

Die Wasserstoff-Löslichkeit in LaNi_5 -, LaCo_5 - und
 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ -Legierungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Vorgelegt
von
Knud Schlotfeld

Kiel
2004

Referent/in:

Korreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel den

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeines	3
2.1	Lanthan, Nickel und Kobalt	3
2.1.1	Lanthan	3
2.1.2	Nickel	6
2.1.3	Kobalt	8
2.1.4	LaNi_5 , LaCo_5	10
2.2	Hydride	11
2.3	Kristallographie	13
2.4	Das Modell der Wasserstoffaufnahme durch Legierungen vom Typ LaNi_5	21
2.4.1	Relative Energie der Zwischengitterplätze	25
2.4.2	Konfiguration	25
2.4.3	Elektronischer Beitrag	28
2.5	Chemisches Potential	30
2.6	Anwendungen	32
2.6.1	Der Wasserstoffgehalt der Metallegierungen	32
2.6.2	Speicheranwendungen	32
2.6.3	Wasserstoffspeicherung in Legierungen	33
3	Experimenteller Teil	36
3.1	Probenherstellung	36
3.2	Meßprinzip	38
3.3	Meßapparatur	38
3.4	Aktivierung	44
3.5	PCT-Messungen	45
3.6	Erzeugung des Wasserstoffdrucks	46
4	Ergebnisse	49
4.1	Das System LaNi_5 -Wasserstoff	50
4.1.1	Nullpunktsdrift	55
4.1.2	Die Plateaudrucke im System $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$	56

4.1.3	Die α -Phase	61
4.2	Das System LaCo_5 -Wasserstoff	69
4.3	Das System LaNi_4Co -Wasserstoff	76
4.4	Das System LaNi_3Co_2 -Wasserstoff	84
4.5	Vergleichende Betrachtung der Systeme	87
4.5.1	Gleichgewicht	87
4.5.2	Kapazität	94
4.5.3	Vergleich in der α -Phase	97
5	Zusammenfassung	107
A	Druck- und Temperaturkalibrierung	115
B	Präparation und Eigenschaften von FeTi und MmNi_5	120
C	Zwischengitterplätze und ihre Positionen in AB_5-Intermetallen	123

Abbildungsverzeichnis

1	Phasendiagramm von Lanthan und Nickel	3
2	Phasendiagramm von Lanthan und Kobalt	4
3	Elementarzelle von LaNi_5 mit Zwischengitterplätzen	14
4	Oktaeder mit 3f-Platz	15
5	Zwischengitterplatz 4h	15
6	Zwischengitterplatz 6m	16
7	Oktaeder mit allen Zwischengitterplätzen	16
8	Projektion der Raumzelle $P6/mmm$	17
9	Projektion der Raumzelle $P6/mmm$	18
10	Elementarzelle von LaCo_5 mit Zwischengitterplätzen	19
11	Oktaeder mit 4e-Platz	19
12	Tetraeder mit 4h-Platz	20
13	$z = 0$ Ebene im LaCo_5	20
14	$z = 0,5$ Ebene im LaCo_5	21
15	Energieunterschiede der Zwischengitterplätze	26
16	Elektronischer Energieterm	30
17	Beiträge zum Standardpotential	31
18	Induktionsofen	37
19	Skizze der Meßapparatur	39
20	Skizze Wasserstoffversorgung	42
21	Druckerzeugung mit H_2 absorbierenden Legierungen	47
22	Desorption LaNi_5 (Akiba et al.)	51
23	Desorption LaNi_5 (Yvon et al.)	52
24	Desorption LaNi_5 (Yasuda)	53
25	Desorption LaNi_5	54
26	Vergleich der Plateaudrucke	58
27	Arrhenius-Diagramm im Zweiphasengebiet	60
28	Arrhenius-Diagramm LaNi_5 , beide Zweiphasengebiete	67
29	Beispiel der Auswertungs mit Nullpunktskorrektur	68
30	Desorption LaCo_5 (Yasuda)	70
31	Desorption LaCo_5	71

32	Arrhenius-Gerade bei LaCo_5	75
33	Sieverts-Konstanten im System LaCo_5	77
34	Desorptionsisotherme von LaNi_4Co	78
35	Druck im Zweiphasengebiet von $\text{LaNi}_4\text{Co-H}_2$	80
36	Arrheniusdiagramm von $\text{LaNi}_4\text{Co-H}_2$	81
37	Sieverts-Konstanten im System $\text{LaNi}_4\text{Co-H}_2$	85
38	Desorptionsisothermen von LaNi_3Co_2	86
39	Druck im Zweiphasengebiet von $\text{LaNi}_3\text{Co}_2\text{-H}_2$	87
40	Arrhenius-Diagramm im System $\text{LaNi}_3\text{Co}_2\text{-H}_2$	88
41	Oktaeder um den 3f-Platz	88
42	Häufigkeitsverteilung der 3f-Oktaeder	90
43	Vergleich der Plateaudrucke	93
44	Speicherkapazität der Legierungen	95
45	Nutzbare Speicherkapazität der Legierungen	96
46	Sievertskonstanten verschiedener Legierungszusammensetzungen	98
47	Platzverteilung energieabhängig	100
48	Platzverteilung temperaturabhängig	101
49	Sievertskonstanten LaNi_5	103
50	Vergleich der Sievertskonstanten (1. Näherung)	104
51	Vergleich der Sievertskonstanten (2. Näherung)	105
52	Kalibrierung des Druckmeßgerätes P1	116
53	Kalibrierung des Druckmeßgerätes P2	117
54	Kalibrierung des Druckmeßgerätes P3	119
55	Desorptionseigenschaften von FeTi und MmNi_5	122

Tabellenverzeichnis

1	Gitterkonstanten von LaNi_5 in Abhängigkeit von der Wasserstoffbeladung	27
2	Entropie und Enthalpie im Zweiphasengebiet	62
3	Relative Häufigkeit der Oktaeder bei Zufallsbesetzung	89
4	Relative Häufigkeit der Tetraeder	91
5	Plateaudruck	94

6	Vergleich der Entropie und Enthalpie im Zweiphasengebiet	94
7	Absorptionsenthalpien und Absorptionsentropien	106
8	Kalibrierung mit CO ₂	118
9	Kalibrierung des Druckmeßgerätes 3	120

1 Einleitung

Seit mehreren Jahren laufen umfangreiche Forschungsprogramme mit dem Ziel, einen Teil unserer Energieversorgung auf Wasserstoff umzustellen. Dabei stand zunächst die Suche nach geeigneten Speichermöglichkeiten im Vordergrund. Während großtechnische Anwendungen (z.B. Fahrzeuge mit Wasserstoffantrieb) noch immer die Ausnahme sind, haben die zu Speicherzwecken entwickelten Legierungen in den letzten Jahren einen Siegeszug als Elektroden in Akkus angetreten. Akkus auf der Basis von Nickelmetallhydriden wurden zum Standard beispielsweise in Mobiltelefonen.

Die Forschung hat sich primär auf die Absorption von Wasserstoff in Palladium konzentriert, da die Struktur dieses Hydrides relativ einfach ist. Dies führte zu grundlegenden Erkenntnissen der Wasserstoffabsorption. Für praktische Anwendungen scheidet Palladium jedoch aus Kostengründen aus. Unter den verschiedenen Typen von Legierungen, die Wasserstoff reversibel absorbieren, haben sich intermetallische Verbindungen vom AB_5 -Typ als besonders interessant herausgestellt. Dabei ist A ein Seltenerdmetall und B ein Übergangsmetall bzw. eine Mischung aus mehreren Metallen. Insbesondere $LaNi_5$ gilt als die Prototyp-Substanz für die Absorption von Wasserstoff in Metallen und Legierungen, da es schon bei moderaten Drucken so viel Wasserstoff reversibel aufnimmt, daß ein Wasserstoff/Metallverhältnis von eins erreicht wird.

In dieser Arbeit wurden die Desorptionseigenschaften der intermetallischen Verbindungen $LaNi_{5-x}Co_x$ in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserstoffdruck bestimmt und die thermodynamischen Eigenschaften der jeweiligen Legierung ermittelt.

Der teilweise Austausch des Nickels durch Kobalt ändert wichtige Eigenschaften wie z. B. den Gleichgewichtsdruck und die Stabilität der Legierung, die Speicherkapazität jedoch sinkt mit steigendem Kobaltgehalt. Mit dieser Arbeit liegen jetzt systematische Untersuchungen an Legierungen vor, die durch Austausch des Nickels durch Kobalt entstehen.

Dem Verhalten der untersuchten Legierungen in der α -Phase wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da dadurch die Modellvorstellungen von der Wasserstoffaufnahme verifiziert und präzisiert werden konnten. Um die α -Phase intensiv untersuchen zu können, wurden Messungen bei besonders hohen Temperaturen von bis zu 533 K durchgeführt und mittels einer aus der Struktur und den Modellvorstellungen abgelei-

teten Erweiterung des Sievertsschen Gesetzes ausgewertet.

Mit der vorliegenden Arbeit der Untersuchung des Wasserstoffabsorptionsverhaltens der intermetallischen Verbindungen $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ sind wesentliche thermodynamische Eigenschaften dieser Verbindungen beschrieben.

2 Allgemeines

2.1 Lanthan, Nickel und Kobalt

Mit Lanthan einerseits und Kobalt und Nickel andererseits reagieren Seltenerdmetall und ein bzw. zwei Übergangsmetalle miteinander zu recht stabilen Legierungen.

Die binären Phasendiagramme (Abbildungen 1 und 2) verdeutlichen die Bildung zahlreicher stöchiometrischer Verbindungen. Seit vielen Jahren ist bekannt, daß die entsprechenden AB_5 -Verbindungen große Mengen Wasserstoff absorbieren können [1]. Da dieser Vorgang schon bei Raumtemperatur und mäßigem Druck reversibel ist, sind diese Legierungen als Wasserstoffspeicher interessant.

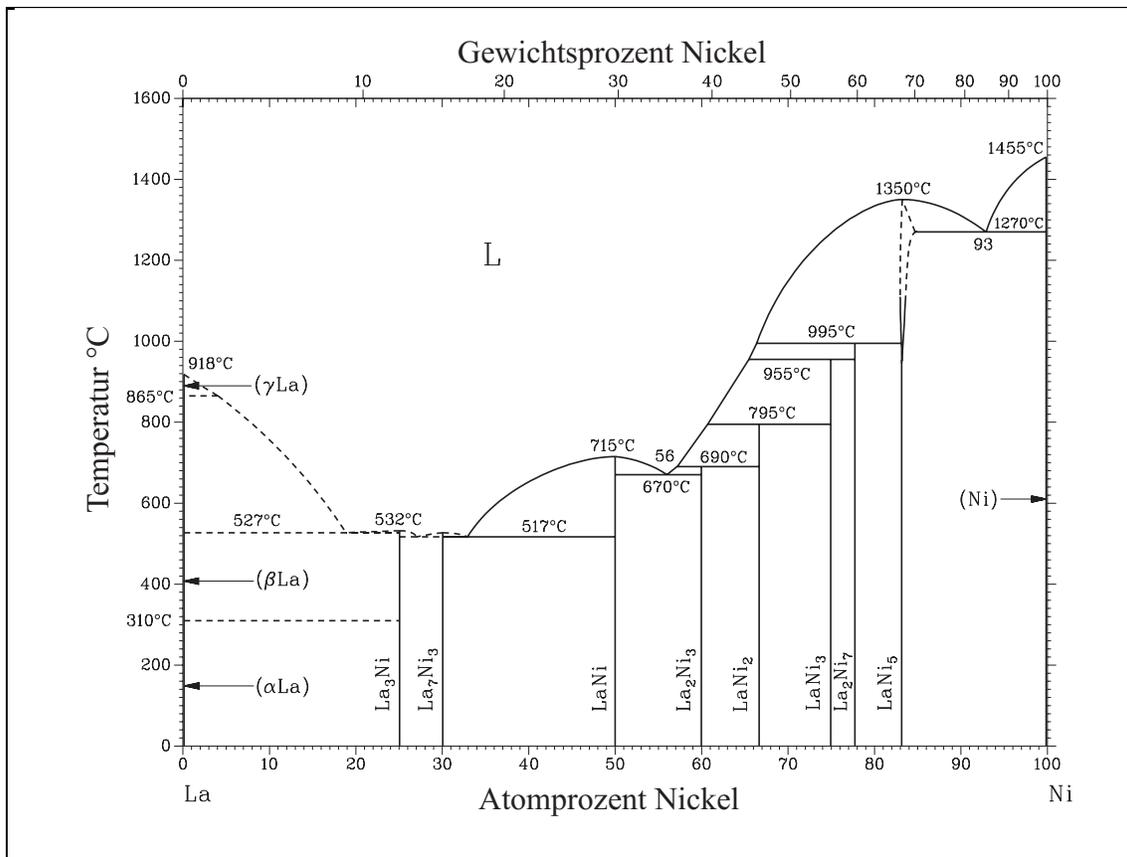


Abbildung 1: Phasendiagramm von Lanthan und Nickel [2, 4]

2.1.1 Lanthan

Lanthan gehört zu den „Seltene Erden“, die tatsächlich garnicht so selten sind.

