

1 Einleitung

Die Forschung an Metallhydriden erfährt seit einigen Jahren eine Renaissance. Der Grund dafür sind die faszinierenden Anwendungen dieser Materialklasse. An erster Stelle ist hier die Verwendung von Metallhydriden als Wasserstoffspeicher zu nennen [1]. Diese werden z.B. für den mobilen Einsatz von Brennstoffzellen benötigt. Das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle wurde im Grunde genommen bereits im Jahre 1839 von Grove und Schönbein entwickelt [2,3]. Durch dieses Prinzip wurde es möglich, sich Wasserstoff als erneuerbaren und emissionsfreien Energieträger nutzbar zu machen. Durch Probleme bei der technischen Realisierung von Brennstoffzellen verschwand die Idee jedoch in regelmäßigen Abständen aus der Forschung, um einige Jahre bzw. Jahrzehnte später genauso regelmäßig wieder aufzutauchen. In den letzten Jahrzehnten erlebte die Brennstoffzelle einen erneuten Boom, bedingt durch neue Technologien, die der Raumfahrt entstammen, und durch strenge Umwelanforderungen an die Automobilindustrie. Heute besteht die Schlüsselherausforderung bei der Etablierung von Wasserstoff als Energieträger in der Entwicklung von effizienten Wasserstoffspeichern, die einerseits hohe Wasserstoffkonzentrationen speichern können und andererseits den gespeicherten Wasserstoff bei geeigneten Temperaturen (um 100°C) wieder abgeben. Abb. 1.1 zeigt den Vergleich einiger bereits realisierter Arten von Wasserstoffspeichern. Die Größen der abgebildeten Behälter geben dabei an, wie groß bei der jeweiligen Speicherungsart der Tank sein muss, wenn in allen Fällen die Speicherkapazität gleich groß sein soll. Ein kleiner Behälter entspricht also einer hohen volumetrischen Wasserstoffdichte im Speicher. Beim Vergleich der verschiedenen Varianten wird schnell klar, dass die Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden effizienter ist als die Speicherung von Wasserstoff in flüssiger Form oder bei hohen Drucken. Ein Teil dieser Arbeit wird sich deshalb mit der Untersuchung der Eigenschaften von Magnesium mit Palladium als Additiv und der Rolle der Teilchengröße hinsichtlich der Speicherung von Wasserstoff und dessen Desorption befassen. Hierfür wird auch im Detail die Untersuchungsmethode der thermischen Desorptionsspektroskopie diskutiert werden. Es handelt sich dabei um eine sehr genaue Untersuchungs-

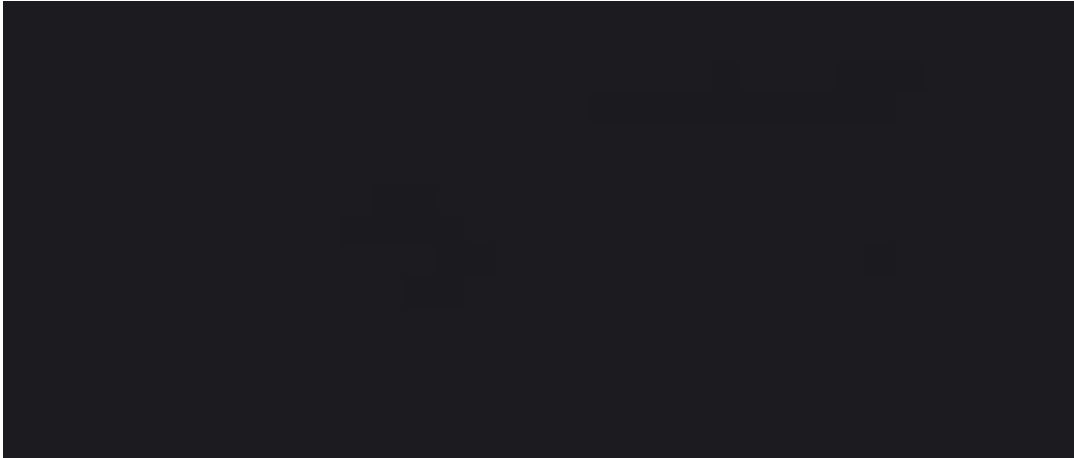


Abb. 1.1: Vergleich der Speicherdichte verschiedener Wasserstoffspeicher (Quelle: Schlapbach et al. [1]).

methode, sowohl hinsichtlich der Speicherkapazität als auch hinsichtlich der Desorptionskinetik. Voraussetzung dafür ist jedoch eine exakte Kalibrierung der Messapparatur. Auf dieses Thema wird in einem eigenen Kapitel dieser Arbeit eingegangen.

