



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

# Diplomarbeit

*Chemisch-physikalische Aktivierungsmethoden für die  
Be- und Entladung von magnesiumbasierten  
Materialien zur Wasserstoffspeicherung*

Ausgeführt am Institut für

Materialchemie

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Prof. Mag. Dr.rer.nat. Christoph Rameshan

Ao.Prof. DI Dr.techn. Christian Weiß (MU Leoben)

Ass.Prof. DI Dr.mont. Jan Eisbacher-Lubensky (MU Leoben)

durch

**Elias Vigl BSc**

---

Datum

---

Unterschrift (Student)

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Wien, am .....

.....

(Unterschrift)

# Zusammenfassung

Im Rahmen der Energiewende spielt erneuerbarer Wasserstoff eine zentrale Rolle als emissionsfreier Energieträger. Die niedrige Dichte von Wasserstoffgas macht Verfahren zur Erhöhung der volumetrischen Energiedichte notwendig. Neben der Hochdruckverdichtung und Verflüssigung bietet sich die Speicherung von Wasserstoff in Form von Metallhydriden an.

Ein vielversprechendes Material ist dabei Magnesium, nachteilig ist die geringe Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydridbildung und die hohe Zersetzungstemperatur für das Metallhydrid. Dies macht die Anwendung von physikalischen und chemischen Aktivierungsstrategien notwendig, um geeignete Materialien für eine effiziente Speicherung von Wasserstoff zu erhalten.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Auswirkung von physikalisch-chemischen Aktivierungsstrategien auf die initiale Hydrierung von magnesiumbasierten Pulvern aus verschiedenen Produktionsrouten untersucht. Bei der physikalisch-thermischen Aktivierung zeigte sich die Herstellungsmethode als großer Einflussfaktor auf den Hydriererfolg. Während gasatomisierte Pulver eine schnelle anfängliche Reaktionsrate aufwiesen, wurde im Gegensatz zu gekratzten Pulvern ein nur unvollständiger Umsatz zum Hydrid beobachtet. Die chemische Aktivierung mittels eines Mg-Anthracen-Chromchlorid-Katalysators lieferte unabhängig von der Herstellungsmethode der untersuchten Magnesiumpulver hohe Umsätze.

Die resultierenden Hydridproben unterschieden sich stark in ihrer Reaktivität. Die spezifische Oberfläche änderte sich bei der physikalischen Aktivierung nur wenig, bei der chemischen Aktivierung um 1-2 Größenordnungen. Die Aktivierungsenergie der Dehydrierreaktion wurde mit der Kissinger-Methode bestimmt. Dabei zeigten die chemisch aktivierten Reinformmagnesiumpulver eine um etwa 50 bis 65 kJ mol<sup>-1</sup> niedrigere Aktivierungsenergie als die physikalisch-thermisch aktivierten Pulver. Materialien mit Nickelzusatz (MgNi<sub>15</sub>) zeigten eine nochmals verringerte Aktivierungsenergie.

# Abstract

In the context of the energy transition, renewable hydrogen plays a central role as an emission-free energy carrier. The low density of hydrogen gas makes processes for increasing the volumetric energy density necessary. In addition to high-pressure compression and liquefaction, hydrogen can be stored in the form of metal hydrides.

Magnesium is a promising material, but the low reaction speed for hydride formation and the high decomposition temperature for the metal hydride are disadvantageous. This makes the application of physical and chemical activation strategies necessary in order to obtain suitable materials for the efficient storage of hydrogen.

In the course of this work, the effects of physical-chemical activation strategies on the initial hydrogenation of magnesium-based powders from different production routes were investigated. In the case of physical-thermal activation, the production method proved to be a major factor influencing the hydrogenation success. While gas-atomized powders showed a fast initial reaction rate, only incomplete conversion to the hydride was observed in contrast to scratched powders. Chemical activation using Mg-anthracene-chromium chloride catalyst yielded high conversions regardless of the powder preparation method.

The resulting hydride samples differed greatly in their reactivity. The specific surface area changed only slightly during physical activation and by 1-2 orders of magnitude during chemical activation. The activation energy of the dehydrogenation reaction was determined using the Kissinger method. The chemically activated pure magnesium powders showed an activation energy that was about 50 to 65 kJ mol<sup>-1</sup> lower than the physically activated powders. Materials with added nickel (MgNi<sub>15</sub>) showed even lower activation energies.

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Forschungstätigkeit am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der Montanuniversität Leoben.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern, Herrn Prof. Christoph Rameshan, Prof. Christian Weiß sowie Prof. Jan Eisbacher-Lubensky, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen und wertvolle Beiträge zur inhaltlichen Ausrichtung dieser Arbeit lieferten.

Ein herzliches Dankeschön richte ich an Herrn Fritz Kittinger für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und die Unterstützung bei den STA-Experimenten sowie an Herrn Mark Read für die Hilfe bei der Datenerfassung.

Großer Dank gilt auch meinem Kollegen Markus Aigner, mit dem ich gemeinsam einen Teil der apparativen Aufbauten realisierte, sowie meiner Kollegin Corina Jungwirth für die Unterstützung bei den BET-Messungen.

Ich danke zudem Herrn Stefan Gneiger vom *AIT-LKR*, Herrn Peter Schäffler von der Firma *non ferrum* sowie Herrn Martin Dopler von der Firma *Metalpine* für die Bereitstellung der Materialproben.

Im Rahmen meiner Anstellung im Projekt Hy<sup>2</sup>Wasp (FFG: 889347) bedanke ich mich bei der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft für die finanzielle Unterstützung.

Besonders hervorheben möchte ich Simon Moll, der über viele Jahre hinweg durch fachliche Diskussionen wertvolle Impulse für meine Arbeit gegeben hat – auch im Rahmen unserer zahlreichen (wenn auch nicht immer vollendeten) Projekte.

Nicht zuletzt gilt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern, die mich bereits von klein auf bei meinem Werdegang in der Chemie unterstützt haben und mir ein stets großes Vertrauen entgegenbrachten, auch wenn es in der Waschküche wieder mal nach Chlor roch ...

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Theoretische Grundlagen</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung . . . . .	1
1.1.1	Historische und aktuelle Entwicklungen in der Wasserstoffwirtschaft	3
1.1.2	Speicherung von Wasserstoff . . . . .	3
1.2	Thermodynamik des Mg/MgH <sub>2</sub> -Systems . . . . .	6
1.2.1	Berechnung der temperaturabhängigen Gleichgewichtsdruckkurve	7
1.2.2	Phasendiagramme . . . . .	9
1.2.3	Implikationen auf das Speichersystemdesign . . . . .	11
1.3	Kinetik des Mg/MgH <sub>2</sub> -Systems . . . . .	12
1.3.1	Kinetische Betrachtung der Ab- bzw. Desorption von Wasserstoff im Magnesium/Magnesiumhydrid-System . . . . .	12
1.3.2	Optimierung der Kinetik: Übergangsmetalllegierungen . . . . .	15
1.4	Initiale Aktivierungsstrategien . . . . .	16
1.4.1	Physikalisch-Thermische Aktivierung . . . . .	17
1.4.2	Physikalisch-Mechanische Aktivierung . . . . .	17
1.4.3	Chemische Aktivierung . . . . .	18
1.5	Grundlagen der Thermischen Analyse (TA) . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Methoden</b>	<b>23</b>
2.1	Initiale Aktivierungsstrategien . . . . .	23
2.1.1	Physikalische Aktivierung . . . . .	24
2.1.2	Chemische Aktivierung . . . . .	26
2.2	Apparative Aspekte der Hydrierversuche . . . . .	27
2.2.1	Verwendete Hydrierapparaturen . . . . .	27
2.2.2	Verwendete Zustandsgleichungen . . . . .	30
2.3	Analytik und Charakterisierung . . . . .	32

2.3.1	Simultane Thermische Analyse (STA) . . . . .	32
2.3.2	REM-EDX . . . . .	34
2.3.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit der BET-Methode . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Experimentelle Resultate</b>	<b>36</b>
3.1	Verwendete Ausgangsmaterialien . . . . .	36
3.2	Synthetischer Teil . . . . .	38
3.2.1	Synthese von Magnesiumanthracen . . . . .	38
3.2.2	Synthese von aktivem Mg aus Magnesiumanthracen . . . . .	39
3.3	Wasserstoffabsorption - Hydrierversuche . . . . .	40
3.3.1	Physikalische Aktivierung . . . . .	40
3.3.2	Chemische Aktivierung . . . . .	41
3.3.3	Fehlerbetrachtung . . . . .	42
3.4	Wasserstoffdesorption - Thermische Analyse . . . . .	43
3.4.1	Qualitative Interpretation . . . . .	43
3.4.2	Wasserstoffmassenanteile und Onsettemperaturen . . . . .	44
3.4.3	Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktor nach Kissinger . . . . .	46
3.5	Morphologische Charakterisierung der Hydridproben . . . . .	48
3.5.1	Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit der BET-Methode . . . . .	48
3.5.2	Elektronenmikroskopie . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>54</b>
4.1	Wasserstoffabsorptionsversuche . . . . .	55
4.1.1	Physikalisch-thermische Aktivierung . . . . .	55
4.1.2	Chemische Aktivierung . . . . .	56
4.2	Bestimmung der Aktivierungsenergie der Dehydrierung . . . . .	58
4.3	Anwendung in technischen Speichersystemen . . . . .	59
4.4	Ausblick und weitere Forschungsfragen . . . . .	60
	<b>Literatur</b>	<b>62</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>67</b>
A.1	Partikelgrößenverteilungen . . . . .	67
A.2	Hydrierversuche: Druck-, Temperatur-, und Umsatzverläufe . . . . .	68
A.3	Kinetik der Dehydrierreaktion: Kissinger-Plots . . . . .	70
A.4	Lebenslauf . . . . .	72

# Kapitel 1

## Einleitung und Theoretische Grundlagen

“Im Anfang war der Wasserstoff”

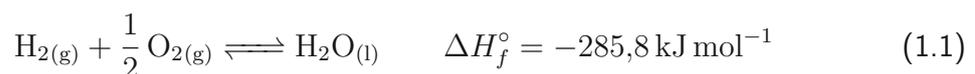
---

*Hoimar von Ditfurth, 1972*

### 1.1 Einleitung

Wasserstoff ist mit einem Massenanteil von über 75 % [1] das mit Abstand häufigste Element des Universums. Auch die Erdhülle besteht zu etwa 0,88 % [2] aus Wasserstoff. In Form von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ist es in nahezu unbegrenzten Mengen verfügbar.

Unter allen chemischen Reaktionen, an welchen Wasserstoff beteiligt ist, ist die Knallgasreaktion eine der eindrucklichsten. Gleichung 1.1 repräsentiert diese Reaktion, bei welcher Wasserstoff mit Sauerstoff unter einer enormen Wärmeentwicklung mit der Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_f^\circ$  von  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  [1] zu Wasser reagiert.



Das hohe energetische Potential, sowie die unbedenklichen Reaktionspartner und Produkte (Luftsauerstoff und Wasser), machen Wasserstoff zu einem interessanten, kohlenstoff-freien Energieträger. Hinzu kommt die Eignung von Wasserstoff als Reduktionsmittel in elektrochemischen Brennstoffzellen. Durch eine räumliche Trennung der Wasserstoff-

oxidation und der Sauerstoffreduktion wird die chemische Energie in elektrische Arbeit umgewandelt. Der resultierende elektrische Strom kann vielseitig verwendet werden, unter anderem in der Mobilität zum Antrieb von Elektromotoren.

Die endotherme Umkehrreaktion ist zwar grundsätzlich bei sehr hohen Temperaturen aufgrund der positiven Reaktionsentropie möglich. Beim Abkühlen findet jedoch eine sofortige Rekombination von  $H_2$  und  $O_2$  statt, sofern die Reaktionsprodukte nicht getrennt werden. Die Wasserelektrolyse löst dieses Problem durch die Trennung des Anoden- und Kathodenraumes. Wird der dafür notwendige elektrische Strom durch regenerative Erzeugungsmethoden zur Verfügung gestellt, kann der via Elektrolyse produzierte Wasserstoff als erneuerbarer Energieträger bezeichnet werden ("grüner Wasserstoff")[3].

Neben den vielen vorteilhaften Eigenschaften von Wasserstoff bringt insbesondere die niedrige volumetrische Energiedichte technisch große Herausforderungen mit sich. Als leichtestes Element hat Wasserstoff bei Normalbedingungen eine Dichte von nur  $90 \text{ g m}^{-3}$  [1], dies entspricht in etwa einem Vierzehntel der Dichte von Luft ( $1292 \text{ g m}^{-3}$ )[1]. Eine geeignete Technologie ist daher essentiell zur Speicherung größerer Mengen an Wasserstoff mit hoher volumetrischer Energiedichte. Zudem sollte die Speicherung langfristig erfolgen können, um jahreszeitbedingte Schwankungen bei den erneuerbaren Energien durch stationäre Speicher auszugleichen.

Während die Druckgasspeicherung die am weitesten fortgeschrittene Technologie ist, existieren auch andere Speicherkonzepte. Dazu gehören die Speicherung als flüssiger Wasserstoff, die Adsorption an poröse Materialien bei tiefen Temperaturen, die Speicherung in Form von flüssigen organischen Verbindungen (liquid organic hydrogen carriers - LOHC) und Metallhydridspeicher.

Zu Letzteren wird das in dieser Arbeit näher untersuchte Magnesiumhydrid  $MgH_2$  gezählt. Durch seine hohe gravimetrische (7,66 %) und volumetrische ( $112 \text{ g L}^{-1}H_2$  [4]) Speicherkapazität ist es für die Wasserstoffspeicherung ein sehr interessantes Material. Nachteilig ist die hohe thermische Stabilität der Verbindung: Zur Freisetzung von Wasserstoff werden in der Regel Temperaturen von über  $300 \text{ °C}$  benötigt, wodurch es zu den Hochtemperaturspeichern gezählt wird [4]. Neben dieser thermodynamischen Limitierung kann die Kinetik des  $Mg/MgH_2$  Systems durch verschiedene Effekte gehemmt werden. Mögliche Einflussfaktoren werden im Folgenden diskutiert und anhand diverser experimenteller Untersuchungen zu den initialen Aktivierungsmethoden für Magnesiumpulver veranschaulicht.

### 1.1.1 Historische und aktuelle Entwicklungen in der Wasserstoffwirtschaft

Wasserstoff wird seit langer Zeit neben seinen klassischen Anwendungen in der chemischen Industrie und der Metallurgie als Energieträger diskutiert. Zwischen 1970 und 1975 wurde unter der Federführung von J. Bockris ein vollständiges Konzept einer Wasserstoffwirtschaft entworfen. Als Energiequelle zur Erzeugung von Wasserstoff wurde dabei hauptsächlich Kernkraft diskutiert [5][6]. Dieses Konzept fand unter anderem aufgrund der zwei Ölpreiskrisen (1973, 1979/1980) politisch eine größere Beachtung, was sich in der 1974 gegründeten *International Association for Hydrogen Energy (IAHE)* widerspiegelt [7].

Aktuell soll in der Europäischen Union ein verstärkter Ausbau der Wasserstoffwirtschaft im Zuge des *European Green Deal* von 2019 stattfinden. Dabei wird bis 2050 von einer Erhöhung des Anteils an Wasserstoff am europäischen Energiemix von 2 % auf 13-14 % ausgegangen. Insbesondere soll die Erzeugung von erneuerbarem Wasserstoff aus der Elektrolyse von Wasser mit Strom aus regenerativen Quellen stark ausgebaut werden. Ein Zwischenziel bis 2030 sieht eine Elektrolyseleistung von jeweils 40 GW in der EU sowie in Nachbarländern mit anschließendem Transport in die EU vor. Als Einsatzgebiete werden in der ersten Phase die Dekarbonisierung der Stahl- und Chemieindustrie genannt. Auch eine Förderung von wasserstoffbasiertem Schwerverkehr (Busse, Lastkraftwagen) ist angedacht. [3]

### 1.1.2 Speicherung von Wasserstoff

Während die gravimetrische Energiedichte von reinem Wasserstoff einen außerordentlich hohen Wert von  $142 \text{ MJ kg}^{-1}$  (Brennwert) [8] aufweist, hat Wasserstoffgas bei Normbedingungen ( $T = 273,15 \text{ K}$ ,  $p = 101\,325 \text{ Pa}$ ), verglichen mit anderen Brennstoffen, eine sehr geringe volumetrische Energiedichte von  $12,8 \text{ kJ L}^{-1}$  (Brennwert) [8]. Da die technisch realisierbare gravimetrische Speicherdichte eines Tanksystems auch von der Tankmasse und somit der Größe des Speichersystems abhängig ist, sind diese Größen im erweiterten Kontext gekoppelt. Eine ideale Speicherlösung vereint somit einen realisierbaren Kompromiss zwischen hoher gravimetrischer sowie volumetrischer Speicherdichte. Neben diesen reinen Auslegungsgrößen sind auch noch weitere Systemgrößen wie beispielsweise die Temperatur, Werkstoffauswahl, etc. maßgeblich für ein geeignetes Speichersystem.

## Druck- und Flüssiggasspeicherung

Die Druckgasspeicherung ist aktuell die am weitesten verbreitete Methode. Dabei wird Wasserstoff durch mechanische Kompressoren auf die jeweilige Druckstufe verdichtet. Für stationäre Anwendungen werden meist Stahlflaschen mit 200 bar vertrieben, mobile Anwendungen werden auch mit Hochdruckbehältern bis 700 bar versorgt. Die spezifische Kompressionsarbeit  $w$  ergibt sich nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik nach Gleichung 1.2. Dabei sind  $h_{1,2} = f(p, T)$  die spezifischen Enthalpien vor und nach der Kompression.  $q_{rev}$  ist die mit der Umgebung ausgetauschte reversible spezifische Wärme. Im adiabatischen Fall ist  $q_{rev} = 0$ , im isothermen Fall kann diese aus einem  $T$ - $s$ -Diagramm ermittelt werden ( $q_{rev} = T\Delta s$ ), wobei  $\Delta s$  die Differenz der spezifischen Entropie vor und nach der Kompression ist. [4]

$$w = \Delta h + q_{rev} = h_2 - h_1 + q_{rev} \quad (1.2)$$

$w$  für die ideale isotherme Kompression von 1 auf 900 bar bei 25 °C berechnet sich zu 8,78 MJ kg<sup>-1</sup> [4], dies entspricht 6,2 % des Brennwertes. Hinzu kommen der mechanische Wirkungsgrad der Kompressoren und die Verluste durch die innere Reibung des Gases bei der Kompression.

Flüssiger Wasserstoff hat bei Normaldruck (1,013 bar) einen Siedepunkt von 20,39 K [1]. Praktisch müssen ca. 30 % des Brennwertes an Arbeit für die Verflüssigung aufgewendet werden. Nach einer Kompression auf etwa 30 bar wird mit flüssigem Stickstoff auf etwa 80 K vorgekühlt. Anschließend wird mittels Expansionsturbinen nochmals verdichtet, gekühlt und entspannt. Das Gas hat nach diesem Schritt eine Resttemperatur von 30 K. Zuletzt wird expandiert, dabei kühlt sich das Gas aufgrund des Joule-Thomson-Effekts nochmals ab und kondensiert. [4]

## Speicherung in anorganischen Hydriden

Diese Gruppe umfasst die ionischen, metallischen und komplexen Hydride. Einige ausgewählte Beispiele samt deren gravimetrischer Speicherkapazität und Standardbildungsenthalpie sind in Tabelle 1.1 zu finden. Zu den ionischen Hydriden werden insbesondere die Alkali- und Erdalkalihydride gerechnet. Die Werte der Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^\circ$  sind aufgrund der starken ionischen Bindung für eine reversible Wasserstoffspeicherung sehr hoch.

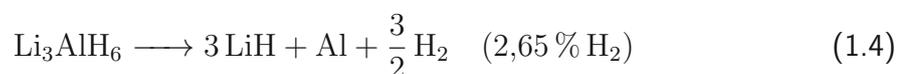
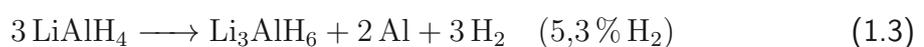
Magnesiumhydrid  $MgH_2$  nimmt eine besondere Stellung ein, da sein Bindungscharakter ionisch-kovalent ist und seine Eigenschaften somit zwischen den metallischen und ionischen Hydriden liegen [4].

Die interstitiellen metallischen Hydride wie  $LaNi_5H_6$  und  $FeTiH_2$  können sogar bei Temperaturen von unter  $25^\circ C$  zur reversiblen Wasserstoffspeicherung eingesetzt werden, nachteilig sind die niedrigen gravimetrischen Speicherkapazitäten. Die Reversibilität ist bei der Verwendung reiner Gase sehr hoch [4].

Bei den komplexen Metallhydriden werden vor allem die Borhydride sowie Aluminiumhydride erforscht. Sie weisen zum Teil äußerst hohe maximale gravimetrische Speicherkapazitäten auf, der Wasserstoff wird in mehreren Stufen simultan zur Bildung mehrerer Zwischenprodukte abgegeben (siehe Gleichungen 1.3 bis 1.5 für das Beispiel  $LiAlH_4$  [4]). Problematisch ist die Reversibilität der Systeme bei Ausnutzung hoher Speicherkapazitäten.

Tabelle 1.1: Vergleich einiger ionischer, metallischer und komplexer Hydride. (\*) Für die komplexen Hydride wird kein Wert für die Standardbildungsenthalpie angegeben, da die Reaktionen über mehrere Stufen verlaufen.

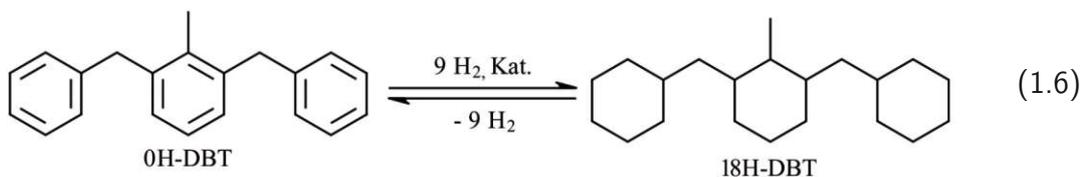
System	max. grav. Kapazität / %	$\Delta H_f^\circ$ / $kJ\ mol^{-1}H_2$	Quelle
Ionische Hydride			
LiH	12,7	-181,0	[1]
NaH	4,2	-112,6	[1]
CaH <sub>2</sub>	4,8	-181,5	[1]
Metallische Hydride			
MgH <sub>2</sub>	7,7	-75,3	[1]
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1,4	-30,8	[9]
FeTiH <sub>2</sub>	1,9	-28,1	[9]
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3,6	-64,5	[9]
Komplexe Hydride			
LiAlH <sub>4</sub>	10,6	*	[4]
NaAlH <sub>4</sub>	7,5	*	[4]
LiBH <sub>4</sub>	18,4	*	[4]



## Speicherung in (flüssigen) organischen Verbindungen (LOHC)

Als LOHC (liquid organic hydrogen carriers) werden organische Verbindungen bezeichnet, die sich zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff eignen. Mittlerweile umfassen diese ein breites Spektrum an Substanzklassen. Gängige Systeme basieren auf der heterogenkatalytischen Hydrierung/Dehydrierung von Aromaten bzw. Cycloalkanen mit Edelmetallkatalysatoren (Pd, Pt, Ru, etc.). Beispiele hierfür sind die Stoffpaare Toluol/Cyclohexan oder auch Pyridin/Piperidin.

Gleichung 1.6 zeigt die Be- und Entladung des 0H-Dibenzyltoluol/18H-Dibenzyltoluol-systems, welches auch als aussichtsreicher Kandidat für die Langzeitspeicherung von Wasserstoff gehandelt wird. Vorteilhaft sind die niedrigen Dampfdrücke der Komponenten und die gute thermische Leitfähigkeit [10]. Die Reaktionsenthalpie beträgt  $71 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$  mit einer theoretischen gravimetrischen Speicherkapazität von 6,2% [11]. Diese Daten sind vergleichbar mit denen von Hochtemperatur-Metallhydridspeichern wie dem Mg/MgH<sub>2</sub>-System.



## 1.2 Thermodynamik des Mg/MgH<sub>2</sub>-Systems

Die Gleichgewichtsreaktion zwischen Magnesium und Magnesiumhydrid kann mit Gleichung 1.7 angegeben werden.



In Richtung der Hydridbildung handelt es sich mit einer Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r H^\circ$  von  $-75,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  [1] um eine exotherme Reaktion. Die dazugehörige Standardreaktionsentropie  $\Delta_r S^\circ$  von  $-31,1 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  [1] weist auf eine entropisch ungünstige Reaktion hin. Dieser Beitrag wird bei niedrigen Temperaturen durch die hohe Reaktionsenthalpie überkompensiert, sodass die freie Gibbs-Enthalpie bei Standardbedingungen  $\Delta_r G^\circ -35,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  [1] beträgt (exergone Reaktion).

Bei einer qualitativen Gleichgewichtsbetrachtung nach Le Chatelier empfehlen sich daher niedrige Temperaturen und hohe Wasserstoffdrücke für die Hydridbildung. Die umgekehrten Reaktionsbedingungen mit hohen Temperaturen und niedrigen Wasserstoffdrücken führen zu einer Zersetzung von Magnesiumhydrid unter Bildung von Wasserstoff und Magnesium.

### 1.2.1 Berechnung der temperaturabhängigen Gleichgewichtsdruckkurve

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kann die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Reaktion nach Gleichung 1.8 formuliert werden.

$$K = \frac{[a(\text{MgH}_2(s))]}{[a(\text{H}_2(g))][a(\text{Mg}(s))]} \quad (1.8)$$

Werden Magnesium sowie Magnesiumhydrid als reine Feststoffe behandelt, kann die Aktivität  $a = 1$  gesetzt werden. Damit wird Gleichung 1.9 erhalten. Die Aktivität wird auf den Standarddruck  $p^\circ$  normiert, zusätzlich wird ideales Verhalten von  $\text{H}_2$  vorausgesetzt, sonst muss mit der Fugazität  $f$  gerechnet werden.

$$K = [a(\text{H}_2(g))]^{-1} = p^\circ \cdot [p(\text{H}_2)]^{-1} \quad (1.9)$$

Die Gleichgewichtskonstante bei Standardbedingungen  $K_0$  lässt sich durch Gleichung 1.10 beschreiben.

$$\ln(K_0) = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \quad (1.10)$$

Mit Hilfe der van't Hoff'schen Reaktionsisobare (Gleichung 1.11) kann die Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur  $T$  berechnet werden. Hier wird angenommen, dass die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$  im betrachteten Intervall nicht von der Temperatur abhängt und daher konstant  $\Delta_r H^\circ$  bleibt (1. Ulich'sche Näherung).

$$\ln(K) = \ln(K_0) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1.11)$$

Ist die Funktion der Enthalpie (bzw. der Wärmekapazität  $c_p$ ) in Abhängigkeit der Temperatur bekannt und wird Wasserstoff als reales Gas betrachtet, kann ein genaueres Resultat erhalten werden (beispielsweise durch die Verwendung von Thermodynamik-Software wie *FactSage*).

Abbildung 1.1 zeigt die Gleichgewichtsdruckkurve von Magnesiumhydrid berechnet mit der ersten Ulich'schen Näherung sowie mit der Software *FactSage*. Es zeigt sich eine exponentielle Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks von der Temperatur.

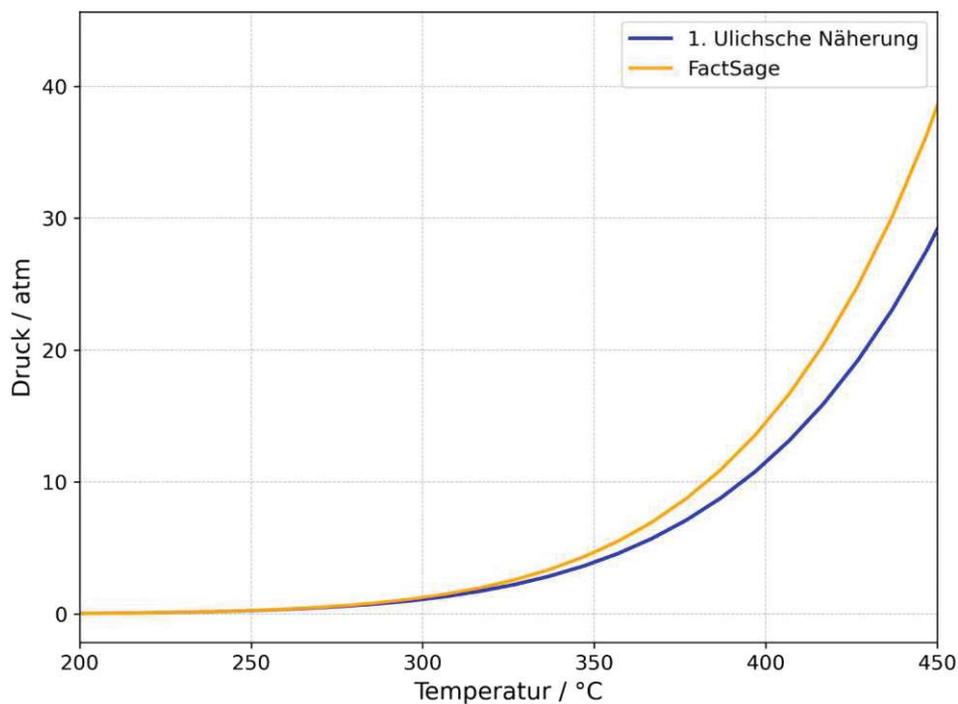


Abbildung 1.1: Gleichgewichtsdruckkurve für die Bildung/Zersetzung von Magnesiumhydrid in Abhängigkeit der Temperatur, berechnet mit der 1. Ulich'schen Näherung sowie mittels *FactSage*.