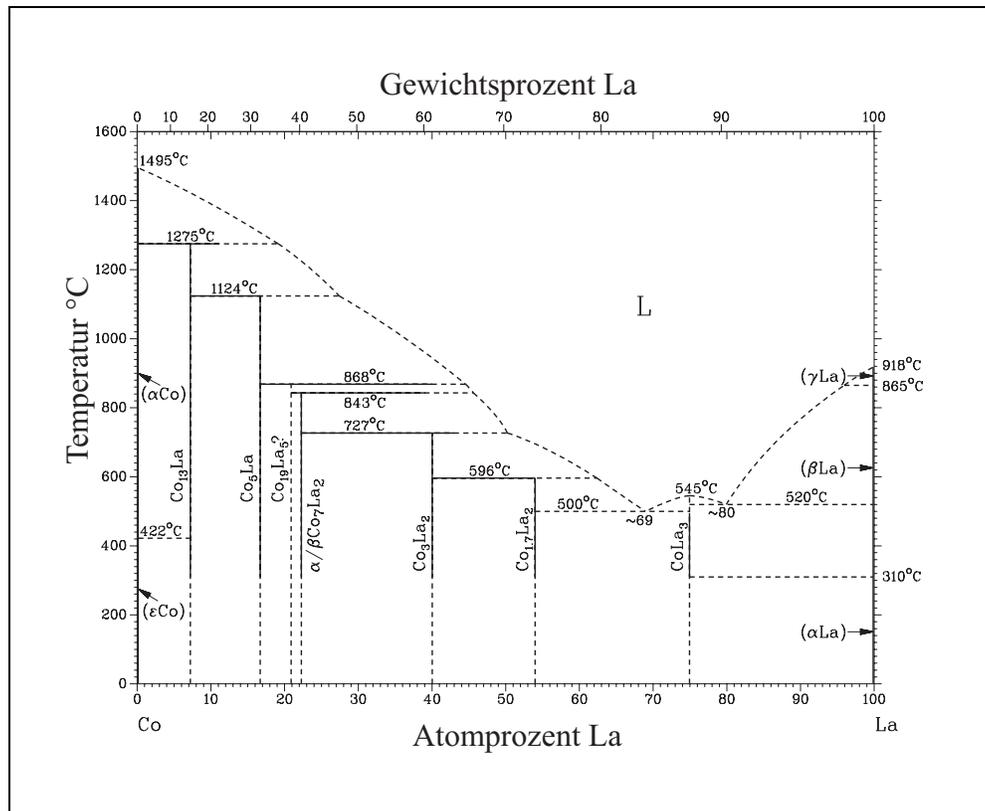


Abbildung 2: Phasendiagramm von Lanthan und Kobalt [3, 4]

Das Vorkommen der „Seltene Erden“ entspricht mit $0,99 \times 10^{-5} \%$ (Europium) bis $4,3 \times 10^{-3} \%$ (Cer) Anteil an der Erdhülle dem Vorkommen so bekannter Stoffe wie Silber ($1 \times 10^{-5} \%$), Antimon ($6,5 \times 10^{-5} \%$) oder Blei ($1,8 \times 10^{-3} \%$). Der Begriff „Erdhülle“ umfasst dabei Erdrinde, Wasser- und Lufthülle.

Tatsächlich sind die Seltenerdmetalle (SE-Metalle) nur selten in Schulanalysen zu finden, was sie dem Chemiker als „selten“ erscheinen läßt. Benannt sind sie so, weil man sie spät entdeckte und weil die „Seltene Erden“ sich nach ihrer Entdeckung nur schwer voneinander unterscheiden oder gar trennen ließen.

Lanthan wurde 1839 entdeckt, als C. G. Mosander es aus Ceriterde isolieren konnte [5]. Mit einem Anteil an der Erdhülle von $1,7 \times 10^{-3} \%$ kommt es in der Natur stets mit weiteren „Seltene Erden“ vergesellschaftet vor. Die Seltenerdelemente sind lithophil, sie kommen folglich in oxidischen Verbindungen wie Carbonaten, Silikaten und Phosphaten vor. Allgemein werden die Mineralien in drei Gruppen eingeteilt:

Erstens die Ceriterden, die Lanthan bis Neodym, Samarium und Europium ent-

halten. Dieses sind beispielsweise Monazit und Allanit. Zweitens sind die Yttererden mit Gadolinium bis Lutetium und Ytterbium sowie Yttrium als Hauptbestandteil zu nennen. Die dritte Gruppe bilden komplexere Mineralien, die sowohl Yttererden als auch Ceriterden enthalten.

In seinen Verbindungen tritt Lanthan meist dreiwertig auf (z. B. La_2O_3 , LaF_3). Es ist ein silberweißes, an Luft rasch anlaufendes Metall der Dichte $6,162 \text{ g/cm}^3$.

Die Erze können durch mechanische Verfahren wie Flotation oder Schwereretrennung angereichert werden. Sie können anschließend alkalisch aufgeschlossen werden. Mit heißem Wasser wird das entstandene Trinatriumphosphat gelöst. Die Hydroxide werden abfiltriert und in Salz- oder Salpetersäure gelöst. Die Erze können auch direkt mit Schwefelsäure oder heiß mit Chlor aufgeschlossen werden.

Die Trennung der seltenen Erden erfolgt heute praktisch nur noch mit Ionenaustausch- oder – häufiger – mit flüssig-flüssig-Extraktion.

Das metallische Lanthan kann durch metallothermische Reduktion mit Magnesium oder Calcium aus LaF_3 oder LaCl_3 gewonnen werden. Es ist auch durch eine Schmelzflußelektrolyse der Chloride und Fluoride zugänglich. Dann ist eine Beimischung von Alkali- oder Erdalkalichloriden nötig.

Natürliches Lanthan enthält zwei Isotope (La-138, La-139), wobei das Isotop La-139 99,91% des Vorkommens ausmacht [6]. Lanthan bildet ein nichtstöchiometrisches Hydrid der Grenzzusammensetzung LaH_3 .

Lanthan wird in der Metallurgie zur Verbesserung der Warmverformbarkeit und Bearbeitbarkeit von Legierungen und Werkstoffen verwendet, z. B. in Al- und Cu-Legierungen. Diese dienen als Werkstoffe für elektrische Leiter, deren mechanische Eigenschaften durch Seltenerd-Metalle verbessert werden. Aus Kostengründen werden meist Gemische der „seltenen Erden“ verwendet. LaCrO_3 und LaCoO_3 finden als Elektroden und LaB_6 als Elektronenemitter in magnetohydrodynamischen Generatoren Verwendung.

Lanthan hat einen starken Einfluß auf die Brechungszahl und die Dispersion optischer Gläser und eignet sich daher für die Herstellung anspruchsvoller Linsensysteme.

2.1.2 Nickel

Nickel ist mit etwa 0,015 % am Aufbau der Erdkruste beteiligt. Es kommt in Meteoriten (mit Eisen legiert) und im Erdkern in metallischer Form vor. Nickel ist außerdem zu 0,5 – 1,5 % in Manganknollen enthalten. Obwohl auf den Meeresböden bis zu $1,5 \times 10^{12}$ t Manganknollen vermutet werden, ist mit dem großtechnischem Abbau („Ernte“) der Manganknollen auch in den nächsten Jahren nicht zu rechnen. Die Lagerstätten in 3500 bis 4000 m Tiefe unter der Meeresoberfläche lassen sich (noch) nicht wirtschaftlich abbauen.

In der Tat sind nur relativ wenige Nickelvorkommen von kommerziellem Interesse. Hierbei sind im wesentlichen oxidische und sulfidische Erze zu unterscheiden. Nickelvorkommen in arsenhaltigen Erzen sind im Vergleich zu den Oxiden und Sulfiden vernachlässigbar. Nach dem 2. Weltkrieg wurden in Deutschland keine Nickellagerstätten mehr ausgebeutet. Der Abbau einiger minderwertiger oxidischer Lagerstätten im letzten Weltkrieg war durch die Versorgungslage im Krieg bedingt [6]. Ihre Nutzung ist in Zeiten der Globalisierung und des freien Welthandels hoffnungslos unwirtschaftlich.

Das *US Bureau of mines* schätzt die Weltreserven an Nickel auf fast 60 Millionen Tonnen. Diese Zahl dürfte zu niedrig liegen, zumal sie die Vorkommen in Manganknollen nicht berücksichtigt.

Der Schwede Cronstedt isolierte 1751 zuerst das Nickel aus Mineralien, die im Bergbau als Ärgernis galten, weil sie Kupfer–Erzen glichen, ohne Kupfer zu enthalten [7]. Erst 1804 erhielt Richter das Nickel in relativ reiner Form und untersuchte seine Eigenschaften [7]. Auch vorher wurden in China und im Nahen Osten („Schwerter von Damaskus und Chorassam“) nickelhaltige Legierungen verwendet.

Nachdem die Verwendung des Nickels in Stahl untersucht wurde, stieg der Bedarf an Nickel in den siebziger Jahren des 19. Jahrhunderts steil an. Auch hier war die Entwicklung der Wehrtechnik eine starke Triebkraft. Eine zivile Nutzung des Nickels entwickelte sich in größerem Umfang erst nach dem 1. Weltkrieg.

Gewinnung von Nickel

Die Gewinnung von Nickel erfolgt hauptsächlich aus Magnetkies (Fe_{1-x}S), der bis zu 1,5 % Nickel enthält (neben Kupfer und kleineren Anteilen an Edelmetallen). Die großtechnische Darstellung aus oxidischen Erzen gewinnt an Bedeutung, ist aber erst seit den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts konkurrenzfähig, denn der Energie-

aufwand ist etwa dreimal so groß wie bei der Gewinnung aus sulfidischen Erzen. Auf Grund des niedrigen Nickelgehaltes ist immer ein mehrstufiges Verfahren zur Anreicherung, Abtrennung und schließlich Reduktion des Nickels erforderlich.

Am Anfang der Nickelherstellung steht die Anreicherung des metallreichen Erzteils durch Flotation oder Magnetscheidung. Der nächste Verarbeitungsschritt ist das Rösten. Hierbei wird die Hälfte des Schwefels zu SO_2 oxidiert. Etwa 5 % des Kupfers und Nickels werden ebenfalls oxidiert. Daran schließt sich das Schmelzverfahren an:

Ziel des Schmelzens ist es, die Eisenbestandteile als Silikatschlacke, die mineralische Gangart und weiteren Schwefel zu entfernen. Die zweite Schmelzstufe (Konvertierung) dient dazu, das gesamte Eisensulfid durch Oxidation als Schlacke zu entfernen. Der entstandene Konverterstein wird von 1000 °C auf 200 °C abgekühlt. Dabei entsteht ein Kristallgemisch aus Ni_3S_2 , Cu_2S und einer Nickel/Kupfer-Legierung. Diese wird gemahlen und durch Magnetscheidung und Flotation getrennt.

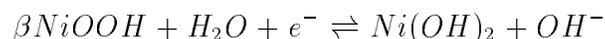
Das erhaltene Nickelsulfid (Ni_2S_3) wird granuliert und in Wirbelschichtreaktoren abgeröstet. Bei einer Rösttemperatur von 1230 °C und Verwendung von sauerstoffangereicherter Luft wird ein Oxid mit etwa 0,05 % Schwefel erhalten. Durch zweistufiges Rösten kann der Schwefelgehalt auf 0,005 % gesenkt werden, so daß das Produkt in der Stahlindustrie verwendet werden kann.

Zur weiteren Reinigung wird bei 1200 °C chloriert. Dabei werden Kupfer und andere Verunreinigungen entfernt. Wird reineres Nickel der Handelsklasse I benötigt, schließt sich die Raffination an. Mehrere Verfahren werden verwendet, je nach wirtschaftlich verfügbarer Energiequelle und anderen technischen wie historischen Gründen. Verschiedene Elektrolyseverfahren und die Reinigung über Nickelcarbonsäure sind die bedeutendsten Methoden.

