

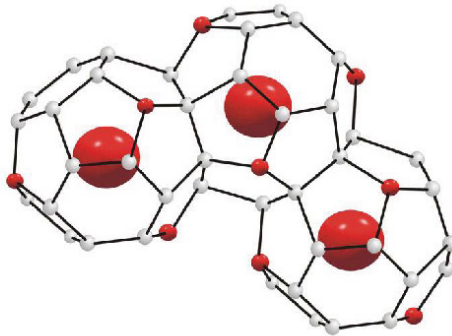


Ulrich Eberle (Autor)

Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in kubischen Lavesphasen

Ulrich Eberle

Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in kubischen Lavesphasen



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3665>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Seit der Entdeckung des Funktionsprinzips der Brennstoffzelle durch C. F. Schönbein [SCH_1839] und Sir William Robert Grove [GRO_1839] verblüfft deren Einfachheit und Eleganz. Sie geriet aber wegen der Erfindung des Dynamo-Verfahrens im Jahre 1866 durch Werner von Siemens wieder in Vergessenheit. Die Realisierung des Dynamo-Verfahrens erforderte nur damals schon bekannte Maschinenbaukenntnisse, während im Bereich der Brennstoffzellentechnologie viele Herausforderungen für die Materialwissenschaften (z. B. bei der Korrosionsbeständigkeit der Elektroden) auftraten. Wegen zahlreicher Detailprobleme verschwand die Brennstoffzellentechnik periodisch immer wieder in der Versenkung, um genauso regelmäßig wieder eine neue Welle der Begeisterung auszulösen. Unter anderem wurde durch die Weiterentwicklung der alkalischen Brennstoffzellen auch der Flug der NASA zum Mond im Rahmen der Apollo-Missionen möglich. In den letzten Jahren erlebte die Brennstoffzellentechnologie als Membranzelle (PEM = proton exchange membrane) in der Automobilindustrie wieder eine ungeahnte Renaissance. Dieser heute bei automobilen Anwendungen verwendete Bautyp wurde schon 1962 von der Firma General Electric für das Gemini-Raumfahrt-Programm der NASA entwickelt. Die Wiedereinführung dieser Technologie wurde notwendig, um den Anforderungen der Umweltbehörden gerecht zu werden, den Schadstoffausstoß der Automobilflotten beträchtlich zu senken. Trotz bedeutender Fortschritte konnte aber bis heute kein Durchbruch für den Großserieneinsatz in Fahrzeugen erzielt werden. Große Perspektiven zeigen sich zusätzlich bei der Anwendung von Brennstoffzellen als Ersatz für Batterien in mobilen Kleingeräten, so genannten CCC-Applikationen (Computer, Cell phone, Camcorder).

Eines der ungelösten Probleme beim Einsatz von H_2/O_2 -Brennstoffzellen ist weiterhin die Wasserstoffspeicherung. Klassisch speichert man Wasserstoff entweder in Druckgas-Behältern oder als tiefkalte Flüssigkeit. Beide Techniken weisen Nachteile beim Einsatz im Zusammenhang mit der Brennstoffzellentechnologie auf. Tiefkalte Flüssigkeiten sind nur mit hohem Energieaufwand aus dem Gas herzustellen, außerdem ist eine ständige Kühlung vonnöten, um unvermeidbare Verluste zu begrenzen. Gerade kleinere Kryobehälter zeichnen sich durch hohe Wasserstoff-Leckraten aus. In diesem Fall ist die notwendige thermische Isolation des Behälters im Verhältnis zur gespeicherten Menge Wasserstoff äußerst aufwendig. In der Regel macht diese Technik nur dann Sinn, wenn sie in sehr großem Maßstab betrieben wird. Sie wird daher z. B. in der Raumfahrt zur Lagerung des flüssigen H_2 als Raketentreibstoff am Boden verwendet.

Das größte Problem bei der Speicherung von Wasserstoff als Druckgas stellt das benötigte Volumen dar, um die für automobilen Anwendungen notwendige Menge an Treibstoff unterzubringen ($5 \text{ kg H}_2 \rightarrow 500 \text{ km Reichweite}$; siehe Tabelle 1.1). Um genügend Wasserstoff in Druckgasflaschen zu speichern, sind außerdem hohe Drücke und damit einhergehend aufwändige und schwere Behälter notwendig.