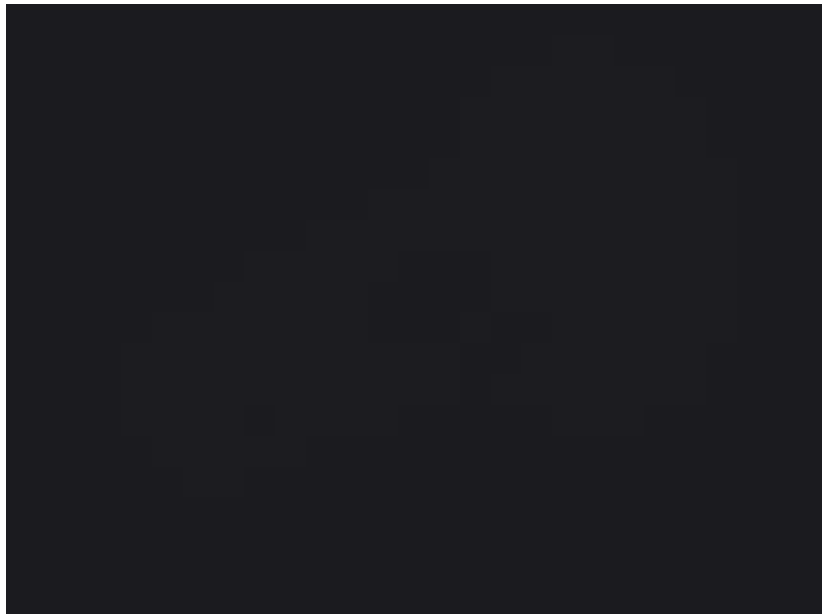


Abb. 1.2: Metallschaumzylinder mit thermisch aufgespritzter Deckschicht (teilweise abgedreht).

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit einem weiteren Einsatzgebiet von Metallhydriden, bei dem die Desorptionskinetik ebenfalls eine wichtige Rolle spielt und das in den letzten Jahren verstärkt erforscht wurde. Damit ist die Verwendung von Metallhydriden als Treibmittel zur Herstellung von Metallschäumen gemeint. Unter dem Begriff „Metallschaum“ versteht man extrem poröse, metallische Strukturen (s. Abb. 1.2), die durch ihre niedrige Dichte und hohe Energieabsorptionsfähigkeit vielfältige Einsatzmöglichkeiten bieten [4]. Als Beispiel sei hier nur die Verwendung im Kraftfahrzeugbereich genannt, wo Metallschäume als Leichtbauelemente in Stoßfängern eingesetzt werden können. Zum Aufschäumen dieser Materialien eignen sich jedoch nur bestimmte Metall-Treibmittel-Kombinationen, wie z.B. TiH_2 als Treibmittel für Aluminium-Schäume. Es fehlen bisher jedoch systematische Untersuchungen hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen der Desorptionskinetik des Treibmittels und dem Aufschäumverhalten. Mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie werden diese Zusammenhänge im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht. Dazu wurde eine Methode entwickelt, mit der die Entgasungskinetik während des Aufschäumens unter Normaldruck am Probenort gemessen werden kann.

2 Wasserstoff in Metallen

2.1 Diffusion von Wasserstoff in Metallen

Die Diffusion von Wasserstoff in Metallen wird z.B. in [5] und [6] ausführlich diskutiert. Bei der Beschreibung der Wasserstoffdiffusion muss zunächst beachtet werden, dass Wasserstoff das leichteste aller Elemente im Periodensystem ist und die einfachste Elektronenkonfiguration besitzt. Die Diffusion von Wasserstoff in Metallen wird daher als die Diffusion eines leichten Teilchens in einem metallischen Untergitter beschrieben. Desweiteren gibt der Wasserstoff beim Einbau in ein metallisches Wirtsgitter in vielen Fällen sein Valenzelektron an das Leitungsband des Metalls ab, und das positiv geladene Proton wird von einer negativen Ladungswolke abgeschirmt. Dabei kann die positive Ladung des Protons sogar überkompensiert werden, wie z.B. in Nickel. Das heißt, dass sich mehr als ein Elektron innerhalb des Bohrschen Atomradius des Protons befindet. Die effektive Gesamtladung des Proton-Elektronen-Systems wird also negativ. Diese effektive Ladung führt zu einer effektiven elektrostatischen Wechselwirkung des Protons mit seinen benachbarten Wirtsatomkernen. Diese werden dadurch aus ihrer bisherigen Gleichgewichtsposition ausgelenkt, und das Gesamtsystem des Metallhydrids ordnet sich in einem neuen Gleichgewichtszustand an, der zu einem „self-trapping“ des Wasserstoffatoms führt. Die neue Gleichgewichtslage ist bestimmt durch das Minimum der Summe aus elektrostatischer und elastischer Energie.

Die elektrostatische Wechselwirkung mit den benachbarten Metallatomen bewirkt eine Energieabsenkung am Zwischengitterplatz. Dies führt zu einer Selbstlokalisierung des Protons [7]. Das Gesamtsystem, bestehend aus dem Proton auf einem Zwischengitterplatz, der umgebenden Elektronenwolke und der Gitterverzerrung, bildet ein Quasiteilchen, ein „kleines Polaron“.