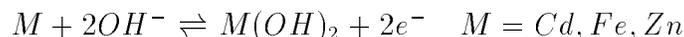
Eigenschaften und Verwendung

Nickel ist ein silberweißes, zähes, dehnbares Metall. Es passiviert sich an Wasser, so daß es als galvanischer Überzug („vernickeln“) dient. In seinen Verbindungen tritt Nickel in der Regel zweiwertig auf, jedoch sind auch Verbindungen mit allen Oxidationsstufen von -1 bis +4 bekannt. Nickel bildet zahlreiche, oft farbige, Komplexe. Der bekannteste Komplex ist das Nickelhexammin $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Die Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid bei 60 °C zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist die ungewöhnlichste Reaktion des Nickels. Bei 180 °C kehrt sich diese Reaktion um.

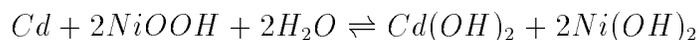
Die Stahlindustrie ist der größte Nickelverbraucher. Nickel erhöht die Härte, Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit von Stahl. Die Akkumulatoren-Industrie stellt zahlreiche nickelhaltige Elektroden her. Hier sind besonders die alkalischen Akkumulatoren zu nennen, bei denen der Elektrolyt KOH nicht verbraucht wird [8]. Die größte Bedeutung hat der Nickel/Cadmium-Akkumulator. Daneben haben noch Nickel/Eisen- und Nickel/Zink-Akkumulatoren eine Bedeutung. Die Reaktion auf der Seite des Nickels ist in allen drei Fällen



Die Gegenreaktion lautet:



Die Gesamtreaktion ist beim Nickel/Cadmium-Akkumulator also:



Da diese Akkumulatoren gasdicht hergestellt werden können, sind sie am weitesten verbreitet [8]. Weiter wird Nickel als Katalysator und für die Herstellung von Modeschmuck verwendet. Da Nickellegierungen bei Hautkontakt teilweise allergische Reaktionen auslösen, ist diese Anwendung zunehmend der Kritik ausgesetzt. Diese allergischen Reaktionen sind möglicherweise auf die Lösung von Nickelspuren im Schweiß zurückzuführen [7]. Es gibt Hinweise, daß Nickel beim Menschen wichtige physiologische Funktionen zukommen; es aktiviert oder deaktiviert verschiedene Enzyme [7]. Mit der Nahrung aufgenommene kleinere Mengen Nickel werden wieder ausgeschieden. Eine größere Einnahme von Nickel oder Nickelsalzen verursacht keine Vergiftung, weil sie einen Brechreiz auslöst, ähnlich wie Kupfersalze.

Bei der Verwendung in Batterien oder Wasserstoffspeichern ist eine toxische Wirkung des Nickels nicht zu befürchten, da kein Nickel freigesetzt wird und kein unmittelbarer Kontakt mit dem Metall erfolgt.

2.1.3 Kobalt

Kobalt ist nur zu etwa 0,001 % am Aufbau der Erdkruste beteiligt. Kobalt ist weit verbreitet, es kommt in zahlreichen Gesteinen und im Meerwasser vor. Gewonnen wird

es nur aus wenigen Gesteinen, in denen Kobalt durch natürliche Prozesse angereichert worden ist.

Oft findet man Kobalt in arsenhaltigen Erzen wie Speiskobalt (CoAs_{2-3}) oder Kobaltglanz (CoAsS). Die wichtigen Kobaltsulfide Carollit (CuCo_2S_4) und Kupferkies (Linneit, Co_3S_4) finden sich in kleineren Mengen auch im Siegerland [9].

Kobalt wird meist als Nebenprodukt aus Kupfererzen gewonnen, so daß es als Sekundärmineral auch oxidisch vorliegt. Natürliches Kobalt besteht ausschließlich aus dem Isotop $\text{Co}59$.

Bereits in der Frühzeit ist Kobalt von den Assyern, Ägyptern und Chinesen zum Färben von Gläsern verwendet worden. Der Schwede Georg Brandt stellte das Kobalt 1735 erstmals dar. Benannt ist es nach dem „bösen“ Erdgeist Kobold, da sich aus den Erzen zu damaliger Zeit kein nutzbares Metall gewinnen ließ, obwohl sie vielversprechend aussahen. Im Gegenteil entwich beim Rösten auch noch das giftige Arsen.

Gewinnung von Kobalt

Zunächst werden die Erze durch Flotation angereichert. Sulfidische Erze werden zunächst geröstet. Abhängig von der Zusammensetzung der Erze sind dann mehrstufige Prozesse erforderlich, in denen das Ausgangsmaterial ausgelaugt wird, um anschließend die Begleiter Eisen (bei pH 2,3–3,6) und Kupfer (bei pH 5) niederzuschlagen. Der Kupfergehalt kann auch elektrolytisch erniedrigt werden. Entweder wird Nickel durch Reduktion mit Wasserstoff abgetrennt oder das Kobalt als Kobaltamminkomplex gelöst. Aus reinen Kobaltlösungen kann das Metall elektrolytisch gewonnen werden.

Kobaltpulver kann durch Reduktion der Oxide (graues CoO oder schwarzes Co_3O_4) mit Kohlenstoff, Kohlenmonoxid oder Wasserstoff erhalten werden. Sintermetalle werden durch Pyrolyse von Kobaltformiat oder Kobaltoxalat hergestellt. Reines Kobalt ist allerdings nur selten erforderlich.

Eigenschaften und Verwendung

Kobalt ist ein stahlgrau glänzendes, hartes, ferromagnetisches Metall, das bei 1495°C schmilzt. Es ist an feuchter Luft beständig, während es von nichtoxidierenden Säuren langsam und von verdünnter Salpetersäure schnell angegriffen wird. Wie Nickel wird Kobalt von konzentrierter Salpetersäure passiviert.

Kobalt tritt in seinen Verbindungen meist zwei- und dreiwertig auf. Dabei sind die zweiwertigen Verbindungen stabiler als die dreiwertigen [5]. Bei Komplexen kehrt sich

dieses oft um. CoO ist oberhalb von $900\text{ }^\circ\text{C}$ beständig, unterhalb dieser Temperatur ist Co_3O_4 stabil. Das Kobalt(III)oxid hingegen ist unbeständig. CoS löst sich bereits in verdünnter Salzsäure.

Auch heute dient ein erheblicher Anteil des Kobalts zur Färbung von Gläsern. Der Hauptteil wird in Stahlwerken zur Herstellung von Magnetstählen und nichtrostenden Legierungen verwendet. Widia (*Wie Diamant*) besteht aus Wolframcarbit und 10 % Kobalt. Kobalt erhöht die Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Hochtemperaturbeständige Legierungen auf Nickelbasis enthalten 10 - 20 % Kobalt. Legierungen mit einem Kobaltanteil von über 50 % werden in Gasturbinen und anderen Anwendungen verwendet, die ein gutes Heißkorrosionsverhalten erfordern. Legierungen mit Chrom, Wolfram und etwas Kohlenstoff (Bildung von Carbiden!) dienen zur Oberflächenvergütung oder als Schneidwerkzeuge, da sie besonders abriebfest sind. Eine wichtige Anwendung sind Permanentmagnete; geeignete Legierungen aus Eisen, Aluminium, Nickel und Kobalt sind seit 1935 bekannt.

2.1.4 LaNi_5 , LaCo_5

LaNi_5 wird in der Regel durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle hergestellt, was nur bei kongruent schmelzenden Verbindungen möglich ist. Dennoch ist es in jedem Fall anschließend nötig, die Legierung zu tempern, um eine homogene Verbindung und eine vollständig geordnete Struktur zu erhalten. Es hat sich bewährt, die Probe in einem Gefäß aus einem Gettermaterial wie Zirkon oder Tantal zu tempern, da das Verhindern der Oxidation der Legierung das größte Problem bei diesem Vorgang ist [10].

LaCo_5 wird im Labormaßstab durch verschiedene Schmelzverfahren dargestellt. LaCo_5 kann nicht durch einfaches Schmelzen hergestellt werden, da man oberhalb von $1124\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst Co_{13}La erhalten würde. Die Legierung muß durch Abschrecken der Schmelze hergestellt werden.

LaNi_5 ist eine metallisch glänzende intermetallische Verbindung. Nach der mehrfachen Be- und Entladung mit Wasserstoff entsteht ein feines braun bis schwarzes Pulver. Die Legierung schmilzt bei $1325\text{ }^\circ\text{C}$ homogen (Abbildung 1) [2].

LaCo_5 ist nur durch Augenschein praktisch nicht von LaNi_5 zu unterscheiden. Bei beiden fällt an Bruchflächen die rauhe und unregelmäßige Oberfläche auf. Auch LaCo_5 verliert durch die Be- und Entladung mit Wasserstoff seinen metallischen Glanz. Rei-

nes LaCo_5 schmilzt oberhalb von $1124\text{ }^\circ\text{C}$ inhomogen (Abbildung 2) [3]. Die beiden „Randsysteme“ sind genauso wie die ternären Legierungen $\text{LaNi}_{5-n}\text{Co}_n$ so spröde, daß ein Regulus ohne Hilfsmittel zerbrochen werden kann. Die Legierungen sind deutlich weniger oxidationsempfindlich als Lanthan, so daß sie an der Luft gelagert werden können.

Die Bedeutung von LaNi_5 und seiner Substitutionsprodukte bei der Speicherung von Wasserstoff nimmt noch zu. Es ist sogar möglich, gezielt Wasserstoff aus Gasgemischen zu entfernen. Dabei wird ein Gasgemisch mit LaNi_5 in Kontakt gebracht. Nur der Wasserstoff wird absorbiert. Das Restgas wird abgesaugt und im Anschluß kann der Wasserstoff durch eine Temperaturerhöhung wieder freigesetzt werden. Mit der gleichen Methode kann Wasserstoff transportiert werden, ohne daß Hochdruckeinrichtungen nötig sind. Eine weitere Anwendung besteht darin, den Wasserstoffdruck durch Ausnutzung der Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes ohne Kompressoren zu erhöhen.

2.2 Hydride

Wasserstoff bildet mit allen Elementen – außer mit den Edelgasen – Verbindungen. Dabei bilden die Elemente der Hauptgruppen stöchiometrische Verbindungen während, die Nebengruppenelemente überwiegend nichtstöchiometrische Verbindungen eingehen. (Anders die Elemente der I. und II. Nebengruppe.) Die systematische Nomenklatur benennt die Wasserstoff-Verbindungen unabhängig von den Bindungsverhältnissen bis zur V. Hauptgruppe als Hydride (z. B. Stickstoff(tri)hydrid NH_3) und darüber hinaus als Hydrogen-Verbindungen (Dihydrogensulfid H_2S). Daneben werden neutrale Wasserstoff-Verbindungen ab der III. Hauptgruppe durch die Endung „-an“ gekennzeichnet (Diboran B_2H_6) [5]. In der Praxis sind die Trivialnamen viel gebräuchlicher als die sogenannte systematische Nomenklatur. Für H_2S beispielsweise ist nur der Name Schwefelwasserstoff gebräuchlich.

Wichtiger ist die Unterscheidung nach den Bindungsverhältnissen. Dennoch darf diese Einteilung nicht darüber hinwegtäuschen, daß in der Realität nur Mischformen der einzelnen Bindungstypen existieren, die den „reinen“ Bindungsformen mehr oder minder nahe kommen. Exakte und scharfe Grenzen zwischen den Bindungsformen lassen sich also nicht ziehen.

Zu den kovalenten Wasserstoff-Verbindungen gehören die Verbindungen der I. und II. Nebengruppe und die der III. –VII. Hauptgruppe. (Das bindende Elektronenpaar gehört beiden Bindungspartnern an, auch wenn diese Bindung polarisiert ist. Viele dieser Verbindungen gehen Wasserstoff-Brückenbindungen ein um ihr Elektronenoktett zu erreichen.)

Zu den salzartigen Wasserstoff-Verbindungen gehören die Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle (außer Beryllium) sowie die Dihydride von Europium und Ytterbium. Diese Hydride kristallisieren in Strukturen, die einem ionischem Aufbau entsprechen. Diese Bindungen enthalten allerdings auch einen kovalenten Anteil. Wasserstoff wird in diesem Fall bei der Elektrolyse an der Anode entwickelt, so daß der Wasserstoff den negativ geladenen Partner im Ionengitter darstellt.

Zu den metallartigen Wasserstoff-Verbindungen gehören die meisten Übergangsmetalle. Man spricht von *Einlagerungsverbindungen* oder *interstitiellen Verbindungen*, da Wasserstoff in Metallstrukturen eingelagert wird. Dieses ist nicht ganz korrekt, da die Struktur der Metalle sich mit der Wasserstoffeinlagerung ändert.

Der Wasserstoff kann oktaedrische und tetraedrische Lücken der Metallatompackungen besetzen. Bei der Besetzung von Oktaederlücken ist eine Grenzzusammensetzung von MH zu erwarten. Die Besetzung aller tetraedrischen Lücken führt zu einer Grenzzusammensetzung von MH_2 , bei vollständiger Besetzung aller Lücken erhält man schließlich MH_3 . Allgemein werden vom Wasserstoff bevorzugt tetraedrische Lücken in kubisch dicht gepackten Metallen bevorzugt.

