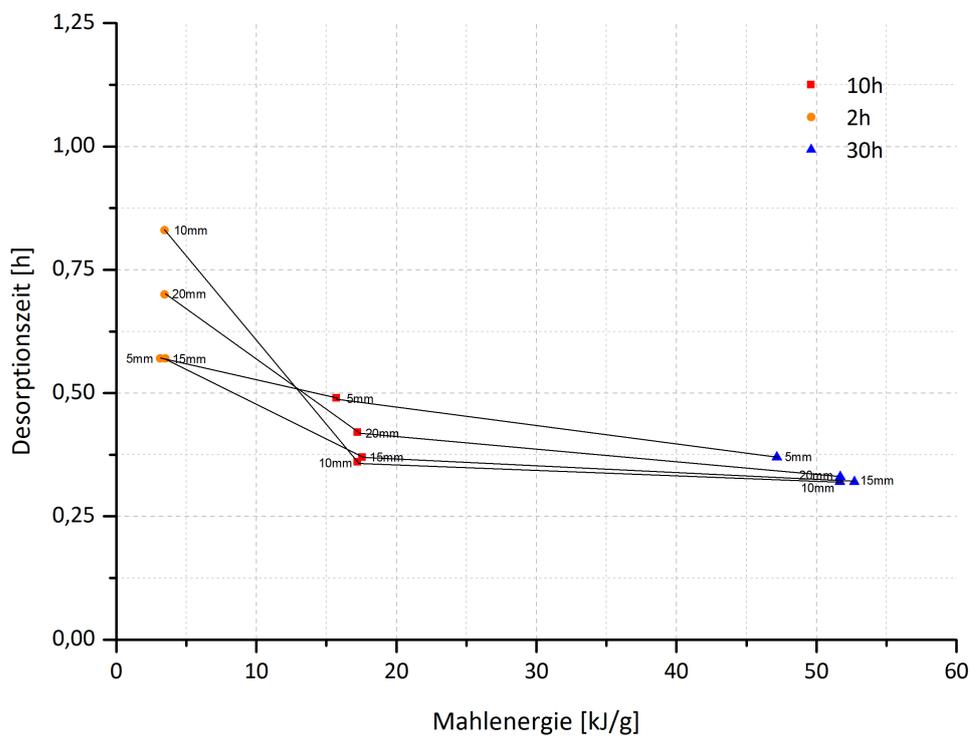
Abbildung 4.5: Eisenverunreinigung quantifiziert durch die Rietveld Methode in Abhängigkeit der zugehörigen Mahlenergie

In der Abbildung 4.5 ist zu erkennen, dass die Eisenverunreinigung linear mit der Zunahme der spezifischen Mahlenergie steigt. Das heißt, dass eine längere Mahldauer mit steigender Eisenverunreinigung des Speichermaterials einher geht. Betrachtet man die Eisenverunreinigung sollte eine möglichst kurz Mahldauer gewählt werden.