Die zuvor erläuterten Zusammenhänge gelten nur bei reinen Phasen (Aktivitäten  $a_i = 1$ ). Bei genauerer Betrachtung hat Wasserstoff auch eine temperaturabhängige Löslichkeit in den festen Phasen (Mg bzw.  $MgH_2$ ). Die feste Lösung von H in Mg wird als  $\alpha$ -Phase, diejenige von H in  $MgH_2$  als  $\beta$ -Phase bezeichnet. Diese Mischbarkeit bedingt eine etwas komplexere thermodynamische Betrachtung, die Gleichgewichtskurven für die jeweiligen Materialien werden meist experimentell bestimmt (siehe Abbildung 1.2 im Abschnitt 1.2.2).

## 1.2.2 Phasendiagramme

Die Kurve in Abbildung 1.1 lässt sich als stark vereinfachtes Phasendiagramm betrachten. Als Komponenten  $K$  können Mg, MgH<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> existieren, diese bilden auch die Phasen  $P$  (keine Mischbarkeit der Komponenten angenommen). Da die Komponenten durch die Reaktionsgleichung 1.7 voneinander abhängig sind, ist  $K$  in diesem Fall  $3 - 1 = 2$ .

Die Gibb'sche Phasenregel (Gleichung 1.12) gibt über die Anzahl der Freiheitsgrade  $F$  Aufschluss darüber, wie viele intensive Zustandsgrößen (hier Druck  $p$  und Temperatur  $T$ ) voneinander unabhängig variiert werden können, ohne dass sich die Anzahl der Phasen  $P$  verändert.

$$F = K - P + 2 \quad (1.12)$$

Die Punkte auf der Gleichgewichtskurve in Abbildung 1.1 sind univariant ( $F = 1$ ). Hier koexistieren die drei Phasen H<sub>2</sub>, Mg und MgH<sub>2</sub>. Oberhalb der Kurve besteht das Zweiphasengebiet aus Mg und MgH<sub>2</sub>, unterhalb der Kurve aus Mg und H<sub>2</sub>. Hier ist das Gleichgewicht bivariant ( $F = 2$ ).

### Pressure-Composition-Isothermen (PCI, PCT) und Van't-Hoff Plot

Aus Gleichung 1.10 lässt sich unter idealen Bedingungen sehr einfach ein Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsdruck und der zugehörigen Temperatur des PCI-Versuchs ermitteln. Gleichung 1.13 beinhaltet neben dem Gleichgewichtsdruck  $p_{eq}$ , dem Standarddruck  $p^\circ$  und der Temperatur  $T$  auch die für das jeweilige Material spezifischen Größen der Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r H^\circ$  und der Standardreaktionsentropie  $\Delta_r S^\circ$ . Sie wird oftmals als Van't-Hoff Gleichung bezeichnet [12].

$$\ln \left( \frac{p_{eq}}{p^\circ} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (1.13)$$

Die Auftragung des logarithmischen Gleichgewichtsdrucks gegen die reziproke Temperatur wird als Van't Hoff Plot bezeichnet. Aus der Steigung der resultierenden Geraden lässt sich  $\Delta_r H^\circ$  und aus dem Achsenschnittpunkt  $\Delta_r S^\circ$  ermitteln. Die Abnahme der Entropie durch den Einbau des Wasserstoffgases in das Metall- bzw. Ionengitter ist nur wenig vom entsprechenden Metall abhängig. Die Reaktionsentropie  $\Delta_r S^\circ$  beträgt in etwa dem Zahlenwert der Standardentropie  $S^\circ$  von H<sub>2(g)</sub> von  $-130,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2$  [1], hierbei wird

nur das Verschwinden der H<sub>2</sub>-Gasphase berücksichtigt [12][13]. Da damit bereits ein Punkt der Geraden bestimmt ist, lässt sich näherungsweise die Standardreaktionsenthalpie mit nur einem Temperatur-Druckpaar ( $p_{eq} / T$ ) bestimmen.

Zur experimentellen Charakterisierung von Wasserstoffspeichermaterialien werden Pressure-Composition-Isothermen (PCI oder auch PCT) aufgenommen. Diese Messungen finden typischerweise in Sievert-Apparaturen statt. Es wird der Gleichgewichtsdruck  $p_{eq}$  in Abhängigkeit der Beladung  $H/M$  bzw. des Wasserstoffmassenanteils  $\omega_{H_2}$  des Materials bei konstanter Temperatur aufgezeichnet. Diese Messungen können bei mehreren Temperaturen erfolgen, um die Isothermen über einen weiten Temperaturbereich zu erhalten.

Abbildung 1.2 illustriert den Zusammenhang zwischen PCI-Kurve und Van't Hoff Plot für das Mg/MgH<sub>2</sub>-System.

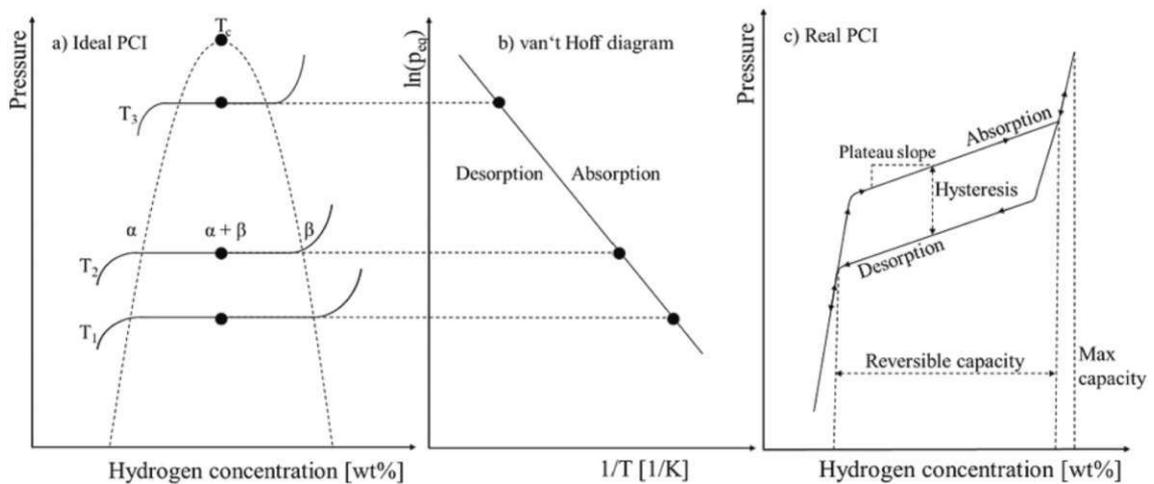


Abbildung 1.2: a) Schematisches PCI-Phasendiagramm. b) Erstellung des Van't Hoff Plots aus den temperaturabhängigen Gleichgewichtsdrücken. c) Hysterese und Plateausteigung im realen PCI-Phasendiagramm. [14]

Bei der Reaktion von Mg zu MgH<sub>2</sub> findet ein Wechsel von einer hexagonal-dichtesten Packung (hcp) zu einer tetragonalen Struktur vom Rutil-Typ statt [4]. Nach der Lösung von Wasserstoff bis zur Sättigung im Magnesium auf interstitiellen Plätzen ( $\alpha$ -Phase) scheidet sich Magnesiumhydrid als  $\beta$ -Phase aus. Dieser Vorgang ist kinetisch durch die Nukleation limitiert (siehe Abschnitt 1.3.1).

### Hysterese und Plateau-Steigung

Im realen System existieren zusätzlich die nicht-idealen Effekte der Hysterese zwischen dem Beladungs- und Entladezyklus sowie die Steigung des Plateaus. Dies ist in Abbildung 1.2c) illustriert.

Die Hysterese beschreibt die Abweichung der Plateaudrücke beim Durchlaufen eines Absorptions-Desorptionszyklus. Der Plateaudruck der Absorption ( $p_A$ ) unterscheidet sich von dem Plateaudruck der Desorption ( $p_D$ ). Dieser irreversible Prozess führt zur Entropieproduktion [15]. Allgemein kann mit Hilfe von Gleichung 1.14 die freie Gibbs-Energiedifferenz  $\Delta G_{hyst}$  beim jeweiligen Temperaturniveau  $T$  berechnet werden, diese kann zur Charakterisierung der Hysterese eingesetzt werden [4].

$$\Delta G_{hyst} = RT \ln \left( \frac{p_A}{p_D} \right) \quad (1.14)$$

Das Auftreten einer Hysterese kann durch mehrere Effekte begründet werden. Ein Ansatz argumentiert, dass der Anteil der irreversiblen plastischen Verformungsarbeit des Materials bei der Hydrierung bzw. Dehydrierung unterschiedlich groß ist [15].

Die Haupteffekte für das Auftreten der Plateau-Steigung sind Inhomogenitäten in der Zusammensetzung der Materialien. Bei einer ausgeprägten Steigung wird der Gleichgewichtsdruck üblicherweise in der Mitte der Kurve ermittelt. [4]

### 1.2.3 Implikationen auf das Speichersystemdesign

Die Thermodynamik bestimmt die absoluten Grenzen des Temperatur- und Druckniveaus sowie der Kapazität, die bei der Be- und Entladung erreicht werden können. Diese materialspezifischen Eigenschaften können auch nicht durch weitere chemisch-physikalische Optimierungen umgangen werden. Dies gilt jedoch nur für Bulk-Materialien. Im Nanometerbereich können sich aufgrund von Quanteneffekten, die durch die geringe Anzahl der Teilchen signifikant werden, thermodynamische Eigenschaften erheblich verändern (Nanoconfinement) [16][17].

Die Auslegung eines Speichersystems muss daher nach den drei Parametern Arbeitsdruck, Arbeitstemperatur und Speichermaterial erfolgen. Ein weiterer Faktor, welcher für ein praktisches System relevant ist, ist die maximale reversible Beladung  $(H/M)_{max}$  bzw. die maximale reversible Wasserstoffkonzentration  $\omega_{H_2,max}$ . Diese ist meist auf die Plateau-Breite bezogen [4]. Werden komplexere Materialien verwendet, ergeben sich unter Umständen auch mehrere mögliche Arbeitsbereiche. In diesem Fall weist eine PCI-Kurve mehrere Plateaus auf.

## 1.3 Kinetik des Mg/MgH<sub>2</sub>-Systems

Im Gegensatz zu den thermodynamischen Eigenschaften kann die Hydrier- bzw. Dehydrierkinetik eines Materials durch dessen chemisch-physikalische Modifikation maßgeblich beeinflusst werden. Während viele Materialien, insbesondere interstitielle Hydridbildner wie LaNi<sub>5</sub>, eine sehr rasche Kinetik aufweisen, ist dies für das Mg/MgH<sub>2</sub>-System nicht der Fall. Abbildung 1.3 zeigt einen graphischen Überblick über die maßgeblichen kinetischen und thermodynamischen Effekte für magnesiumbasierte Speichermaterialien.

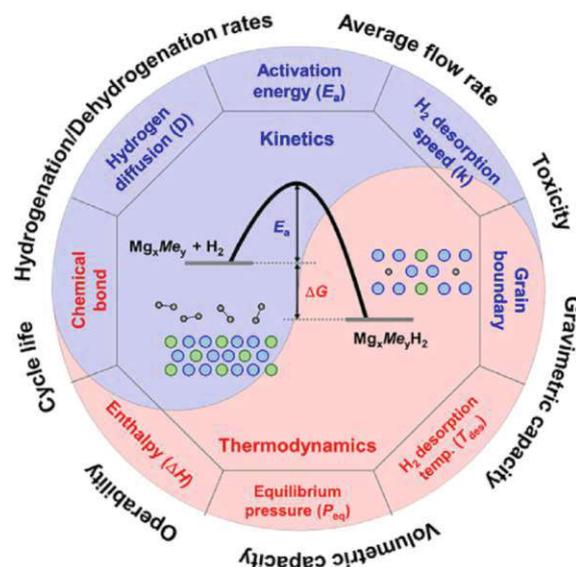


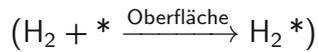
Abbildung 1.3: Kinetische und thermodynamische Einflüsse auf magnesiumbasierte Speichermaterialien. Aus [18].

### 1.3.1 Kinetische Betrachtung der Ab- bzw. Desorption von Wasserstoff im Magnesium/Magnesiumhydrid-System

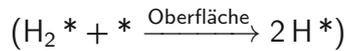
Die Reaktionsgeschwindigkeit der Ab- bzw. Desorptionsreaktion wird durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst. Diese lassen sich in externe Einflussgrößen (insbesondere Stoff- und Wärmetransport) sowie die materialinhärenten Eigenschaften unterteilen. Während der Einfluss ersterer durch einen geeigneten experimentellen Aufbau im Labormaßstab minimiert werden kann, sind diese bei technischen Systemen von großer Bedeutung und limitieren oftmals die Leistungscharakteristik eines realen Speichersystems [4]. Die bei der Materialentwicklung besonders berücksichtigten Aspekte betreffen die kinetischen Elementarreaktionen. Eine schematische Darstellung der Elementarreaktionen sowie ein Lennard-Jones-Potentialverlauf können Abbildung 1.4 entnommen werden. Die Elementarreaktionen laufen bei der Hydrierung von Magnesium auf mesoskopischer Skala in

folgender Reihenfolge ab [18] (der Asterisk (\*) steht für eine freies Metallzentrum):

**Schritt 1:** H<sub>2</sub>-Transport zur Materialoberfläche und Physisorption



**Schritt 2:** Chemisorption und Dissoziation von H<sub>2</sub> auf der Materialoberfläche



**Schritt 3:** Durchdringung der Oberflächenphase (Passivschicht,  $\beta$ -Phase), Diffusion der H-Atome in die  $\alpha$ -Phase

**Schritt 4:** Keimbildung und Wachstum der  $\beta$ -Phase in den mit Wasserstoff übersättigten Bereichen der  $\alpha$ -Phase ( $Mg + 2 H \xrightarrow{\text{Keimstelle}} MgH_2$ )

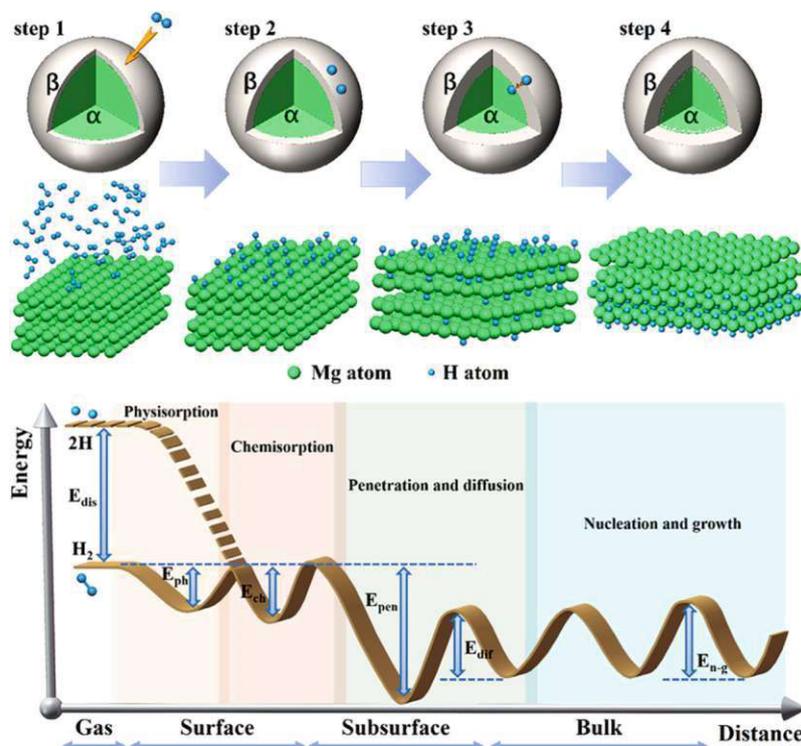


Abbildung 1.4: Schema der Elementarreaktionen und Potentialverlauf bei der Wasserstoffabsorption bzw. -desorption [18].

## Diskussion der Elementarreaktionen - Geschwindigkeitsbestimmende Schritte

Wie in Abbildung 1.4 illustriert wird, handelt es sich bei der Wasserstoffabsorption um eine komplexe Gas-Feststoff-Multiphasenreaktion [18]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nicht ohne weiteres identifizierbar und hängt stark von der Materialbeschaffenheit ab. Ebenfalls kann er sich über den Reaktionsfortschritt zu einer anderen Elementarreaktion verschieben.

Die Physisorption von  $H_2$  an Mg erfolgt mit einer sehr geringen Aktivierungsenergie von nur  $1\text{-}10\text{ kJ mol}^{-1}$  [19] und hat damit bei regulären Versuchstemperaturen von  $200\text{-}400\text{ °C}$  keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionskinetik.

Die Dissoziation von  $H_2$  auf der Mg-Oberfläche ist mit einer großen energetischen Barriere von etwa  $432\text{ kJ mol}^{-1}$  [19] verbunden. Daher kann der Schritt der Chemisorption potentiell geschwindigkeitsbestimmend sein [20]. Bei fortschreitender Reaktion wird die Metalloberfläche durch die Bildung einer  $MgH_2$ -Schale um die Partikel weitestgehend unzugänglich ("shell effect"), dies kann bis zum Erliegen der Reaktion führen [20].

Bei der initialen Aktivierung sind die Speichermaterialien zusätzlich mit einer Passivschicht von MgO bzw.  $Mg(OH)_2$  bedeckt. Diese ist je nach Lagerung der Pulver unterschiedlich stark ausgeprägt. Es wird daher angenommen, dass bei der initialen Aktivierung die Dissoziation hauptsächlich entlang von Rissen in der Passivschicht auftritt (Defekte der Schicht) [20]. Lokal bilden sich somit Bereiche mit hohen H-Konzentrationen bis zur Übersättigung der  $\alpha$ -Phase aus, hier erfolgt bevorzugt Keimbildung und Wachstum der  $\beta$ -Phase [18]. Dies geht mit einer Volumenexpansion einher, womit zusätzliche Mikrorisse in die Passivschicht eingebracht werden und der Zutritt für weiteres  $H_2$  erleichtert wird [18].

Bei fortgeschrittener Reaktion bildet sich eine immer dicker werdende Schicht an  $MgH_2$ , welche ihrerseits eine Diffusionsbarriere darstellt. Der Diffusionskoeffizient  $D$  für H in  $MgH_2$  wird mit einem Wert von  $1,5 \cdot 10^{-16}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  ( $T = 300 - 600\text{ K}$ ) [21] angegeben (Messung via NMR-Spektroskopie). Bei dieser Bestimmung wurde keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit im untersuchten Intervall festgestellt. Für den Diffusionskoeffizienten von H in der Mg-Phase wurde durch Messungen der Wasserstoffpermeation an Magnesiummembranen im Temperaturintervall  $473\text{-}493\text{ K}$  Gleichung 1.15 ermittelt [22]. Für eine Temperatur von  $600\text{ K}$  errechnet sich damit  $D(T = 600\text{ K}) = 1,2 \cdot 10^{-8}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  unter Extrapolation des Temperaturintervalls. Vergleicht man die Koeffizienten für den Transport in den beiden Phasen bei dieser Temperatur, zeigt sich ein um 8 Größenordnungen niedrigerer Wert für die Diffusion von H in  $MgH_2$  als in Mg. Im realen System kann damit die Diffusion von H in Mg als limitierender Faktor ausgeschlossen werden. Die Diffusion von H in  $MgH_2$  kann die Kinetik hingegen signifikant beeinflussen.

$$D(T) = 1,5410^{-6}\text{ m}^2\text{ s}^{-1} e^{\frac{-24100\text{ J mol}^{-1}}{RT}} \quad (1.15)$$

### 1.3.2 Optimierung der Kinetik: Übergangsmetalllegierungen

Bezogen auf die dissoziative Chemisorption ist Mg ein sehr schlechter Katalysator. Mg besitzt mit der Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  keine d-Elektronen, die mit dem antibindenden  $1s\sigma^*$ -Orbital des  $H_2$ -Moleküls wechselwirken und somit die  $1s\sigma$ -Bindung schwächen könnten. Damit unterscheidet sich Mg stark von den klassischen dissoziativ wirkenden Hydrier-Katalysatoren (Pd, Pt, Ni, Fe, etc.). Die Erzeugung von magnesiumbasierten Materialien, welche diese Übergangsmetalle in katalytischer Menge an der Oberfläche enthalten, scheint daher naheliegend. Neuere Untersuchungen weisen jedoch darauf hin, dass lokalisierte  $MgH_2$ -Cluster zu einer Polarisation an der Grenze  $Mg|MgH_2$ -Oberfläche führen [23]. Dies vermindert den Effekt solcher Katalysatoren, die Mobilität der dissoziierten H-Atome wird durch diese Energiebarriere limitiert.

Neben der Herabsetzung der Dissoziationsenergie können durch den Zusatz von Übergangsmetallen auch die Transporteigenschaften für H verbessert werden. Da Wasserstoff bevorzugt interstitiell diffundiert, können durch das Vorliegen von mehreren Phasen im Material "Abkürzungen" geschaffen werden, sodass der Transport durch das Material beschleunigt werden kann [24].

Im Zuge dieser Arbeit wurde hierzu als Modellsystem ein gas-atomisiertes  $MgNi_{15}$ -Pulver (P03) betrachtet. Die Abbildung 1.5 zeigt das zugehörige Phasendiagramm [25]. Die Legierung ist mit einem Nickelgehalt  $\omega_{Ni} = 15\%$  untereutektisch (obere Abszisse). Bei der Herstellung aus der Schmelze findet zuerst eine Ausscheidung von primärem Mischkristall (Mg) bis zur Erreichung der eutektischen Zusammensetzung statt. Anschließend erstarrt die eutektische Phase. Diese besteht aus dem sekundären Mischkristall und der intermetallischen  $Mg_2Ni$ -Phase.

Wie bereits erläutert können durch diese Zusammensetzung sowohl die Dissoziationsrate von  $H_2$  auf der Materialoberfläche als auch der Transport von H entlang der Korngrenzen erhöht werden. Die  $Mg_2Ni$ -Phase kann ebenfalls nach Gleichung 1.16 das ternäre Hydrid  $Mg_2NiH_4$  bilden. Dieses ist thermisch jedoch nicht unbegrenzt stabil und kann nach Gleichung 1.17 in metallisches Ni sowie  $MgH_2$  zerfallen. Letztere Reaktion ist bei den in typischen Speichersystemen herrschenden Temperaturen irreversibel.



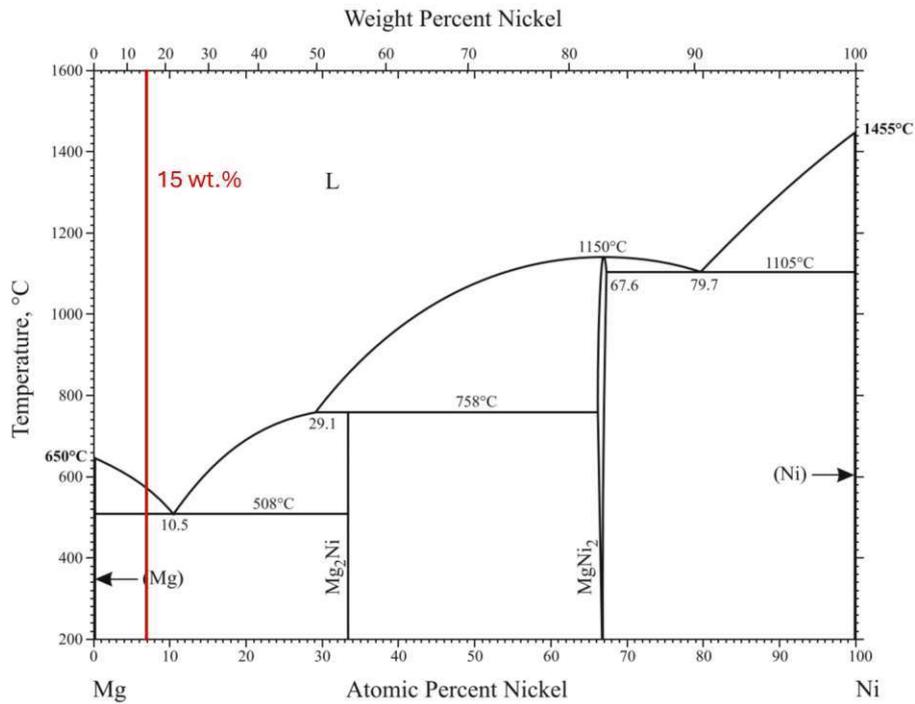


Abbildung 1.5: Binäres Phasendiagramm für Magnesium und Nickel.  $p = 1 \text{ atm.}$  [25]

## 1.4 Initiale Aktivierungsstrategien

Der Großteil der Materialcharakterisierung findet erst nach einem oder mehreren initialen Aktivierungsschritten statt, insbesondere die Messungen der thermodynamischen Eigenschaften (PCT-Kurven). Dabei wird der erste Zyklus außer Acht gelassen, da sich das System in diesem Schritt oftmals sehr weit entfernt von einem stabilen Zustand befindet. Diesem initialen Aktivierungsschritt kommt eine hohe Bedeutung zu, da durch ihn die Eigenschaften des Systems maßgeblich beeinflusst werden können. Bei technischen Systemen ist auch die Praktikabilität der jeweiligen Aktivierungsmethode (insbesondere im Bezug auf Druck und Temperatur) zu berücksichtigen, sollte diese erst im Tanksystem erfolgen. Wenn die Aktivierung außerhalb des Tanksystems stattfindet, muss des weiteren die Stabilität der Materialien an der Luftatmosphäre berücksichtigt werden.

Ein typisches Problem bei technischen Materialien ist die Passivschicht von Metallpulvern, welche je nach Herstellungsmethode unterschiedliche Schichtdicken aufweist. Mehrere Studien, welche die Oberfläche von an Luft gelagertem Magnesiumspänen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersuchten, fanden als Hauptkomponente  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , zusätzlich auch Magnesiumcarbonate wie  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  [26][27].  $\text{MgO}$  scheint dabei nur in Spuren vorzukommen. Die Passivschicht stellt in jedem Fall eine Diffusionsbarriere für  $\text{H}_2$  dar.

Da eine Dissoziation von Wasserstoff üblicherweise an Metallzentren stattfindet, muss diese Schicht erst durchbrochen werden. Weiters sind für eine effiziente Reaktion eine möglichst hohe spezifische Oberfläche erstrebenswert. Betrachtet man die Nukleation der  $\beta$ -Phase, so stellt man fest, dass diese an Gitterdefekten bevorzugt auftritt, daher ist auch eine hohe Versetzungsdichte von Interesse [28].

Grundsätzlich lässt sich zwischen physikalischen und chemischen Aktivierungsmethoden unterscheiden, wobei eine genaue Klassifikation nur schwer möglich ist. Beispielsweise beeinflusst ein physikalischer Mahlvorgang auch die Oberflächenenergie und damit die chemischen Eigenschaften. Im einfachsten Fall erfolgt eine physikalisch-thermische Aktivierung, diese kann auch im Speichersystem erfolgen. Andere Ansätze sind die physikalisch-mechanische Aktivierung sowie die chemische Aktivierung, auf welche in den nächsten Abschnitten genauer eingegangen wird.

### 1.4.1 Physikalisch-Thermische Aktivierung

Bei der physikalisch-thermischen Aktivierung wird das Material erhöhten Temperaturen und Wasserstoffdrücken ausgesetzt, diese liegen in der Regel weit über den im regulären Speicherbetrieb verwendeten Niveaus [4]. Die hohen Drücke zielen auf eine Erhöhung der chemischen Aktivität und damit der Triebkraft für die Diffusion sowie die Nukleation ab. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer höheren Dissoziationsrate sowie einer höheren Mobilität der H-Atome bei der Diffusion. Diese Methode wurde auch zur physikalischen Aktivierung im praktischen Teil dieser Arbeit angewandt.