Diese Hydride sind elektrisch leitfähig, da die Elektronen des Wasserstoffs in das Elektronengas des Metalls übergehen. Sie können hydridischen und protischen Wasserstoff enthalten.

Lanthan, wie andere Seltene Erden, reagiert schon bei Zimmertemperatur langsam, bei höheren Temperaturen schnell mit Wasserstoff zu einem Hydrid der Zusammensetzung LaH_3 [6]. Die Zusammensetzung dieses hexagonal kristallisierenden Hydrides ist nicht ganz stöchiometrisch. LaH_3 gehört zu den salzartigen Hydriden, der Wasserstoff liegt anionisch vor.

Durch die Aufnahme von Elektronen in $1s$ -ähnliche Zustände hat der Wasserstoff in $LaNi_5H_x$ anionischen Charakter.

2.3 Kristallographie

Bei der Entwicklung eines Modells für die Aufnahme von Wasserstoff in Legierungen des LaNi_5 -Types ist es zunächst erforderlich, die Kristallstruktur dahingehend zu untersuchen, welche Zwischengitterplätze dem Wasserstoff zur Verfügung stehen können.

Es gibt zahlreiche intermetallische Verbindungen der Zusammensetzung AB_5 . Die Struktur der Kristalle hängt dabei vom Verhältnis der Radien der beiden beteiligten Metalle ab. Bei einem Radienverhältnis $r_A/r_B < 1,30$ bildet sich eine kubische Struktur vom AuBe_5 -Typ. Bei einem Radienverhältnis $r_A/r_B > 1,30$ bildet sich eine hexagonale Struktur vom CaCu_5 -Typ. Dies gilt auch für LaNi_5 . Die Kristallstruktur gehört zur Raumgruppe $\text{P6}/\text{mmm}$ [11], sie ist in Abbildung 3 dargestellt.

Im LaNi_5 gibt es zwei unterschiedliche Schichten. Diese sind senkrecht zur c -Achse angeordnet, das heißt sie liegen parallel zur ab -Ebene. Es ergibt sich eine Schichtanordnung $ab\ ab$.

Die Schicht bei $z = 0$ enthält in den Ecken der Elementarzelle das Lanthanatom, $(0, 0, 0)$ in der Wyckoff-Notation. Zwei Nickelatome (Ni^{I}) liegen in der $z = 0$ Ebene bei $(1/3, 2/3, 0)$ und $(2/3, 1/3, 0)$. Drei weitere Nickelatome (Ni^{II}) befinden sich in der $z = 1/2$ Ebene bei $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ und $(1/2, 1/2, 1/2)$. Daraus ergibt sich folgende Koordinationssphäre: Lanthan ist in jeder der Schichten $z = \pm 1/2$ und $z = 0$ von je sechs Nickelatomen umgeben, woraus sich eine Koordinationszahl von 18 ergibt. Die Nickelatome in der $z = 0$ Ebene (Ni^{I}) haben drei Lanthanatome in dieser Ebene und je drei Nickelatome in der $z = \pm 1/2$ Ebenen als nächste Nachbarn, so daß sich eine Koordinationszahl von neun ergibt. Die Nickelatome (Ni^{II}) in der $z = 1/2$ Ebene haben vier Nickelatome in der Ebene, je zwei Nickelatome in der $z = 0$ bzw. 1 Ebene und je zwei Lanthanatome in der $z = 0$ bzw. 1 Ebene als nächste Nachbarn, also eine Koordinationszahl von 12. Insgesamt sind in der idealen LaNi_5 -Struktur nur drei kristallographisch verschiedene Plätze besetzt.

Der Wasserstoff kann sich in die verschiedenen Lücken einlagern, die in Abbildung 3 gemeinsam dargestellt sind. Die $3f$ Plätze (Abb.4) befinden sich in der Mitte eines La_2Ni_4 -Oktaeders ($2\ \text{Ni}^{\text{I}}$, $2\ \text{Ni}^{\text{II}}$), die $4h$ Plätze (Abb.5) in Ni_4 -Tetraedern ($1\ \text{Ni}^{\text{I}}$, $3\ \text{Ni}^{\text{II}}$), von denen je zwei eine gemeinsame Seite haben.

Die $12o$ Plätze werden von LaNi_3 -Tetraedern ($1\ \text{Ni}^{\text{I}}$, $2\ \text{Ni}^{\text{II}}$) gebildet, die $12n$ Plätze

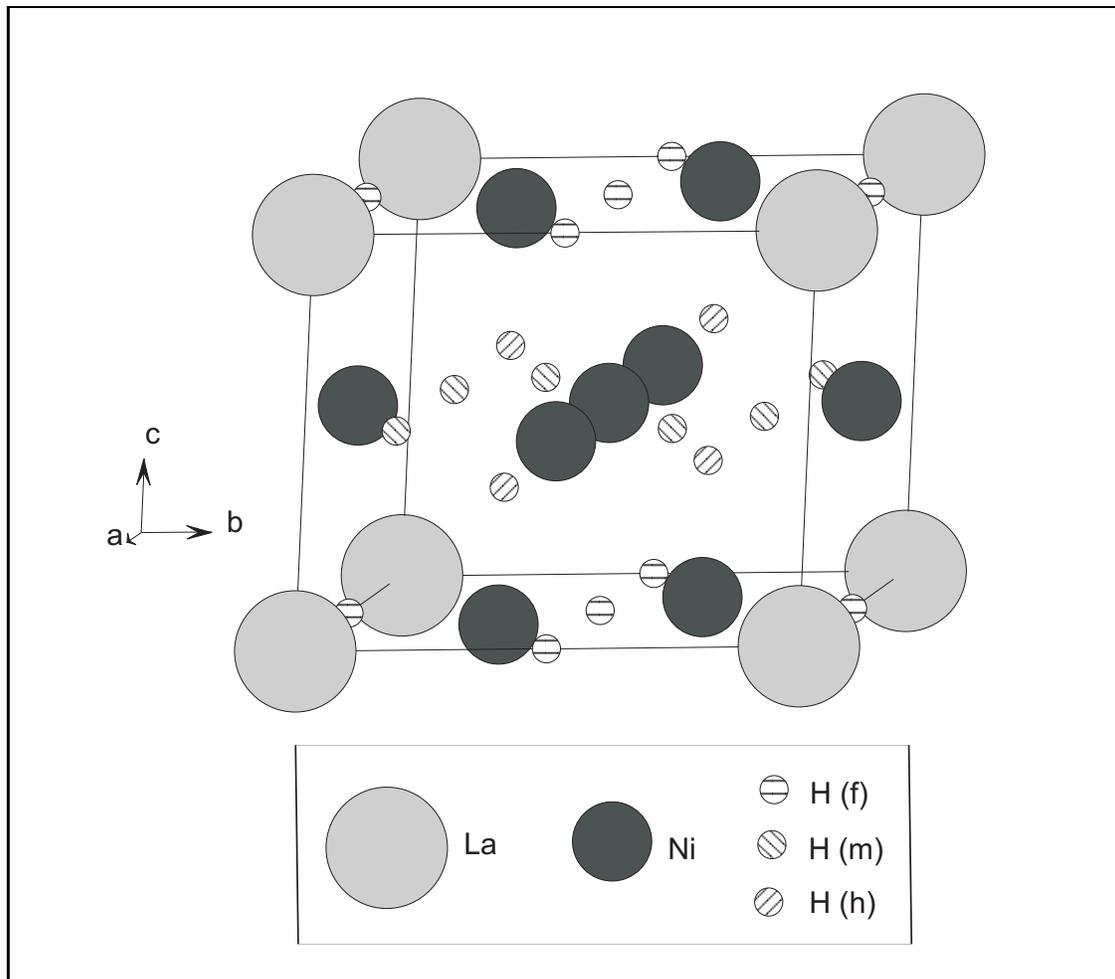


Abbildung 3: Elementarzelle von LaNi_5 mit Zwischengitterplätzen, die Zwischengitterplätze werden entsprechend der Platzart unterschieden, z. B. H (f) steht für einen 3f-Platz

von LaNi_3 -Tetraedern (2 Ni^{I} , 1 Ni^{II}). Die 6i Plätze befinden sich in vierseitigen Pyramiden La_2Ni_3 (2 Ni^{I} , 1 Ni^{II}) und die 6m Plätze (Abb.6) in La_2Ni_2 -Tetraedern (2 Ni^{II}).

Die 3f-Plätze, die 6i-Plätze und die 12n-Plätze liegen in einem gemeinsamen Oktaeder. In Abbildung 7 sind sie gemeinsam dargestellt.

Die arabische Zahl gibt die vorhandenen Plätze je Formeleinheit an. Jede Elementarzelle LaNi_5 enthält beispielsweise drei 3f-Plätze. In der Summe stehen 37 Zwischengitterplätze für die Aufnahme von Wasserstoff bereit. Dennoch stehen nicht alle Plätze gleichzeitig zur Verfügung. Man sollte darauf hinweisen, daß die maximale Besetzung

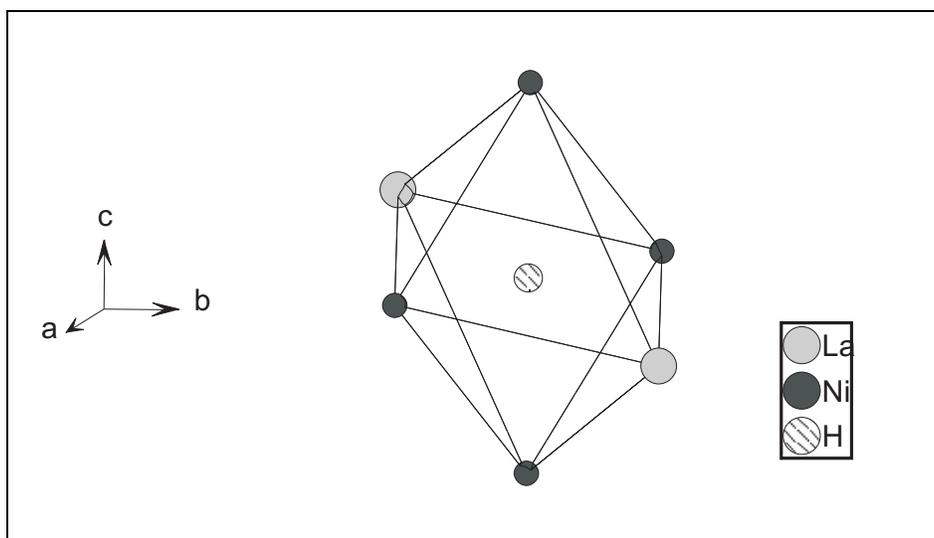
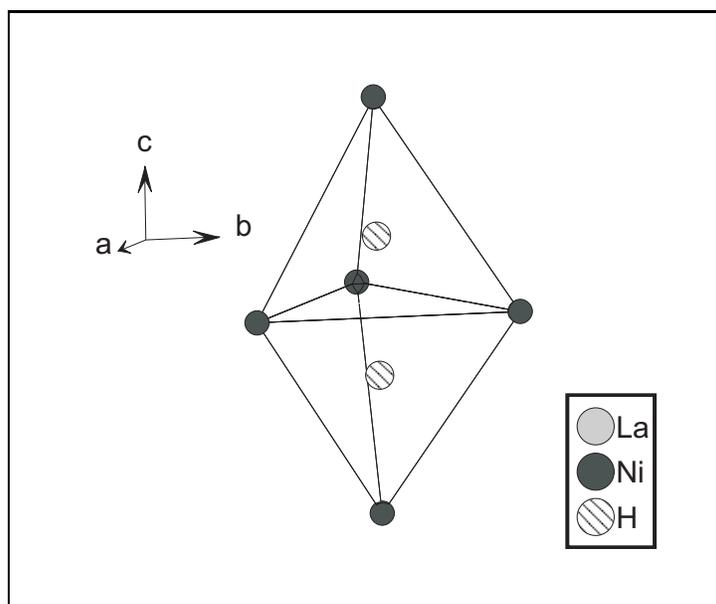
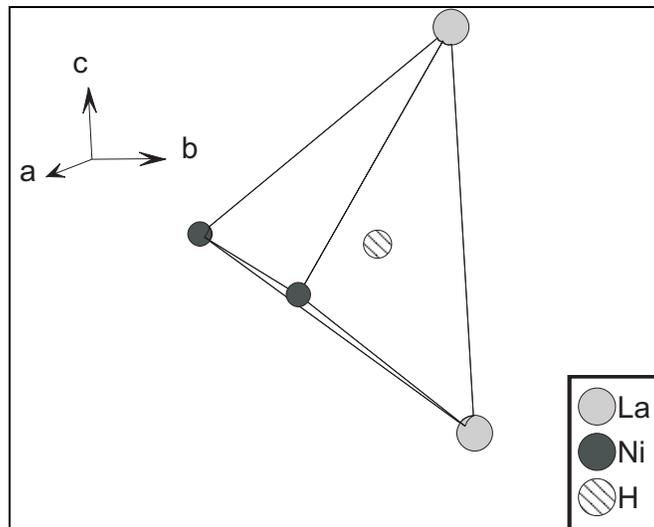
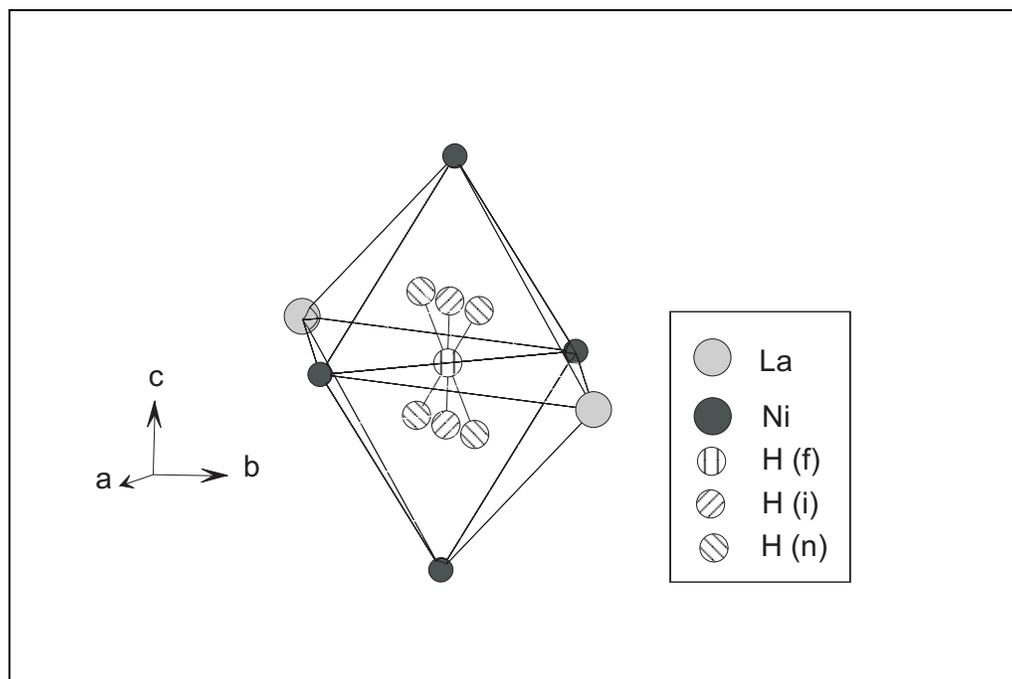
Abbildung 4: 3f-Platz im La₂Ni₄-Oktaeder