## Kinetik und Einflussfaktoren



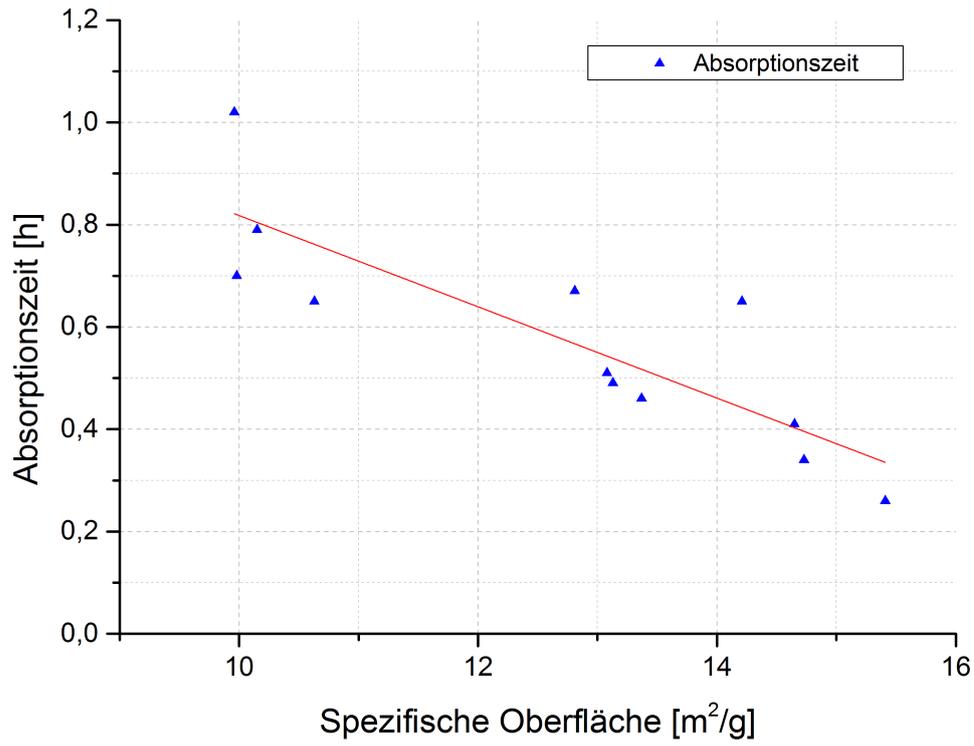
(a) Absorption



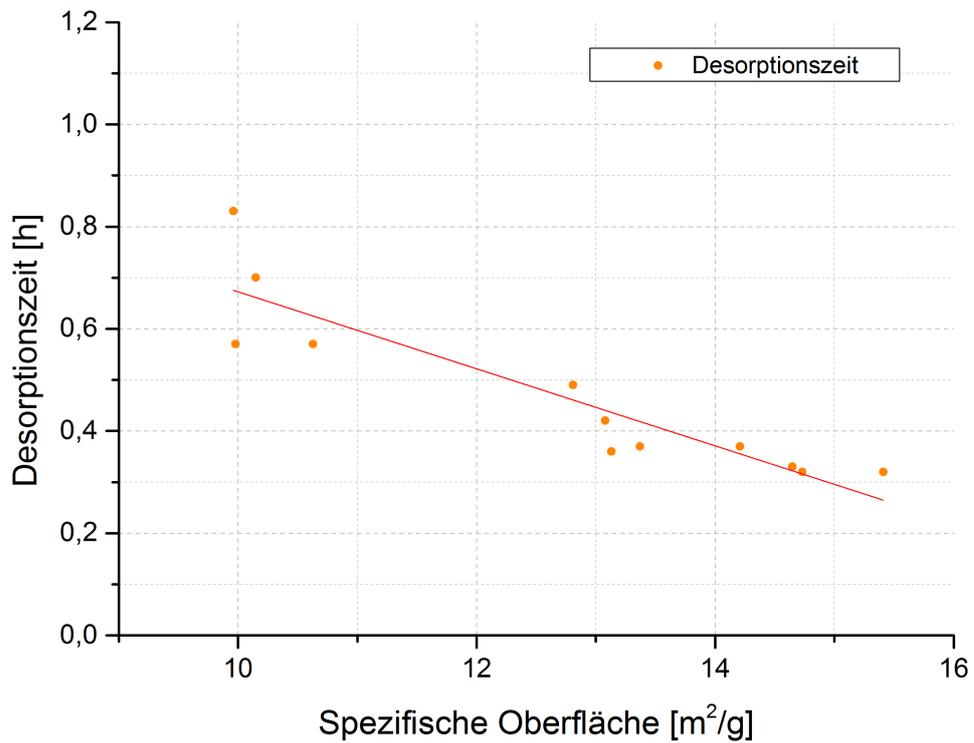
(b) Desorption

Abbildung 4.6: Einfluss der eingebrachten Mahlenergie

Die Abbildung 4.6 a) zeigt die ermittelten Absorptionszeiten aufgetragen über der zugehörigen eingebrachten Mahlenergie während des Herstellungsprozesses. Es zeigt sich, dass die Absorptionszeit in Energiebereich bis 20 kJ stark abnimmt. Danach verflacht sich der Verlauf der Kurve und nähert sich einem Plateau an. Dieser Verlauf wird ebenfalls von Jepsen und Werner in verschiedenen Arbeiten beschrieben. Betrachtet man den Punkt, der bei einer Energie von ca 4 kJ und einer Absorptionszeit von ca 0,84 Stunden liegt, weiterhin als Fehlmessung und verschiebt ihn in Richtung der zu erwartenden Absorptionszeit von ca. 0,68 Stunden, so passt auch dieser Punkt in den zuvor beschriebenen generellen Verlauf der Kurve. Innerhalb der Probenreihen, die in einem ähnlichen Energiebereich liegen lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Ab- und Desorptionszeit und der eingebrachten Mahlenergie erkennen. Es ist dabei jedoch auch zu erkennen, dass ein Unterschied in der Ab- bzw. Desorptionszeit der Proben, welche mit einem Mahlkugeldurchmesser von 10 mm bzw. 20 mm gemahlen wurden. Die Ab- und Desorptionszeiten, der mit 20 mm Mahlkugeln gemahlenden Proben, liegen dabei stets oberhalb der Ab- und Desorptionszeit der Proben, welche mit Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm gemessen wurden. Die berechnete eingebrachte Mahlenergie der beiden Mahlkugeldurchmesser ist dabei nahezu die selbe, sodass dieser Unterschied theoretisch nicht zu erwarten wäre. Eine mögliche Erklärung könnte die gesamte Oberfläche der Mahlkugeln im Mahlbehälter liefern, die bei einem Mahlkugeldurchmesser von 10 mm deutlich größer ist und so mehr Oberfläche bei den Stößen liefert. Als Ausnahme für diesen Trend können jedoch die Proben, welche mit einem Mahlkugeldurchmesser von 5 mm gemahlen wurden, angesehen werden. Für diese Proben ist lediglich eine geringe und lineare Abnahme der Absorptionszeit mit zunehmender eingebrachter Energie zu erkennen. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten ist, dass die Stoßenergie der Mahlkugel, auf Grund ihrer geringeren Masse, während des Mahlprozesses nicht mehr ausreicht um das pulverförmige Speichermaterial aufzubrechen und damit die Partikel zu verkleinern. Eine damit verbundene starke Vermischung des Speichermaterials kann hier durch nicht gewährleistet werden. Die Behinderung der Mahlkugeln untereinander, die bei diesem Mahlkugeldurchmesser, bedingt durch die geringe Größe besonders groß ist, könnte ein weiterer Grund für das Verhalten dieser Proben sein.



(a) Absorption



(b) Desorption

Abbildung 4.7: Ab- und Desorptionszeit in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche

Die Abbildungen 4.7 a) und b) stellen den Zusammenhang zwischen der Ab- bzw. Desorptionszeit zur spezifischen Oberfläche dar. Es zeigt sich, dass die Ab- und Desorptionszeiten mit zunehmender spezifischer Oberfläche der gemahlen Probe abnimmt. Es ist eine nahezu lineare Korrelation zwischen den Desorptionszeiten und der gemessenen spezifischen Oberfläche zu erkennen, sodass die spezifische Oberfläche als direkter Einflussfaktor auf die Desorptionsgeschwindigkeit betrachtet werden kann. Die Abweichung zur linearen Anpassungsgeraden wird mit zunehmender spezifischer Oberfläche kleiner. Dieser Trend zeigt sich, wenn auch nicht so deutlich, für die Absorptionszeiten, dargestellt in Abbildung 4.7 a) ebenso. Hierbei ist die Abweichung zur linearen Anpassungsgeraden jedoch deutlich größer.