### 1.4.2 Physikalisch-Mechanische Aktivierung

Die physikalisch-mechanische Aktivierung wird vor der eigentlichen Hydrierung durchgeführt und zielt insbesondere auf eine Verringerung der Partikel- bzw. Korngröße ab. In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur mechanischen Aktivierung dokumentiert, welche jedoch auf ähnlichen physikalischen Prinzipien beruhen. Hier soll nur auf die geläufigsten Strategien, das Kugelmahlen sowie die "severe plastic deformation (SPD)" eingegangen werden.

#### Kugelmahlen

Beim Kugelmahlen "ball milling" wird das Speichermaterial zusammen mit Mahlkörpern (Stahl, Keramik, etc.) in einem rotierenden Mahlbehälter zerkleinert.

Dabei wird die Partikelgröße verringert und somit eine höhere spezifische Oberfläche erzeugt. Außerdem kann durch die mechanische Einwirkung die Passivschicht abgetragen und dadurch eine frische Oberfläche geschaffen werden. Bei der plastischen Verformung durch Druck- und Stoßeinwirkung durch die Mahlkörper werden zudem Defekte wie Versetzungen in das Material induziert. Ebenfalls bildet sich ein feineres Gefüge, damit nimmt die Zahl der Korngrenzen zu. All diese Effekte äußern sich in einer erhöhten Hydrierkinetik. [29]

### Severe Plastic Deformation (SPD)

Unter dem Begriff "severe plastic deformation (SPD)" werden mehrere verschiedene Methoden zusammengefasst. Alle verfolgen das Ziel, das betreffende Material einem großen Schergradienten auszusetzen. Die entstehenden Nanostrukturen sind durch Großwinkelkorngrenzen dominiert, womit die Reaktivität maßgeblich beeinflusst wird. Zu den SPD-Methoden zählen das "equal channel angular pressing (ECAP)", die "high pressure torsion (HPT)" sowie die "cyclic channel die compression (CCDC)". Auch das Kaltwalzen wird teilweise zu den SPD-Techniken gezählt. [4]

#### 1.4.3 Chemische Aktivierung

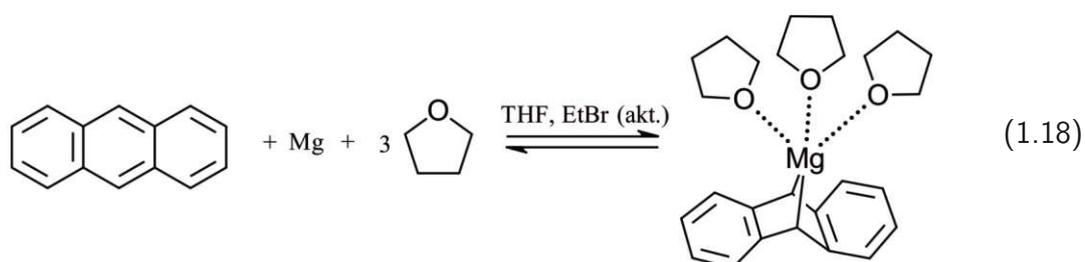
Zur chemischen Aktivierung kann das weit verbreitete reaktive Kugelmahlen als mechanisch-chemische Aktivierungsmethode gezählt werden. Daneben existieren homogen-katalytische Methoden. Das prominenteste Beispiel, die Katalyse mittels Magnesiumanthracen (*Bogdanovic-Magnesium*), wird näher beleuchtet, da diese Methode zur Herstellung der chemisch aktivierten Proben im praktischen Teil dieser Arbeit verwendet wurde.

#### Mechanisch-Chemische Aktivierung: Reaktives Kugelmahlen

Beim Reaktiven Kugelmahlen "reactive ball milling (RBM)" werden im Unterschied zum gewöhnlichen Kugelmahlen gleichzeitig zur mechanischen Beanspruchung chemische Reaktionen initiiert. Es kann beispielsweise simultan zum Mahlvorgang Wasserstoff beaufschlagt werden und somit eine Hydrierung des Materials erfolgen. Das im Vergleich zum Metall wesentlich sprödere Hydrid wird durch die mechanische Einwirkung abgetragen und es steht eine frische Metalloberfläche für die weitere Reaktion zur Verfügung. Zusätzlich können auch Katalysatoren oder Strukturmaterialien beim Mahlen zugesetzt und somit in die nanokristallinen Domänen eingebracht werden (Dotieren) [4].

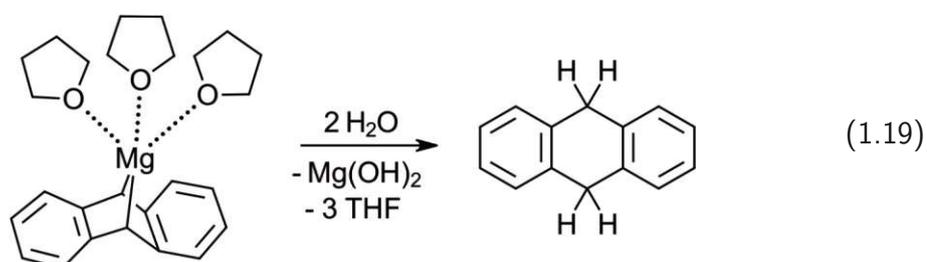
## Magnesiumanthracen

Magnesiumanthracen ist ähnlich wie eine Grignard-Verbindung aus den Ausgangsstoffen Mg und Anthracen ( $C_{14}H_{10}$ ) zugänglich (Gleichung 1.18). Als Lösungsmittel dient der zyklische Ether Tetrahydrofuran (THF), welcher die Reaktion durch die koordinierende Wirkung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs erst ermöglicht [30]. Das Ethylbromid dient zur Initiierung der Reaktion und kann durch andere Alkyl- oder Arylhalogenide ersetzt werden. Ebenso eignet sich auch Magnesiumanthracen als Initiator.



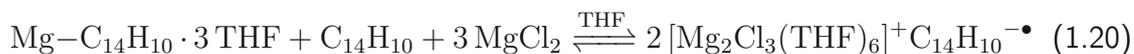
Es bildet sich ein orangefarbenes Produkt, welches in THF eine nur geringe Löslichkeit aufweist [30]. Bei der Isolation als Feststoff wird ebenfalls das in Gleichung 1.18 dargestellte THF-Addukt ( $Mg\text{-Anthracen} \cdot 3 \text{ THF}$ ) erhalten. Das Gleichgewicht liegt bei niedrigen Temperaturen auf der Seite des Komplexes [31], bei höheren Temperaturen zerfällt dieser unter Bildung von feinverteiltem Magnesium [30]. Das Gleichgewicht kann auch durch eine Verringerung der THF-Konzentration, beispielsweise durch Zusatz von Lösungsmitteln wie Toluol, verschoben werden [32].

Das Mg-Anthracen ist gegenüber Oxidationsmittel sowie protischen Substanzen (inklusive Wasser) instabil und muss daher unter inerten Bedingungen (Argon) gehandhabt werden. Bei der Protolyse bildet sich das 9,10-Dihydroanthracen [31] nach Gleichung 1.19.



Neben der Anwendung zur Darstellung von feinverteiltem Mg-Pulver kann Mg-Anthracen in vielfältiger Weise in der Synthesechemie eingesetzt werden. Es kann sowohl als Nucleophil sowie als  $1-e^-$ -Donor an Reaktionen teilnehmen, die Mg-C-Bindung ist schwach

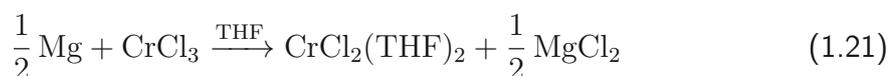
und wird leicht homolytisch gespalten. Die Funktion als 1-e<sup>-</sup>-Donor kann durch das Gleichgewicht mit dem in Gleichung 1.20 dargestellten Radikal-Anion erklärt werden. Dieses tritt als Zwischenstufe in vielen Reaktionen, insbesondere auch der katalytischen Hydrierung auf und besitzt durch das ungepaarte e<sup>-</sup> bedingt eine tiefblaue Farbe. [30]



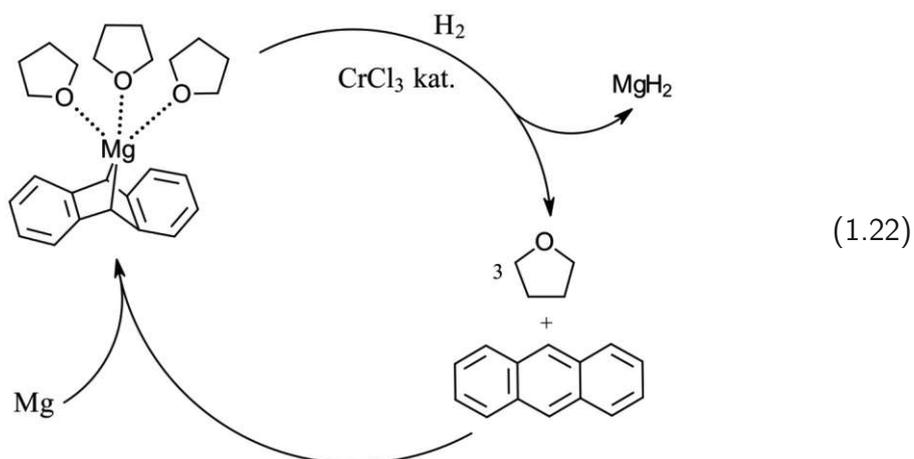
### Homogen-Katalytische Hydrierung

Durch die Bildung eines löslichen Mg-Komplex kann Magnesiumanthracen auch innerhalb eines Katalysezyklus zur Hydrierung von Magnesium angewendet werden. Es dient dabei praktisch als Phasentransferkatalysator (PTC) und bringt Mg<sup>0</sup> in die flüssige Phase, in welcher die homogene Katalyse stattfinden kann [33].

Als eigentliche Hydrierkatalysatoren wirken Übergangsmetallspezies, wozu insbesondere TiCl<sub>4</sub> und CrCl<sub>3</sub> eingesetzt werden. Letzteres wird durch Mg nach Gleichung 1.21 reduziert, dabei bildet sich vermutlich die Spezies CrCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> sowie MgCl<sub>2</sub> [34].

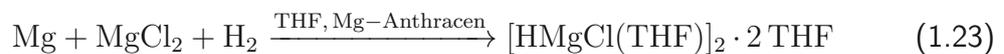


Das Magnesiumchlorid wirkt als Co-Katalysator durch die Bildung der radikalionischen Spezies nach Gleichung 1.20 [30]. Diese wird dann mit Hilfe der reduzierten Form des Chrom-Katalysators hydriert, es bildet sich MgH<sub>2</sub> in feinverteilter Form [33] und das Anthracen steht für einen neuen Katalysezyklus zur Verfügung. Dieser ist in Gleichung 1.22 dargestellt. Die Nettoreaktion entspricht der Bildung von Magnesiumhydrid aus den Elementen ( $\text{Mg} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{MgH}_2$ ).



Die mechanistischen Details der Übergangsmetallkatalyse sind in der Literatur [31][30] nicht näher beschrieben. Es erfolgt im Falle des Einsatzes von  $\text{CrCl}_3$  oder  $\text{TiCl}_4$  jedenfalls keine quantitative Reduktion zum Metall [30]. Die Spezies bleibt gelöst und wirkt wahrscheinlich ebenfalls im Rahmen eines Katalysezyklus.

Während die Reaktion bereits durch das in Gleichung 1.21 gebildete  $\text{MgCl}_2$  katalysiert wird, kann durch die Zugabe von weiterem wasserfreiem Magnesiumchlorid die Reaktionsrate wesentlich erhöht werden [31]. Als weitere Reaktion findet, speziell bei niedrigen Temperaturen, eine Reaktion zu Hydridmagnesiumchlorid nach Gleichung 1.23 statt [35]. Die Menge dieses Co-Katalysators ist daher kritisch, da mitunter unerwünschte Reaktionsprodukte gebildet werden.



## 1.5 Grundlagen der Thermischen Analyse (TA)

In dieser Arbeit wurde auf die Methode der Simultanen Thermischen Analyse (STA) zurückgegriffen. Diese setzt sich ihrerseits aus der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) sowie der Differential Scanning Calorimetry (DSC) zusammen. Im Instrument wird die Probe einem definierten Temperaturprogramm ausgesetzt, dabei wird sowohl die Massenänderung (TG-Signal) der Probe sowie die Wärmetönung (DSC-Signal) gegenüber einer Referenzprobe bestimmt. Der differentielle Massenverlust wird auch als DTG-Signal bezeichnet und kann durch Differenzierung des TG-Signals nach der Zeit  $t$  erhalten werden.

Während die gesamte Massenänderung  $\Delta m_{tot}$  sowie die (Reaktions)wärme  $\Delta H_{tot}$  (durch Integration des DSC-Signals über die Zeit) integrale Größen sind und zur Beschreibung der Thermodynamik der Proben verwendet werden können, befindet sich in den zeitabhängigen Größen des differentiellen Massenverlusts  $dm(t)/dt$  sowie dem DSC-Signal  $dH(t)/dt$  die Information über die Kinetik der untersuchten Reaktion.

Bei der Analyse von kondensierten Phasen in der TA muss in den meisten Fällen eine heterogene Kinetik angenommen werden. Dabei ist die betrachtete Reaktion insbesondere von den Grenzflächenkonzentrationen abhängig, die schwer zu quantifizieren und auch über den Reaktionsfortschritt veränderlich sind.

An Stelle der Reaktandenkonzentration tritt daher die Größe des Reaktionsumsatzes  $\alpha$ . Dieser ist aus verschiedenen Messgrößen zugänglich, unter anderem aus dem TG- sowie DSC-Signal (Gleichungen 1.24 und 1.25). [36]

$$\alpha(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_f} = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\text{tot}}} \quad (1.24)$$

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t (dH/dt)dt}{\int_{t_0}^{t_f} (dH/dt)dt} = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{\text{tot}}} \quad (1.25)$$

Die Indizes 0 und  $f$  bezeichnen dabei den Anfangs- bzw. Endzustand.  $m(t)$  bzw.  $\Delta H(t)$  sind das momentane TG-Signal bzw. das bis zur Zeit  $t$  integrierte DSC-Signal.

Die Reaktionsrate eines thermisch stimulierten Prozesses lässt sich durch Gleichung 1.26 bestimmen, sie bringt die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  mit dem Reaktionsumsatz  $\alpha$  und dem zugehörigen Reaktionsmodell  $f(\alpha)$  in Verbindung. Die Temperaturabhängigkeit ersterer kann nach Arrhenius wiederum durch  $A$ , den präexponentiellen Faktor und  $E_A$ , der Aktivierungsenergie beschrieben werden.  $R$  ist dabei die ideale Gaskonstante mit  $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Das Tupel aus den 3 Größen  $E_A$ ,  $A$  und  $f(\alpha)$  beschreibt die Kinetik der untersuchten Reaktion und wird daher oft als kinetisches Triplet bezeichnet. Eine oder mehrere dieser Größen kann beziehungsweise können durch verschiedene Methoden aus experimentellen Daten der Thermischen Analyse gewonnen werden. Dabei wird grundsätzlich zwischen modellfreien Methoden und denen, die eine Annahme eines Reaktionsmodells treffen, unterschieden. [36]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} f(\alpha) \quad (1.26)$$

# Kapitel 2

## Methoden

In diesem Kapitel sind die experimentellen Methoden beschrieben, welche im Zuge dieser Arbeit entwickelt bzw. verwendet wurden. Zur Verfolgung der initialen Wasserstoffaufnahme wurde eine volumetrische Methode angewandt. Der hierdurch ermittelte Wasserstoffmassenanteil wurde mittels Thermogravimetrie (TG) überprüft. Die Simultane Thermische Analyse (STA) wurde zusätzlich zur Untersuchung der Kinetik bei der Dehydrierreaktion nach der Kissinger-Methode verwendet. Die Charakterisierung der Morphologie der Hydride erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) - Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Die spezifische Oberfläche wurde mit der Brunauer-Emmet-Teller-Methode (BET) bestimmt.

Die in den nachfolgenden Abschnitten angeführten Messwerte des Drucks sind, sofern nicht anders vermerkt, als Überdruck angegeben. Zur Bestimmung der Wasserstoffaufnahme wird üblicherweise mit Druckdifferenzen gerechnet.

### 2.1 Initiale Aktivierungsstrategien

Im Zuge dieser Arbeit wurden mehrere Strategien untersucht, um technische Metallpulver initial zu hydrieren. Dabei wird in weiterer Folge insbesondere zwischen einer physikalisch-thermischen Strategie und einer chemischen Methode unterschieden. Experimente nach dem ersten Schema fanden ohne die Zugabe von weiteren Komponenten statt. Bei der chemischen Aktivierung wurden die Pulver in Suspension unter homogener Katalyse (siehe Abschnitt 1.4.3) hydriert. Auch die eigentliche Pulverherstellung (siehe Abschnitt 3.1) kann als mechanische Aktivierungsmethode angesehen werden, da hierbei nicht nur die

Oberfläche vergrößert, sondern mitunter auch Versetzungen in das Material eingebracht werden. Diese Effekte werden eingehend in Kapitel 4 diskutiert.

### 2.1.1 Physikalische Aktivierung

Um die Pulver physikalisch-thermisch zu aktivieren, wurde eine Pulverprobe (1,00 g) in einem Rohrreaktor unter Ar-Atmosphäre (Glovebox) eingewogen. Es folgte das Aufheizen auf die Reaktionstemperatur von 350 °C im Feinvakuum. Bei erreichter Temperaturkonstanz von  $\pm 1$  °C der Probe wurde mit  $(35 \pm 1)$  bar Wasserstoff beaufschlagt. Die Probe wurde bei konstanter Temperatur gehalten und der Druckabfall mittels Manometer aufgezeichnet.

#### Berechnung des momentanen Wasserstoffmassenanteils und des Reaktionsumsatzes während der Reaktion

Der momentane Wasserstoffmassenanteil  $\omega_{\text{H}_2}(t)$  (gleichbedeutend mit der gravimetrischen Speicherdichte) sowie der Reaktionsumsatz  $u_{\text{Mg}}(t)$  der Probe, wurden aus dem Drucksignal  $p(t)$  berechnet. Der Umsatz entspricht dem Reaktionsfortschritt  $\alpha(t)$  (siehe Gleichung 1.24), wird aber zur Unterscheidung von der mit der Thermischen Analyse untersuchten Dehydrierreaktion in weiterer Folge als  $u_{\text{Mg}}(t)$  bezeichnet. Um den Temperaturgradienten in der Apparatur zu berücksichtigen, wurden die Temperaturen innerhalb der Abschnitte des Reaktorvolumens  $V_R$  sowie des Vorratsvolumens  $V_V$  im jeweiligen Bilanzraum konstant angenommen. Dies ist besonders im Falle von  $V_R$  eine Näherung. Es wird dabei vorausgesetzt, dass sich praktisch das gesamte Volumen auf der gemessenen Fühlertemperatur befindet, die kühleren Bereiche der Verrohrung werden vernachlässigt. Da Letztere nur einem kleinen Volumen entsprechen, scheint diese Näherung zumindest für halbquantitative Messungen gerechtfertigt zu sein. Mittels Gleichung 2.1 kann die momentane Stoffmenge an Wasserstoff für die zwei Reaktorabschnitte berechnet werden (ideale Gasgleichung mit Korrekturfaktoren  $F_K(T)$ , siehe Abschnitt 2.2.2). Die Indizes  $R$  und  $V$  bezeichnen dabei das Reaktor- bzw. Vorratsvolumen.  $R$  ist die ideale Gaskonstante.

$$n_{\text{H}_2}(t) = \frac{p(t)}{R} \cdot \left( \frac{V_R \cdot [1 - F_K(T_R) \cdot p(t)]}{T_R(t)} + \frac{V_V \cdot [1 - F_K(T_V) \cdot p(t)]}{T_V(t)} \right) \quad (2.1)$$

$u_{\text{Mg}}(t)$  und  $\omega_{\text{H}_2}(t)$  errechnen sich dann aus der umgesetzten Stoffmenge an Wasserstoff  $\Delta n_{\text{H}_2}$  nach Gleichungen 2.2 bzw. 2.3.  $n_{\text{H}_2,0}$  ist die am Reaktionsbeginn im Bilanzvolumen

vorliegende Stoffmenge an  $\text{H}_2$ ,  $M_{\text{H}_2}$  und  $M_{\text{Mg}}$  sind die molaren Massen für Wasserstoff und Magnesium (2,016 bzw. 24,305  $\text{g mol}^{-1}$ ). Bei stöchiometrischem Umsatz ( $u_{\text{Mg}} = 100\%$ ) beträgt  $\omega_{\text{H}_2} = 7,66\%$ . Dieser Faktor kann auch zur Umrechnung zwischen den beiden Größen verwendet werden.

$$u_{\text{Mg}}(t) = \frac{|\Delta n_{\text{H}_2}(t)|}{n_{\text{Mg}}} \cdot 100\% = \frac{|n_{\text{H}_2,0} - n_{\text{H}_2}(t)|}{n_{\text{Mg}}} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

$$\omega_{\text{H}_2}(t) = \frac{\Delta m_{\text{H}_2}(t)}{m_{\text{Mg}}(t) + \Delta m_{\text{H}_2}(t)} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}(t) \cdot M_{\text{H}_2}}{m_{\text{Mg}}(t) + \Delta n_{\text{H}_2}(t) \cdot M_{\text{H}_2}} \quad (2.3)$$

Da die Apparaturen über die langen Reaktionszeiten eine nicht zu vernachlässigende Leckage aufwiesen, welche apparativ nicht ohne Weiteres beseitigbar war, wurde die Leckagerate durch ein lineares Modell berücksichtigt. Dazu wurde die Steigung der Funktion  $\Delta n_{\text{H}_2}(t)$  in einem Zeitintervall nach Reaktionsende durch eine lineare Funktion approximiert. Dieser leckagebedingte Überbefund  $\Delta n_{\text{H}_2,leack}(t)$  wurde anschließend vom Rohsignal  $\Delta n_{\text{H}_2}(t)$  abgezogen, um die korrigierte umgesetzte Stoffmenge an  $\text{H}_2$   $\Delta n_{\text{H}_2,korr}(t)$  zu erhalten (Gleichung 2.4). Der korrigierten Umsatz  $u_{\text{Mg},korr}(t)$  bzw. der korrigierte Wasserstoffmassenanteil  $\omega_{\text{H}_2,korr}(t)$  errechnet sich dann analog der Gleichungen 2.2 bzw. 2.3 bei der Verwendung der korrigierten Werte. Abbildung 2.1 zeigt eine solche Korrektur am Beispiel der Probe P03.

$$\Delta n_{\text{H}_2,korr}(t) = \Delta n_{\text{H}_2}(t) - \Delta n_{\text{H}_2,leack}(t) \quad (2.4)$$

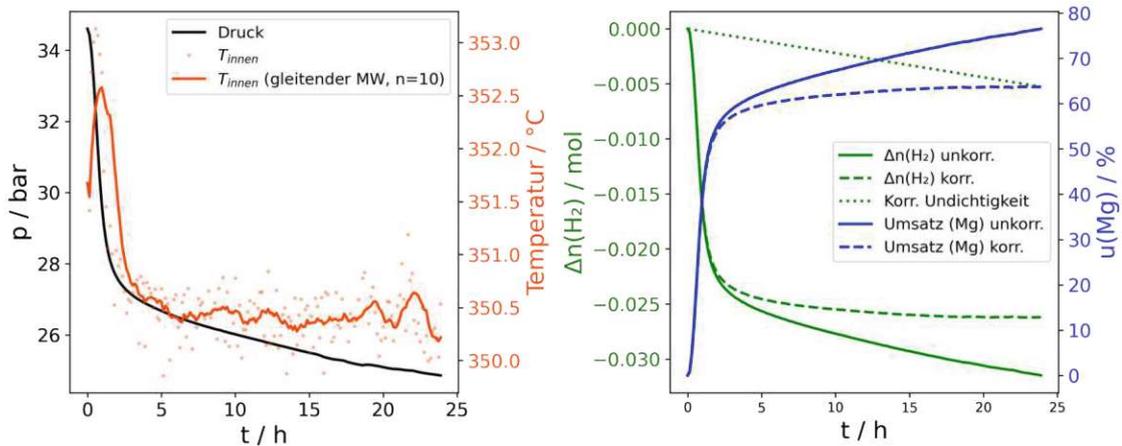


Abbildung 2.1: Korrektur des Reaktionsumsatzes für die Probe P03 - MgNi15,  $t = 24\text{ h}$ .

## 2.1.2 Chemische Aktivierung

Zur chemischen Aktivierung kam das in Abschnitt 1.4.3 eingehend erläuterte homogen-katalytische Mg-Anthracen-CrCl<sub>3</sub>-System zur Anwendung. Durch die sehr hohen Reaktivitäten der Zwischenprodukte und der Produkte gegenüber von Luft wurde auch aus sicherheitstechnischen Gründen streng darauf geachtet, dass sich die Substanzen bei allen Schritten unter einer inerten Ar-Atmosphäre befanden. Das THF (z.Syn. Fa. *Carl Roth*) wurde über Zeolith 4 Å absolutiert.

### Homogen-Katalytische Hydrierung mit Magnesiumanthracen-Chromchlorid

Die Herstellung des Katalysesystems sowie die eigentliche Hydrierung erfolgte dabei direkt im Laborautoklaven (*Berghof, BR-300*), die Befüllung mit Reagenzien wurde in einer Glovebox unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Es wurden jeweils 12,15 g (500 mmol) Mg (bei Legierungen die entsprechende Masse mit derselben Stoffmenge an Magnesium) eingewogen. Der Anteil des Katalysatorsystems betrug 1 mol % (5 mmol). Dazu wurden 783 mg Anthracen (z.Syn. Fa. *Sigma-Aldrich*) und 50 mL THF abs. zugegeben, anschließend 792 mg wasserfreies CrCl<sub>3</sub> (p.a. Fa. *Merck*). Die Aktivierung des Systems erfolgte durch die Zugabe von etwa 50 mg (0,1 mmol) des wie in Abschnitt 3.2.1 hergestellten Magnesiumanthracens. Das Gemisch wurde bei 100 min<sup>-1</sup> bei (22 ± 3) °C für 1 h gerührt. Anschließend fand ein Gaswechsel bei atmosphärischem Druck von Argon auf Wasserstoff statt.

Um die Hydrierung einzuleiten wurde die Mischung bei der zuvor genannten Temperatur und Rührerdrehzahl mit einem initialen Wasserstoffdruck von (30 ± 1) bar beaufschlagt. Die Hydrierung wurde für eine Dauer von 72 h unter Aufzeichnung des Druckabfalls fortgesetzt. Nach erfolgter Hydrierung fand ein Gasaustausch auf Argon statt, der Autoklav wurde in einer Glovebox zerlegt und die Suspension anschließend in einer Umkehrfritte (Por. 3) inertfiltriert. Das Rohprodukt wurde jeweils 3 mal mit 30 mL THF abs. nachgewaschen, bevor es im Feinvakuum getrocknet wurde. Teilweise wurden nur sehr schwer filtrierbare Niederschläge erhalten. Der Feinstanteil konnte somit nicht isoliert werden, was auch die Ausbeute negativ beeinflusste.

### Berechnung des Reaktionsumsatzes anhand des Wasserstoffdrucks

Der Reaktionsumsatz sowie die Beladung wurden analog zur im Abschnitt 2.1.1 geschilderten Methode bestimmt. Da die Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden,

unterscheiden sich die Temperaturen  $T_V$  und  $T_R$  nicht wesentlich. Dies verringert den systematischen Fehler, welcher durch den Temperaturgradienten innerhalb der Reaktionsapparatur auftritt (vorausgesetzt, die Reaktionswärme wird ausreichend schnell an die Umgebung abgeführt).

## 2.2 Apparative Aspekte der Hydrierversuche

### 2.2.1 Verwendete Hydrierapparaturen

Die Versuche zur initialen physikalischen Aktivierung (zur Durchführung siehe Abschnitt 2.1.1) wurden in einer in Zusammenarbeit mit M. Aigner konstruierten Apparatur durchgeführt. Diese erlaubt neben der Aufnahme von einfachen Hydrier- und Dehydrierkurven auch Sievert-Versuche zur Materialcharakterisierung (siehe dazu auch Abschnitt 1.2.2) und ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Das funktionale P&ID Schema kann Abbildung 2.3a entnommen werden. Abbildung 2.3b zeigt den praktisch realisierten Aufbau, der Hauptteil der Apparatur wurde in 6 mm Klemmringverschraubungen ausgeführt.