Abbildung 5: Die 4h-Plätze in ihrer Trigonalen Bipyramide

deutlich kleiner ist.

Zunächst blockieren sich die verschiedenen Plätze aus sterischen Gründen gegenseitig. Ein 3f-Platz, zwei 6i-Plätze und vier 12n-Plätze befinden sich innerhalb eines einzigen La₂Ni₄-Oktaeders. Von diesen Plätzen kann nur einer besetzt werden, da durch die endliche Ausdehnung des Wasserstoffatoms die anderen blockiert werden (Siehe Seite

Abbildung 6: Die 6m-Plätze in einem La_2Ni_2 -TetraederAbbildung 7: Der La_2Ni_4 -Oktaeder enthält sieben mögliche Zwischengitter-Plätze

22). Die Elementarzelle enthält drei solcher Oktaeder. Analog gibt es sechs Tetraeder mit je einem 6m und zwei 12o Plätzen, von denen maximal je einer besetzt werden kann. Von den vier Tetraedern pro Elementarzelle mit je einem 4h Platz kann ebenfalls nur ein Platz besetzt werden, wenn 50 % der 6m-Plätze, die eine niedrigere Energie

besitzen als die 4h-Plätze, zuvor besetzt worden sind.

Abbildung 8 zeigt die Projektion auf die $z = 0$ Ebene mit den Zwischengitterplätzen. In der Abbildung 9 ist die entsprechende Projektion auf die $z = 0,5$ Ebene dargestellt. Die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die sechszählige Symmetrie wird besonders deutlich, wenn man mehrere Zellen betrachtet.

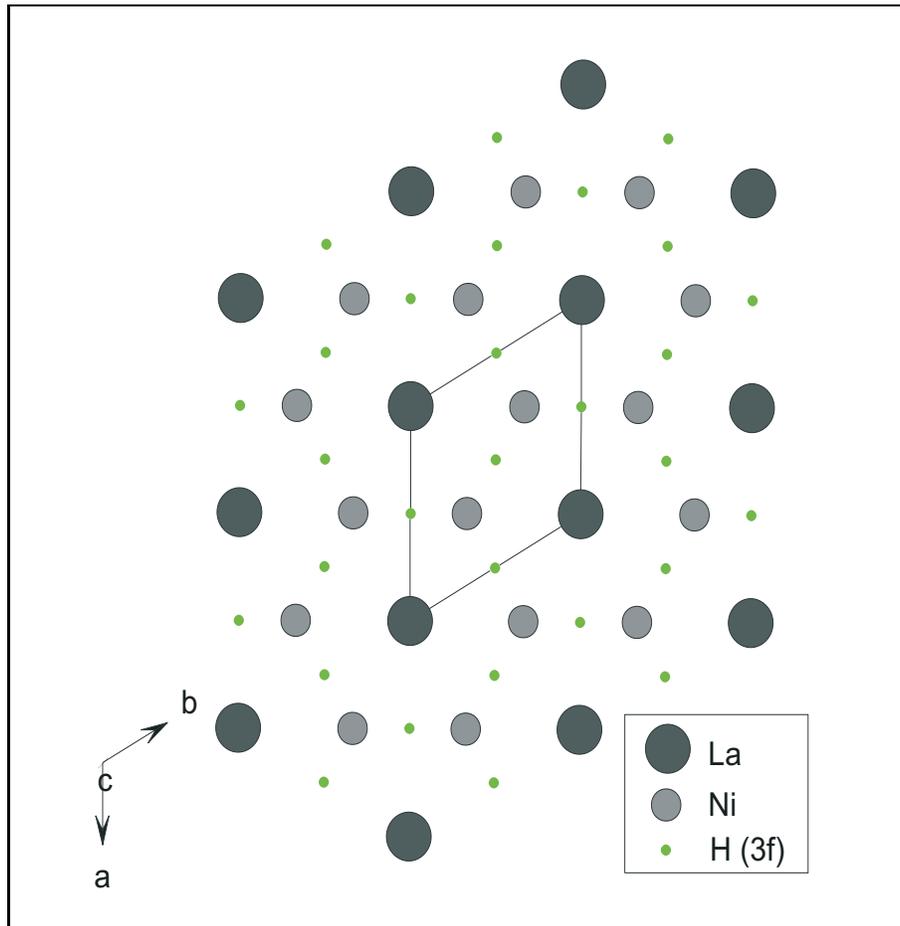


Abbildung 8: Projektion der Raumzelle $P6/mmm$ auf die Ebene $z = 0$

Die 12o Plätze sind nicht dargestellt, da sie in der Spiegelebene zwischen den beiden Nickelatomen ein Stück über bzw. unter den 6m Plätzen liegen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die 3f Plätze dargestellt, nicht jedoch 6i und 12n Plätze.

Nachdem zunächst angenommen wurde, daß LaCo_5 auch in der Raumgruppe $P6/mmm$ vorliegt, wurde durch Neutronen- [12, 13] und Röntgenbeugung [14, 15, 16] festgestellt, daß LaCo_5H_4 eine orthorhombische Struktur hat, die durch eine Verzerrung der hexagonalen Struktur vom CaCu_5 -Typ entsteht.

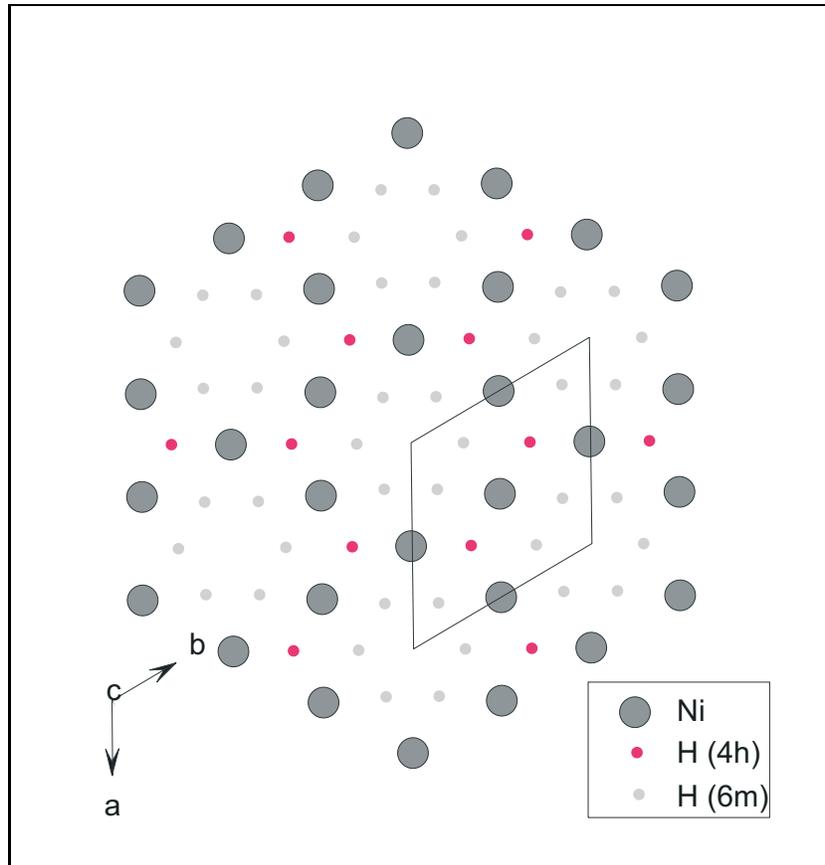


Abbildung 9: Projektion der Raumzelle $P6/mmm$ auf die Ebene $z = 0,5$; Die dargestellten 4h-Plätze befinden sich unterhalb bzw. oberhalb der Ebene $z = 0,5$

Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten LaCo_5 . Sie ist in Abbildung 10 dargestellt. Dabei besetzt Lanthan nicht nur die acht Eckpunkte der Elementarzelle, sondern auch die Flächenmitten der z -Ebene. In der Wyckoff-Notation heißt das, daß es ein Lanthanatom in $(0, 0, 0)$ und ein zweites in $(1/2, 1/2, 0)$ gibt. Die Kobaltatome liegen auch hier entweder in der $z = 0$ Ebene ($\text{CoI} (x, 0, 0)$) oder in der $z = 1/2$ ($\text{CoII} (1/2, 0, 1/2)$, $\text{CoIII} (1/4, 1/4, 1/2)$) Ebene.

Für den Wasserstoff sind zwei kristallographisch verschiedene Plätze zugänglich. Diese sind „verwandt“ mit den entsprechenden Plätzen der Raumgruppe $P6/mmm$. Die 4e-Plätze befinden sich in der Mitte von verzerrten Oktaedern, ähnlich den 3f-Plätzen im LaNi_5 . In Abbildung 11 ist dieser Oktaeder mit dem zentralen Wasserstoffatom dargestellt. Ein Drittel der Oktaeder wird zu kristallographisch unterschiedlichen 2b-Plätzen verzerrt, die nicht mit Wasserstoff besetzt werden.

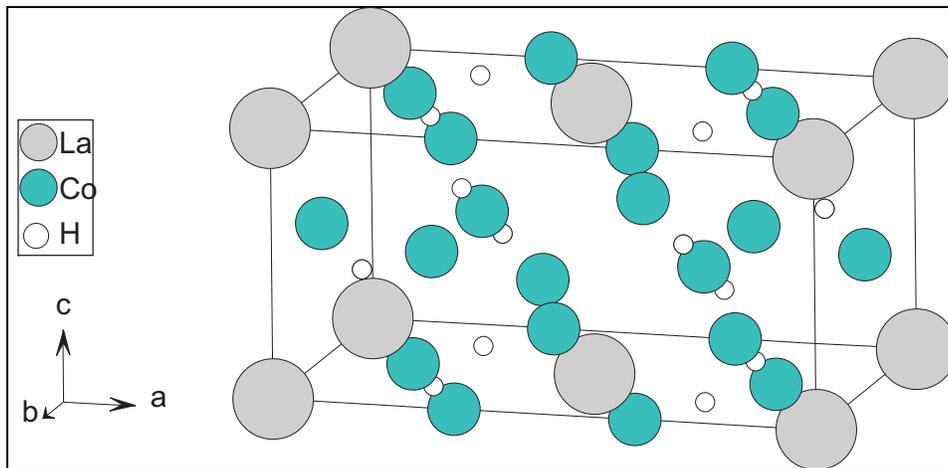


Abbildung 10: Elementarzelle von LaCo_5 mit den Zwischengitterplätzen, die bei der Beladung mit Wasserstoff besetzt werden können.