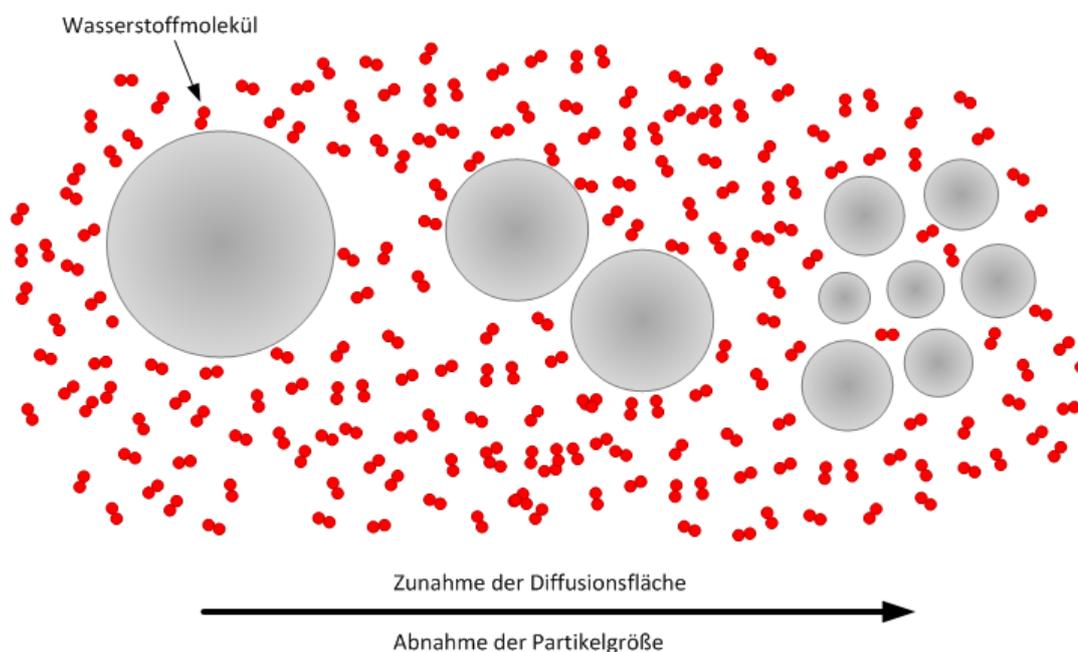


Abbildung 4.8: Zunahme der Diffusionsfläche durch den Mahlprozess

Ungeachtet dieser Tatsache kann auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass die spezifische Oberfläche ein direkter Einflussfaktor auf die Absorptionsgeschwindigkeit darstellt. Die Reaktionsfläche die zur Diffusion des Wasserstoffes in das Speichermaterial zur Verfügung steht nimmt mit größer werdender Oberfläche zu, diese Tatsache liefert eine mögliche Begründung für den Zusammenhang (Abbildung 4.8).

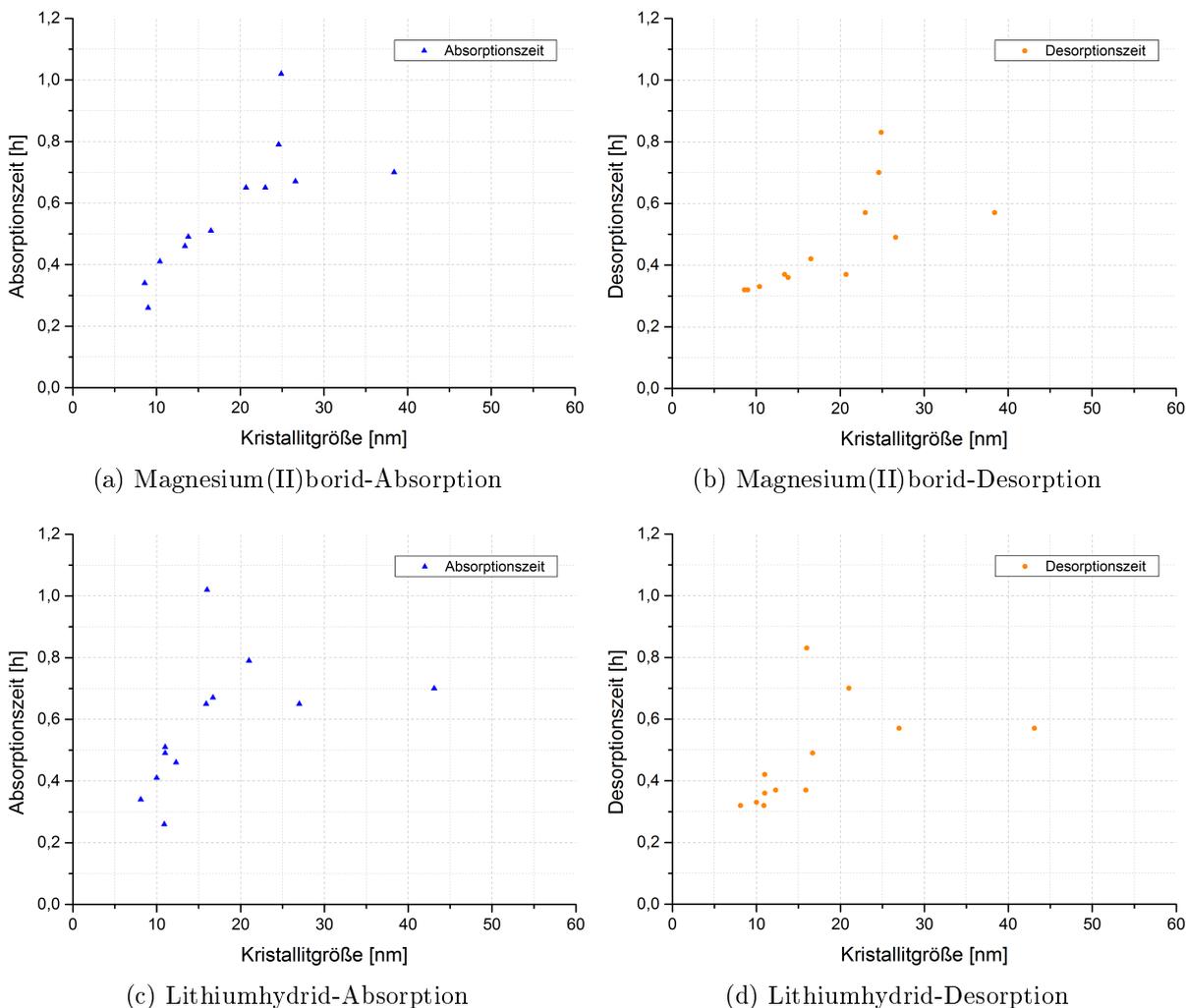


Abbildung 4.9: Ab- und Desorptionszeit in Abhängigkeit der Kristallitgröße für die Phasen a), b) Magnesium(II)borid und c), d) Lithiumhydrid

Die Abbildungen 4.9 a)-d) zeigen die Ab- und Desorptionszeiten aufgetragen über der Kristallitgröße von Magnesium(II)borid und Lithiumhydrid. Zunächst fällt eine generelle Abnahme der Ab- und Desorptionszeiten mit abnehmender Kristallitgröße auf, wenn gleich dieser Trend nicht für jeden einzelnen Messpunkt bestätigt werden kann ist dieser Trend jedoch unabhängig von der betrachteten Phase.