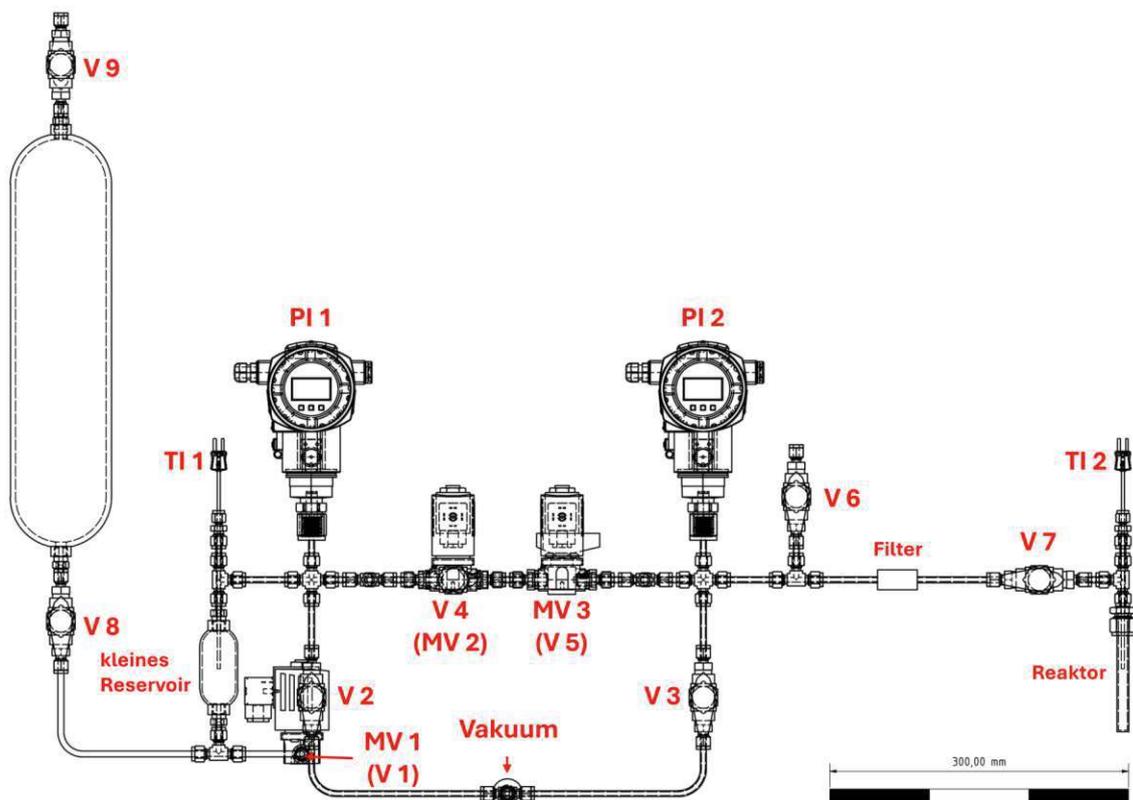
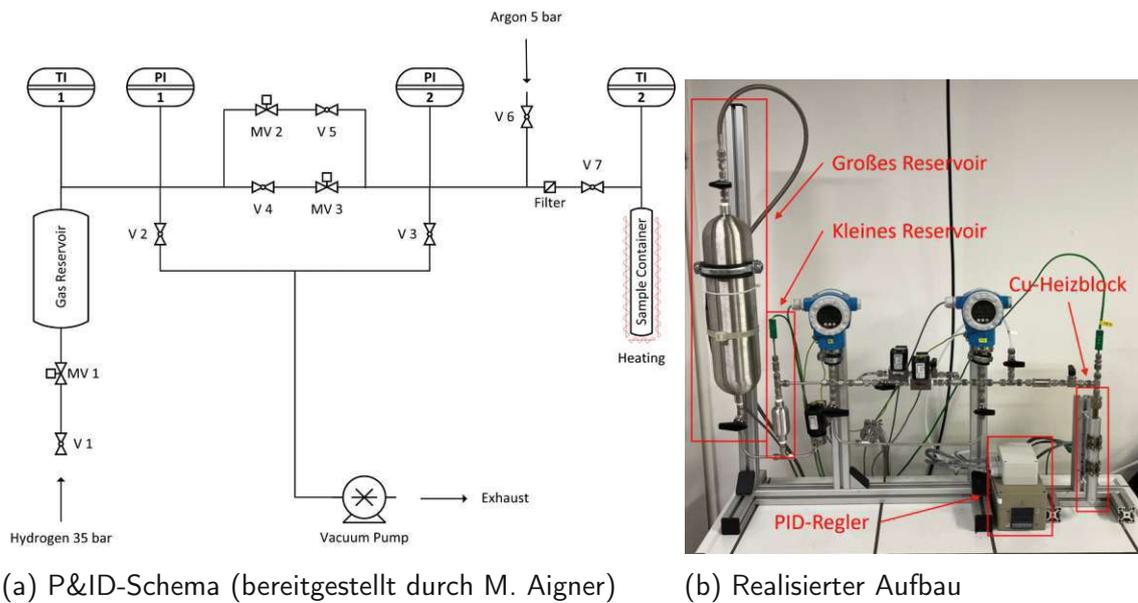


Abbildung 2.2: Aufbau der Hydrierapparatur inkl. zusätzlichem großen Reservoir für die chemischen Hydrierversuche. Die in Klammer gestellten Bauteile befinden sich in der hinteren Ebene. MV bezeichnet Magnetventile in Unterscheidung zu den manuellen Ventilen (V). Erstellt mit *Autodesk Inventor*.



(a) P&ID-Schema (bereitgestellt durch M. Aigner)      (b) Realisierter Aufbau

Abbildung 2.3: Multifunktionaler Versuchsaufbau zur Durchführung von Hydrier- und Dehydrierversuchen und zur Aufzeichnung von PCI-Kurven.

Die Apparatur wurde im Zuge dieser Arbeit in erster Linie für das Monitoring des Druckabfalls bei der Hydrierreaktion benutzt. Die Sievert-Funktionalität wurde im Rahmen der initialen Aktivierungsversuche nicht weiter verwendet.

### Physikalische Aktivierung

Nach der Installation des Probenbehältnisses mit geschlossenem Ventil V7 wurde durch die Betätigung von V3 die zuvor offene Rohrstrecke evakuiert und 3 mal mittels V6 mit Ar gespült. Das Aufheizen der Probe erfolgte im Vakuum (offenes V3) in einem PID-geregelten Cu-Heizblock. Durch Öffnen der Ventile V1, MV1, MV2 und V5 wurde die Probe mit dem voreingestellten H<sub>2</sub>-Druck von  $(35 \pm 1)$  bar beaufschlagt. Nach dem Druckausgleich wurde MV1 geschlossen, um einen abgeschlossenen Bilanzraum zu erhalten. MV2 und V5 blieben offen, um mit dem kleinen Reservoir ein für die Hydrierung ausreichendes Vorratsvolumen  $V_V$  zur Verfügung zu haben.

Während der Aktivierung wurde die Abnahme des Wasserstoffdrucks über das Manometer PI2 (Fa. *Endress Hauser*, Modell *Cerabar PMC71* mit 0,05 % relat. Genauigkeit) registriert. Dieser Wert diente zur Berechnung des Reaktionsumsatzes nach Abschnitt 2.1.1. Die Temperaturen des Vorratvolumens  $T_V$ , sowie der Probe im Reaktor  $T_R$ , wurden durch Thermoelemente (K-Typ) an den Messstellen TI1 bzw. TI2 erfasst.

Die Einzelvolumina der jeweiligen Abschnitte wurden durch die Messung des atmosphärischen Gasvolumens mittels Gasuhr (Fa. *Ritter*, Modell *TG 3*) gewonnen. Dazu wurde im Anschluss an den jeweiligen Versuch der Restdruck über die Gasuhr abgelassen. Aus der Druckdifferenz  $\Delta p$  und dem abgelesenen Volumen der Gasuhr  $V_G$  kann im isothermen Fall und ideal angenommenem Gas das jeweilige Abschnittsvolumen  $V_i$  sehr einfach nach Formel 2.5 bestimmt werden. Wichtig ist, dass die Messung erst nach dem vollständigen Abkühlen des Abschnittsvolumens auf Raumtemperatur erfolgt.

$$V_i = \frac{V_G}{\Delta p} \quad (2.5)$$

Für die initialen Hydrierversuche wurde ein Gasvolumen von  $(105 \pm 3)$  mL erhalten ( $n=4$ ). Dieses setzt sich aus dem Reaktorvolumen  $V_R = (36 \pm 1)$  mL und dem Vorratsvolumen  $V_V = (69 \pm 2)$  mL zusammen.

### Chemische Aktivierung

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, wurden die Versuche in einem Autoklav (*Berghof*, *BR-300*) durchgeführt. Dieser wurde, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, an die linke Seite der Hydrierapparatur durch eine Panzerschlauchverbindung ergänzt. Die Versuche können somit unabhängig vom Rest der Apparatur durchgeführt werden, wenn Ventil V8 geschlossen wird. Die Ventile V9 und V10 bleiben während des Versuchs geöffnet. Der Bilanzraum setzt sich somit aus dem Reaktorvolumen  $V_R$ , sowie dem Vorratsvolumen  $V_V$  zusammen (inkl. Volumen der Schlauchverbindung). Die Temperaturoaufzeichnung der Reaktortemperatur  $T_R$  erfolgt über einen Pt100-Sensor mittels Tauchhülse (TI3). Der Druck wird über das Autoklavenmanometer (Fa. *Keller*, Modell *Leo3*) als PI3 erfasst. Die Reaktorvolumina wurden für jeden Versuch gesondert mittels Gasuhr ermittelt, da sich Abweichungen aufgrund der Flüchtigkeit des verwendeten Lösungsmittels Tetrahydrofuran ergeben.

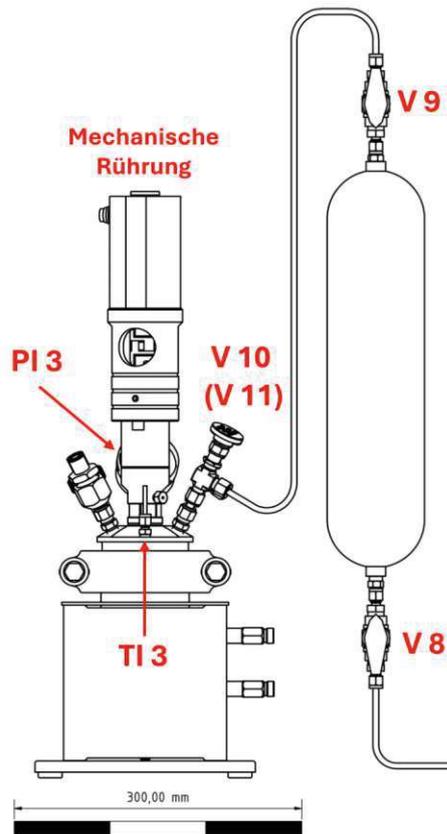


Abbildung 2.4: Apparatur zur Durchführung chemischer Aktivierungsversuche. Erstellt mit *Autodesk Inventor*.

## 2.2.2 Verwendete Zustandsgleichungen

Um die momentane Stoffmenge bei Hydrierreaktionen zu bestimmen, wurde wenn nicht anders vermerkt, auf die ideale Gasgleichung (Gleichung 2.6) zurückgegriffen.

$$n_{ideal} = \frac{pV}{RT} \quad (2.6)$$

$p$  ist der absolute Druck,  $V$  das (korrigierte) Reaktionsvolumen,  $n$  die Stoffmenge,  $R$  die ideale Gaskonstante ( $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) und  $T$  die absolute Temperatur.

Der systematische Fehler der errechneten Stoffmenge wurde im verwendeten Temperatur- und Druckbereich durch den Vergleich mit der unter Anwendung der Van-der-Waals (vdW)-Gleichung (Gleichung 2.7) mit den vdW-Koeffizienten für Wasserstoff  $a = 24,52 \cdot 10^{-3} \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$  und  $b = 26,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  [1] errechneten Stoffmenge verglichen.

Die Lösung der vdW-Gleichung erfolgte dabei numerisch, als Startwert für das Newton-Verfahren dient der mit Hilfe der idealen Gasgleichung berechnete Wert. Die Abweichungen betragen bei einem T/p-Paar von (623,15 K/3,6 MPa) unter 1,5 %, bei (298,15 K/3,6 MPa) unter 2,5 %. Diese Abweichung ist im gegebenen Kontext gegenüber anderen Messunsicherheiten zwar vernachlässigbar, lässt sich jedoch sehr leicht korrigieren.

Der Fehler zeigt bei den gegebenen Temperaturen einen linearen Trend, was in Abbildung 2.5 sichtbar ist. Durch lineare Regression können Funktionen zur Korrektur der ideal berechneten Stoffmenge  $n_{ideal}$  für bestimmte Temperaturen berechnet werden (Gleichung 2.8). Die Korrekturfaktoren  $F_K(T)$  für T= 623,15 und 298,15 K sind  $4,16 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $6,78 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ .

$$n_{vdW} = \frac{(p + n^2 a/V^2)(V - nb)}{RT} \quad (2.7)$$

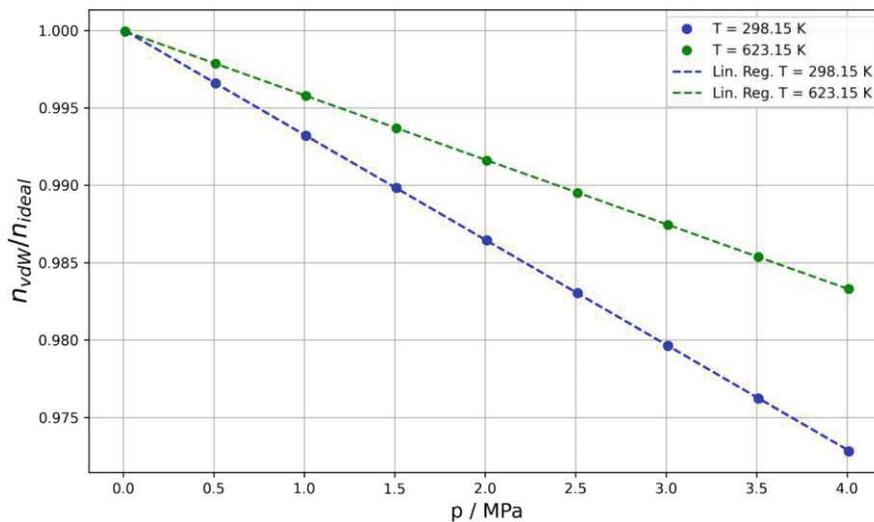


Abbildung 2.5: Abweichung der mit der idealen Gasgleichung berechneten Stoffmenge  $n_{ideal}$  von der mittels der Van-der-Waals Gleichung berechneten Werte  $n_{vdW}$  in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

$$n_{vdW} = n_{ideal} \cdot (1 - F_K(T) \cdot p) \quad (2.8)$$

## 2.3 Analytik und Charakterisierung

### 2.3.1 Simultane Thermische Analyse (STA)

Sämtliche Analysen wurden an einem Gerät des Typs *STA 449C* (Fa. Netzsch) durchgeführt. Die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgte mit einem gekoppelten FTIR-Spektrometer (Fa. Bruker, Modell *Tensor II*). Es wurde ein TG/DSC-Probenträgersystem mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel ( $V = 85 \mu\text{L}$ ) verwendet. Sämtliche Messungen wurden unter Argon 5.0 bei der Flussrate  $\dot{V} = 60 \text{ mL min}^{-1}$  durchgeführt.

Das Intervall der Temperaturprogramme betrug jeweils 33 bis  $500^\circ\text{C}$ . Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Wasserstofffreisetzung wurde die Heizrate  $\beta$  variiert, dabei kamen Steigungen von 20, 10, 5 und  $2,5 \text{ K min}^{-1}$  zur Anwendung. Für jede Heizrate wurde eine separate Auftriebskorrektur durchgeführt. Für allgemeine Bestimmungen des Wasserstoffmassenanteils  $\omega_{\text{H}_2}$  wurde eine Heizrate von  $20 \text{ K min}^{-1}$  gewählt. Diese Rate gewährleistet ein nur kurzes Verweilen der Probe bei höheren Temperaturen, bei welchen es zur Oxidation der Probe durch Spuren von Verunreinigungen ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) im verwendeten Inertgas Ar kommen kann [37]. Die Onset-Temperaturen wurden mit der Tangentenmethode bestimmt.

Um die Proben einem minimalen Luftkontakt auszusetzen, wurden die leeren Probentiegel auf einer Analysenwaage tariert und die Proben in einer Glovebox in die Tiegel überführt. Die Masse der befüllten Tiegel wurde direkt vor dem Experiment bestimmt. Somit kann eine langwierige Manipulation der Pulver an Luft vermieden werden. Die Einwaage betrug je nach Reaktivität der Pulver etwa 10-30 mg, wobei bei reaktiven Pulvern und geringen Heizraten eine höhere Einwaage aufgrund der Oxidation durch Verunreinigungen im Inertgas gewählt wurde.

#### Berechnung des Hydridgehalts

Der Wasserstoffmassenanteil  $\omega_{\text{H}_2}$  ist gleich der relativen Massenabnahme bei der Dehydrierung  $\Delta m_{dehyd}$  bezogen auf die Ausgangsmasse  $m_0$ . Der Hydridgehalt  $\omega_{\text{MgH}_2}$  folgt dann nach Gleichung 2.9 mit den molaren Massen für Wasserstoff,  $M(\text{H}_2) = 2,016 \text{ g mol}^{-1}$  sowie  $M(\text{MgH}_2) = 26,321 \text{ g mol}^{-1}$  und der Ausgangsmasse  $m_0$ .

$$\omega_{\text{MgH}_2} = \frac{\Delta m_{dehyd}}{m_0} \cdot \frac{M(\text{MgH}_2)}{M(\text{H}_2)} = 13,06 \cdot \frac{\Delta m_{dehyd}}{m_0} \quad (2.9)$$

## Reaktionskinetik der Dehydrierreaktion: Kissinger-Methode

Eine qualitative Beurteilung der Reaktionskinetik ist bereits durch den Vergleich der DSC- bzw. DTG-Kurve verschiedener Proben bei der selben Heizrate gegeben. Bei geringen Aktivierungsenergien nehmen die Temperaturen bei den Peakmaxima  $T_p$  sowie die Onset-Temperaturen geringe Werte an und vice versa.

Werden die Proben verschiedenen Temperaturprogrammen ausgesetzt, lassen sich auch quantitative Aussagen über die Aktivierungsenergie sowie den präexponentiellen Faktor der jeweiligen Reaktion treffen. Eine der einfachsten Methoden zur Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_A$  einer thermisch stimulierten Reaktion ist jene nach Kissinger [38][39]. In ihrer allgemeinen Form kann diese nach Gleichung 2.10 formuliert werden [40]. Dabei ist  $\beta$  die (lineare) Heizrate ( $dT/dt$ ) und  $T_p$  die Peaktemperatur eines differentiellen Signales der TA (DSC oder DTG).  $\alpha_p(\beta)$  ist der Reaktionsumsatz am Peakmaximum, dieser ist im Allgemeinen von der Heizrate abhängig [41].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(-\frac{AR}{E_A} \frac{df(\alpha_p(\beta))}{d\alpha}\right) - \frac{E_A}{RT_p} \quad (2.10)$$

Ein Reaktionsmodell erster Ordnung ( $f(\alpha) = 1 - \alpha$ ) impliziert die Unabhängigkeit von  $\alpha_p$  von der Heizrate ( $\frac{df(\alpha)}{d\alpha} = -1$ ). Mit dieser Annahme kann Gleichung 2.10 in differentieller Form nach Gleichung 2.11 formuliert werden. Hierbei wird augenscheinlich, dass durch die Auftragung von  $\ln(\beta/T_p^2)$  gegen  $(1/T_p)$  die Aktivierungsenergie aus der Geradensteigung zugänglich ist. Grundsätzlich lässt sich somit auch der präexponentielle Faktor aus dem Ordinatenabschnitt nach Gleichung 2.12 berechnen (dies ist bedingt durch das nochmalige Auftreten von  $E_A$  in diesem Term jedoch eine recht inakkurate Methode aufgrund der Fehlerfortpflanzung).

$$E_A = -R \frac{d \ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)}{dT_p^{-1}} = -R \cdot \text{Steigung} \quad (2.11)$$

$$A = \frac{\beta E_A}{RT_p^2} \cdot e^{\frac{E_A}{RT_p}} = \frac{E_A}{R} \cdot e^{\text{Achsenabschnitt}} \quad (2.12)$$

### 2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Für sämtliche Untersuchungen wurde ein Elektronenmikroskop der Fa. *Tescan*, Modell *Vega 1* mit einer W-Elektronenquelle verwendet. Die hydrierten Proben wurden vor den REM-Analysen mit Kohlenstoff bedampft, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten. Für metallische Proben erfolgte keine gesonderte Probenvorbereitung.

Zur Bildgebung wurden sowohl der Sekundärelektronen- (SED) als auch der Rückstreuelektronendetektor (BSED) verwendet. Dabei wurde eine Arbeitshöhe von 10-15 mm gewählt. Die Beschleunigungsspannung betrug im Regelfall 10 kV, um auch Oberflächendetails auflösen zu können.

Bei der Aufnahme der EDX-Spektren betrug die Arbeitshöhe, bedingt durch die geometrische Anordnung des Si(Li)-Detektors, 35 mm. Die Spektren, Linescans bzw. Mappings wurden nach erfolgter Zählratenoptimierung und einer quantitativen Optimierung an Cu aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung wurde dabei im Regelfall mit 20 kV gewählt. Es wurden sowohl EDX-Spektren von Bildbereichen als auch Element-Mappings über den gesamten Bildausschnitt aufgenommen, die Auswertung der Mappings erfolgte nach Export der Daten mit der *Python*-Bibliothek *HyperSpy* [42]. Die Intensitätssignale der EDX-Linescans wurden exportiert und mittels individuell erstelltem *Python*-Skript auf die Elektronenbilder überlagert.

Es ist zu beachten, dass mittels EDX die Detektion von Wasserstoff (im Hydrid) nicht möglich ist. Phasen, welche Wasserstoff enthalten, weisen nur geringe Rückstreukoeffizienten auf. Um die sichere Unterscheidung zwischen Hydrid- und Metallphase mittels Z-Kontrast in den BSED-Bildern gewährleisten zu können, wurden Schriffe der Pulver angefertigt (Epoxidharz, Schleifmedium: Aceton). Durch die plane Oberfläche kann der (schwache) Topographiekontrast der BSE-Bilder minimiert werden. Somit ist eine Visualisierung der wasserstoffreichen Probenbestandteile möglich, diese erscheinen im BSE-Bild mit geringerer Intensität (dunkler) gegenüber der metallischen Mg-Phase. Durch EDX-Linescans über die Probe kann ebenfalls indirekt der Übergang zwischen Hydrid- und Metallphase nachgewiesen werden, da die Intensität der  $Mg - K_{\alpha}$ -Linie beim Scannen über die Phasengrenze zwischen Hydrid und Metall deutlich zunimmt.

Die Kontaktzeit mit der Umgebungsluft wurde bei sämtlichen Schritten möglichst kurz gehalten, kann aber nicht gänzlich vermieden werden.

### 2.3.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit der BET-Methode

Die Messungen der spezifischen Oberfläche wurden an einem Gerät der Fa. *micromeritics*, Modell *TriStar II 3020* durchgeführt. Als Adsorptivgas wurde Stickstoff 5.0 verwendet, die Messung fand bei 77 K (Siedepunkt  $N_2$ ) statt. Sämtliche Proben wurden unter Argonatmosphäre in die Probengefäße eingewogen (Glovebox). Die Atmosphäre in den Messrohren wurde erst nach der Evakuierung durch das Instrument auf Stickstoff gewechselt, die Probe war somit nur kurze Zeit der oxidativen Atmosphäre ausgesetzt.

Die von der Gerätesoftware generierten Messwerte konnten bei den hohen spezifischen Oberflächen der chemisch aktivierten Pulver ohne weitere Korrektur verwendet werden. Bei niedrigen spezifischen Oberflächen wurde das lineare Intervall der BET-Isotherme manuell angepasst.

Aus Zeitgründen konnte nicht bei allen Messungen eine Dreifachbestimmung durchgeführt werden. Es wurden daher zwei Proben mittels Dreifachbestimmung vermessen, eine für den unteren ( $(3,29 \pm 0,26) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und eine für den oberen ( $(40,67 \pm 0,77) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) Messbereich. Die methodische Standardabweichung einer Einzelprobe  $s_{meth}$  wurde durch Multiplikation des Messwerts mit der relativen Standardabweichung (8,0 % für die Metallpulver und die physikalisch aktivierten Proben sowie 1,9 % für die chemisch aktivierten Proben) erhalten.

Die Standardabweichung einer Einzelmessung  $s_{ges}$  ergibt sich aus der Varianz der linearen Regression der BET-Isotherme  $s_{BET}^2$  und der wie oben beschriebenen Methodenvarianz  $s_{meth}^2$  nach Gleichung 2.13.

$$s_{ges} = \sqrt{s_{BET}^2 + s_{meth}^2} \quad (2.13)$$

# Kapitel 3

## Experimentelle Resultate

### 3.1 Verwendete Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien für die verschiedenen Untersuchungen dienten Mg-basierte Metallpulver, welche durch zwei verschiedene Herstellungsrouten erzeugt wurden und in Tabelle 3.1 angeführt sind.

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Metallpulver

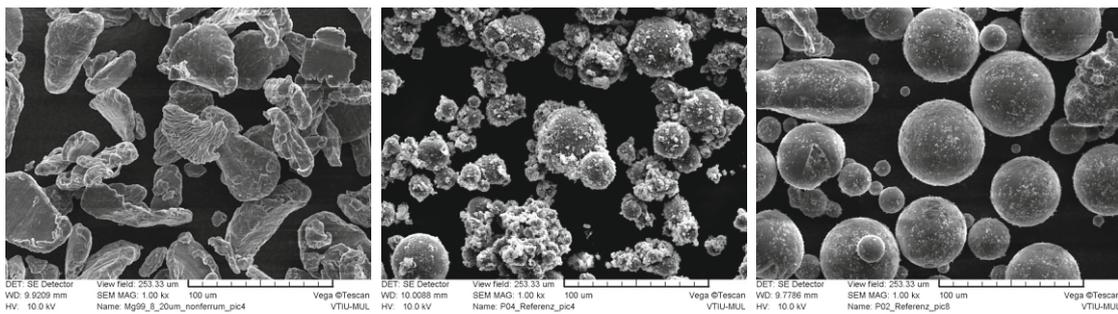
Bezeichnung	Zusammensetzung	Produktionsmethode	Hersteller
P02	Mg	gasatomisiert	<i>Coogee Titanium</i>
P03	MgNi15	gasatomisiert	<i>Metalpine</i>
P04	Mg	gasatomisiert	<i>Metalpine</i>
P13	Mg	gekratzt	<i>non ferrum</i>

Pulver der Fa. *non ferrum* wurden durch das Zerkleinern von Metallbarren geeigneter Legierung durch Kratzen erzeugt. Dieser Prozess findet an der Luftatmosphäre statt. Dadurch ergeben sich asphärische Partikel, ebenfalls werden durch die hohe mechanische Beanspruchung Versetzungen in das Material eingebracht (siehe Abbildung 3.1a). Bei sehr feinen Pulverfraktionen und geringen Konzentrationen der Legierungselemente findet unter Umständen eine ungleiche Verteilung der Phasen auf die einzelnen Körner statt. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein siebklassiertes Reinformmagnesiumpulver mit der Fraktion  $< 20 \mu\text{m}$  verwendet (P13).