Eine Alternative zu den oben erwähnten Methoden stellt die Speicherung von Wasserstoff in Hydriden von intermetallischen Verbindungen dar. Seit der Entdeckung durch Graham, dass Metalle (in diesem Fall Palladium) beträchtliche Mengen an Wasserstoff aufnehmen können [GRA_1866], haben sich deshalb Metall-Wasserstoff-Systeme sowohl in der Grundlagen- als auch in der anwendungsorientierten Forschung zu einem interessantem Gebiet entwickelt. Besonders beim mobilen Einsatz hat die drucklose Speicherung in Metallen große Vorteile, da auch bei mechanischen Beschädigungen des Metallhydridtanks kein Wasserstoff austritt. Problematisch sind dagegen das hohe Gewicht der Metallhydridtanks, die hohen Materialkosten der verwendeten Ausgangssubstanzen und die hohen Wasserstoff-Desorptionstemperaturen T_D . Gerade jene Metallhydride, die verhältnismäßig große gravimetrische Speicherdichten (z. B. Mg_2NiH_2 oder MgH_2) aufweisen, geben den Wasserstoff erst für $T_D > 600 \text{ K}$ ab. Für technologisch relevante Systeme wären aber Desorptionstemperaturen knapp oberhalb der Raumtemperatur notwendig. Die intermetallischen Verbindungen, die diese Bedingung erfüllen, wie z. B. LaNi_5H_6 , besitzen aber nur Speicherdichten zwischen 1 und 2 Gew.-%. Neben dem eigentlichen H_2 -Behälter erfordert die technische Realisierung eines kompletten Speichersystems noch einen zusätzlichen Wärmetauscher, der die bei der Wasserstoff-Absorption frei werdende Wärme (etwa 10 MJ/kg) an die Umgebung abgibt bzw. die zur Wasserstoffdesorption notwendige Wärme wieder bereitstellt [ZÜT_2001].

In letzter Zeit ist eine weitere Variante der Wasserstoffspeicherung in Festkörpern vorgeschlagen worden, mit der die Zielvorgaben des amerikanischen Energieministeriums (mindestens 6,5 Gew.-% H_2 und $62 \text{ kg H}_2 / \text{m}^3$) für die Speicherdichte erreicht werden könnten. Hierbei wird der Wasserstoff von auf Kohlenstoff basierenden Substanzen, wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen und nanostrukturiertem Graphit ($\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x$), gespeichert [ORI_1999] [ORI_2001b]. Leider ließen sich erste viel versprechende Resultate mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen [DIL_1999] [CHE_1999] bzw. Nanofasern [CHA_1998] (bis zu 70 Gew.-% Wasserstoff bei Raumtemperatur) nicht reproduzieren [AHN_1998] [HIR_2001a]. Zudem stehen Kohlenstoff-Nanoröhrchen-Systeme unter dem Verdacht, auf Grund ihrer faserartigen, asbestähnlichen Struktur, beim Menschen Krebs auszulösen. $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x$ speichert dagegen definitiv bis zu 7,4 Gew.-% H_2 (daher $x = 0,95$) und erfüllt damit die obigen Vorgaben. Andererseits desorbiert der gespeicherte

Wasserstoff erst für Temperaturen $T_D > 650$ K. Dies bedeutet, dass Metallhydride auf absehbare Zeit weiterhin die einzigen kommerziell verwendbaren Festkörper-Wasserstoffspeicher bleiben werden. Bei Metall-Wasserstoffsystemen unterscheidet man nun grundsätzlich zwischen Substanzen, bei denen der Wasserstoff ionisch oder kovalent gebunden wird (z. B. MgH_2 bzw. $NaAlH_4$) und Substanzen, bei denen die Protonen interstitiell eingelagert sind. Bei den ionischen Verbindungen ist der Wasserstoff kaum beweglich und die metallischen Eigenschaften gehen meist verloren. Beim Beladen von Metallhydriden des zweiten Typs mit Wasserstoff besetzen die Wasserstoffatome Zwischengitterplätze im Metall-Wirtsgitter. In diesen Systemen können unterschiedliche dynamische Prozesse des Wasserstoffs auftreten. Die metallischen Eigenschaften bleiben in der Regel erhalten. Hydride dieser Art werden im weiteren Verlauf der Arbeit als klassische Metallhydride bezeichnet.