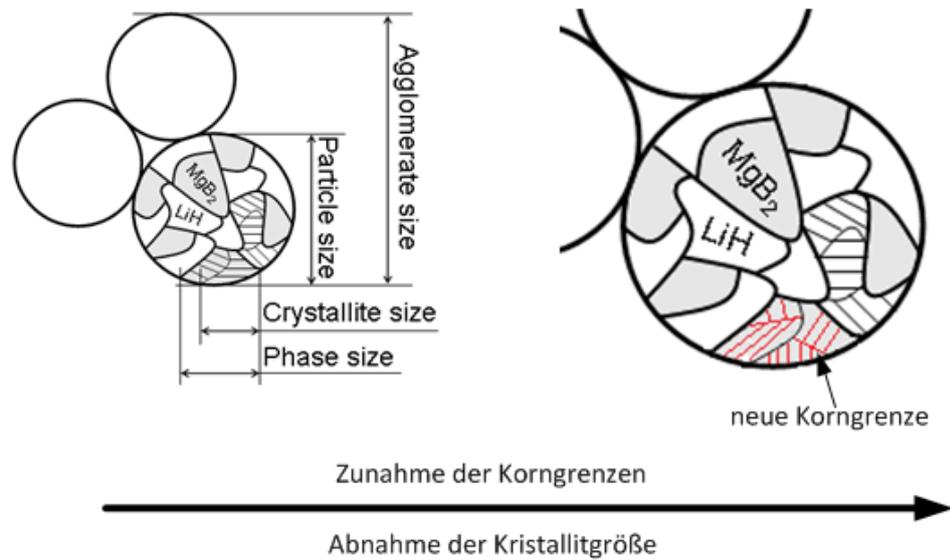


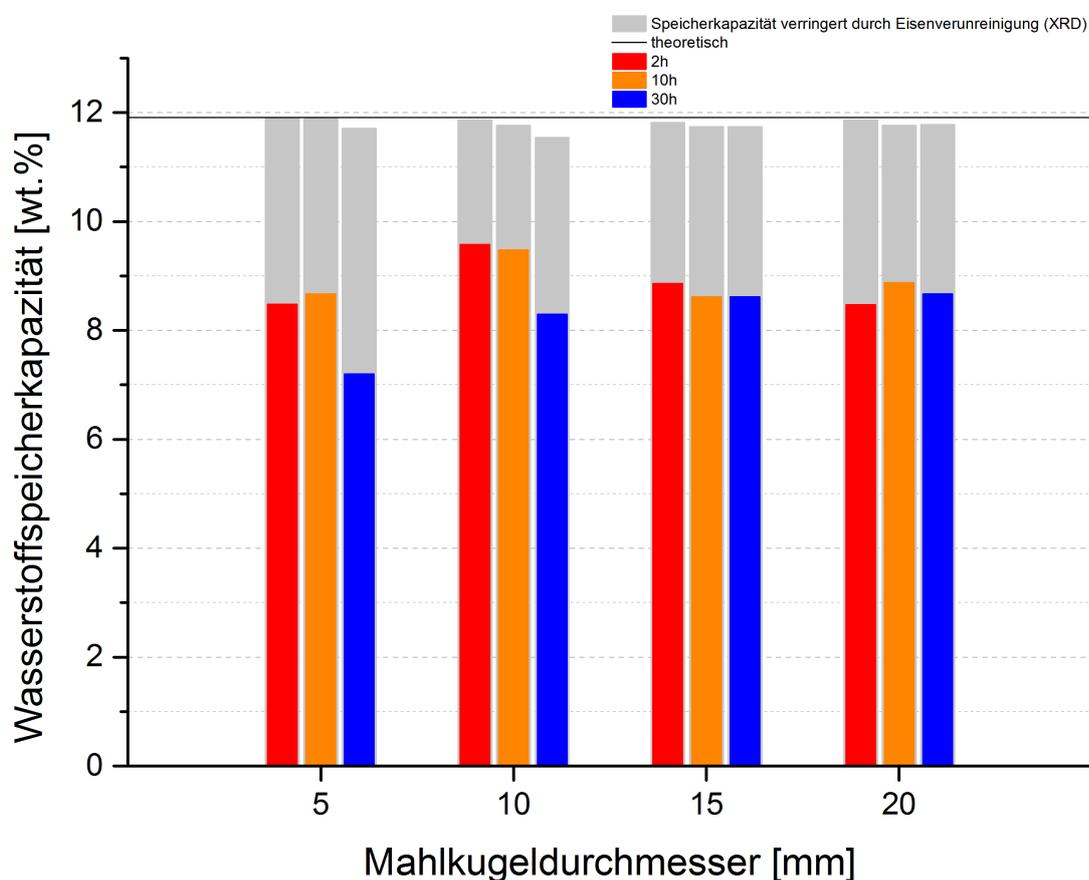
Abbildung 4.10: Zunahme der Korngrenzen durch den Mahlprozess (übernommen aus [8])

Die Abnahme der Kristallitgröße ist in Abbildung 4.10 schematisch dargestellt. Durch das Aufbrechen der Kristallite während des Mahlprozesses kommt es zur Entstehung neuer Korngrenzen, welche wiederum als Diffusionswege für die Wasserstoff dienen, auf denen aus der Wasserstoff besonders schnell in das Speicher material diffundieren kann[11]. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße der einzelnen Phasen und der Ab- bzw. Desorptionsgeschwindigkeit wäre daher denkbar, kann mit den Messwerten aus dieser Arbeit jedoch nicht zweifelsfrei bewiesen werden.

## Speicherkapazität

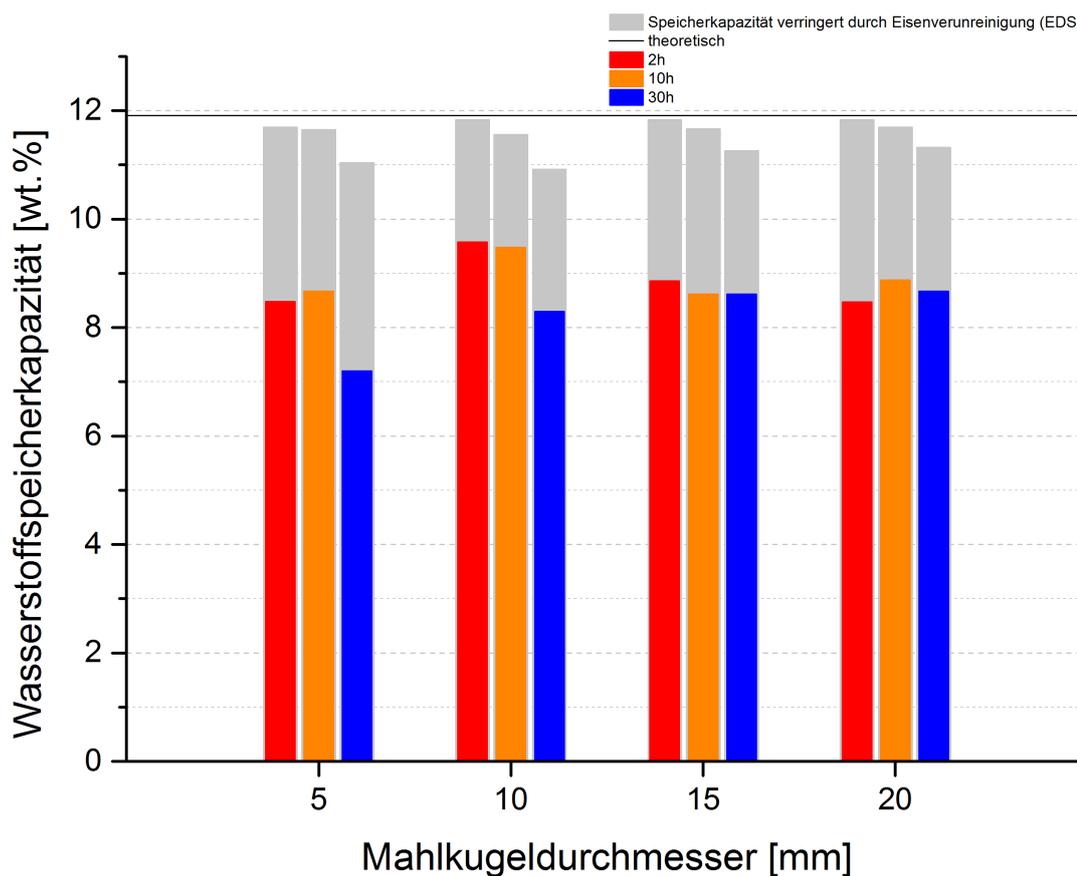
Die Speicherkapazität hängt ebenso wie die Kinetik von verschiedenen Einflussfaktoren. Die homogene Verteilung der Ausgangsstoffe im Speichermaterial spielt ebenso eine Rolle wie die Verunreinigung des Speichermaterials durch während des Mahlprozesses entstandene Eisenverunreinigungen und chemische Verbindungen. Die Verunreinigung durch chemische Verbindungen, welche keinen Wasserstoff speichern können, wird bereits in der theoretisch berechneten Speicherkapazität berücksichtigt (vgl. Kapitel 1.1.1.3), so dass die erreichten Wasserstoffspeicherkapazitäten auf Grundlage der homogenen Verteilung der Ausgangsstoffe sowie der Eisenverunreinigung diskutiert werden.