Die Pulver der Fa. *Metalpine* wurden durch die Gasatomisierung von Drähten, welche durch das *LKR Ranshofen, AIT* hergestellt wurden, erzeugt. Hierbei wird der Draht an der Spitze

aufgeschmolzen und die schmelzflüssige Legierung vom Inertgasstrom (Argon) mit hoher Relativgeschwindigkeit zerstäubt. Die Tröpfchen kühlen stromabwärts ab und erstarren. Es werden Pulver mit sehr hoher Sphärizität erhalten (siehe Abbildung 3.1b). Durch die schnellen Abkühlraten können auch gleichmäßigere Verteilungen der Phasen aufgrund der verminderten Entmischungsvorgänge erhalten werden (sofern die Verteilung im Draht vor der Verdüsung zumindest annähernd homogen ist). Bei gleicher Korngrößenverteilung ist die spezifische Oberfläche, bedingt durch die Kugelgeometrie, geringer als im Falle der gekratzten Pulver. Für die Versuche in dieser Arbeit wurde auf zwei Pulver zurückgegriffen - ein Reinmagnesiumpulver (P04) und ein Pulver mit der Zusammensetzung MgNi15 (P03). Die Pulver wurden direkt nach der Verdüsung in einem dicht verschließbaren Behältnis unter Argon abgefüllt. Das Umfüllen und die anschließende Manipulation fanden ausschließlich in einer Glovebox unter Ar statt. Dadurch bestand zu keiner Zeit ein direkter Luftkontakt. Die Partikelgrößenverteilung ist rein durch den Verdüsungsvorgang bestimmt, es fand keine weitere Klassierung statt. Wie in Abbildung 3.1b zu sehen ist, ergibt sich dadurch ein hoher Anteil von Agglomeraten und Satelliten.

Daneben wurde noch ein Pulver der Fa. *Coogee Titanium* mit einer Partikelgröße  $< 70 \mu\text{m}$  verwendet (Abbildung 3.1c). Dieses wurde ebenfalls durch Gasatomisierung hergestellt, jedoch an Luftatmosphäre gelagert (verschlossenes Behältnis, Lagerungszeit: 2 Jahre). Die Probe dient als Beispiel für ein kommerziell erhältliches Pulver mit einer etwas stärker ausgeprägten Passivschicht.



(a) Reinmagnesiumpulver P13, hergestellt durch Kratzen (*non ferrum*)  
 (b) Reinmagnesiumpulver P04, hergestellt durch Gasatomisierung (*Metalpine*)  
 (c) Reinmagnesiumpulver P02, hergestellt durch Gasatomisierung (*Coogee Titanium*)

Abbildung 3.1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausgangspulver (Sekundärelektronenbilder).

Die Partikelgrößenverteilungen für sämtliche verwendeten Pulver befinden sich im Anhang (Abschnitt A.1). Die Analysen wurden von der Fa. *Metalpine* durchgeführt.

## 3.2 Synthetischer Teil

### 3.2.1 Synthese von Magnesiumanthracen

Das Magnesiumanthracen wurde mit einem groben Mg-Pulver ( $d < 150 \mu\text{m}$ , Fa. Coogee Titanium) hergestellt, um eine kontrollierte Reaktion zu gewährleisten. Sämtliche Reaktionschritte wurden unter Argon durchgeführt. Die Absolutierung der Lösungsmittel erfolgte über einem Molekularsieb ( $4 \text{ \AA}$ ).

2,5 g (102,9 mmol) Magnesium sowie 20,17 g (113,2 mmol, 10 % Überschuss) Anthracen wurden zusammen mit 20 Glaskugeln ( $d = 4 \text{ mm}$ , Mahlkörper) in 125 mL absolutem Tetrahydrofuran (THF) in einem Rundkolben suspendiert. Das Gemisch wurde für 5 min mittels Ar-Kanüle entgast. Anschließend wurde über einen Septumstopfen 0,2 mL Ethylbromid (EtBr) zugegeben, um die Reaktion zu initiieren. Nach einer Zeit von 30 min war eine Grünfärbung beobachtbar, in weiterer Folge der Reaktion fand die Ausscheidung eines hellorangenen Niederschlags des Produktes statt. Gegen Ende der Reaktion war in der Reaktionsmischung kein verbleibendes Magnesium mehr sichtbar. Die Reaktion wurde bei  $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$  insgesamt über 8 Tage magnetisch gerührt. Es erfolgte eine Inertfiltration, der Niederschlag wurde 2 mal mit jeweils 30 mL THF abs. gewaschen. Die Trocknung erfolgte im Feinvakuum, wobei sich ein stabiler Filterkuchen bildete. Dieser war nur schwer aus der Umkehrfritte zu entfernen. Der Transfer in ein Probengefäß erfolgte in einer Glovebox, die Glaskugeln wurden manuell separiert. Es wurde eine Ausbeute von 25,39 g (60,6 mmol, 59 % d.Th.) eines orangen, kompakten Pulvers erhalten. Verluste ergaben sich vor allem durch die unvollständige Isolierung des Produkts aus der Umkehrfritte. Abbildung 3.2 zeigt die Farbentwicklung beim Reaktionsverlauf sowie das fertige Produkt in der Umkehrfritte.



(a) Reaktionsbeginn,  $\Delta t = 0 \text{ h}$

(b)  $\Delta t = 0,5 \text{ h}$

(c) Reaktionsende,  $\Delta t = 192 \text{ h}$

(d) Fertiges Produkt in der Umkehrfritte

Abbildung 3.2: Synthese und Isolierung von Magnesiumanthracen.

Das Produkt wurde sowohl als Initiator bei der chemischen Aktivierung als auch zur Herstellung von feinverteiltem Mg verwendet.

### 3.2.2 Synthese von aktivem Mg aus Magnesiumanthracen

10 g (23,9 mmol) Magnesiumanthracen wurden in einen mit einem Rückflusskühler ausgestatteten Dreihalsrundkolben unter Argon vorgelegt. Unter magnetischer Rührung wurden innerhalb von 30 min insgesamt 50 mL abs. Toluol über einen Septumstopfen zugegeben. Bei Raumtemperatur war keine Reaktion feststellbar, weshalb mit einem Sandbad geheizt wurde. Das Reaktionsgemisch nahm einen zunehmend dunkleren Farbton an und wurde noch 60 min am Siedepunkt des Lösungsmittels gehalten. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde inert filtriert. In der Umkehrfritte waren neben dem grauen Magnesiumpulver noch farblose Kristalle des ausgeschiedenen Anthracens sichtbar (siehe Abbildung 3.3c). Das Rohprodukt wurde 4 mal mit jeweils 30 mL heißem Toluol gewaschen, um den Großteil des Anthracens aus dem Produkt zu entfernen. Anschließend wurde im Feinvakuum getrocknet und das Produkt in der Glovebox überführt. Es wurden 1,32 g eines grauen Pulvers erhalten. In der TGA wurde ein Massenverlust von 40,8 % ermittelt, Anthracen konnte in der FTIR-Kopplung als Hauptkomponente identifiziert werden. Das so hergestellte Mg-Pulver hat daher eine maximale Reinheit von 59,2 %, somit entspricht die Ausbeute an Magnesium 0,78 g (24,2 mmol, 101 % d.Th.).



(a) Reaktionsbeginn,  $\Delta t = 0$  h  
(b)  $\Delta t = 0,5$  h

(c) Rohprodukt in der Umkehrfritte inkl. Anthracenkristalle  
(d) Fertiges Produkt in der Umkehrfritte

Abbildung 3.3: Herstellung von aktivem Magnesiumpulver durch die thermisch unterstützte Zersetzung von Magnesiumanthracen in Toluol.

Das Magnesiumanthracen konnte praktisch quantitativ umgesetzt werden. Die Aufreinigung ist aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Anthracen in gängigen Lösungsmitteln schwierig, sie könnte alternativ durch Sublimation von Anthracen im Vakuum erfolgen.

### 3.3 Wasserstoffabsorption - Hydrierversuche

#### 3.3.1 Physikalische Aktivierung

Abbildung 3.4 zeigt die zeitlichen Verläufe des Wasserstoffmassenanteils  $\omega_{H_2}$  bei der physikalischen Aktivierung, sowie die erste Ableitung nach der Zeit  $d\omega_{H_2}/dt$  (Absorptionsrate). Die Werte wurden wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben aus der  $H_2$ -Druckabnahme berechnet, die Undichtigkeit mit einem linearen Modell korrigiert. Die Ableitung wurde mittels Savitzky-Golay-Filter [43] der *SciPy*-Bibliothek [44] mit einer Fensterbreite von 5 und einer polynomiellen Ordnung von 2 berechnet. Hierbei findet simultan eine Glättung der Daten statt, was für die numerische Differenzierung essentiell ist. Die Diagramme der Rohdaten (Temperatur- und Druckverläufe) sowie der Korrekturen finden sich im Anhang (Abbildung A.2). Die Temperaturverläufe zeigen deutlich den exothermen Charakter der Reaktion. Bei den unter Ar gasatomisierten Proben ist die Temperaturerhöhung aufgrund der hohen Reaktionsrate besonders deutlich ausgeprägt.

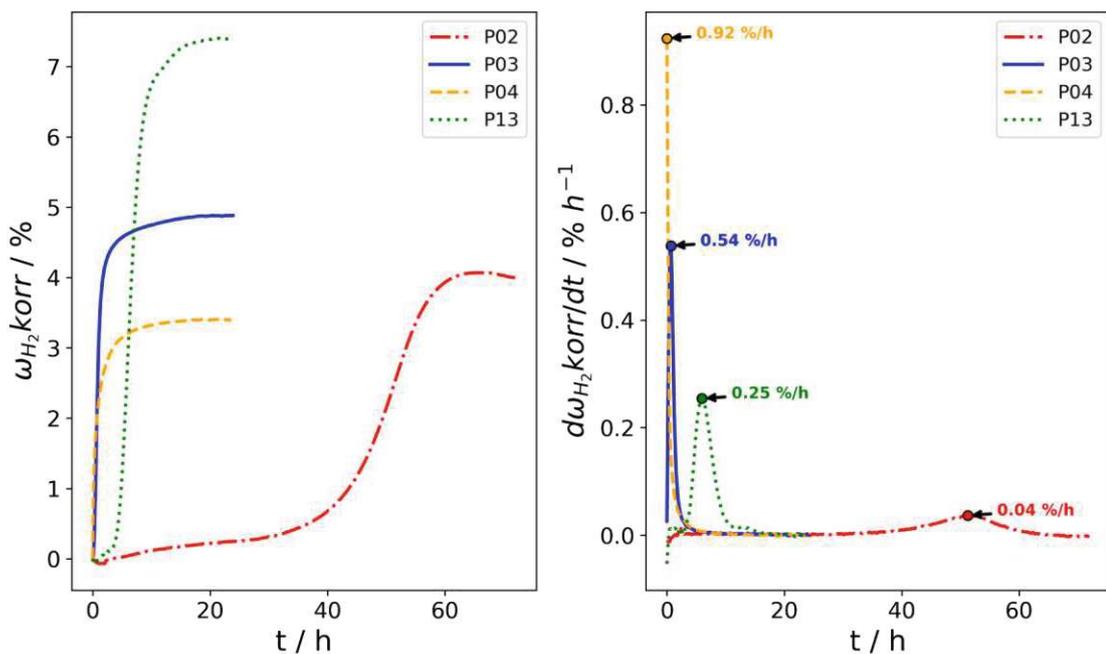


Abbildung 3.4: Zeitliche Verläufe des Wasserstoffmassenanteils bei der physikalischen Aktivierung verschiedener Pulverproben, sowie die zugehörigen Absorptionsraten (1. Ableitungen des Wasserstoffmassenanteils nach der Zeit).  $T = (350 \pm 5)^\circ\text{C}$ ,  $p_{H_2,0} = (35 \pm 1) \text{ bar}$  und  $t = 24$  bzw.  $72 \text{ h}$ .

Während die gasatomisierten Pulver P03 und P04 initial sehr hohe Absorptionsraten aufweisen, zeigt die an der Luft gekratzte Probe P13 eine Initialphase ohne merkliche Hydrierung. Dieser Effekt kann vermutlich auf die stärker ausgeprägte Passivschicht

zurückgeführt werden, vergleicht man die Probe mit den in Ar verdüsten Pulvern. Das kommerzielle Pulver P02 dient als Vergleichsprobe für ein länger an Luftatmosphäre gelagertes Pulver und zeigt nach einer sehr langen Initialphase eine nur langsame Absorption von Wasserstoff.

Beim Wendepunkt des momentanen Wasserstoffmassenanteils findet die Absorption mit maximaler Geschwindigkeit statt. Diese maximale Absorptionsrate gibt Aufschluss über die Reaktionsgeschwindigkeit im annähernd linearen Intervall des Kurvenverlaufs. Zu beachten ist die unsichere Bestimmung der maximalen Absorptionsrate des sehr aktiven Pulvers P04, da die Reaktion prompt bei der Wasserstoffbeaufschlagung mit hoher Rate erfolgt. Es wurde daher eine niedrige Fensterbreite von 5 Datenpunkten für das Savitzky-Golay Filter gewählt.

Der Wasserstoffmassenanteil  $\omega_{H_2}$  des gekratzten Pulvers P13 erreicht fast den theoretisch möglichen Maximalwert von 7,66 %. Auch das Pulver P03 erreicht einen hohen Wasserstoffmassenanteil von fast 5 %, berücksichtigt man den Ni-Gehalt von 15 % (theoretisch möglicher Maximalwert: 6,46 %  $H_2$ ). Interessanterweise kommt die Reaktion beim anfänglich mit hoher Absorptionsrate reagierenden Pulver P04 zu einem vorzeitigen Ende, es verbleibt eine nur teilhydrierte Probe. Das Vergleichspulver P02 zeigt eine wesentlich geringere Absorptionsrate und einen mit P04 vergleichbaren Hydriergrad.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich folgern, dass die Produktionsrouten bzw. die Beschaffenheit der Partikel einen Einfluss auf die erreichbare Speicherkapazität bei der initialen physikalischen Aktivierung hat. Zusätzlich kann festgehalten werden, dass Pulver, welche unter inerten Bedingungen produziert und gehandhabt wurden, keine verzögerte Reaktion in Form einer Initialphase zeigen.

### 3.3.2 Chemische Aktivierung

Die chemischen Aktivierungen wurden wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben durchgeführt. Die zeitlichen Verläufe des Wasserstoffmassenanteils und der Absorptionsrate können Abbildung 3.5 entnommen werden. Die Diagramme der Rohdaten sowie der Korrekturen finden sich im Anhang (Abbildung A.3). Die Absorptionsrate wurde nach dem gleichen Schema wie bei der physikalischen Aktivierung ermittelt. Aufgrund des höheren Messrauschens wurde eine größere Fensterbreite von 20 Werten für das Savitzky-Golay-Filter gewählt.

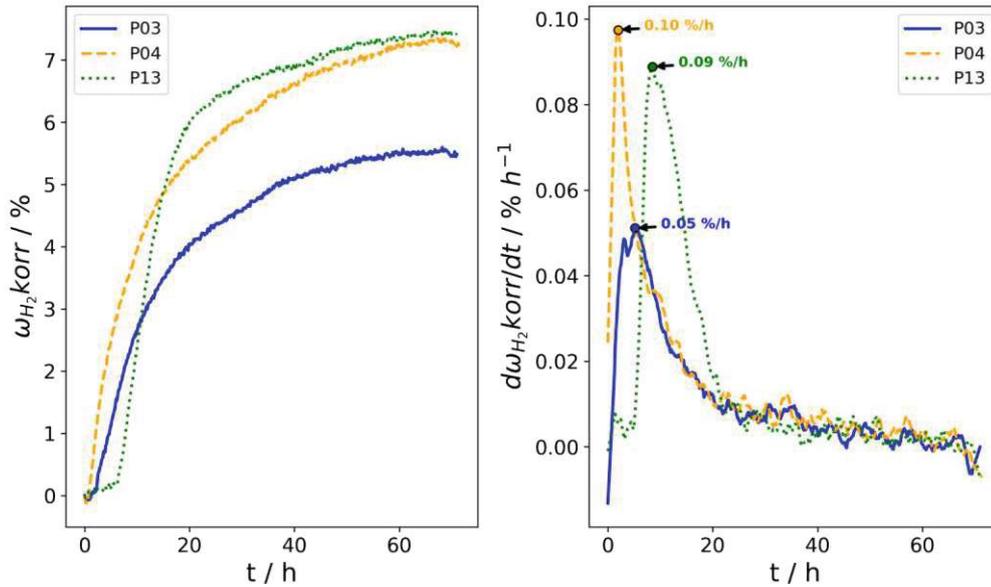


Abbildung 3.5: Zeitliche Verläufe des Wasserstoffmassenanteils bei der chemischen Aktivierung verschiedener Pulverproben sowie der Absorptionsrate (1. Ableitungen des Wasserstoffmassenanteils nach der Zeit). Katalysator: 1 mol % Anthracen, 1 mol %  $\text{CrCl}_3$  in Tetrahydrofuran.  $T = (25 \pm 3)^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2,0} = (30 \pm 1)$  bar und  $t = 72$  h.

Die chemische Aktivierung zeigt für beide Reinformproben P04 und P13 einen recht ähnlichen Verlauf, dies gilt auch für die Probe P03 jedoch mit niedrigerem maximalen Wasserstoffmassenanteil. Bei der Probe P13 ist eine längere Initialphase von 7 h zu verzeichnen, danach erfolgt die Hydrierung mit hoher Geschwindigkeit.

### 3.3.3 Fehlerbetrachtung

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen der Wasserstoffabsorption wurden für eine halbquantitative Analyse herangezogen. Für die Quantifizierung der bei der Hydrierung erreichten Wasserstoffmassenanteile wurden die Ergebnisse der Thermogravimetrie verwendet (siehe Abschnitt 3.4.2).

Da die Versuche über sehr lange Zeiträume durchgeführt wurden, war die Leckage der Versuchsanordnung nicht vernachlässigbar und musste korrigiert werden. Dies führt zu systematischen Fehlern der Messung, da das lineare Modell den realen Druckverlust durch Leckage nur approximiert. Eine zusätzliche Fehlerquelle ergibt sich durch die auftretenden Temperaturgradienten innerhalb der Bilanzräume, welche die Ermittlung der Stoffmenge nur in erster Näherung ermöglichen (zur Berechnung siehe Abschnitt 2.1.1). Dieser Fehler ist bei der physikalischen Aktivierung ( $T = 350^\circ\text{C}$ ) deutlich ausgeprägter als bei den chemischen Aktivierungsversuchen, welche bei etwa  $25^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden.

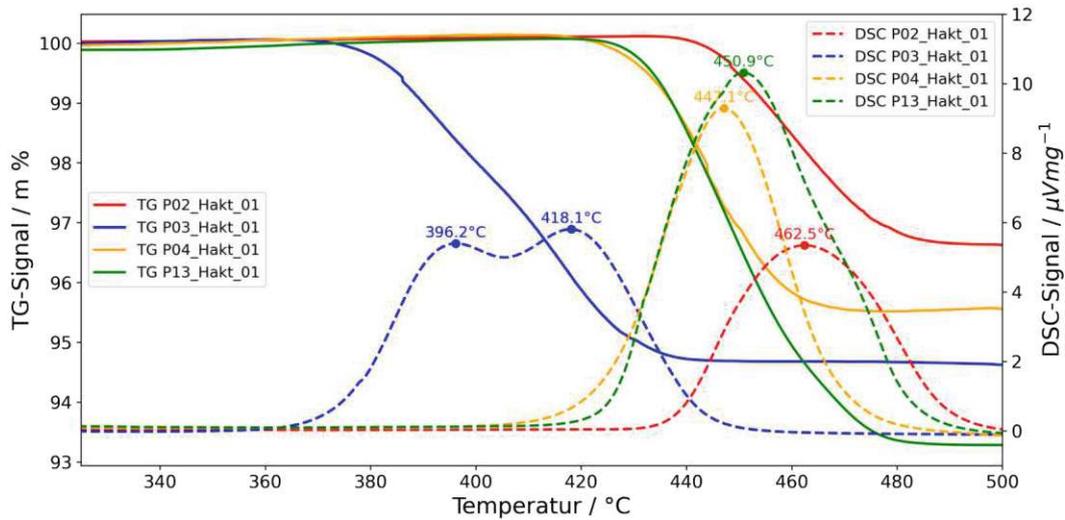
Für die Ermittlung von kinetischen Daten ist eine exakte Kontrolle der Temperatur notwendig, da über Arrhenius eine exponentielle Abhängigkeit mit der Temperatur besteht. Hinreichend isotherme Reaktionsbedingungen sind bei besonders schnellen Reaktionen wie der Hydrierung von P04 nur sehr schwer herzustellen, da die Hydridbildung stark exotherm erfolgt. Bei dem genannten Fall wurde initial eine Temperaturerhöhung von 10 °C registriert (siehe Abbildung A.2b im Anhang). Durch die Verwendung von geringeren Probenmassen und einer Geometrie, welche den thermischen Kontakt von Probe und Probenhalter erhöht, könnte dieser Temperaturanstieg minimiert werden.

## 3.4 Wasserstoffdesorption - Thermische Analyse

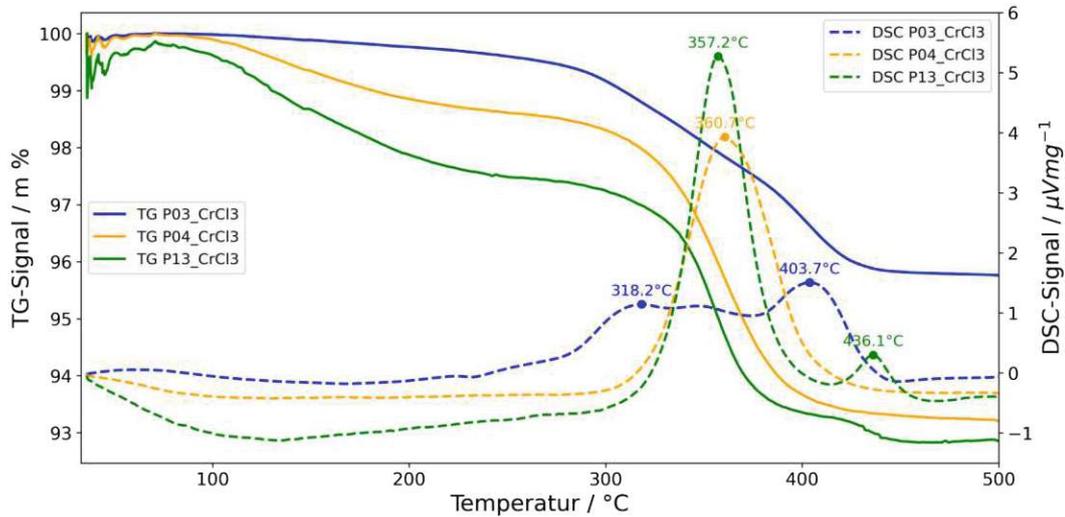
### 3.4.1 Qualitative Interpretation

Abbildung 3.6 zeigt die DSC- bzw. TG-Kurven von verschiedenen Proben bei gleicher Heizrate  $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ . Beim Vergleich der physikalisch aktivierten Proben in Abbildung 3.6a zeigt die aktivierte Probe P03 die niedrigste Zersetzungstemperatur. Dies kann durch den Nickelanteil von 15 % erklärt werden. Der Doppelpeak kann vermutlich auf das Vorliegen mehrerer Spezies zurückgeführt werden, da bei der Reaktion von Wasserstoff mit der  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ -Phase auch das ternäre Hydrid  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  gebildet werden kann. Die Reinmagnesiumhydride aus den Proben P04 und P13 zeigen ein sehr ähnliches Dehydrierverhalten. Das Hydrid aus P02 ist thermisch am stabilsten.

Die chemisch aktivierten Pulver in Abbildung 3.6b zeigen gegenüber den physikalisch aktivierten Proben deutlich verringerte Peak- und Onset-Temperaturen der TA-Signale. Insbesondere bei den Reinmagnesiumproben zeigt sich ein ausgeprägter Massenverlust, welcher nicht von einem zugehörigen DSC-Peak begleitet ist. Dies kann möglicherweise durch die hohe spezifische Oberfläche der chemisch aktivierten Pulver erklärt werden. Unterscheiden sich die Aktivierungsenergien für die thermisch stimulierte Dehydrierung nur geringfügig (beispielsweise bedingt durch die Diffusion von mehr oder weniger oberflächennah gebildetem Wasserstoff) lässt sich bei der Dehydrierung ein nur schwaches DSC-Signal messen. Dies liegt in der differentiellen Natur des Signales, eine sehr langsame Freisetzung von Reaktionswärme liefert keine signifikanten Peaks. Wie auch bei der physikalisch aktivierten Probe P03 sind mehrere überlagerte DSC-Peaks feststellbar. Interessanterweise zeigt auch die P13-Probe einen zweiten Peak neben dem Hauptpeak im DSC-Signal.



(a) Physikalisch aktivierte Proben



(b) Chemisch aktivierte Proben

Abbildung 3.6: Qualitativer Vergleich der Thermogramme der Zersetzungsreaktion verschiedener Hydridproben.  $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ , Ar-Atmosphäre ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ).

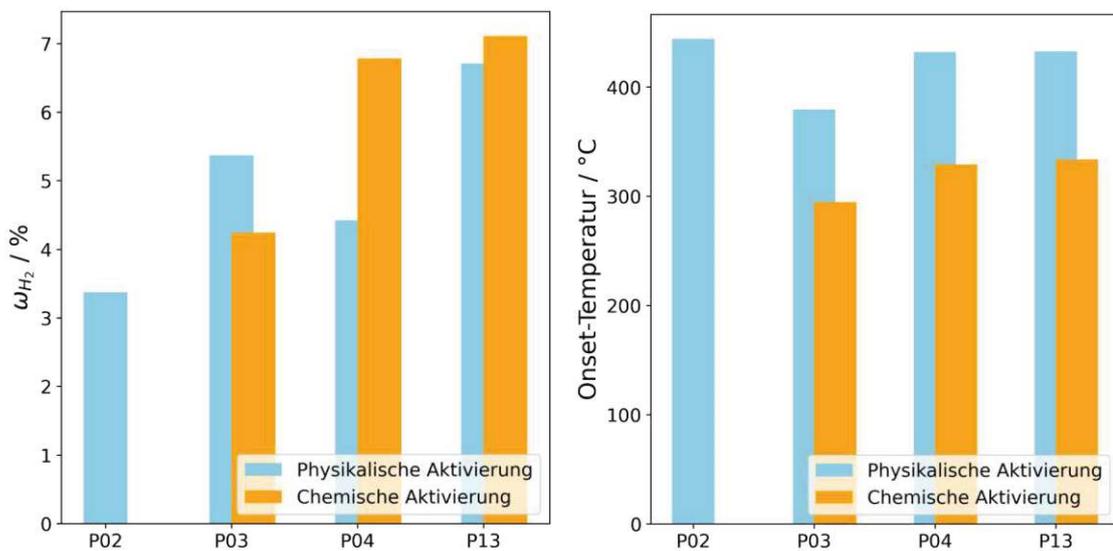
### 3.4.2 Wasserstoffmassenanteile und Onsettemperaturen

Die Wasserstoffmassenanteile  $\omega_{\text{H}_2}$ , welche aus den TG-Daten bei einer Heizrate  $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$  ermittelt wurden, können Tabelle 3.2 entnommen werden. Zusätzlich enthält diese Tabelle auch die Onset- und Endtemperaturen, welche mittels der Tangentenmethode aus den TG-Signalen gewonnen wurden. Abbildung 3.7 zeigt die Wasserstoffmassenanteile sowie die Onsettemperaturen als Säulendiagramme.

Bei sämtlichen Proben wurde die Restmasse  $\Delta m_{rest}$  bei  $500^\circ\text{C}$  verwendet, um den Wasserstoffmassenanteil zu berechnen. Das TG-Signal zeigte in diesem Bereich auch bei komplexeren mehrstufigen Reaktionen wie bei der Probe P03 einen konstanten Verlauf.

Tabelle 3.2: Ermittelte Wasserstoffmassenanteile  $\omega_{\text{H}_2}$  sowie die Onset- und Endtemperaturen des TG-Signals bei  $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$  der untersuchten Proben.

Probe	Aktivierung	$\omega_{\text{H}_2} / \%$	Onset-Temperatur / °C	Endtemperatur / °C
P02	physikalisch	3,37	444,2	476,7
P03	physikalisch	5,37	379,4	430,1
	chemisch	4,24	294,7	424,6
P04	physikalisch	4,42	432,1	456,7
	chemisch	6,78	329,1	386,5
P13	physikalisch	6,71	432,5	466,3
	chemisch	7,11	333,6	373,3



(a) Vergleich der Wasserstoffmassenanteile  $\omega_{\text{H}_2}$ . (b) Vergleich der Onsettemperaturen.

Abbildung 3.7: Vergleich der Wasserstoffkapazität sowie der Onsettemperaturen chemisch und physikalisch aktivierter Proben aus den TG-Daten bei einer Heizrate von  $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ .