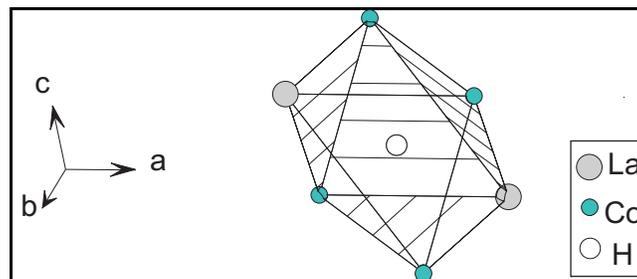


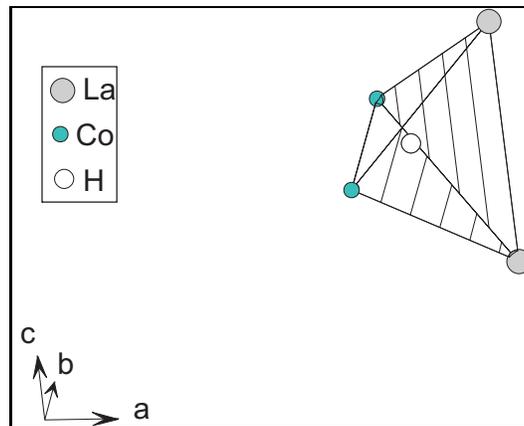
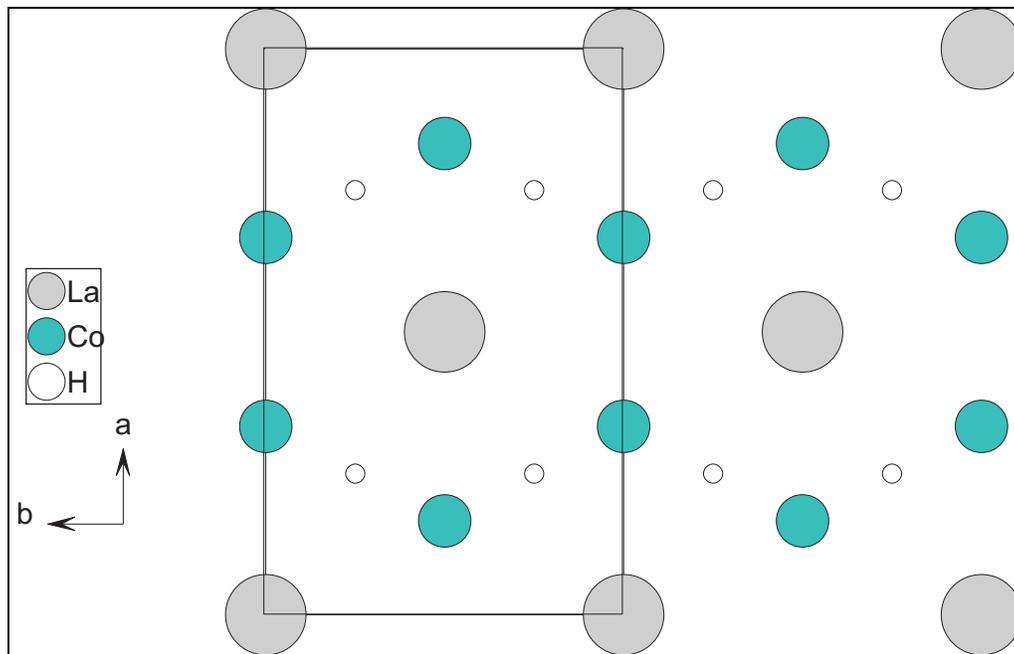
Abbildung 11: 4e-Platz im La_2Co_4 -Oktaeder

Analog dazu werden ähnlich den 6m-Plätzen im LaNi_5 bis zu vier verzerrte La_2Co_2 -Tetraeder vom Typ 4h besetzt. Diese 4h-Plätze sind nicht mit den 4h-Plätzen in der Raumgruppe $P6/mmm$ beispielsweise im LaNi_5 zu verwechseln (Siehe Abbildung 12).

Einen besseren Überblick über die Unterschiede und Ähnlichkeiten der beiden Kristallstrukturen erhält man, wenn man die Schnitte parallel zur z -Ebene betrachtet.

Die Abbildung 13, die Projektion der Elementarzelle auf die $z = 0$ Ebene, zeigt einen solchen Schnitt durch die Elementarzelle. Die Größe einer Elementarzelle ist eingezeichnet.

In der $z = 0$ Ebene befinden sich die Lanthanatome, die Kobaltatome einer Lage und die 4e-Zwischengitterplätze, die vom Wasserstoff besetzt werden können. Die Legierung LaCo_5 ist aus zwei Schichten aufgebaut, also in einer AB-AB-Struktur. Die Atome der

Abbildung 12: 4h-Platz im verzerrten La_2Co_2 -TetraederAbbildung 13: Schnitt durch die Elementarzelle von LaCo_5 in der $z = 0$ Ebene.

$z = 0$ Ebene bilden dabei die A-Schicht. Die B-Schicht wird entsprechend durch die Atome gebildet, die in der $z = 1/2$ Ebene liegen. Diese sind in der Abbildung 14 dargestellt.

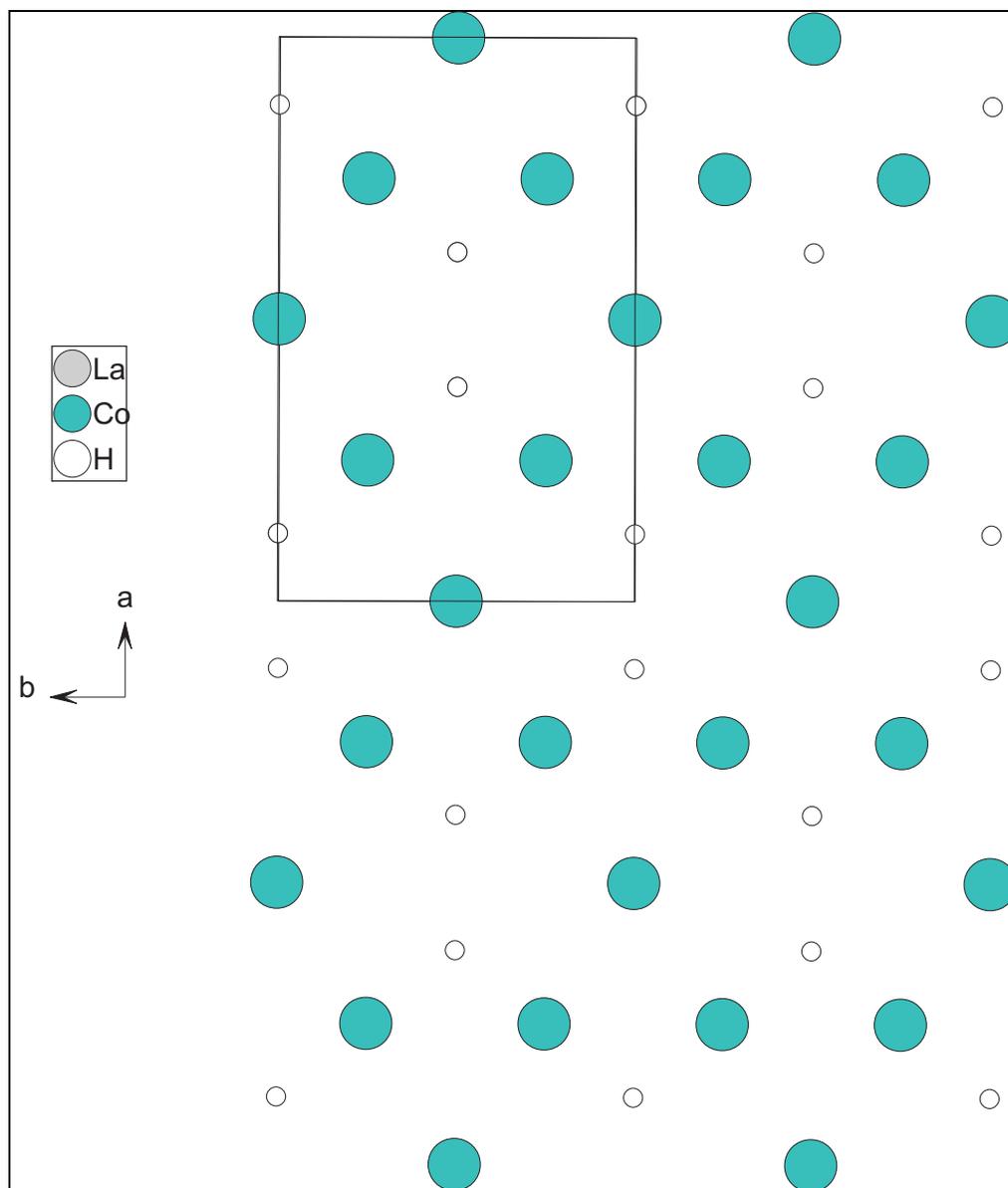


Abbildung 14: Schnitt durch die Elementarzelle von LaCo_5 in der $z = 0,5$ Ebene mit Wasserstoff-Zwischengitterplätzen.

2.4 Das Modell der Wasserstoffaufnahme durch Legierungen vom Typ LaNi_5

Die Kristallstruktur von LaNi_5 beinhaltet, wie dargestellt, insgesamt 37 Zwischengitterplätze, die nicht alle gleichzeitig besetzt werden können. Es interessiert zum einen, welche Plätze tatsächlich für die Aufnahme von Wasserstoff zur Verfügung stehen,

andererseits steht die maximale Aufnahmefähigkeit von Metallen im allgemeinen und LaNi_5 im besonderen zur Diskussion.

Es sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden, welchen Kriterien ein Metall-Hydrid genügen muß, um stabil zu sein.

Im einfachsten Fall gibt der Wasserstoff seine Elektronen an das Metall ab (Protonen-Modell). Switendick kommt in einer theoretischen Arbeit (Berechnung der Elektronenbänder) zu dem Ergebnis, daß die Absorption von Wasserstoff neue s-ähnliche Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus des Metalls einführt [17]. Die Einordnung dieser Zustände führt zu formal anionischem Wasserstoff. Auch die Zustandsdichte des 5d-Bandes wird beeinflusst, da die Elektronen teilweise die energetisch niedrigeren s-Zustände besetzen können. Die Wasserstoff-Atome können sich nicht beliebig nahe kommen. Der Abstand muß in Metallen mindestens 0,21 nm betragen, da anderenfalls die Abstoßung zu groß für stabile Hydride wird.

Der Einfluß vieler Größen auf die Hydrierung und die Stöchiometrie der Hydride ist untersucht worden, z. B. die Größe der Elementarzelle, Elektronegativitäten oder die Elektronenübertragung. Nach Westlake ist eine wichtige Variable die Größe der Elementarzelle sowie der Mindestabstand der Wasserstoff-Atome [18]. Nimmt man dabei an, daß die Größe eines Zwischengitterplatzes und die Größe der Elementarzelle proportional zueinander sind, muß es für jeden Strukturtyp eine kritische „Lochgröße“ für die Besetzung der Zwischengitterplätze geben. Allerdings ist eine eindeutige Trennung von Größe und elektronischen Effekten nicht möglich.

Empirisch wurde ermittelt, daß solche intermetallischen Verbindungen große Mengen Wasserstoff absorbieren, die bei der Herstellung eine starke Kontraktion erleiden. Bei diesen Legierungen führt die Besetzung von Zwischengitterplätzen mit Wasserstoffatomen zu einer Festigung der Bindungen durch Erhöhung der Coulomb-Energie und ermöglichen so eine Kontraktion der Volumen der Metalle. Obwohl sich die Zustandsdichten an der Fermi-Kante kaum unterscheiden, verhalten sich die verschiedenen ANi_5 -Legierungen stark unterschiedlich gegenüber Wasserstoff und in der Kompressibilität [19]. Es gibt stabile Hydride der dehnbaren Gitter CaNi_5 und LaNi_5 , während es keine stabilen Hydride von YNi_5 und ThNi_5 gibt. Aber auch von dieser Regel gibt es Ausnahmen, so daß die Kompressibilität als alleiniges Kriterium nicht geeignet ist [18].