Betrachtet man zunächst den zuvor beschriebenen Trend der Eisenverunreinigung so ist zu erwarten, dass die Wasserstoffspeicherkapazität mit zunehmender Mahldauer zunehmen müsste.



(a) Röntgendiffraktometrie

Abbildung 4.11: Gemessene Wasserstoffspeicherkapazität im Vergleich zur erwarteten Wasserstoffspeicherkapazität unter Berücksichtigung der Eisenverunreinigung gemessen mit Röntgendiffraktometrie



(a) Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Abbildung 4.12: Gemessene Wasserstoffspeicherkapazität im Vergleich zur erwarteten Wasserstoffspeicherkapazität unter Berücksichtigung der Eisenverunreinigung gemessen mit Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen den Vergleich zwischen der theoretischen, der mit dem Sievert-Apparat gemessenen und der, unter Berücksichtigung der Eisenverunreinigung (EDS und XRD), berechneten Wasserstoffspeicherkapazitäten. Die gemessene Speicherkapazität liegt bei allen gemessenen Proben deutlich unterhalb der theoretisch errechneten Speicherkapazität (vgl. Kapitel 1.1.1.3), jedoch ebenfalls deutlich unter jener der erwarteten Speicherkapazität nach der Berücksichtigung der Eisenverunreinigung. Dabei sind die erwarteten Speicherkapazitäten nach der Berücksichtigung der Eisenverunreinigung mit den beiden Untersuchungsmethoden sehr ähnlich, lediglich das erwartete Niveau der Speicherkapazität ist bei der Röntgendiffraktometrie etwas höher. Die tatsächlich gemessenen Speicherkapazitäten folgen diesen Trends, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Eisenverunreinigung einen direkten Einfluss auf die Wasserstoffspeicherkapazität hat. Der dennoch deutlich zu messende Unterschied zu den

erwarteten Speicherkapazitäten kann durch eventuelle Oxidationsreaktionen des Speichermaterials in der Handschuhbox, eine Phasenseparation, in Folge derer das für die Absorptionsreaktion wichtige stöchiometrische Verhältnis der Reaktionspartner lokal gestört sein kann und durch Messfehler der verschiedenen Anlagen begründet werden.

## 4.2 Einfluss des Materials der Mahlwerkzeuge

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Mahlwerkzeugmaterial beim Hochenergiemahlen mittels einer Planetenkugelmühle zur Herstellung eines Reaktiven Hydrid-Komposits auf die Ab- und Desorptionsgeschwindigkeit diskutiert werden. Des Weiteren wird der Einfluss des Mahlwerkzeugmaterial auf die Wasserstoffspeicherkapazität näher diskutiert. Dabei werden zwei Proben mit einander verglichen beiden alle Parameter bis auf das Mahlwerkzeugmaterial und der damit verbundene Mahlkugelanteil konstant gehalten werden.

### Spezifische Oberfläche

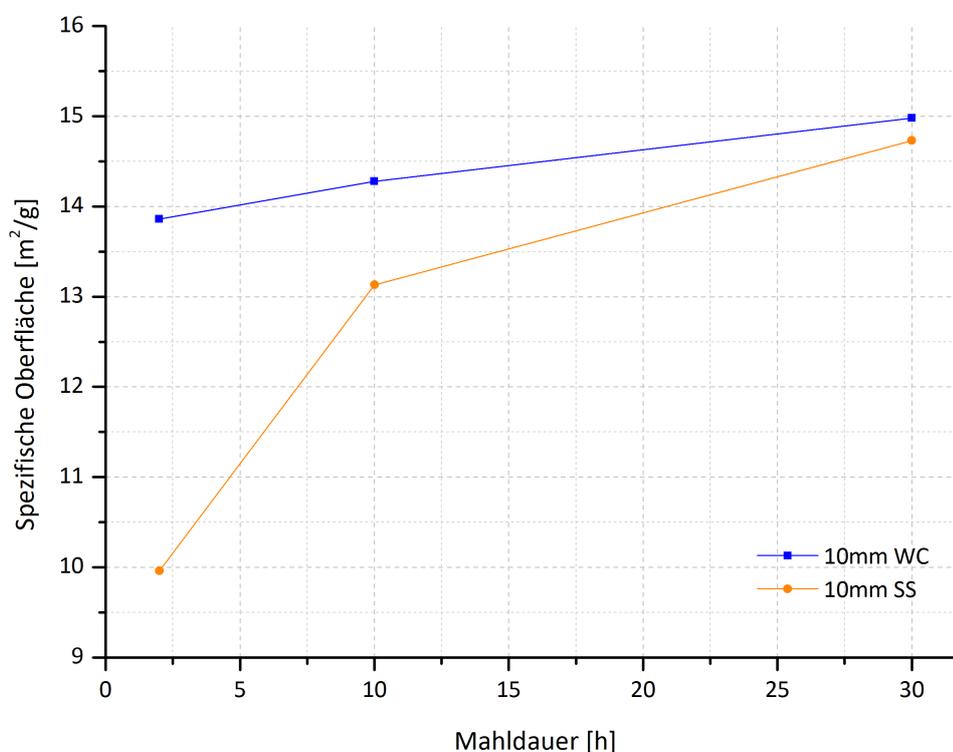


Abbildung 4.13: Vergleich der spezifischen Oberfläche der mit Wolframcarbide- und Edelstahl-Mahlkugeln gemahlten Proben