Es kann festgestellt werden, dass die Wasserstoffmassenanteile  $\omega_{\text{H}_2}$  der Reinmagnesiumproben bei physikalischer Aktivierung je nach Pulverherstellungsmethode bzw. Pulvertyp besonders stark voneinander abweichen. Dabei weist das gekratzte Reinmagnesiumpulver P13 das höchste  $\omega_{\text{H}_2}$  mit 6,71 % auf. Das gasatomisierte Pulver P04 hat, trotz anfänglich hoher Reaktionsrate bei der Hydrierung (siehe Abschnitt 3.3.1), ein deutlich geringeres  $\omega_{\text{H}_2}$ . Die Probe P03 zeigt ebenfalls ein sehr hohes  $\omega_{\text{H}_2}$  von 5,37 %, berücksichtigt man den durch den Ni-Gehalt verringerten theoretischen Maximalwert von 6,46 %. Interessanterweise lassen sich beide Reinmagnesiumpulver bei der chemischen Aktivierung sehr gut hydrieren, das MgNi15-Pulver hingegen nicht.

Möglicherweise ist die enthaltene  $Mg_2Ni$  Phase für die homogen-katalytische Reaktion nicht im gleichen Maße wie der  $Mg$ -Mischkristall verfügbar. Letztere Phase wird somit bevorzugt hydriert.

### 3.4.3 Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktor nach Kissinger

Abbildung 3.8 zeigt exemplarisch die Auswertung nach Kissinger (siehe Abschnitt 2.3.1 für die theoretischen Grundlagen). Dazu wurden die Peaktemperaturen des DSC-Signals bestimmt, um mit der zugehörigen Heizrate  $\beta$  den Kissinger-Plot zu erstellen. Mittels linearer Regression wurde anschließend die Aktivierungsenergie  $E_A$  sowie der präexponentielle Faktor  $A$  bestimmt. Die Standardabweichung von  $E_A$  wurde direkt aus dem Standardfehler der linearen Regression berechnet. Da  $A$  durch eine Multiplikation des Ordinatenabschnitts mit der Steigung erhalten wird, wurde zur Berechnung dieses Fehlers das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz angewandt. Die Diagramme der anderen Bestimmungen können dem Anhang entnommen werden (Abbildungen A.4a bis A.5c).

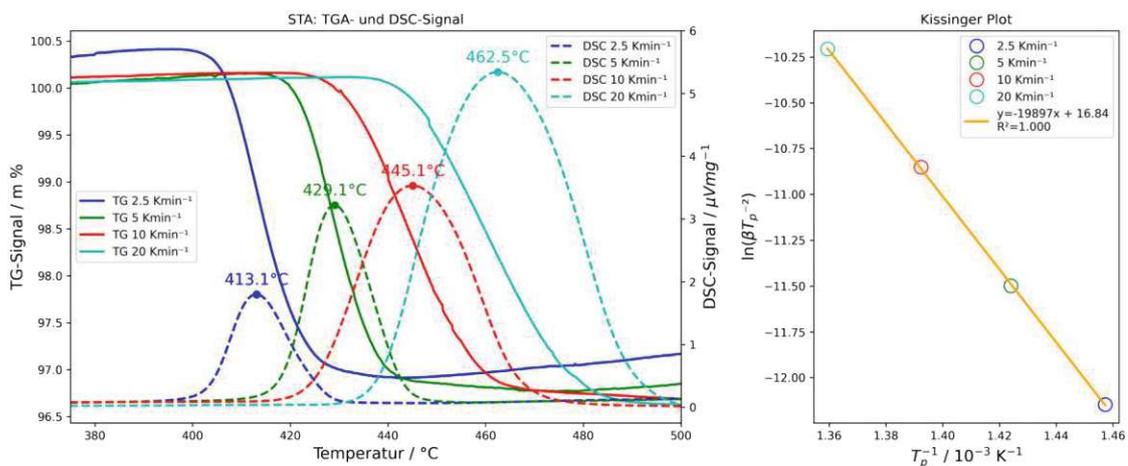


Abbildung 3.8: Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors nach Kissinger aus dem DSC-Signal der Probe P02 (Reinmagnesium) nach initialer Aktivierung im Rohrreaktor bei  $T = (350 \pm 5) ^\circ C$ ,  $p_{H_2,0} = (36 \pm 1)$  bar und  $t = 72$  h.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in der Tabelle 3.3 zusammengefasst, Abbildung 3.9 zeigt die graphische Repräsentation in Form von Säulendiagrammen. Es ist sofort ersichtlich, dass die Aktivierungsenergien sämtlicher Reinmagnesiumproben (P02, P04 und P13) sehr ähnlich und deutlich höher als die der Nickel enthaltenden Probe P03 sind.

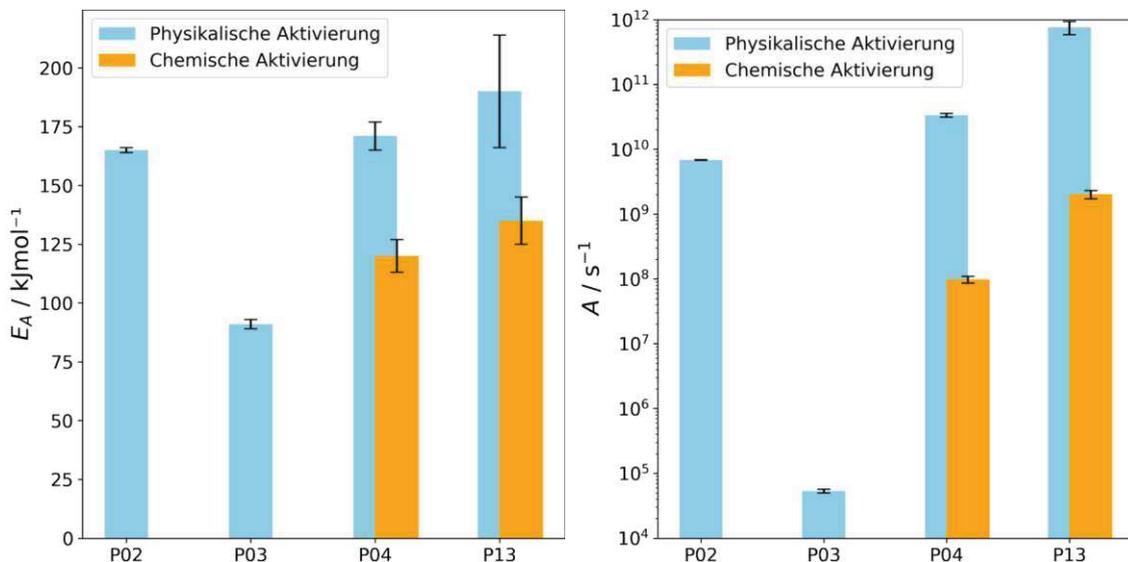
Die chemisch aktivierten Proben weisen im Unterschied zu ihren physikalisch aktivierten Äquivalenten signifikant niedrigere Aktivierungsenergien auf. Dies steht im Einklang mit

der in Abschnitt 3.4.1 zu findenden qualitativen Diskussion der STA-Ergebnisse. Für die Reinmagnesiumpulver P02, P04 und P13 konnte kein signifikanter Unterschied in der Aktivierungsenergie bei der physikalischen Aktivierung ermittelt werden, berücksichtigt man die Standardabweichungen der Messungen. In selber Weise gilt dies für die chemisch aktivierten Proben P04 sowie P13.

Die chemisch aktivierte Probe P03 zeigt qualitativ betrachtet eine Dehydrierung bei niedriger Temperatur (siehe Abbildung 3.6b). Die Aktivierungsenergie konnte, bedingt durch die Überlagerung diverser DSC-Signale, nicht weiter quantifiziert werden (siehe dazu auch die STA-Daten der Analyse im Anhang, Abbildung A.4a).

Tabelle 3.3: Ermittelte Aktivierungsenergien und Präexponentialfaktoren nach Kissinger.

Probe	Aktivierung	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	$A / \text{s}^{-1}$	$R^2$
P02	physikalisch	$165 \pm 1$	$(6,9 \pm 0,1) \cdot 10^9$	0,9999
P03	physikalisch	$91 \pm 2$	$(5,3 \pm 0,3) \cdot 10^4$	0,9991
	chemisch entf.	entf.	entf.	entf.
P04	physikalisch	$171 \pm 6$	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	0,9973
	chemisch	$120 \pm 7$	$(9,8 \pm 1,2) \cdot 10^7$	0,9936
P13	physikalisch	$190 \pm 24$	$(7,7 \pm 1,8) \cdot 10^{11}$	0,9688
	chemisch	$135 \pm 10$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^9$	0,9882



(a) Vergleich der Aktivierungsenergie  $E_A$

(b) Vergleich des präexponentiellen Faktors  $A$

Abbildung 3.9: Vergleich der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors in Abhängigkeit von Ausgangsprobe und Aktivierungsmethode. Ermittlung via Kissinger-Methode aus dem DSC-Signal der STA.

## 3.5 Morphologische Charakterisierung der Hydridproben

In Abschnitt 3.3 konnte gezeigt werden, dass die Pulvermorphologie einen Einfluss auf den Hydriererfolg hat. Mithilfe der BET-Methode kann die Änderung der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit der Aktivierungsmethode quantifiziert werden. Die Rasterelektronenmikroskopie gibt einen Einblick in die Strukturen der Hydridproben und kann damit zu einem qualitativen Verständnis der Aktivierungsmechanismen beitragen.

### 3.5.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit der BET-Methode

Die mittels der BET Methode (siehe dazu auch Abschnitt 2.3.3) bestimmten spezifischen Oberflächen der metallischen Ausgangspulver sowie der physikalisch und chemisch aktivierten Hydriden sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Abbildung 3.10 zeigt das zugehörige Säulendiagramm.

Tabelle 3.4: Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Ausgangspulver und der Produkte nach der Hydrierung in Abhängigkeit der verwendeten Aktivierungsmethode (chemisch bzw. physikalisch).

Probe	Zustand	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
P02	metallisch	$0,37 \pm 0,04$
	phys. aktiviertes Hydrid	$1,2 \pm 0,1$
P03	metallisch	$1,2 \pm 0,1$
	phys. aktiviertes Hydrid	$1,5 \pm 0,2$
	chem. aktiviertes Hydrid	$26,8 \pm 0,5$
P04	metallisch	$3,6 \pm 0,3$
	phys. aktiviertes Hydrid	$3,1 \pm 0,3$
	chem. aktiviertes Hydrid	$104 \pm 2$
P13	metallisch	$0,48 \pm 0,04$
	phys. aktiviertes Hydrid	$1,1 \pm 0,1$
	chem. aktiviertes Hydrid	$64 \pm 1$

Die spezifische Oberfläche nach BET ist für alle chemisch aktivierten Pulver um ein Vielfaches höher als die der physikalisch-thermisch aktivierten Proben sowie der metallischen Ausgangspulver. Im Fall der Pulverproben P02 und P13 findet auch eine signifikante Erhöhung der spezifischen Oberfläche bei der physikalischen Aktivierung in etwa um Faktor 2 bis 3 statt.

Interessanterweise liefert das MgNi<sub>15</sub>-Pulver P03 mit knapp 27 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> den niedrigsten Wert der chemisch aktivierten Pulver. Gleichzeitig weist dieses auch die niedrigste Wasserstoffaufnahme der chemisch aktivierten Pulver auf. Eventuell wird die Mg<sub>2</sub>Ni-Phase nicht im gleichem Maße wie die Mg-Phase katalytisch hydriert und bleibt somit als Grundgerüst bestehen. Die niedrigere spezifische Oberfläche kann möglicherweise durch die erhöhte mechanische Stabilität und den dadurch verringerten Pulverzerfall erklärt werden (siehe auch Abbildung 3.11e für das REM-Bild), auch wird weniger neue Oberfläche durch die geringere Hydridbildung geschaffen.

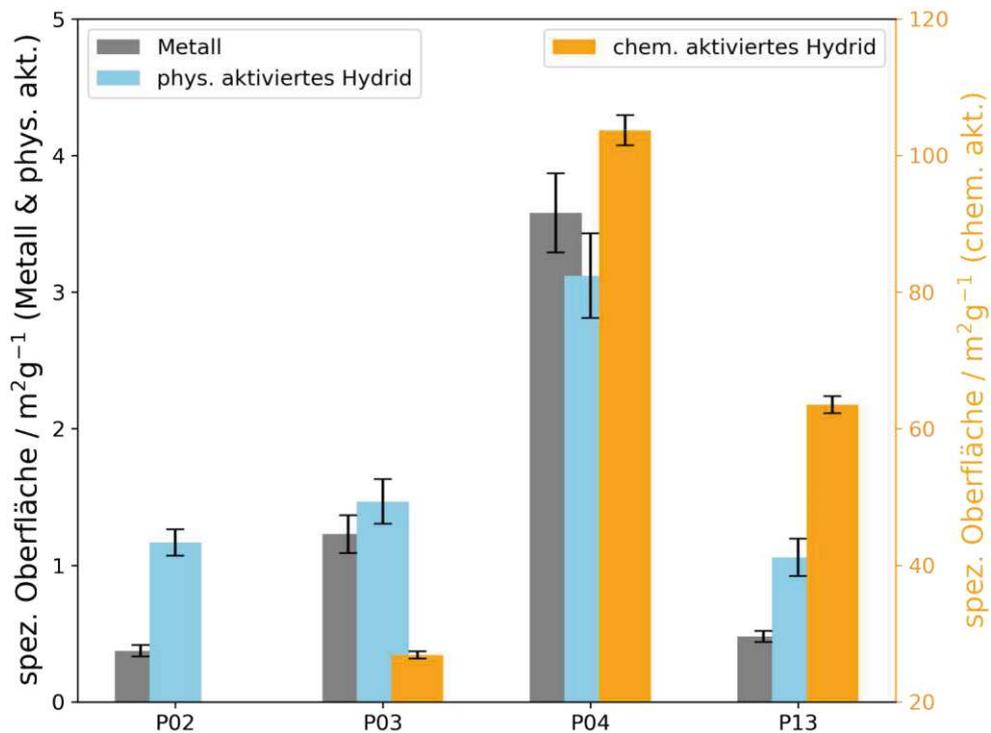


Abbildung 3.10: Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET) der Ausgangspulver und der Produkte nach der Hydrierung in Abhängigkeit der verwendeten Aktivierungsmethode (chemisch bzw. physikalisch). Werte für die chemische Aktivierung auf der sekundären (rechten) Ordinate.

### 3.5.2 Elektronenmikroskopie

#### Sekundärelektronenbilder

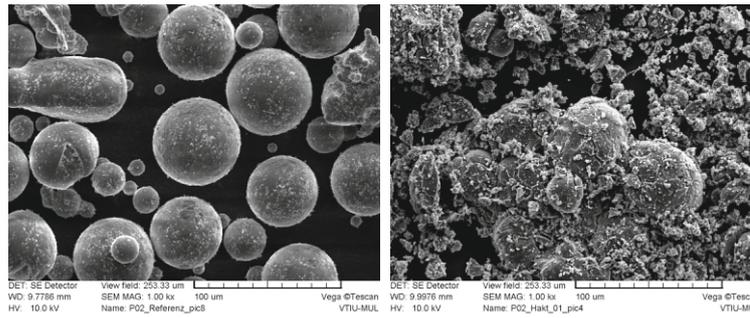
Die Sekundärelektronenbilder der Ausgangspulver sowie der physikalisch und chemisch aktivierten Proben können den Abbildungen 3.11 sowie 3.12 entnommen werden. Bei der qualitativen Betrachtung zeigen sich ähnliche Trends wie es die BET-Analysen vermuten lassen. Proben mit hohen spezifischen Oberflächen zeigen stärker fragmentierte bzw. poröse Strukturen als Proben mit niedrigen BET-Oberflächen.

Die Ausgangspulver, welche durch die Gasatomisierung durch die Fa. *Metalpine* gewonnen wurden, weisen bedingt durch die fehlende Nachbehandlung besonders viele Agglomerate auf. Dies kann Abbildung 3.11f für die Probe P04 entnommen werden. Damit ist die spezifische Oberfläche wesentlich höher als es die Partikelgrößenverteilung (siehe Abbildung A.1c im Anhang) suggeriert. Dies bestätigt die verhältnismäßig hohe BET-Oberfläche (Tabelle 3.4). Die Ausgangspulver P02 und P13 haben eine wesentlich homogenere Partikelgrößenverteilung mit geringerem Feinanteil. Sie weisen daher niedrigere BET-Oberflächen auf.

Im Falle der sphärischen Pulver bleibt die Morphologie bei der physikalischen Aktivierung weitestgehend intakt. Durch die Volumenexpansion sind deutliche Ausbuchtungen sichtbar, dies kann insbesondere bei der Abbildung 3.11g bzw. 3.12g beobachtet werden. Teilweise findet eine Fragmentierung der Agglomerate statt. Die Morphologie der gekratzten Probe ändert sich ebenfalls nur unwesentlich (siehe Abbildung 3.11j bzw. 3.12j). Die Partikel behalten ihre grundlegende Form, die Porosität nimmt jedoch im Gegensatz zu den sphärischen Partikeln sichtbar zu. Dies steht im Einklang mit der Verdopplung der BET-Oberfläche durch die physikalische Aktivierung im Falle von P13 im Gegensatz zu den nur unwesentlich veränderten Werten bei den sphärischen Proben P03 und P04. Interessanterweise findet auch für die sphärische Pulverprobe P02 eine deutliche Erhöhung der BET-Oberfläche um den Faktor 3 statt, dies spiegelt sich auch durch den im Elektronenbild in Abbildung 3.11b bzw. 3.12b sichtbaren Feinanteil wider. Das Durchbrechen der im Vergleich zu den Proben P03 und P04 wesentlich dickeren Passivschicht führt eventuell zu einer stärkeren Rissbildung und einer insgesamt langsameren Reaktion mitsamt späterer Ausbildung einer  $MgH_2$ -Schale.

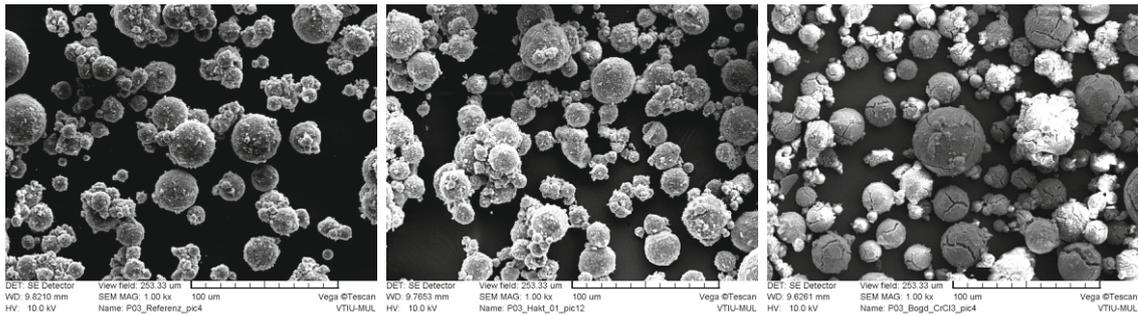
Die chemisch aktivierten Pulver zeigen ein hohes Maß an Partikeldisintegration. Dies ist vor allem bei den sphärischen Pulvern durch Risse und Fragmente (Abbildung 3.11h bzw. 3.12h) augenscheinlich. Dieser Effekt kann auch durch die, gegenüber den physikalisch aktivierten Pulver deutlich gesteigerte, Wasserstoffaufnahme erklärt werden. Die durch die Volumenexpansion initiierte Rissbildung führt zu einem verbesserten Stofftransport und wirkt somit synergistisch. Die äußere Partikelform der Probe P13 (Abbildung 3.11k bzw. 3.12k) bleibt weitestgehend intakt, die Probe weist jedoch eine deutlich erhöhte Porosität auf.

# Vergrößerung 1 kx



(a) P02 Referenz

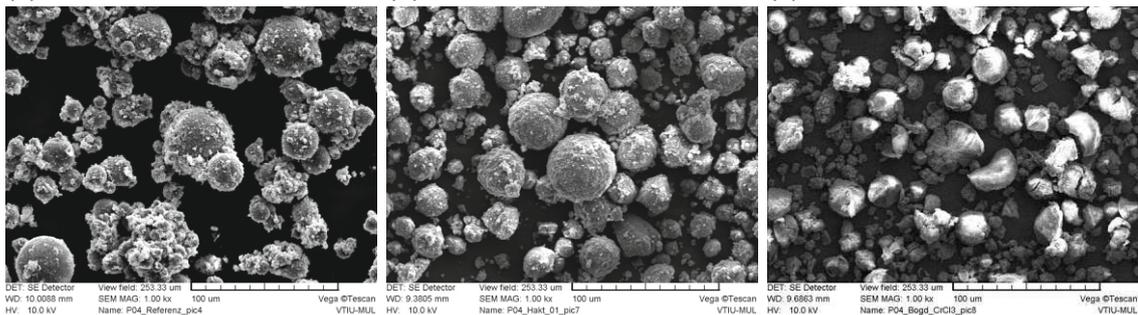
(b) P02 phys. akt.



(c) P03 Referenz

(d) P03 phys. akt.

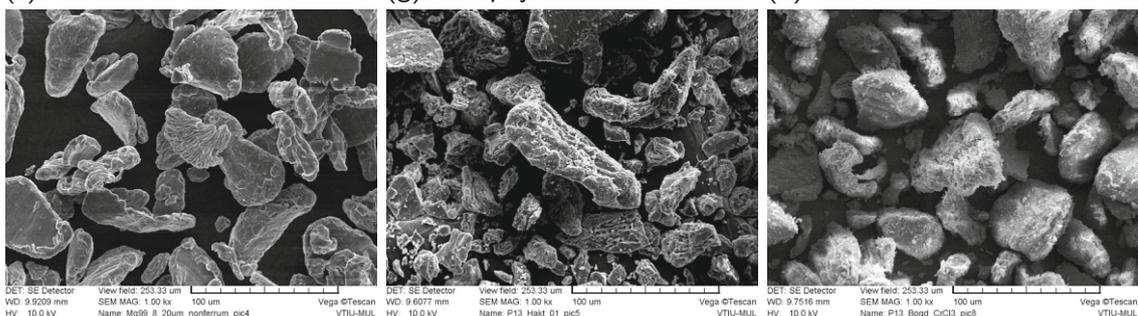
(e) P03 chem. akt.



(f) P04 Referenz

(g) P04 phys. akt.

(h) P04 chem. akt.



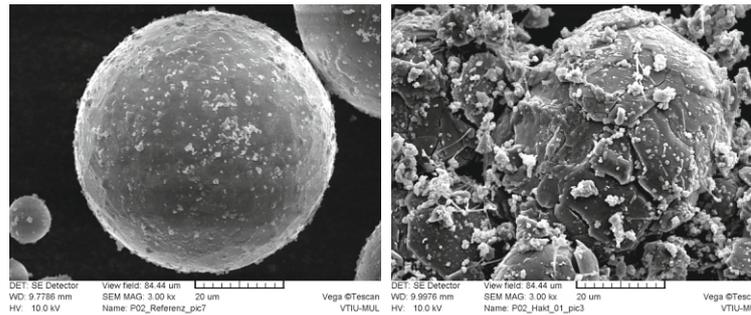
(i) P13 Referenz

(j) P13 phys. akt.

(k) P13 chem. akt.

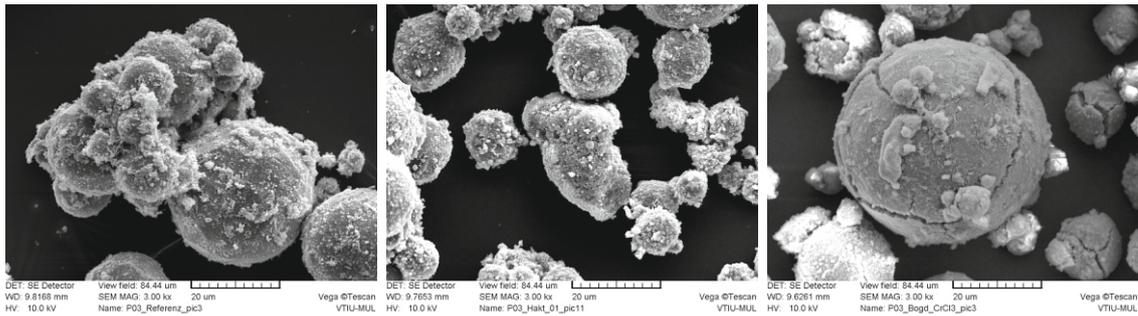
Abbildung 3.11: Sekundärelektronenbilder der Ausgangsproben (Referenz) sowie der mittels verschiedenen Aktivierungsstrategien hergestellte Hydride für die Proben P02 - gasatomisiertes Mg (Lagerung an Luft); P03 - gasatomisiertes MgNi15; P04 - gasatomisiertes Mg (Lagerung unter Ar); P13 - gekratztes Mg (Produktion an Luft). Vergrößerung: 1 kx.

# Vergrößerung 3 kx



(a) P02 Referenz

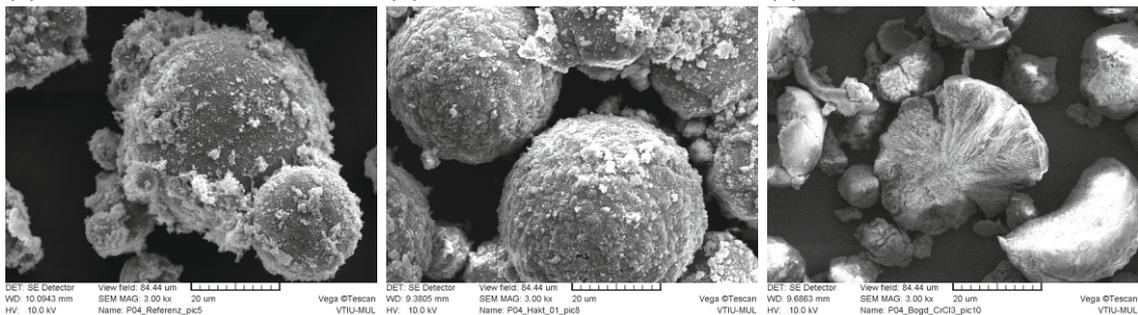
(b) P02 phys. akt.



(c) P03 Referenz

(d) P03 phys. akt.

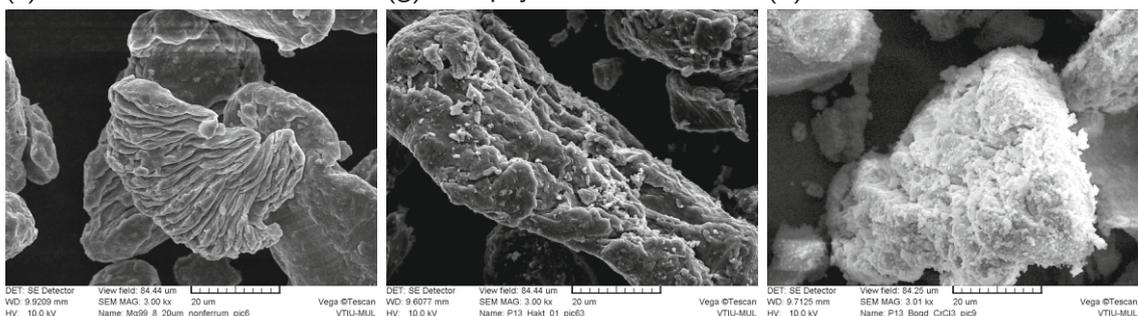
(e) P03 chem. akt.



(f) P04 Referenz

(g) P04 phys. akt.

(h) P04 chem. akt.



(i) P13 Referenz

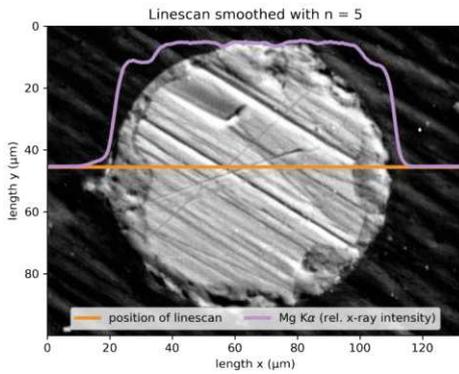
(j) P13 phys. akt.

(k) P13 chem. akt.

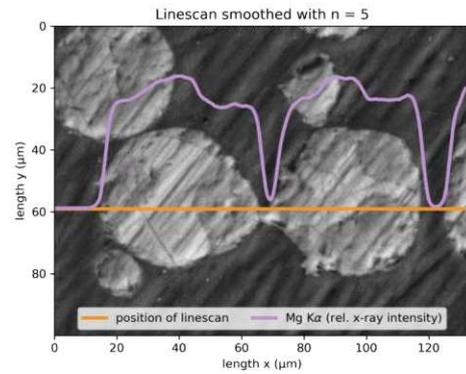
Abbildung 3.12: Sekundärelektronenbilder der Ausgangsproben (Referenz) sowie der mittels verschiedenen Aktivierungsstrategien hergestellte Hydride für die Proben P02 - gasatomisiertes Mg (Lagerung an Luft); P03 - gasatomisiertes MgNi15; P04 - gasatomisiertes Mg (Lagerung unter Ar); P13 - gekratztes Mg (Produktion an Luft). Vergrößerung: 3 kx.