2.1.1 Mikroskopische Beschreibung der Wasserstoffdiffusion

Der Wasserstoff kann sich in einem Metallgitter nicht völlig frei bewegen. Vielmehr müssen vorhandene Potentialbarrieren durch thermische Aktivierung oder einen Tunnelprozess überwunden werden. Um diese Vorgänge klassisch beschreiben zu können, müssen einige physikalische Größen eingeführt werden. Diese sind unter anderen die Sprungfrequenz ν des kleinen Polarons von einem Zwischengitterplatz auf einen benachbarten Zwischengitterplatz und die Aktivierungsenthalpie H_A , die notwendig ist, um eine bestimmte Potentialbarriere zu überwinden. Dabei ist H_A die Differenz zwischen der Grundzustandsenergie H_0 des Teilchens und der Energie H_S des Sattelpunkts der Potentialbarriere.

Das Sprungverhalten des Teilchens wird nach [7,8] durch die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz beschrieben:

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_A}{k_B T}\right) . \quad (2.1)$$

k_B ist dabei die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Diese Betrachtungen gehen von einem „Simple-Hopping“-Modell aus. Das bedeutet, dass das Quasiteilchen sich durch einzelne Sprünge von einem Potentialminimum zum nächsten bewegt, wobei eine Potentialbarriere übersprungen werden muss. Um nun die Diffusion zu beschreiben, müssen noch die Anzahl der Sprungmöglichkeiten Z , die Wanderungsentropie S_M und der Besetzungsgrad c eingeführt werden. Dabei beschreibt $c = 0$ ein völlig leeres und $c = 1$ ein vollständig gefülltes Untergitter. Die Größe $p_B = (1 - c)$ gibt dann die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Nachbarplatz unbesetzt ist. Damit ergibt sich für ν_0 folgender Zusammenhang:

$$\nu_0 = \nu_A \cdot Z \cdot (1 - c) \cdot \exp\left(\frac{S_M}{k_B}\right) \quad (2.2)$$

$$= \nu_A \cdot Z \cdot p_B \cdot \exp\left(\frac{S_M}{k_B}\right) . \quad (2.3)$$

Dabei ist ν_A die sogenannte Anlauffrequenz des kleinen Polarons. Solche thermisch aktivierten Sprungprozesse werden beispielsweise für Wasserstoff in Nickel bei $490 \text{ K} < T < 690 \text{ K}$ gefunden [9].

Die Potentialmulde, in der sich das Proton auf dem Zwischengitterplatz befindet, kann näherungsweise durch einen harmonischen Oszillator beschrieben

werden. Als Folge davon erwartet man einen Isotopieeffekt für die Grundzustandsenergie, das heisst eine Abhängigkeit von der Teilchenmasse m :

$$H_0 \sim m^{-1/2} . \quad (2.4)$$

Aufgrund der Abhängigkeit

$$H_0 = \frac{1}{2} h \nu_A \quad (2.5)$$

gilt analog die Proportionalität

$$\nu_A \sim m^{-1/2} . \quad (2.6)$$

Hängt nun die Sattelpunktslage H_S nicht von der Masse m ab, so folgt aus Gl. (2.4), dass die Aktivierungsenthalpie mit zunehmender Masse ebenfalls zunimmt. Beispielsweise hätten Deuteronen dann eine höhere Aktivierungsenthalpie als Protonen. Hängt allerdings H_S von m ab, so ist auch ein inverser Isotopieeffekt möglich [6]. Schwerere Teilchen haben dann eine kleinere Aktivierungsenthalpie als leichtere. Ein Beispiel für diesen inversen Isotopieeffekt sind Wasserstoff und Deuterium in Palladium bzw. Palladiumlegierungen.

Diese halbklassischen Betrachtungen gelten für die Diffusion von Wasserstoff in Metallen nur bei hinreichend hohen Temperaturen. Aufgrund der geringen Masse aller Wasserstoffisotope kommen bei tieferen Temperaturen immer stärker Quanteneffekte, wie zum Beispiel Tunnelprozesse durch Potentialbarrieren, zum Tragen. Die verschiedenen Mechanismen, die vor allem bei Temperaturen unterhalb der Debye-Temperatur Θ_D in Erscheinung treten, sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

2.1.2 Kohärentes Tunneln

Theoretisch sind die Wasserstoffatome im Temperaturbereich nahe des absoluten Nullpunkts, also für $T \ll \Theta_D$, innerhalb eines Metallgitters stark delokalisiert. So kann man von einem Zustand wie beim freien Elektronengas sprechen, der jetzt allerdings von den Protonen gebildet wird. Die Diffusion wird dabei durch Streuung an thermischen Phononen und an Gitterdefekten begrenzt. Infolgedessen nimmt die Diffusionskonstante mit steigender Temperatur ab. Experimentell konnte das kohärente Tunneln bisher nicht beobachtet werden.