System	Technische Parameter	Volumen inklusive Behälter [dm ³]	Gewicht [kg]	Gewicht inklusive Behälter [kg]
Benzin ¹	Flüssigkeit	40	30	33
Erdgas ²	300 bar	82	20	46
H ₂ -Druckgas	300 bar	310	5	38
	700 bar	180	5	55
Fl. H ₂	21 K	150	5	36
Metallhydrid	2 Gew.-%	128	258	284
	3 Gew.-%	85	172	189
Kohlenstoff-Nanostrukturen ³	5 Gew.-%	100 - 300	105	115
	10 Gew.-%	50 - 150	55	60
	20 Gew.-%	25 - 75	30	33

Tab. 1.1: Abschätzung des Gewichts potentieller Wasserstoffspeichersysteme für automobiler Anwendungen [BÜN_2001]; Annahmen: Speicherung von 5 kg Wasserstoff (ausreichend für eine Fahrzeugreichweite von 500 km); ¹Benzin: Referenzwerte eines konventionellen Verbrennungsmotors; ²Erdgas: Notwendige Reformereinheit zur H₂-Herstellung nicht berücksichtigt; ³Kohlenstoff-Nanostrukturen: Hypothetische Annahmen zur H₂-Speicherichte

Um ein prinzipielles Verständnis der hier auftretenden dynamischen Prozesse zu gewinnen, werden in dieser Arbeit mit den Methoden der Kernspinresonanz speziell

Hydride der so genannten C15-Lavesphasen untersucht. Bei C15-Lavesphasen handelt es sich um intermetallische Verbindungen der allgemeinen Form AB_2 (A und B stehen hier für verschiedene Metalle), die ein kubisches Gitter besitzen und sich durch eine hohe Aufnahmefähigkeit von Wasserstoff (> 1 Gew.-%) auszeichnen. Eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit für magnetische Laves-Phasen, die über die H_2 -Speicherfähigkeit hinausgeht, besteht in der Mikrosystemtechnik: Die Verbindungen Fe_2Tb und Fe_2Dy zeigen z. B. schon bei Raumtemperatur eine extrem hohe Magnetostraktion [FAR_1999] [FAR_2000]. Magnetische Lavesphasen werden aber in dieser Arbeit, die sich auf Wasserstoff-Speichermaterialien beschränkt, nicht behandelt. Zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusionsmechanismen in den Lavesphasen kommen im Folgenden zwei spezielle NMR-Techniken zum Einsatz: zum einen Relaxations-NMR-Messungen, zum anderen PFG-NMR-Messungen.

Um aus Messungen der Relaxationsraten Aussagen über die Parameter der Wasserstoffdiffusion zu treffen, sind geeignete Modelle der Bewegungsprozesse notwendig. Zusätzlich steht aber die Methode der gepulsten Magnetfeldgradienten (PFG-NMR, pulsed field gradients) zur Verfügung. Mit ihr lassen sich die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Protonen modellunabhängig bestimmen. Die NMR-Messungen werden in einem weiten Temperaturbereich und für Proben mit verschiedenem Wasserstoffgehalt x durchgeführt. Außerdem wird bei den Relaxationsmessungen zusätzlich die NMR-Messfrequenz ν_M variiert. Zur Aufklärung des Diffusionsmechanismus werden dann die Ergebnisse der PFG-Untersuchungen mit den modellabhängigen Resultaten der Relaxationsmessungen verglichen. Somit sind unter anderem Rückschlüsse auf die Diffusionspfade und die Platzbesetzung im Untergitter möglich. Aus diesen Untersuchungen erhofft man sich Erkenntnisse, die zur Entwicklung von neuartigen Speichermaterialien auf Metallhydridbasis führen.

Als Grundsubstanzen dienen in dieser Arbeit Proben der wasserstoffstabilisierten C15-Lavesphase $HfTi_2H_x$ ($x \approx 4$) sowie Proben der C15-Lavesphase ZrV_2D_x ($x < 2,5$). Die Herstellung, Beladung und Charakterisierung der Proben werden in den späteren Kapiteln beschrieben. Zur Charakterisierung wurden Techniken, wie die Röntgendiffraktometrie und die Thermische Desorptionsspektroskopie, verwendet. Soweit möglich sind zudem Daten von Neutronendiffraktometrie-Untersuchungen mit den Kernspinresonanz-Ergebnissen verglichen worden. Dies ist besonders für die Aufklärung der Frage wichtig, welcher Typ von Zwischengitterplätzen unter welchen experimentellen Umständen vom Wasserstoff bzw. Deuterium besetzt wird. Weiterhin werden die eigenen Messungen mit früheren Messungen unserer Arbeitsgruppe an ähnlichen Metallhydridsystemen verglichen.