## Wachstum der Magnesiumhydridphase bei der Hydrierung - Schaleneffekt

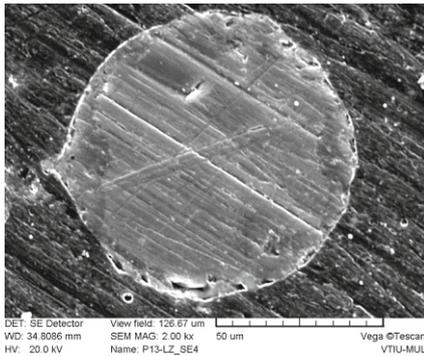
Um das Wachstum der Hydridphase zu studieren, wurden Schiffe der teilhydrierten Probe P04 angefertigt. Bei den sphärischen Proben ist die fortschreitende Hydrierung besonders gut anhand der Rückstreuerelektronenbilder sichtbar (siehe Abbildungen 3.13a und 3.13b).



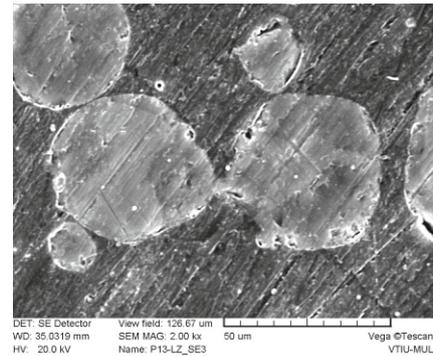
(a) Rückstreuerelektronenbild 1 mit EDX-Linescan



(b) Rückstreuerelektronenbild 2 mit EDX-Linescan



(c) Sekundärelektronenbild 1



(d) Sekundärelektronenbild 2

Abbildung 3.13: Elektronenmikroskopie der teilhydrierten Probe P04 (gasatomisiertes Rein-Mg) bei einer Vergrößerung von 2 kx.

Der simultan durchgeführte EDX-Linescan bestätigt indirekt das Vorliegen der Hydridphase in den dunkleren, weiter am Partikelrand liegenden Zonen der Probe durch ein geringeres Mg- $K_{\alpha}$ -Signal in diesen Bereichen. Die am Rand zirkulare Ausprägung der Hydridphase lässt darauf schließen, dass die Hydrierung auf annähernd der gesamten Oberfläche startet. Das weitere Wachstum scheint eher anisotrop zu sein. Eventuell ist dieses abhängig von der Mikrostruktur und den jeweiligen Korngrenzen, siehe auch Abschnitt 4.1.1. An einem gewissen Punkt kommt die Reaktion vermutlich durch den Schaleneffekt zum Erliegen, dies deckt sich mit dem in Abschnitt 3.3 beobachteten Hydrierverhalten. Im direkten Vergleich weisen die Sekundärelektronenbilder (Abbildungen 3.13c und 3.13d) kaum Kontrast zwischen der Hydrid- und Metallphase auf. Es kann daher ein fälschlicherweise als Z-Kontrast interpretierter Topographiekontrast ausgeschlossen werden.

# Kapitel 4

## Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine umfassende Methodik zur Aktivierung und Charakterisierung von magnesiumbasierten Materialien zur Wasserstoffspeicherung erarbeitet.

Dies umfasst sowohl die physikalisch-thermische Aktivierung, als auch die chemische Aktivierung über ein homogen-katalytisches Mg-Anthracen-CrCl<sub>3</sub>-System samt der Erfassung der Wasserstoffabsorption über den Druckabfall.

Die Bestimmung der Onset-Temperaturen sowie der Wasserstoffmassenanteile via Simultan-Thermischer-Analyse liefert solide Ergebnisse. Durch die Anwendung der Kissinger-Methode konnten für die Reinformproben die Aktivierungsenergien für die Dehydrierung bestimmt werden. Die BET-Methode wurde erfolgreich zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eingesetzt. Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte einige strukturelle Details, welche die Resultate der anderen Methoden unterstützen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Wahl der initialen Aktivierungsstrategie für die Hydrierung von Magnesiumbasislegierungen große Auswirkungen auf die erreichbare Hydrierkinetik, den maximal erreichbaren Wasserstoffmassenanteil sowie auf die nachfolgende Dehydrierkinetik hat. Ebenso wurden Ausgangsmaterialien aus verschiedenen Produktionsprozessen verglichen, dabei konnten zwischen den Proben gravierende Unterschiede festgestellt werden. In den folgenden Abschnitten sollen die einzelnen Methoden ausführlicher diskutiert und ein Resümee zum Einsatz als mögliche Speichermaterialien gezogen werden. Abschließend erfolgt eine Diskussion über die weitere Vorgehensweise bzw. über interessante Forschungsfragen in Bezug auf die bestehende Thematik.

## 4.1 Wasserstoffabsorptionsversuche

Die Versuche zeigten sehr deutlich das unterschiedliche Materialverhalten, bezogen auf die jeweilige Aktivierungsmethode. Während die Reinmagnesiumpulver P04 sowie P13 bei der chemischen Aktivierung eine höhere Wasserstoffaufnahme zeigten, ist die Aufnahme bei der MgNi15-Probe P03 deutlich geringer. Beim gekratzten Pulver P13 wurden sowohl mittels chemischer als auch physikalisch-thermischer Methode hohe Wasserstoffmassenanteile erreicht.

### 4.1.1 Physikalisch-thermische Aktivierung

Betrachtet man die physikalisch-thermische Aktivierung, ist ein hoher Wasserstoffmassenanteil (6,71 %, TGA) von Reinmagnesium nur im Falle des gekratzten Pulvers P13 erreicht worden. Die spezifische Oberfläche, welche bei den gasatomisierten Pulvern P03 und P04 wesentlich höher ausfällt, kann für diesen Effekt nicht verantwortlich gemacht werden.

#### **Einfluss der Pulverherstellungsmethode**

Der Hauptgrund für diese Beobachtung könnte möglicherweise durch die unterschiedliche Mikrostruktur erklärt werden. Das gasatomisierte Pulver kühlt im Ar-Gasstrom sehr schnell ab, es resultiert ein feines Gefüge mit vielen Korngrenzen. Das gekratzte Pulver wird aus massiven gegossenen Mg-Barren produziert, beim langsamen Abkühlen dieser bildet sich ein gröberes Gefüge. Die Nukleation findet bevorzugt an Defekten wie Korngrenzen aufgrund der Verringerung der Keimbildungsbarriere statt (heterogene Nukleation). Im feinkörnigen Gefüge der gasatomisierten Pulver wird die  $\beta$ -Phase bereits bei einer nur geringen Übersättigung von H in der  $\alpha$ -Phase ausgeschieden. Berücksichtigt man weiter, dass die Kornzgrenzen eine Diffusionsbarriere für den H-Transport darstellen, wird dieser Vorgang bei niedriger Beladung auf das oberflächennahe Gefüge beschränkt sein. Durch den eben beschriebenen Vorgang kommt es zu einer Schalenbildung der  $\beta$ -Phase um die Partikel. Diese wirkt als starke Diffusionsbarriere und verringert den weiteren Transport von  $H_2$  bzw. H zur  $\alpha$ -Phase maßgeblich. Die Reaktionsrate wird dadurch drastisch vermindert. Im Falle des gekratzten Pulvers läuft die Nukleation, bedingt durch die grobkörnige Mikrostruktur, vermutlich langsamer ab. Zusätzlich wird das Material bei der Pulverproduktion plastisch verformt. Dadurch werden Versetzungen im Material erzeugt, welche den diffusiven Transport ins Innere der Partikel erleichtern können.

Eine vollständige Hydrierung gasatomisierter Partikel könnte durch die Verwendung von Pulvern mit geringerem Durchmesser erfolgen [45]. Eventuell wäre auch die Verwendung einer niedrigeren Temperatur bei der Hydrierung, zumindest bei dem sehr aktiven Pulver P04, zielführend [20]. Die Keimbildung ist ein thermisch aktivierter Vorgang und bei niedrigeren Temperaturen ist daher die Wachstumsgeschwindigkeit der  $\beta$ -Schicht deutlich verringert. Gleichzeitig ist bei niedrigen Temperaturen jedoch auch die Diffusion von Wasserstoff in der  $\alpha$ -Phase gehemmt.

### **Einfluss der Passivschicht**

Der Unterschied in den (maximalen) Reaktionsraten deckt sich qualitativ mit dem Trend der spezifischen Oberflächen. Bei den an Luft produzierten bzw. gelagerten Pulvern kann die effektive Oberfläche als vom Reaktionsfortschritt abhängig angesehen werden. Die Oxidschicht muss erst durch Risse durchdrungen und neue Oberfläche durch Volumenexpansion geschaffen werden. Dadurch erklärt sich auch die ausgeprägte Initialphase ohne merkliche Wasserstoffabsorption der Pulver, welche Luftatmosphäre ausgesetzt waren.

### **4.1.2 Chemische Aktivierung**

Die chemische Aktivierung der Reinmagnesiumpulver P04 und P13 findet unabhängig von der Herstellungsmethode mit sehr vergleichbaren Reaktionsraten statt, was durch die Wirkung des Mg-Anthracens als Phasentransferkatalysator erklärt werden kann. Auch werden sehr ähnliche Wasserstoffmassenanteile erreicht.

### **Einfluss der Passivschicht**

Interessant ist die ebenfalls auftretende verzögerte Reaktion der P13-Probe. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach auch in diesem Fall auf die Passivschicht zurückzuführen. Magnesiumhydroxid bzw. -oxid haben als ionische Verbindungen keine nennenswerte Löslichkeit im organischen Solvent THF. Der initiale Zutritt der Reagenzien kann an Rissen der Passivschicht angenommen werden.

In Analogie zur Lochfraßkorrosion kann das darunterliegende Metall sukzessive gelöst und somit die reaktive Oberfläche vergrößert werden, somit wird die Reaktion quasi autokatalytisch beschleunigt [46][26].

Auch bei klassischen Grignard-Reaktionen ist das verzögerte Starten sowie das anschließende thermische Durchgehen der Reaktion ein bekanntes Problem und sogar in gängigen

Praktikumsbüchern [47] beschrieben. Zur Initiation eines Grignard werden unter anderem Halogene ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ), Magnesiumhalogenide ( $\text{MgBr}_2$ ), aber auch Tetrachlormethan  $\text{CCl}_4$  empfohlen [47].

### Mechanismus der chemischen Aktivierung

Interessanterweise bleibt die grundsätzliche Morphologie der Partikel (z.B. Kugeln bei den gasatomisierten Pulvern) bei der chemischen Aktivierung bestehen. Dies ist umso beachtlicher, da die Reaktion über eine Phasentransferkatalyse, gefolgt von einer homogen-katalytischen Reaktion stattfindet [33]. Sowohl beim reaktiven Radikalanion  $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_6]^+\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{-\bullet}$  als auch dem Übergangsmetallkomplex  $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$  handelt es sich grundsätzlich um solvatisierte Spezies, bei gelöstem Wasserstoff  $\text{H}_{2(\text{THF})}$  ebenso. Mit diesem Hintergrund könnte die Fällung von  $\text{MgH}_2$  durch einen klassischen Nukleations-Wachstumsmechanismus aus der freien Lösung vermutet werden. Dabei würde allerdings die grundsätzliche Morphologie des Pulvers verloren gehen.

Die Entstehung von Alkyl- und Arylgrignard-Reagenzien wurde in der Literatur eingehend untersucht [26]. Dabei werden verschiedene Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, die jedoch alle über eine reaktive radikalische Spezies  $\text{R}^\bullet$  verlaufen [26]. Letztere entsteht durch die Reaktion des Alkyl- oder Arylhalogenids  $\text{RX}$  mit Magnesium [26]. Das Radikal hat eine nur kurze Lebensdauer und reagiert entweder noch an das Mg adsorbiert, oder in unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche weiter zu der entsprechenden Grignardverbindung  $\text{RMgX}$  [26].

Im Falle der katalytischen Hydrierung von Magnesium kann die Entstehung der radikalischen Übergangsspezies auch nach Gleichung 4.1 beschrieben werden [30], was eine bevorzugte Entstehung an der Mg-Oberfläche besser abbilden würde.



Die Erhaltung der Pulvermorphologie könnte auch auf eine bevorzugte Hydrierreaktion an der ursprünglichen Metalloberfläche zurückgeführt werden. Da bei der chemischen Aktivierung  $\text{CrCl}_3$  eingesetzt wird, ist auch eine (teilweise) Reduktion durch frisch angeätztes Mg zu elementarem Cr möglich. Cr ist verglichen mit Mg ein wesentlich effektiverer Hydrierkatalysator.

## 4.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Dehydrierung

Da die hergestellten Hydride bei erhöhter Temperatur und geringem  $H_2$ -Partialdruck zurück zum metallischen Mg reagieren, konnte dies sehr gut mittels STA verfolgt werden. Neben einem relativen Vergleich verschiedener Speichermaterialien wurden somit auch kinetische Größen ermittelt, welche für die Auslegung eines technischen Speichersystems herangezogen werden können. Die mit der Kissinger-Methode bestimmten Aktivierungsenergien liegen im Bereich typischer Literaturwerte. Diese liegen für nanostrukturiertes Magnesiumhydrid in etwa bei 120 [48] bis  $143 \text{ kJ mol}^{-1}$  [49] und bei Pulvern in der Größenordnung von  $10 \mu\text{m}$  Partikeldurchmesser im Bereich von 160 [50] bis  $195 \text{ kJ mol}^{-1}$  [49].

Die Bestimmung des Präexponentialfaktors mit der Kissinger-Methode liefert nur grobe Richtwerte und wird grundsätzlich nicht empfohlen [36]. Zur Berechnung der Aktivierungsenergien sowie der Präexponentialfaktoren existieren neben der Kissinger-Methode die sogenannten Iso-Umsatz-Methoden. Beispiele sind die Methoden nach Friedmann, Ozawa-Flynn-Wall oder Vyazovkin. Diese liefern nicht nur eine bessere Schätzung für den Präexponentialfaktor, mit ihnen kann auch die funktionale Abhängigkeit der kinetischen Parameter vom Reaktionsumsatz ohne Modellannahme ermittelt werden [40]. Diese Methoden stellen allerdings auch eine erhöhte Anforderung an die Qualität der Daten. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde die Dehydrierung durch eine Oxidation durch Spuren von Restgasen im verwendeten Ar überlagert. Speziell bei niedrigen Heizraten führte dies zu einem erneuten Anstieg des TG-Signals nach der Dehydrierung (siehe auch Abbildung 3.8). Dadurch stieg die Basislinie wiederum an und die genannten Methoden waren nicht ohne Weiteres auf die Daten anwendbar.

Werden die kinetischen Parameter mit ausreichender Präzision bestimmt ( $E_A$ ,  $A$  und das Modell  $f(\alpha)$ ), können sie für die kinetische Simulation eines Speichersystems und somit für die Auslegung eines solchen herangezogen werden.

Da die STA aus apparativen und sicherheitstechnischen Gründen meist in einem Inertgasstrom mit annähernd atmosphärischem Druck vorgenommen wird, beträgt der  $H_2$ -Partialdruck des umströmenden Mediums bei hinreichend großen Flussraten des Inertgases annähernd 0 bar. Dadurch ist die Methode vergleichbar mit der Dehydrierung im Vakuum. In einem technischen Speicher wird dieser Fall im Allgemeinen nicht auftreten, da

die Wasserstoffentnahme bei einer erhöhten Druckstufe angestrebt wird. Die STA liefert daher die für eine Dehydrierung minimal notwendigen Aktivierungstemperaturen und -energien. Dies muss bei einem Übertrag in ein reales System beachtet werden. Alternativ kann die thermische Analyse auch unter realistischen Drücken durchgeführt werden. Hierzu sind jedoch spezielle Instrumente notwendig (zum Beispiel Hochdruck-DSC-Systeme).

### 4.3 Anwendung in technischen Speichersystemen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ergeben für ein Wasserstoffspeichersystem, das als aktives Material eines der untersuchten Metallpulver enthält, mehrere Implikationen. Da nur die Aktivierung und somit der erste Zyklus betrachtet wurde, kann über eine Langzeitstabilität durch eine Degradierung bzw. Restrukturierung des Materials noch keine Aussage getroffen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Aktivierung des gekratzten Pulvers P13 bei moderaten Temperaturen (350 °C) und Drücken (35 bar) über einen Zeitraum von weniger als 24 h möglich ist. Damit kann die Aktivierung, bezogen auf die Hydrierung, grundsätzlich auch direkt in einem Tanksystem erfolgen. Gleiches gilt für die gasatomisierte MgNi15 Probe P03. Diese zeigt im Gegensatz zum zuvor besprochenen Reinmagnesiumpulver auch eine um mehr als 50 K niedrigere Onset-Temperatur bei der Dehydrierung, wenngleich die maximale Wasserstoffkapazität aufgrund des Nickelgehalts nurmehr bei 6,46 % liegt.

Zu beachten ist allerdings auch die enorme Volumenexpansion um über 30 % bei der Hydrierung von Magnesium. Besonders bei der initialen Hydrierung wird die Schüttdichte dadurch enorm verringert und es können auch erhöhte Kräfte auf den Tank des Speichersystems wirken. Die physikalisch-thermisch aktivierten Hydride sind, bedingt durch die relativ niedrige spezifische Oberfläche, einigermaßen luftstabil. Daher kann ein Tanksystem vermutlich auch unter Luftatmosphäre mit dem zuvor aktivierten Pulver befüllt werden. Dies erleichtert die Anwendbarkeit in technischen Systemen.

Die chemische Aktivierung ist im Vergleich zur physikalischen bei noch geringeren Temperaturen und Drücken möglich. Die erhaltenen Produkte zeichnen sich durch eine sehr hohe spezifische Oberfläche aus und zeigen pyrophores Verhalten beim Kontakt mit Luft. Die Befüllung eines Tanksystems mit dem aktivierten Pulver muss daher unter inerten Bedingungen erfolgen, welche bei Systemen einer gewissen Größe nur sehr schwer zu realisieren sind. Die direkte Aktivierung im Tanksystem ist ebenfalls mit großen

Herausforderungen verbunden: Im Gegensatz zur physikalischen Aktivierung wird bei der chemischen Aktivierung ein Multikomponentensystem benötigt. Das Lösungsmittel sowie die homogenen Katalysatoren müssen vor einer Dehydrierreaktion zum größten Teil entfernt werden. Verbleiben Reste im System, führt dies sehr wahrscheinlich zu Kapazitätsverlusten und einer schlechteren Speicherkinetik aufgrund der thermischen Degradierung der Aktivierungsreagenzien. Vorteilhaft sind die niedrigen ermittelten Onset-Temperaturen der Dehydrierung, damit kann die Arbeitstemperatur des Speichersystems grundsätzlich niedriger gewählt werden. Fraglich ist jedoch die Langzeitstabilität der chemisch aktivierten Pulver, da durch die hohe Oberflächenenergie eine Restrukturierung zu stabileren Strukturen energetisch sehr günstig ist.

## 4.4 Ausblick und weitere Forschungsfragen

In diesem Kapitel wurden schon einige mögliche methodische Verbesserungen sowie an die Thematik anschließende Forschungsfragen angedeutet. Diese sollen hier noch einmal zusammengefasst werden.

Die bestehende Methode zur Wasserstoffabsorption sollte dahingehend modifiziert werden, dass eine vollständige Quantifizierung samt Auswertung der Absorptionskinetik erfolgen kann. Insbesondere sollte die Systemdichtigkeit noch weiter erhöht werden. Zusätzlich müssen Fehler, die durch die Temperaturgradienten in der Apparatur entstehen, minimiert bzw. korrigiert werden.

Die Methoden zur Ermittlung der kinetischen Parameter sollten ebenfalls noch verbessert werden. Durch eine gründliche Desoxidation des Inertgases der Thermischen Analyse könnten höherwertige, für anspruchsvollere kinetische Methoden geeignete Daten gewonnen werden.

In dieser Arbeit wurde nur die initiale Aktivierung betrachtet. Für reale Speichersysteme ist auch insbesondere die Zyklenstabilität der Speichermaterialien sehr wichtig, was durch Langzeitmessungen untersucht werden sollte.

Der Einfluss der Pulverherstellung und der Mikrostruktur auf die Aktivierung könnte genauer untersucht werden. Die mittleren Korngrößen in den Pulvern könnten eventuell durch das Anfertigen von Schlifften, gefolgt von einer geeigneten Anätzung, ermittelt werden. Ebenfalls wäre eine Bestimmung der Versetzungsdichte mittels TEM oder der röntgenographischen Profilanalyse interessant. Die Aktivierung von Pulvern mit unterschiedlichen

Versetzungsdichten könnte eingehender untersucht werden.

Auch der Einfluss der Passivschicht auf die Aktivierung könnte näher betrachtet werden. Konkret könnten Proben für eine unterschiedliche Zeitdauer kontrollierten Atmosphären ausgesetzt werden. Nach einer eingehenden Charakterisierung der gebildeten Schichten, bezogen auf Dicke und Spezies (z.B. mit SIMS oder XPS), könnte die Auswirkung auf das Hydrierverhalten bestimmt werden.

Der exakte Mechanismus der homogen-katalytischen Synthese von Magnesiumhydrid wäre ebenfalls ein sehr interessantes Forschungsthema. Eine oberflächenspezifische in-situ Spektroskopie (z.B. ATR-FTIR) würde hierbei wertvolle Informationen liefern.

# Literatur

- [1] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, (Hrsg.: W. M. Haynes), CRC Press, Boca Raton, **2014**.
- [2] Arnold F. Holleman, Egon Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, De Gruyter, Berlin, **1985**.
- [3] Europäische Kommission, Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen: Eine Wasserstoffstrategie für ein klimaneutrales Europa, **8.7.2020**.
- [4] *Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage*, 1. repr., (Hrsg.: M. Hirscher), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [5] J. O. Bockris, "A hydrogen economy", *Science (New York N.Y.)* **1972**, 176, 1323, DOI 10.1126/science.176.4041.1323.
- [6] J. Bockris, "The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment", *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, 27, 731–740, DOI 10.1016/S0360-3199(01)00154-9.
- [7] J. Yap, B. McLellan, "A Historical Analysis of Hydrogen Economy Research, Development, and Expectations, 1972 to 2020", *Environments* **2023**, 10, 11, DOI 10.3390/environments10010011.
- [8] W. Bierwerth, *Tabellenbuch Chemietechnik: Daten - Formeln - Normen*, 13. Auflage, Verlag Europa-Lehrmittel Nourney Vollmer GmbH & Co. KG, Haan-Gruiten, **2024**.
- [9] G. Sandrock, "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view", *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 293-295, 877–888, DOI 10.1016/S0925-8388(99)00384-9.

- [10] M. Niermann et al., “Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties”, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 6631–6654, DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.01.199.
- [11] N. Brückner et al., “Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems”, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 229–235, DOI 10.1002/cssc.201300426.
- [12] A. Andreasen, “Predicting formation enthalpies of metal hydrides”, **2004**.
- [13] J.-M. Joubert, “CALPHAD Modeling of Metal–Hydrogen Systems: A Review”, *JOM* **2012**, *64*, 1438–1447, DOI 10.1007/s11837-012-0462-6.
- [14] N. Klopčič et al., “A review on metal hydride materials for hydrogen storage”, *Journal of Energy Storage* **2023**, *72*, 108456, DOI 10.1016/j.est.2023.108456.
- [15] T. B. Flanagan, C. N. Park, D. H. Everett, “Hysteresis in metal hydrides: An illustration of entropy production”, *Journal of Chemical Education* **1987**, *64*, 944, DOI 10.1021/ed064p944.
- [16] T. T. Le et al., “Nanoconfinement effects on hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> and LiBH<sub>4</sub>”, *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 23723–23736, DOI 10.1016/j.ijhydene.2021.04.150.
- [17] Y. Xinglin et al., “Progress in improving hydrogen storage properties of Mg-based materials”, *Materials Today Advances* **2023**, *19*, 100387, DOI 10.1016/j.mtadv.2023.100387.
- [18] Q. Li et al., “Thermodynamics and kinetics of hydriding and dehydriding reactions in Mg-based hydrogen storage materials”, *Journal of Magnesium and Alloys* **2021**, *9*, 1922–1941, DOI 10.1016/j.jma.2021.10.002.
- [19] N. B. Arboleda et al., “Dissociation and Sticking of H<sub>2</sub> on Mg(0001), Ti(0001) and La(0001) Surfaces”, *Journal of the Physical Society of Japan* **2004**, *73*, 745–748, DOI 10.1143/JPSJ.73.745.
- [20] K.-F. Aguey-Zinsou, J.-R. Ares-Fernández, “Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores”, *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 526, DOI 10.1039/b921645f.
- [21] M. Stioui et al., “Macroscopic and microscopic kinetics of hydrogen in magnesium-rich compounds”, *Journal of the Less Common Metals* **1986**, *123*, 9–24, DOI 10.1016/0022-5088(86)90110-4.

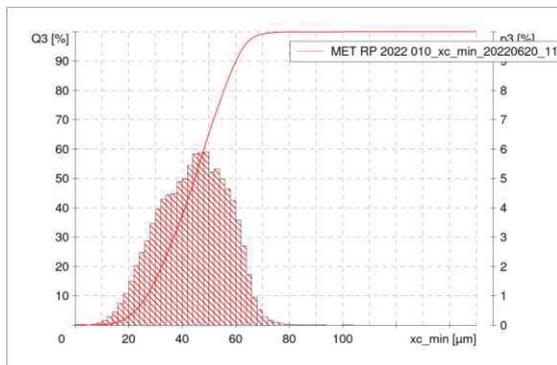
- [22] C. Nishimura, M. Komaki, M. Amano, "Hydrogen permeation through magnesium", *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 293-295, 329-333, DOI 10.1016/S0925-8388(99)00373-4.
- [23] S. Kazaz et al., "Why Hydrogen Dissociation Catalysts do not Work for Hydrogenation of Magnesium", *Advanced science (Weinheim Baden-Wurttemberg Germany)* **2024**, 11, e2304603, DOI 10.1002/advs.202304603.
- [24] N. Gerard, "Role of nucleation in some hydride formation kinetics", *Journal of the Less Common Metals* **1987**, 131, 13-23, DOI 10.1016/0022-5088(87)90496-6.
- [25] H. Okamoto, "Mg-Ni (Magnesium-Nickel)", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **2007**, 28, 303, DOI 10.1007/s11669-007-9058-1.
- [26] J. F. Garst, M. P. Soriaga, "Grignard reagent formation", *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 623-652, DOI 10.1016/j.ccr.2004.02.018.
- [27] J. B. Abreu et al., "The Interfacial Chemistry of the Grignard Reaction: The Composition of the Film Formed on Air-Exposed Magnesium", *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 206, 247-251, DOI 10.1006/jcis.1998.5681.
- [28] T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi, "Deformation of LaNi<sub>5</sub> by uniaxial compression and hydrogenation", *Intermetallics* **2001**, 9, 987-991, DOI 10.1016/S0966-9795(01)00100-5.
- [29] A. Zaluska, L. Zaluski, J. Ström-Olsen, "Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage", *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 288, 217-225, DOI 10.1016/S0925-8388(99)00073-0.
- [30] B. Bogdanovic, "Magnesium anthracene systems and their application in synthesis and catalysis", *Accounts of Chemical Research* **1988**, 21, 261-267, DOI 10.1021/ar00151a002.
- [31] B. Bogdanović et al., "Rate of Formation and Characterization of Magnesium Anthracene", *Chemische Berichte* **1984**, 117, 1378-1392, DOI 10.1002/cber.19841170410.
- [32] B. Bogdanović et al., "Neue Magnesiumanthracen-Komplexe durch Ligandenaustausch", *Chemische Berichte* **1988**, 121, 33-37, DOI 10.1002/cber.19881210107.
- [33] B. Bogdanović et al., "Catalytic Synthesis of Magnesium Hydride under Mild Conditions", *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, 19, 818-819, DOI 10.1002/anie.198008181.