Westlake kommt zum Schluß, daß der Einfluß der Größe der Zelle nur scheinbar richtig ist. Ausschlaggebend sei die Größe der Lücke, die ein Wasserstoffatom besetzen soll [18].

Die Größe dieser Lücken beträgt in stabilen Hydriden etwa 0,04 nm (0,4 Å) (im Durchmesser), was Westlake-Kriterium genannt wird.

Mit den beiden Annahmen eines Mindestabstandes der H-Atome von 0,21 nm und einer Mindestgröße der Zwischengitterplätze läßt sich eine Vorhersage machen a) welche Plätze von Wasserstoff besetzt werden können und b) wieviele Wasserstoffatome maximal je Formeleinheit aufgenommen werden können.

Für LaNi_5 erhält man Lückengrößen von 0,0313 nm (3f), 0,0393 nm (4h), 0,0433 nm (12o), 0,0448 nm (12n) und 0,0555 nm (6m), wenn man die Gitterkonstante der wasserstofffreien Legierung zu Grunde legt. Bei Wasserstoffaufnahme wird das Gitter expandiert, so daß auch die Größe der Zwischengitterlücken zunimmt. Diese steht in Übereinstimmung mit dem Befund, daß 4h-Plätze erst bei hoch beladenem LaNi_5 besetzt werden. In der Diskussion, welche der sieben Plätze in einem La_2Ni_4 -Oktaeder („3f-Plätze“) tatsächlich besetzt werden, liefert diese Betrachtung ein Indiz dafür, daß die 3f-Plätze nicht in Frage kommen, da sie eigentlich zu klein sind.

Der einfachste Ansatz geht davon aus, daß von zwei Polyedern mit einer gemeinsamen Dreiecksfläche nur einer besetzt werden kann. Dieser Ansatz greift jedoch zu kurz, da abstoßende Kräfte offensichtlich einen Mindestabstand zur Folge haben, der auch die gleichzeitige Besetzung von Polyedern ohne gemeinsame Dreiecksfläche ausschließen kann (z. B. haben je zwei 12n Lücken nur eine gemeinsame Kante, können aber nicht gleichzeitig besetzt werden). Die gleichzeitige Besetzung von zwei Polyedern mit gemeinsamer Fläche ist jedoch nicht bekannt. Jeder 3f-Platz ist von zwei 6i-Plätzen und vier 12n-Plätzen umgeben. Diese sieben Plätze liegen so dicht beieinander, daß nur die Besetzung eines Platzes möglich ist. (Siehe Abbildung 3). Unstrittig ist ebenfalls, daß ständig eine Diffusion zwischen diesen Plätzen stattfindet, so daß die Plätze nicht so statisch besetzt sind, wie es die Modellvorstellung vielleicht nahelegt.

Für viele Betrachtungen können sie im Modell als ein Platz 3f behandelt werden. Die Verweildauer auf einem 12n-Platz beträgt 10^{-11} s bei 300 K [18].

Sechs 6m-Plätze bilden ein regelmäßiges Sechseck. Darüber bzw. darunter befinden sich die 12o-Plätze, die in zwei Schichten ebenfalls regelmäßige Sechsecke bilden. Je drei

dieser 18 Zwischengitterplätze bilden einen Cluster, in dem die Plätze nicht unabhängig voneinander besetzt werden können.

Je ein 6m- und zwei 12o-Plätze befinden sich also in einem von zwei Nickelatomen und zwei Lanthanatomen gebildeten Polyeder, in dem nur ein Wasserstoffatom eingelagert werden kann. Ferner ist der Abstand zwischen den 6m-Plätzen zu gering, um sie alle besetzen zu können.

(Die Verzerrung des Kristallgitters beim LaCo_5 führt offensichtlich dazu, daß die Größe der entsprechenden 8q-Plätze nicht mehr ausreicht.)

Das verwendete Modell geht davon aus, daß abwechselnd ein besetzter und ein freier, aber blockierter 6m-Platz der maximalen Besetzung entsprechen. Weitere Wasserstoffatome können erst dann aufgenommen werden, wenn die Wasserstoffatome auf den 6m-Plätzen die $z = 1/2$ Ebene verlassen und 12o-Plätze einnehmen. Wenn sich so abwechselnd je ein Wasserstoffatom über und eines unter der $z = 1/2$ Ebene befindet, sollten sechs Wasserstoffatome in einem Hexagon Platz finden.

Andererseits ist die Besetzung von 4h-Plätzen möglich, wenn das Gitter bereits durch Wasserstoffeinlagerung aufgeweitet ist. Es gibt vier solcher Plätze pro Elementarzelle. Je zwei liegen im Abstand $\pm\Delta z$ außerhalb der $z = 1/2$ Ebene, so daß wegen Unterschreitung des Mindestabstandes nur ein Platz von diesen beiden besetzt werden kann. Die sie umgebenden trigonalen Pyramiden haben außerdem eine gemeinsame Fläche, da sie gemeinsam eine trigonale Bipyramide bilden. Die gleichzeitige Besetzung solcher Plätze ist – wie oben gesagt – unbekannt. Durch die gegenseitige Blockierung von 4h- und 6m-Plätzen wird die Besetzbarkeit weiter reduziert. Letztlich steht bei Besetzung der 6m-Plätze mit 3 Wasserstoff-Atomen nur ein 4h-Platz je Elementarzelle zur Verfügung, der gerade einem unbesetzten 6m-Platz benachbart ist.

Akiba et al. berichten von einer neuen Phase $\text{LaNi}_5\text{H}_{\approx 3}$, die erst oberhalb von 353 K stabil ist [20]. Die Wasserstoffatome sind dabei vollständig auf 3f (bzw. 12n) Plätzen lokalisiert. Bei weiterer Beladung mit Wasserstoff werden dann drei 6m-Plätze besetzt. Später berichten Akiba et al. , daß in LaNi_5D_3 nur etwa 75 % der Deuteriumatome 3f (bzw. 6i) Plätze besetzen, während sich die restlichen 25 % auf 6m-Plätzen befinden [21]. Die ursprüngliche Kristallstruktur ändert sich, wenn der Wasserstoff aus 3f-Plätzen abgeleitete Plätze etwas außerhalb der $z = 0$ Ebene besetzt: Die Raumgruppe geht von $P6/mmm$ zu $P31m$ über. Die genaue Struktur des LaNi_5H_6 ist aber

weiterhin umstritten.

2.4.1 Relative Energie der Zwischengitterplätze

In einem Metall- oder Legierungsgitter befinden sich zahlreiche Zwischengitterplätze, auf denen Wasserstoff eingelagert werden kann. Die Verteilung des Wasserstoffs auf die Plätze sollte sehr stark von der Energie abhängen, die jedem Zwischengitterplatz entspricht und die natürlich von der lokalen Umgebung abhängig ist.

Auch wenn die genaue Konfiguration des LaNi_5H_x umstritten ist, läßt sich doch die relative Energie der Platzarten abschätzen. Die Zahlenwerte lassen sich durch Vergleich theoretischer Isothermen mit gemessenen Isothermen überprüfen.

Abbildung 15 verdeutlicht die Unterschiede der Energien der einzelnen Zwischengitterplätze. Die Energieunterschiede entsprechenden möglichen Wechseln der Wasserstoffatome zwischen den Zwischengitterplätzen. Dabei bedeutet E_{fm}° den Unterschied der Energie zwischen einem 3f- und einem 6m-Platz. (Entsprechend E_{mo}° zwischen 6m- und 12o-Plätzen und E_{mh}° zwischen 6m- und 4h-Plätzen.)

Einige Autoren vermuten die Besetzung der 12n-Plätze anstelle der 3f-Plätze. Auf dieses Problem wird in Kap. 2.4.2 näher eingegangen. In dieser Arbeit werden alle fünf Zwischengitterplätze in einem La_2Ni_4 -Oktaeder als *ein* entarteter Platz 3f bezeichnet, soweit ihre Unterscheidung nicht notwendig ist, gegebenenfalls unter Einbeziehung von zwei weiteren 6i-Plätzen in demselben Cluster.

2.4.2 Konfiguration

LaNi_5 hat eine hexagonale Struktur. Wie bereits erwähnt (Kap.2.4, Seite 24) werden 4h- und 12o-Plätze wegen ihrer hohen Energie (s. Abbildung 15) bei mäßigen Drucken nicht besetzt und müssen unter normalen Bedingungen nicht berücksichtigt werden. (Also z. B. bei Raumtemperatur und 2 bar Wasserstoffdruck.) Dieses gilt erst recht bei Betrachtung der α -Phase. Das ändert sich jedoch bei hohen Drucken und tiefen Temperaturen, bei denen die 3f-Plätze voll und die 6m-Plätze halb besetzt sind und für die weitere Wasserstoffaufnahme nur die entsprechenden 12o- und 4h-Plätze zur Verfügung stehen. Es sei daran erinnert, daß sich das Gitter erweitert, wenn die Probe teilweise mit Wasserstoff beladen ist. Da sich außerdem einige Metallatome außerhalb der Gleichgewichtslage aufhalten, ist es möglich, zusätzlich einige Zwischengitterplätze

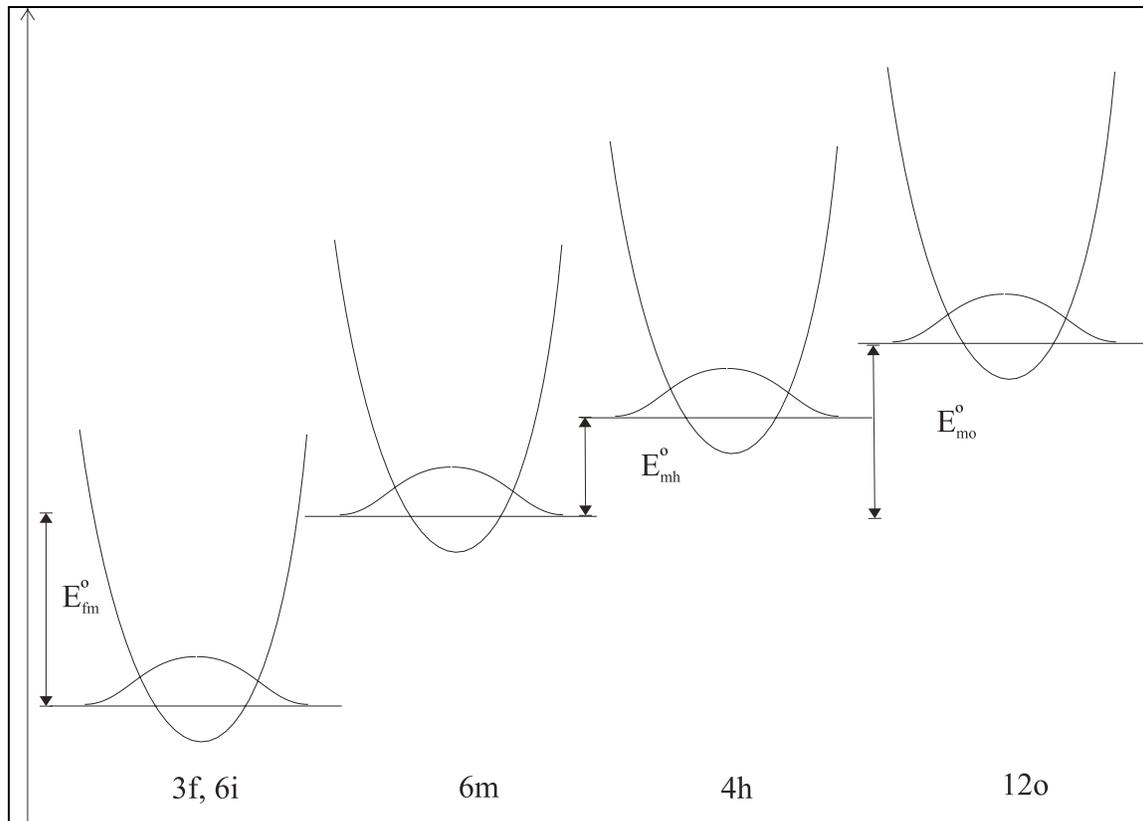


Abbildung 15: Schema der Energieunterschiede der Zwischengitterplätze in der Raumgruppe P6/mmm

zu besetzen, obwohl Westlakes Kriterium $r_H > 0,04$ nm in dem wasserstofffreien Metall nicht erfüllt ist.

In diesem Modell können je ein Wasserstoffatom jeden La_2Ni_4 -Oktaeder sowie drei Wasserstoffatome jede hexagonale La_2Ni_6 -Bipyramide besetzen. Bei höheren Drucken ist weiterhin die Besetzung eines 4h-Platzes möglich.