Die Abbildung 4.13 zeigt den Vergleich der spezifischen Oberflächen von den, mit unterschiedlichen Mahlkugeln gemahlten, Proben. Die spezifische Oberfläche ist bei allen mit Proben, die mit Wolframcarbide-Mahlkugeln gemahlten wurden stets größer als die

spezifische Oberfläche der Proben, welche mit Edelstahlkugeln gemahlen wurden. Für beide Kurven gilt jedoch, dass die spezifische Oberfläche mit zunehmender Mahldauer zunimmt. Die unterschiedlich große spezifische Oberfläche kann durch die eingebrachte Mahlergie erklärt werden, welche aufgrund der höheren Dichte des Wolframcarbids im Vergleich zu Edelstahl<sup>9</sup> bei den Wolframcarbidge-Mahlkugeln deutlich größer ist.

## Kinetik und Einflussfaktoren

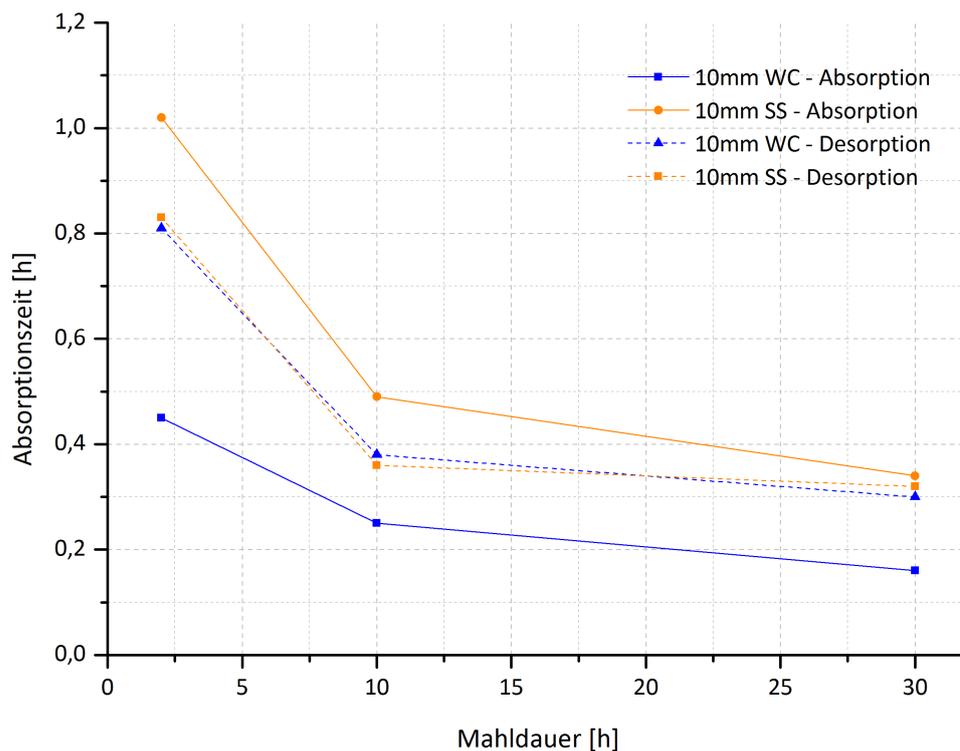


Abbildung 4.14: Vergleich der Ab- und Desorptionszeiten der mit Wolframcarbidge- und Edelstahl-Mahlkugeln gemahlenen Proben

Stellt man die gemessenen Ab- und Desorptionszeiten der zwei untersuchten Proben einander gegenüber (Abbildung 4.14) so fällt auf, dass die Verläufe der Kurven nahezu identisch sind, sie liegen jedoch auf unterschiedlichen Niveau. Bei der mit Edelstahl-Mahlkugeln gemahlene Probe ist die Absorption langsamer als die Desorption, diese Beobachtung gilt zu dem für jeglich mit Edelstahl-Mahlkugeln gemahlene Probe. Ungeachtet dieser Tatsache kann dies nicht auf die mit Wolframcarbidge-Mahlkugel gemahlene Probe übertragen werden, hierbei läuft die Absorption schneller ab als die Desorption.

<sup>9</sup>Dichte Edelstahl:  $7,61 \text{ kg/dm}^3$  - Dichte Wolframcarbidge:  $15,63 \text{ kg/dm}^3$

Die Geschwindigkeiten der Desorptionsreaktionen, der beiden vermessenen Proben, liegen auf dem gleichen Niveau. Der stark variierte Mahlkugelanteil (20:1 und ca. 40:1) scheint dabei kaum einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu nehmen. Diese Beobachtung kann durch die Untersuchungen von Busch [5], bei denen der Einfluss des Mahlkugelanteils näher untersucht wurde, gestützt werden. Die Beobachtungen der Desorptionsgeschwindigkeiten lassen sich in der Arbeit von Busch jedoch auch auf die Absorptionszeiten übertragen. Im Gegensatz dazu weisen die Messwerte in dieser Arbeit einen signifikanten Unterschied auf. Die Variation des Mahlkugelanteils wurde bei Busch durch die Verwendung unterschiedlich großer Mengen der Ausgangsmaterialien erreicht, dabei blieb die Füllung des Mahlbehälters mit Mahlkugeln hingegen gleich, selbiges gilt auch für diese Arbeit. Im Unterschied zu den Untersuchungen von Busch wurde der Mahlkugelanteil in dieser Arbeit jedoch durch die Verwendung von Mahlkugeln mit wesentlich höher Dichte erreicht, die eingewogene Masse der Ausgangsmaterialien bleibt bei beiden Proben gleich. Die Tatsache legt die Vermutung nahe, dass der beobachtete positive Effekt auf die Absorptionszeit auf die Verwendung der Wolframcarbid-Mahlkugeln zurückzuführen ist. Eine mögliche Begründung liefert die EDS-Analyse, die keine oder eine nur sehr geringe, unterhalb der Messauflösung liegende, Verunreinigung des Speichermaterials mit Wolframcarbid zeigt. Der Unterschied der beiden Proben liegt daher vor allem in dem Vorhandensein von Verunreinigungen, wobei die Eisenverunreinigung, der mit Edelstahl-Mahlkugeln gemahlene Probe, eine kinetisch verlangsamende Wirkung zu haben scheint.