- [34] *Anorganische Synthesechemie: Ein integriertes Praktikum*, (Hrsg.: B. Heyn et al.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1986**, DOI 10.1007/978-3-642-96954-6.
- [35] B. Bogdanović, M. Anfred Schwickardi, "Katalytische Synthese von Hydridmagnesiumchlorid aus Magnesium, Wasserstoff und Magnesiumchlorid", *Z. Naturforsch* **1984**, 39, 1001–1003.
- [36] S. Vyazovkin, *Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes*, Springer, Cham, Heidelberg und New York, **2015**, DOI 10.1007/978-3-319-14175-6.
- [37] A. Auroux, L. Damjanovic-Vasilic, *Thermal Analysis and Calorimetry: Versatile Techniques*, De Gruyter, Berlin und Boston, **2023**, DOI 10.1515/9783110590449.
- [38] H. E. Kissinger, "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis", *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1956**, 57, 217, DOI 10.6028/jres.057.026.
- [39] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analytical Chemistry* **1957**, 29, 1702–1706, DOI 10.1021/ac60131a045.
- [40] S. Vyazovkin, "Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of", *Molecules (Basel Switzerland)* **2020**, 25, DOI 10.3390/molecules25122813.
- [41] T. B. Tang, M. M. Chaudhri, "Analysis of dynamic kinetic data from solid-state reactions", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1980**, 18, 247–261, DOI 10.1007/BF02055808.
- [42] Francisco de la Peña et al., *hyperspy/hyperspy: v2.1.1*, **2024**, DOI 10.5281/ZENODO.12724131.
- [43] A. Savitzky, M. J. E. Golay, "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures", *Analytical Chemistry* **1964**, 36, 1627–1639, DOI 10.1021/ac60214a047.
- [44] P. Virtanen et al., "SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python", *Nature Methods* **2020**, 17, 261–272, DOI 10.1038/s41592-019-0686-2.
- [45] Q. Luo et al., "Kinetics in Mg-based hydrogen storage materials: Enhancement and mechanism", *Journal of Magnesium and Alloys* **2019**, 7, 58–71, DOI 10.1016/j.jma.2018.12.001.

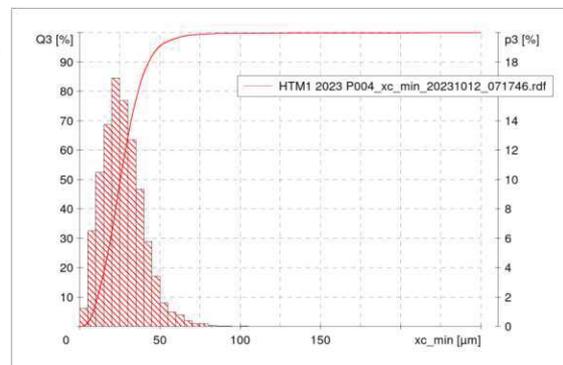
- [46] J. F. Garst et al., "Magnesium bromide in Grignard reagent formation", *Inorganica Chimica Acta* **1994**, 222, 365–375, DOI 10.1016/0020-1693(94)03928-3.
- [47] H. G. Becker et al., *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 20. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim u. a., **1999**.
- [48] J. Huot et al., "Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride", *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 293-295, 495–500, DOI 10.1016/S0925-8388(99)00474-0.
- [49] Z. Zhao-Karger et al., "Altered thermodynamic and kinetic properties of MgH(2) infiltrated in microporous scaffold", *Chemical communications (Cambridge England)* **2010**, 46, 8353–8355, DOI 10.1039/c0cc03072d.
- [50] J. F. Fernández, C. R. Sánchez, "Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium", *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, 340, 189–198, DOI 10.1016/S0925-8388(02)00120-2.

# Anhang A

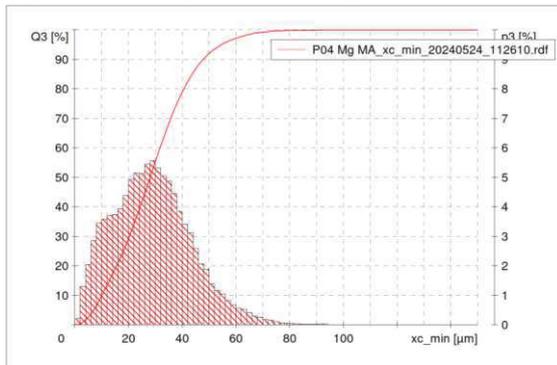
## A.1 Partikelgrößenverteilungen



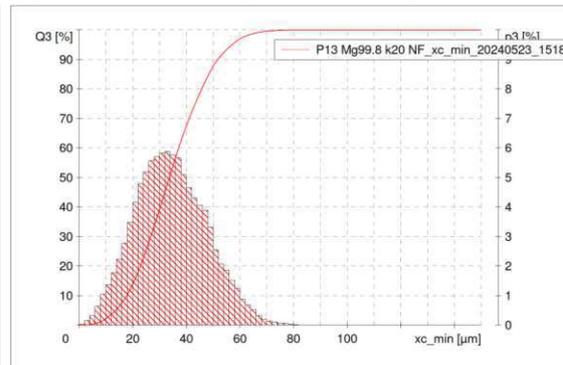
(a) P02 - Mg (gasatomisiert)



(b) P03 - MgNi15 (gasatomisiert)



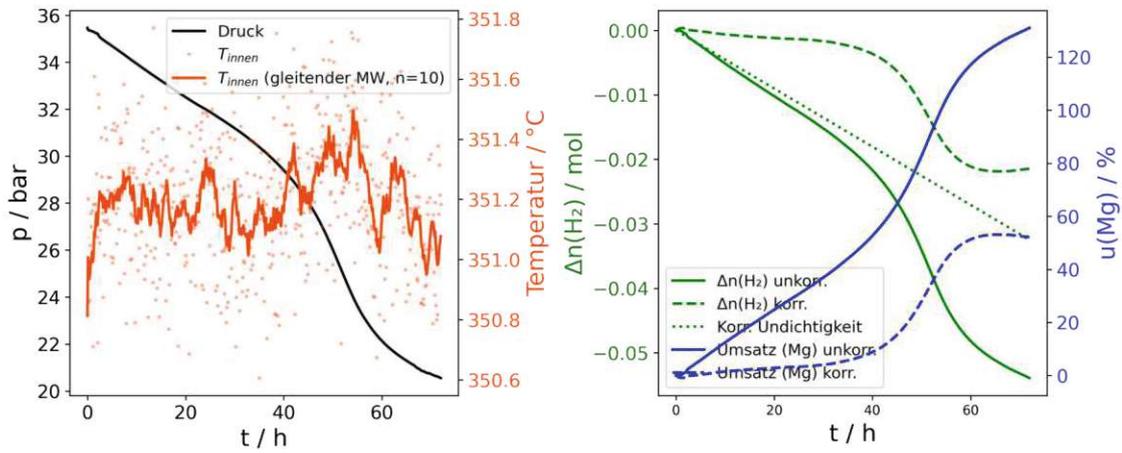
(c) P04 - Mg (gasatomisiert)



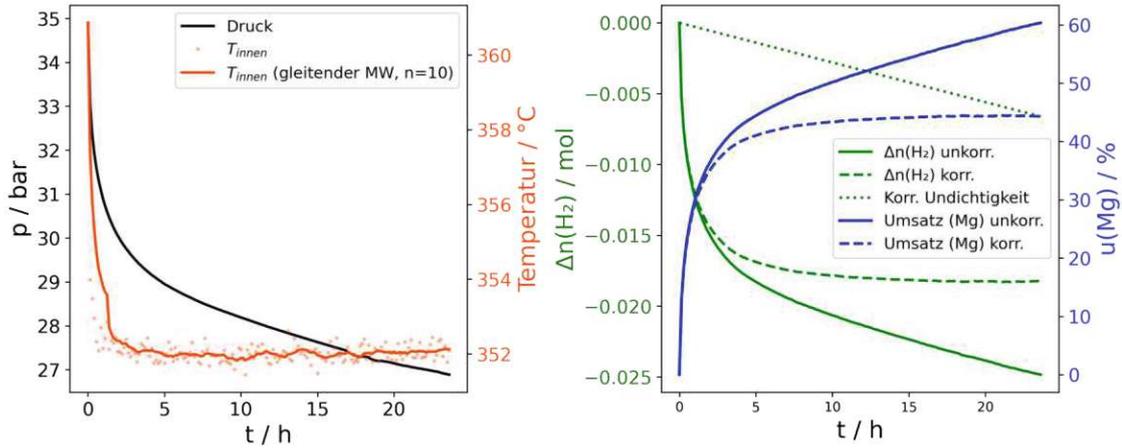
(d) P13 - Mg (gekratzt)

Abbildung A.1: Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Ausgangspulver. Gemessen mit *Camsizer X2*, Fa. *Retsch* durch Fa. *Metalpine*.

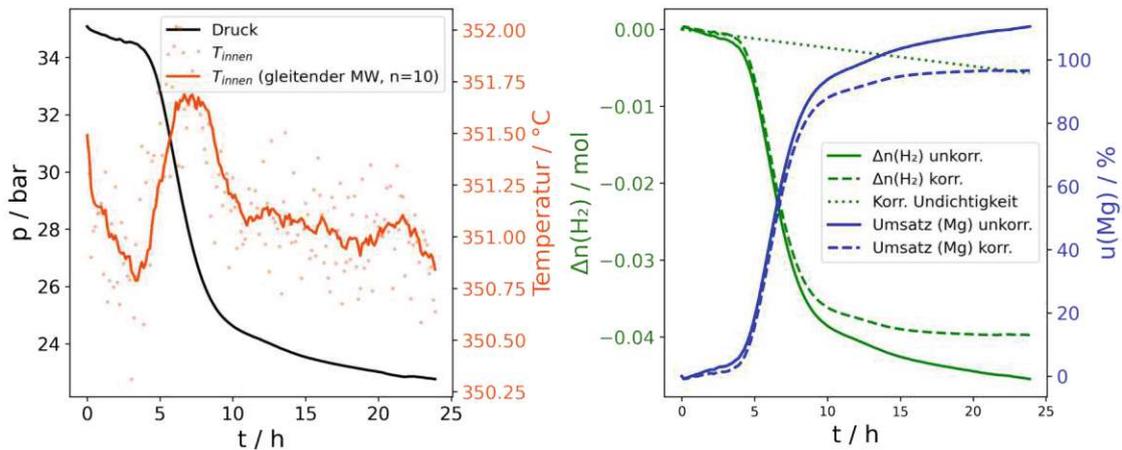
## A.2 Hydrierversuche: Druck-, Temperatur-, und Umsatzverläufe



(a) P02 - Mg,  $t = 72$  h

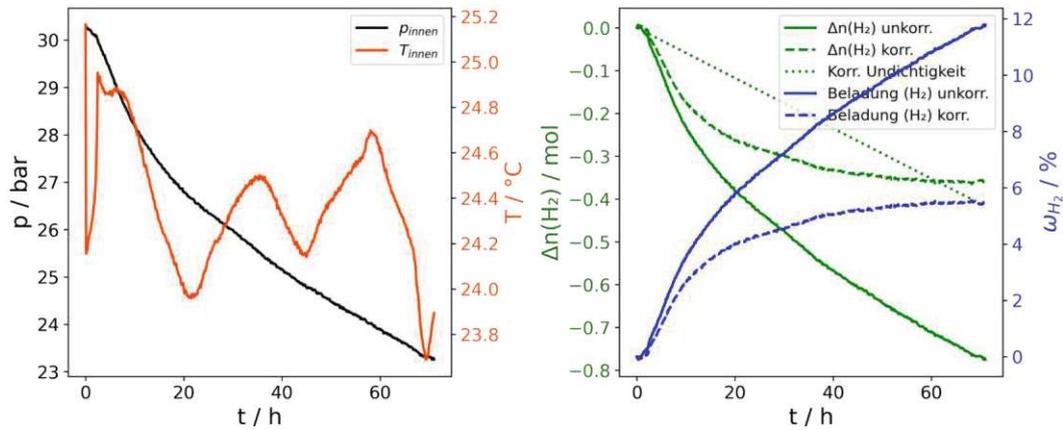


(b) P04 - Mg,  $t = 24$  h

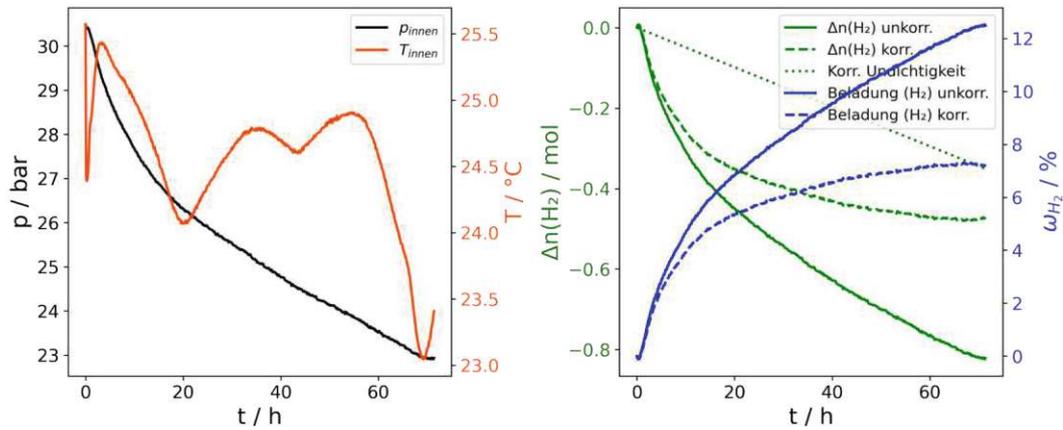


(c) P13 - Mg,  $t = 24$  h

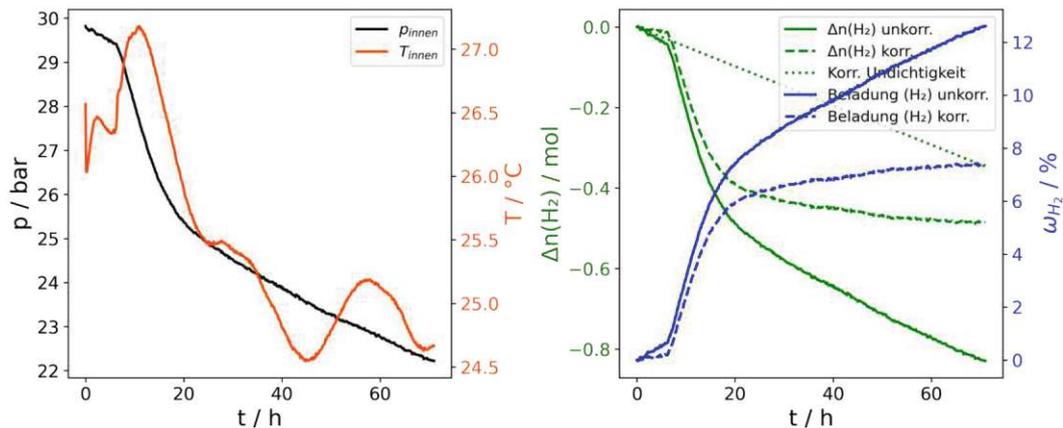
Abbildung A.2: Verläufe von Temperatur-, Druck- und Umsatz bei der initialen physikalischen Aktivierung im Rohrreaktor.  $T = (350 \pm 10)^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2,0} = (35 \pm 1)$  bar.



(a) P03 - MgNi15



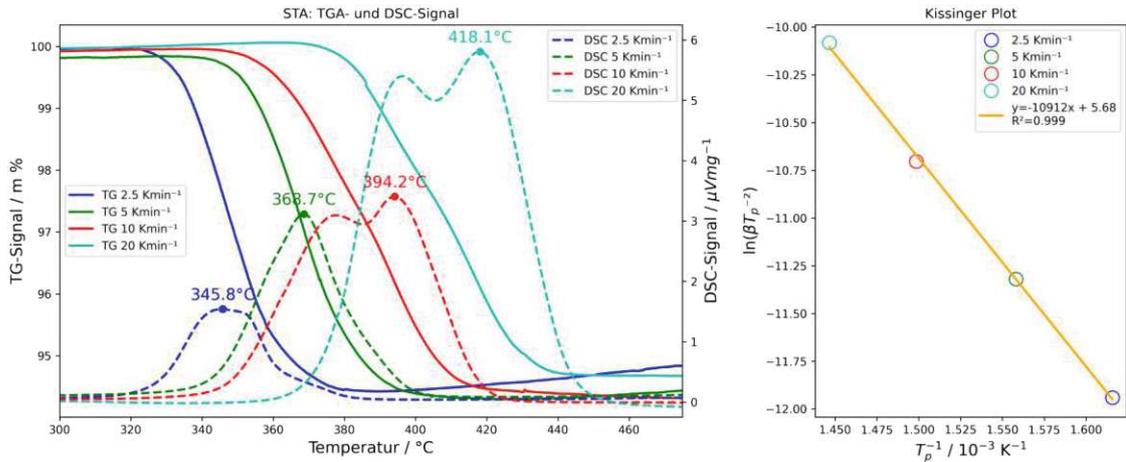
(b) P04 - Mg



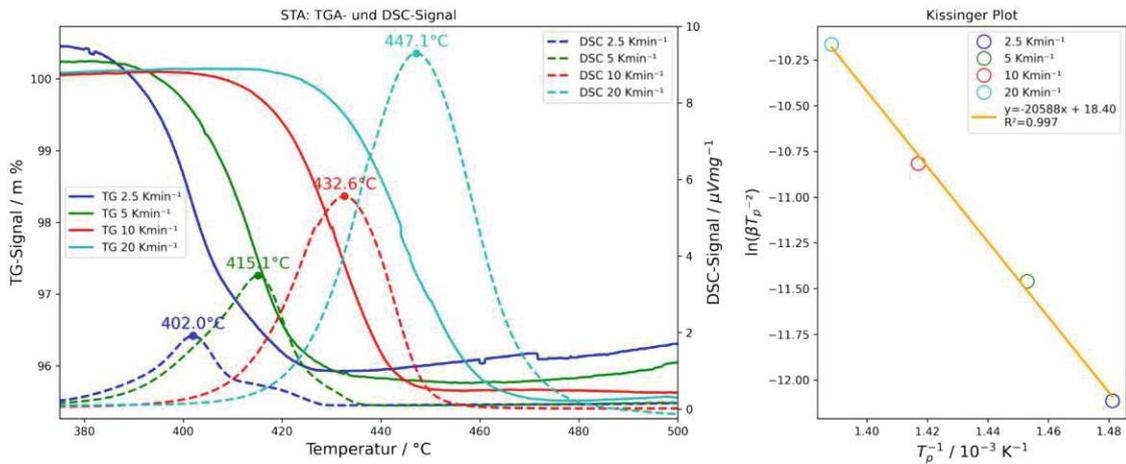
(c) P13 - Mg

Abbildung A.3: Verläufe von Temperatur-, Druck- und Umsatz bei der initialen Aktivierung via Bogdanovic (homogen katalytische Hydrierung mit Magnesiumanthracen und  $\text{CrCl}_3$ ).  $T = (25,0 \pm 2,5)^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2,0} = (30 \pm 1)$  bar und  $t = 72$  h.

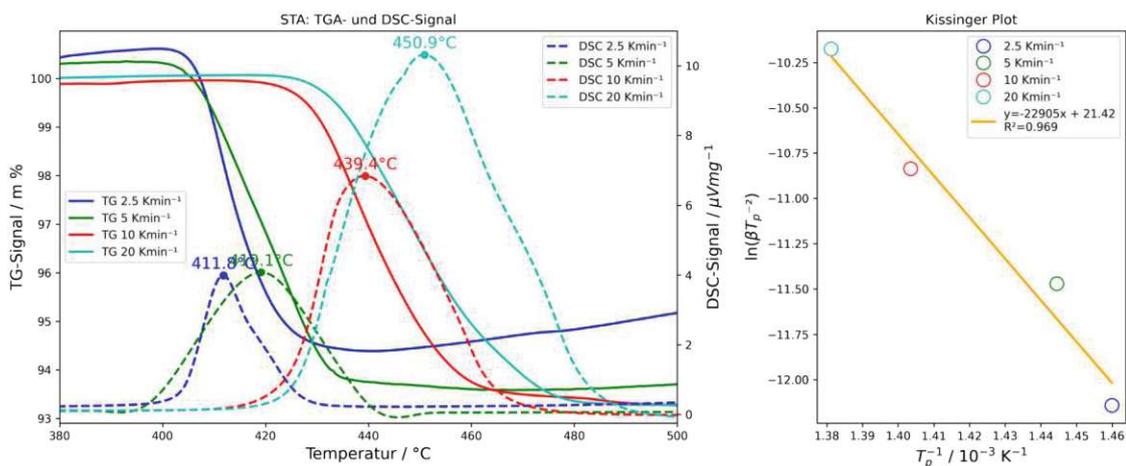
## A.3 Kinetik der Dehydrierreaktion: Kissinger-Plots



(a) P03 - MgNi15

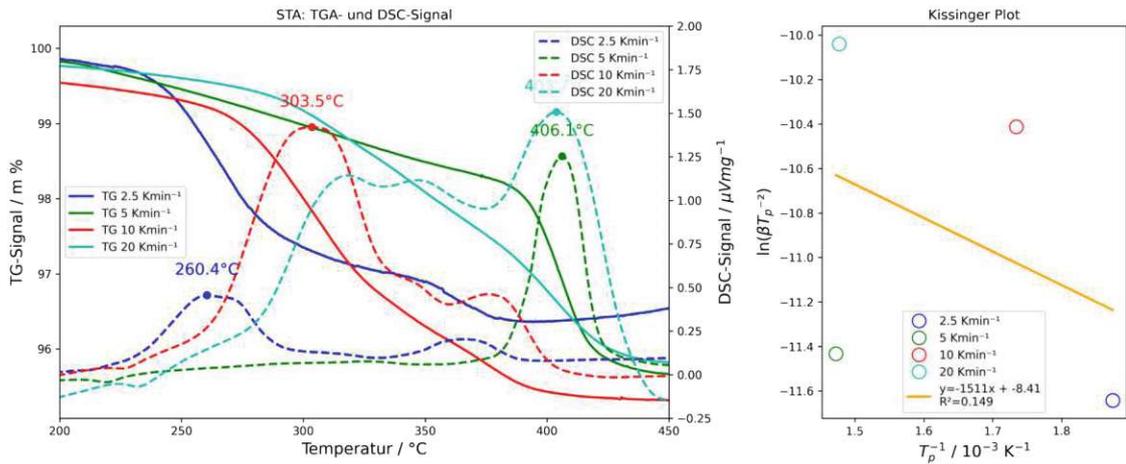


(b) P04 - Mg

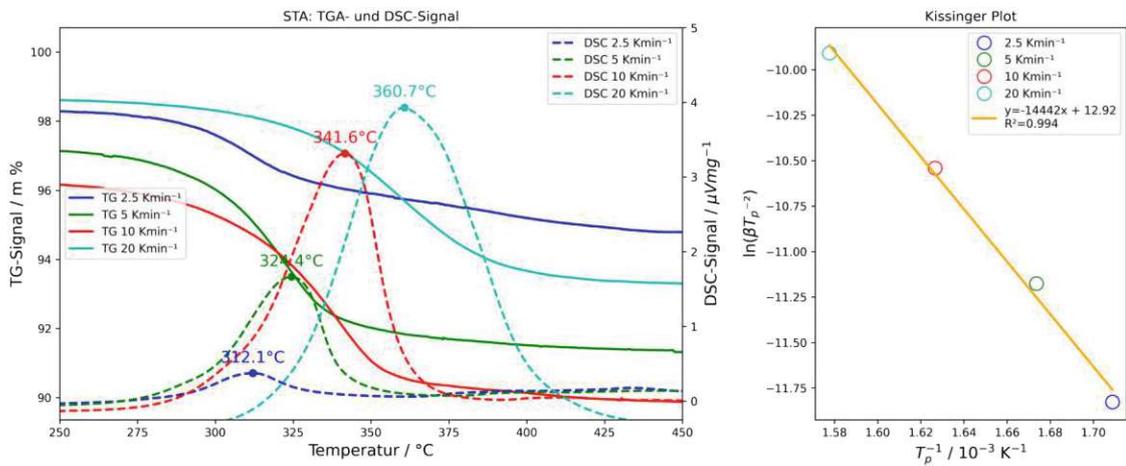


(c) P13 - Mg

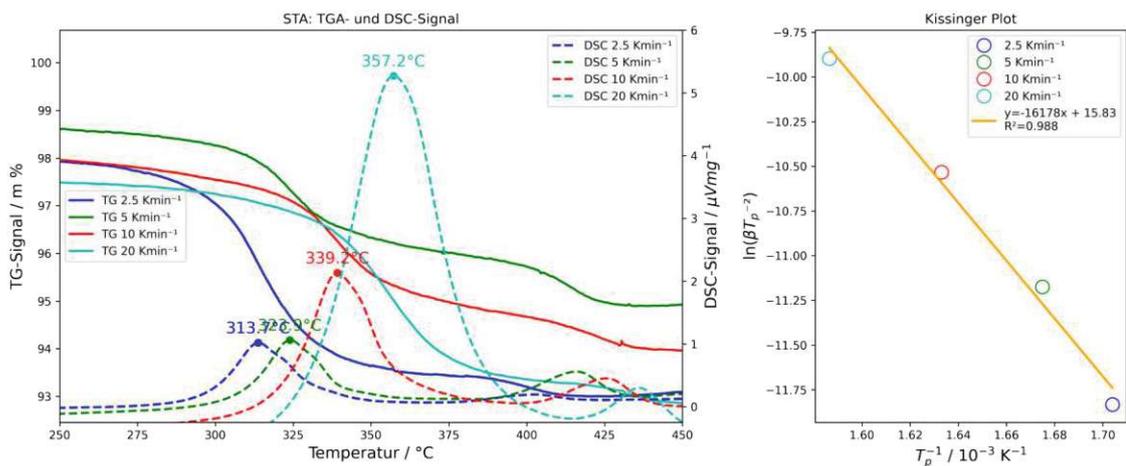
Abbildung A.4: Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors der Dehydrierung nach Kissinger aus dem DSC-Signal von diversen Hydridproben. Initiale Aktivierung im Rohrreaktor bei  $T = (350 \pm 5)^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2,0} = (36 \pm 1) \text{ bar}$  und  $t = 24 \text{ h}$ .



(a) P03 - MgNi15 (keine quantitative Bestimmung von  $E_A$  durchgeführt)



(b) P04 - Mg



(c) P13 - Mg

Abbildung A.5: Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors der Dehydrierung nach Kissinger aus dem DSC-Signal von diversen Hydridproben. Initiale Aktivierung via Bogdanovic (homogen katalytische Hydrierung mit Magnesiumanthracen und  $\text{CrCl}_3$ ).  $T = (25,0 \pm 2,5)^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2,0} = (30 \pm 1)$  bar und  $t = 72$  h.

# Elias Vigl, BSc

✉ elias.vigl@gmx.at

## Berufserfahrung

- 2020– . . . .  **Studentischer Mitarbeiter in der Forschung** Arbeitsgruppe für metallurgische Verfahrenstechnik, Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben
- 2021 – 2022  **Studentischer Mitarbeiter in der Lehre** Tutor im Labor für organische Technologie, Institut für angewandte Synthesechemie, Technische Universität Wien

## Ausbildung

- 2022 – 2024  **Masterstudium Technische Chemie** Technische Universität Wien  
Schwerpunkt Angewandte Physikalische und Analytische Chemie  
Titel der Diplomarbeit: *Chemisch-physikalische Aktivierungsmethoden für die Be- und Entladung von magnesiumbasierten Materialien zur Wasserstoffspeicherung*
- 2023 – 2024  **ERASMUS-Semester** Chalmers University of Technology, Göteborg, Schweden
- 2020 – 2022  **Erweiterungsstudium Digitale Kompetenzen** Technische Universität Wien
- 2018 – 2023  **Bachelorstudium Technische Chemie** Technische Universität Wien  
Titel der Bachelorarbeit: *Elektrochemische Eigenschaften eines Deep Eutectic Solvent Systems zum Aufschluss von Metalloxiden am Beispiel von Eisen(III)-oxid*
- 2012 – 2017  **Höhere Technische Lehranstalt für Chemieingenieurwesen** HTL Dornbirn  
Titel der Abschlussarbeit: *Chemische Hochtemperaturprozess-technik und Wertstoffrückgewinnung*

## Veröffentlichungen

### Konferenzbeitrag - Poster

- 1 E. Vigl, J. Eisbacher-Lubensky, F. Kittinger, *et al.*, “Hydrogenation/dehydrogenation kinetics of magnesium-based metal powders originating from different process routes,” *18th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems*, May 2024.  URL: <https://mh2024.org/>.

## Sonstige Tätigkeiten

### Ehrenamtliches Engagement

- 2018– . . . .  **Projektbetreuung** Betreuung diverser Diplom- und Projektarbeiten an der HTL Dornbirn. Schwerpunkt: Einsatz von Open-Source-Elektronik in der Chemietechnik

### Zivildienst

- 2017-2018  **Rettungssanitäter** beim Roten Kreuz Vorarlberg, Dienststelle Dornbirn