## Speicherkapazität

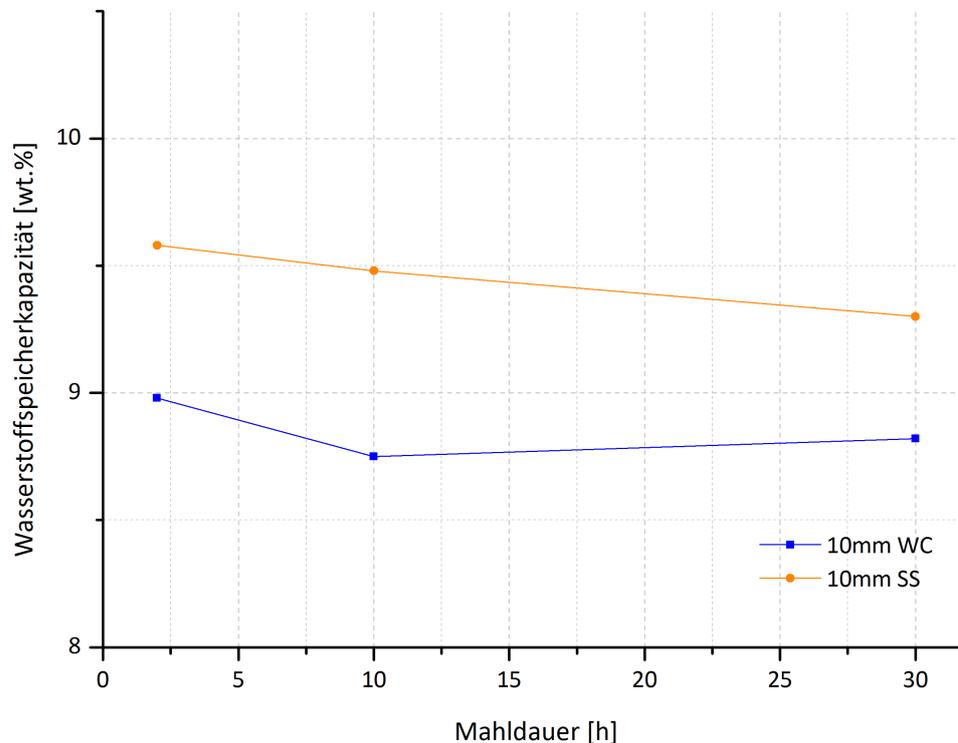


Abbildung 4.15: Vergleich der Wasserstoffspeicherkapazität der mit Wolframcarbid- und Edelstahl-Mahlkugeln gemahlene Proben

Vergleicht man die erzielten Wasserstoffspeicherkapazitäten der zwei untersuchten Proben, dargestellt in Abbildung 4.15, mit einander so lässt sich kein positiver Effekt durch die Verwendung von Wolframcarbid-Mahlkugel erkennen. Die Wasserstoffspeicherkapazität liegt unabhängig von der Mahldauer stets unterhalb der erzielten Speicherkapazität der, mit Edelstahl-Mahlkugeln gemahlene Proben. Die nur in Kleinstpartikeln nachweisbare Wolframcarbidverunreinigung, welche ansonsten in größeren Messarealen auf Grund der geringen Messauflösung nicht mehr nachweisbar ist, scheint die Speicherkapazität nicht, wie erwartet, zu erhöhen. Für die geringere Speicherkapazität kann zu diesem Zeitpunkt keine mögliche Begründung geliefert werden. Es bedarf daher weiterer Untersuchungen die sich mit der Speicherkapazität in Abhängigkeit des verwendeten Materials der Mahlwerkzeuge auseinandersetzen.

### 4.3 Auswahl der Mahlparameter

Auf Grundlage der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse soll im Folgenden eine Auswahl der bestgeeigneten Mahlparameter bei der Herstellung von Wasserstoffspeichermaterialien mittels Hochenergiemahlen mit einer Planetenkugelmühle getroffen werden. Die bereits von Busch und Werner untersuchten Mahlparameter und deren Optimum werden übernommen.

Tabelle 4.2: Gewählte Mahlparameter beim Hochenergiemahlen mit einer Planetenkugelmühle

Parameter	Einheit	Wert
Umdrehungszahl	$min^{-1}$	230
Mahldauer	h	30
Füllung	%	50
Mahlkugelanteil	-	20:1
Mahlkugeldurchmesser	mm	15
Mahlwerkzeugmaterial	-	Edelstahl

Die Tabelle 4.2 zeigt die Auswahl der Mahlparameter die zur Aufbereitung von Wasserstoffspeichermaterialien beim Hochenergiemahlen mit einer Planetenkugelmühle gewählt werden sollten um hinsichtlich der Kinetik und Speicherkapazität das optimale Ergebnis zu erzielen. Mit Mahlkugeldurchmesser von 15mm wurden stets die besten kinetischen Eigenschaften erreicht. Da der Umgang mit Wolframcarbid Mahlwerkzeugen innerhalb einer Handschuhbox auf Grund des Gewichtes nur sehr umständlich möglich war, wurde Edelstahl aus Mahlwerkzeugmaterial gewählt. Wenn gleich mit Wolframcarbid-Mahlkugeln eine Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden kann, fällt die Speicherkapazität im Gegensatz zu Edelstahl-Mahlkugeln leicht ab.

## 5 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Optimierung des Speicherverhaltens und der -kapazität eines Reaktiven Hydridkomposits auf Basis von Lithiumhydrid und Magnesium(II)borid mit dem Additiv Titan(III)chlorid.

Durch systematische Variation der Mahlparameter beim Hochenergiemahlen unter Zuhilfenahme einer Planetenkugelmühle der Firma Fritsch konnte der Einfluss des Mahlkugeldurchmessers sowie des Mahlwerkzeugmaterials auf die Kinetik und Kapazität untersucht werden.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse haben gezeigt, dass eine Variation des Mahlkugeldurchmessers einen Einfluss auf die Kinetik hat, die Speicherkapazität zeigt hingegen keine Abhängigkeiten vom Mahlkugeldurchmesser. Wenn gleich die Variation des Mahlwerkzeugmaterials ebenfalls einen Einfluss auf die Kinetik und Speicherkapazität hat, so muss darauf hingewiesen werden, dass diese Erkenntnisse auf Grundlage einer recht kleinen Anzahl von Messdaten beruhen.

Die eingebrachte Mahlenergie, welche eine Abhängigkeit vom Mahlkugeldurchmesser zeigt, kann als Erklärung für den Einfluss des Mahldurchmessers heran gezogen werden. Mit zunehmender eingebrachter Mahlenergie verbessern sich dabei die kinetischen Eigenschaften des Speichermaterials, durch eine Abnahme der Kristallitgröße und durch eine Zunahme der spezifischen Oberfläche. Ein Optimum wurde dabei bei einem Mahlkugeldurchmesser von 15 mm gezeigt.

Durch den Einsatz von Wolframcarbid-Mahlkugel und Wolframcarbid-Mahlbehältern konnte eine weitere Verbesserung der kinetischen Eigenschaften bei ansonsten gleich bleibenden Parametern erreicht werden.

## 6 Ausblick

In dieser Arbeit wurden die bis dahin noch nicht untersuchten Mahlparameter beim Hochenergiemahlen mittels einer Planetenkugelmühle untersucht. Mit Abschluss dieser Untersuchungen und den Ergebnissen der Arbeiten von Jepsen, Busch und Werner wurden nun die optimalen Mahlparameter gefunden. Eine Versuchsreihe mit einer Kombination dieser optimalen Mahlparameter wurde jedoch noch nicht durchgeführt. Der Theorie zufolge müssten jedoch die besten Sorptionseigenschaften mit dieser Kombination erreicht werden können.

Des Weiteren zeigte der Einsatz von Mahlwerkzeugen aus Wolframcarbid einen weiteren positiven Einfluss auf die Sorptionseigenschaften des Reaktiven Hydridkomposits. Der Umfang der Messungen in dieser Arbeit reicht jedoch nicht aus um diese Ergebnisse als allgemein gültig zu erachten. Genauere Untersuchungen in diesem Bereich könnten zu einer weiteren Optimierung der Mahlparameter führen.

# Literatur

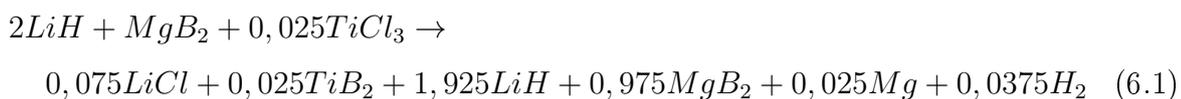
- [1] Ulrike Bösenberg. „LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> Composites for Hydrogen Storage“. Diss. Technische Universität Hamburg Harburg, 2009.
- [2] N. Burgio u. a. „Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation between Input Energy and End Products“. In: *Il Nuovo Cimento* (1990).
- [3] Nina Busch. „Influence of milling parameters on sorption properties of a LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> reactive hydride composite“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2014).
- [4] Nina Busch. „Mechanical Alloying and Milling“. In: *Progress in Material Science* (2001).
- [5] Nina Busch. „Optimierung des Herstellungsprozesses und der Zusammensetzung von Wasserstoffspeichermaterialien“. Magisterarb. Fachhochschule Lübeck, 2012.
- [6] AG Energiebilanzen e.V. *Bruttostromerzeugung in Deutschland von 1990 bis 2013 nach Energieträgern*. 2013. URL: <http://www.ag-energiebilanzen.de/>.
- [7] Julian Jepsen. „Hochskalierung und wirtschaftliche Bewertung Reaktiver Hydrid-Komposite zur Speicherung von Wasserstoff“. Masterarbeit. Fachhochschule Wedel, 2009.
- [8] Julian Jepsen. „Technical and Economic Evaluation of Hydrogen Storage Systems based on Light Metal Hydrides“. Diss. Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, 2013.
- [9] Thomas Klassen. „Phasenbildungsmechanismen beim mechanischen Legieren und beim Mahlen intermetallischer Phasen in den Systemen Ti-Al und Ti-Cr“. Diss. Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, 1993.
- [10] W. Oelerich. „Sorptionseigenschaften von nanokristallinen Metallhydriden für die Wasserstoffspeicherung“. Diss. Technische Universität Hamburg-Harburg, 2000.

- [11] Z. S. Wronski R. A. Varin T. Czujko. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Fuel Cells and Hydrogen Energy*. Springer Verlag, 2009.
- [12] Deutsche Rohstoffagentur. *DERA Rohstoffinformationen*. 2012. URL: <http://www.deutsche-rohstoffagentur.de/>.
- [13] Bau und Reaktorsicherheit Bundesministerium für Umwelt Naturschutz. *Klimaschutz in Zahlen*. 2013. URL: <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/>.
- [14] Tobias Werner. *Verbesserung der Wasserstoffspeichereigenschaften eines reaktiven Hydridkomposits durch Optimierung des Herstellungsprozesses*. 2013.

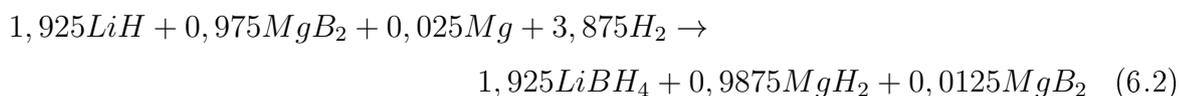
## Anhang A

### Theoretische Wasserstoffspeicherkapazität des untersuchten Reaktiven Hydridkomposits

Reaktionsgleichung während des Mahlprozesses:



Reaktionsgleichung des Absorptionsprozesses:



Wasserstoffspeicherkapazität mit Gleichung 1 und 2 (Molare Massen aus dem Periodensystem):

$$Wasserstoffspeicherkapazität_{theoretisch} = \frac{m_{Wasserstoff}}{m_{Speichermaterial}} * 100 \quad (6.3)$$

$$m_{Wasserstoff} = n(H_2) * M(H_2) = 7,81g \quad (6.4)$$

$$m_{Speichermaterial} = n(LiCl) * M(LiCl) + n(LiH) * M(LiH) + n(Mg) * M(Mg) + n(MgB_2) * M(MgB_2) + n(TiB_2) * M(TiB_2) = 65,60g \quad (6.5)$$

$$\text{Wasserstoffspeicherkapazität}_{\text{theoretisch}} = \frac{7,81\text{g}}{65,60\text{g}} * 100 = 11,91\text{Gew.} - \% \quad (6.6)$$

## Anhang B

### Mahlparameter der Mahlserien

In der Tabelle sind die während der Mahlexperimenten verwendeten Parameter dargestellt.

Mahlserie (Nr.)	Füllung (%)	Mahlkugelanteil (-)	Rotationsgeschw. (U/min)	Durchmesser (mm)	Material
1	50	20:1	230	5	Edelstahl
2	50	20:1	230	10	Edelstahl
3	50	20:1	230	15	Edelstahl
4	50	20:1	230	20	Edelstahl
5	50	40:1	230	10	Wolframcarbid

# Erklärung zur selbständigen Bearbeitung einer ausgeführten Bachelorarbeit

## Erklärung

Hiermit versichere ich,

Name: Sahlmann

Vorname: Gabriel

dass ich die vorliegende Bachelorarbeit mit dem Thema

Optimierung des Speicherverhaltens und der -kapazität eines Reaktiven  
Hydridkomposits

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 im Original