Nun ist (siehe Kap. 2.4, Seite 23) ein 3f-Platz in dem wasserstofffreien Metall nach Westlakes Kriterium zu klein, um ein Wasserstoffatom aufzunehmen. Dies bedeutet, daß der Wasserstoff einen um $\pm\Delta z$ verschobenen Platz, also einen 6i-Platz einnimmt, bzw. einen der vier umgebenden 12n-Plätze. Da aber insgesamt nur ein Wasserstoffatom in einem La_2Ni_4 -Oktaeder untergebracht werden kann, wird der 3f-Cluster weitgehend wie ein eventuell entarteter Zwischengitterplatz behandelt.

Die 6m-Plätze liegen im wasserstofffreien Metall 0,115 nm voneinander entfernt. Die Abstände zu den zweiten und dritten Nachbarn sind 0,199 und 0,230 nm. Zu

den nächsten Nachbarn sind sie nach Switendick's Kriterium also nur im letzten Fall ausreichend, um beide Plätze mit Wasserstoff besetzen zu können. Daher sollten nur zwei Wasserstoffatome pro La_2Ni_6 -Bipyramide möglich sein. Es steht jedoch weiterer Raum zur Verfügung, wenn das Gitter sich ausdehnt.

Mit den größeren Gitterkonstanten des aufgeweiteten Gitters bei $n_H = 0,5$ und bei $n_H = 1,0$ sind auch diese Abstände vergrößert und entsprechend werden die abstoßenden Kräfte kleiner. Wie groß dieser Effekt ist zeigen die Gitterkonstanten in Tabelle 1.

Phase	a [nm]	c [nm]	Referenz
H_2 -frei	0,501	0,400	[22]
$\text{LaNi}_5\text{H}_{\approx 0,4}$	0,506	0,400	[22]
$\text{LaNi}_5\text{D}_{0,3}$	0,5024	0,3955	[23]
$\text{LaNi}_5\text{H}_{\approx 3}$	0,527-0,531	0,405-0,410	[22]
LaNi_5D_3	0,5302	0,4066	[23]
LaNi_5H_6	0,536-0,54	0,418-0,425	[22]

Tabelle 1: Gitterkonstanten von LaNi_5 in Abhängigkeit von der Wasserstoffbeladung

Der Abstand zwischen Oktaeder und Bipyramide ist relativ groß. 12n-Plätze sind 0,22 nm von den 6m-Plätzen entfernt. Daher ist eine Wechselwirkung zwischen Wasserstoff im Oktaeder und in der Bipyramide nicht zu erwarten; und es ist möglich die Zwischengitterplätze im 3f-Cluster und die 6m-Plätze im Modell als unabhängig von einander zu betrachten.

Bei einer Wasserstoffabsorption oberhalb von $n_H = 1$ kann ein 4h-Platz zur Verfügung stehen. Dazu ist eine Rotation der Hexagone nötig, wie im folgenden erläutert werden soll:

Die sechs 6m-Plätze eines Hexagons bilden ein regelmäßiges Sechseck. Wenn dieses zur Hälfte besetzt ist, wechseln sich freie und besetzte Plätze ab. So gibt es genau zwei Anordnungsmöglichkeiten; entweder sind die Plätze 1, 3 und 5 oder die Plätze 2, 4 und 6 besetzt. Wenn ein 4h-Platz besetzt werden soll, muß der benachbarte 6m-Platz frei sein. Jedes Hexagon, das einem besetzten 4h-Platz benachbart ist, verliert also

eine seiner beiden möglichen Orientierungen. Dieses ist mit einem Entropieverlust verbunden. Jeder 4h-Platz ist insgesamt drei Hexagonen benachbart. Es entsteht also eine Ordnung dadurch, daß diese drei Nachbarsechsecke nur noch eine freie Einteilungsmöglichkeit übrig behalten: $\Delta S = 3kN_h \ln 2$

Eine Besetzung der Hexagone über drei Wasserstoffatome hinaus ist ebenfalls möglich, wenn diese abwechselnd über und unter der $z = 1/2$ Ebene eingelagert werden. So können dann alle sechs Ecken eines Hexagons besetzt werden. Bei niedrigen Drucken, d. h. niedrigen chemischen Potentialen, sollten diese Plätze keine Rolle spielen, weil Wasserstoffatome eine höhere Energie haben müssen, um diese Plätze besetzen zu können.

Um das Modell einfach und praktikabel zu gestalten, wird das $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ System hier als idealisierte Raumgruppe P6/mmm mit 3f-, 6m- und 4h-Plätzen behandelt. Es ist kein geschlossener Ausdruck für den Blockierungseffekt der 4h- und 6m-Plätze enthalten, da dieser über das gesamte Gitter auftritt. Da die Hexagone weit genug voneinander entfernt sind (0,23 nm), werden sie als unabhängig voneinander behandelt.

Eine Formeleinheit LaNi_5 enthält sechs 6m-Plätze. Das System enthält insgesamt M Metallatome. Es gibt $M/6$ Hexagone mit je sechs 6m-Plätzen, also M 6m-Plätze. Weiter gibt es $3M/6 = M/2$ 3f-Plätze und $4M/6 = 2/3M$ 4h-Plätze, von denen aber bei hoher Besetzungsdichte nur $M/6$ zur Verfügung stehen.

Die Gesamtzahl der Wasserstoffatome ist N , dabei besetzen N_f , N_m , N_h die 3f-, 6m- und 4h-Plätze. Die entsprechende Bilanzgleichung lautet:

$$N_f + N_m + N_h = N \quad (1)$$

2.4.3 Elektronischer Beitrag

Ein Wasserstoffmolekül besteht aus zwei Kernen und zwei gemeinsamen Elektronen. Damit hat es eine abgeschlossene Elektronenschale (K-Schale). Wenn ein Wasserstoffatom in einem Metall absorbiert wird, kann es sich grundsätzlich in zwei verschiedene Zustände begeben: Entweder es gibt sein Elektron ab und ist damit protonisch, oder es ist anionisch durch eine Elektronenaufnahme.

Bei Vorliegen von protonischem Wasserstoff liegen die Elektronenzustände, die durch die Wasserstoffaufnahme neu entstehen, oberhalb des Fermi-Niveaus des Wirtsmetalls. Die zusätzlichen Elektronen besetzen dann leere Zustände des Wirtsmetalls.

Bei Vorliegen von anionischem Wasserstoff hingegen liegen die neuen Zustände, die von den zusätzlichen Elektronen besetzt werden, unterhalb des Fermi-Niveaus des Wirtsmetalls. Da jeder neue Zustand doppelt besetzbar ist, kann dann ein weiteres Elektron je Wasserstoffatom aus höheren (besetzten) Zuständen des Wirtsmetalls aufgenommen werden, so daß der Wasserstoff anionisch wird.

Protonischer Wasserstoff liegt beispielsweise im Palladium und weiteren Übergangsmetallen vor [24], anionischer Wasserstoff hingegen bei den Alkali- und Erdalkali-Metallen sowie bei den Seltenerd-Metallen [25, 26, 27, 28]. In Übereinstimmung mit Berechnungen der Zustandsdichte (density of states oder DOS) von M. Gupta ist dieses auch beim LaNi_5 der Fall: Wenn LaNi_5 Wasserstoff aufnimmt, entstehen neue s-ähnliche Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus, die das 1s-Elektron des Wasserstoffs und weitere Elektronen aus höheren Zuständen des Wirtsmetalls aufnehmen [29] [30].

Lanthan (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 5p^1 6s^2$) tritt für gewöhnlich dreiwertig auf. Die drei Valenzelektronen füllen in der Legierung LaNi_5 das 3d-Band des Nickels (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$) auf. Wenn die Legierung Wasserstoff aufnimmt, können diese Elektronen aus dem Leitungsband in die neuen 1s-ähnlichen Zustände übergehen. Dies ist solange möglich bis die drei Valenzelektronen des Lanthans „verbraucht“ sind. Das ist bei einem La/H-Verhältnis von 1:3 der Fall, also bei LaNi_5H_3 , was $\text{LaH}_3 \cdot \text{Ni}_5$ bzw. $n_H = 0,5$ entspricht.

Der Gehalt an Wasserstoff wird als Verhältnis der Anzahl der Wasserstoff- zur Anzahl der Metallatome $n_H = N_H/N_{\text{Me}}$ angegeben. N_i ist dabei die Anzahl der Atome Wasserstoff bzw. Metall.

Danach muß sich der Mechanismus ändern, da keine Valenzelektronen des Lanthans mehr zur Verfügung stehen. Es ist zu erwarten, daß weitere neue Zustände mit Elektronen aus dem d-Band des Nickels bzw. Kobalts aufgefüllt werden. Da diese niedriger liegen, ist der damit verbundene Energiegewinn kleiner. Dieses wirkt sich bei der Wasserstoffaufnahme wie ein Energiesprung aus. Der Energiesprung liegt in diesem Modell unabhängig von der Verteilung der Wasserstoffatome auf die Gitterplätze bei $n_H = 0,5$ (Siehe Abbildung 16 dicke Linie). Praktisch ist diese Energie etwas von der Konzentration abhängig (dünne Linie in Abbildung 16), was jedoch bei der Betrachtung des elastischen Beitrags berücksichtigt wird. Diese Zusammenlegung zweier linearer Effekte ist zulässig, um die Rechnung einfacher zu gestalten.

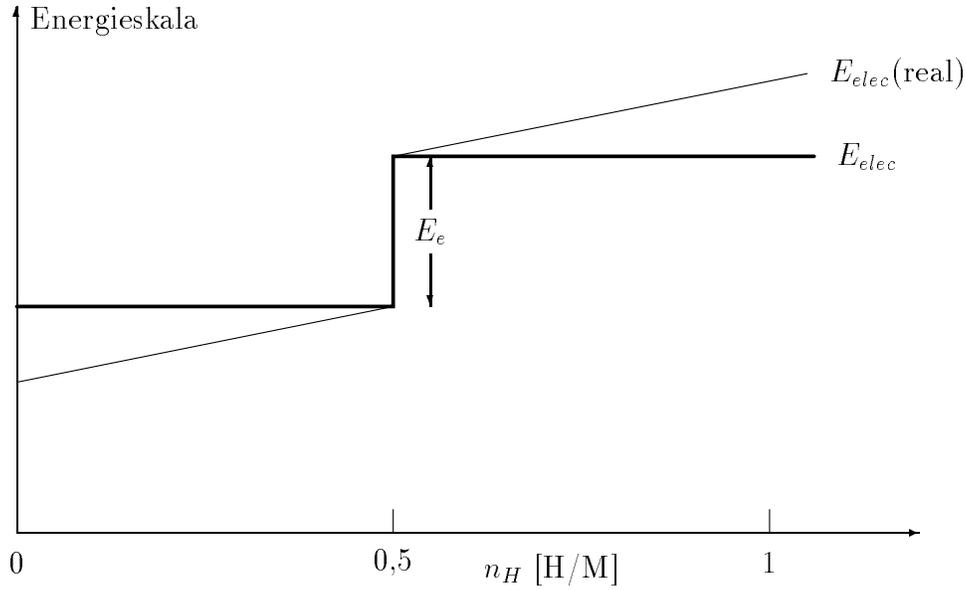


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Energie des elektronischen Terms der Zustandssumme

In dem so abgewandelten Modell enthält der elektronische Anteil der Zustandssumme Z_{elec} nur einen Term. Im Bereich von $n_H = 0$ bis $n_H = 0,5$ ist diese Energie null, darüber hat sie den Betrag E_{elec} .

Tatsächlich ist ein so plötzlicher Sprung nicht zu erwarten. Insbesondere die Messungen im System LaCo_5 weisen auf die Bedeutung des elektronischen Faktors hin.

2.5 Chemisches Potential

Das chemische Potential des Wasserstoffs in einem Metall μ_H wird in einen konzentrationsunabhängigen Teil (Standardpotential μ_H°) und einen konzentrationsabhängigen Teil ($\Delta\mu_H(n_H)$) aufgeteilt. Das Standardpotential läßt sich wiederum aufteilen in Anteile für die elastischen, elektronischen und Schwingungsbeiträge.

$$\begin{aligned}\mu_H &= \mu_H^\circ + \Delta\mu_H(n_H) \\ \mu_H^\circ &= \mu_{H,vib}^\circ + \mu_{H,elas}^\circ + \mu_{H,elec}^\circ\end{aligned}\quad (2)$$

Der Index *vib* steht für Schwingungsbeiträge, *elec* für den elektronischen Beitrag und *elas* für den elastischen Beitrag. Der Beitrag der einzelnen Standardpotentiale

zum gesamten chemischen Potential ist in Abbildung 17 in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration schematisch dargestellt. Das Standardpotential entspricht dem Achsenabschnitt, also dem Wert bei $n_H = 0$. Der elastische Anteil ist bei niedrigen

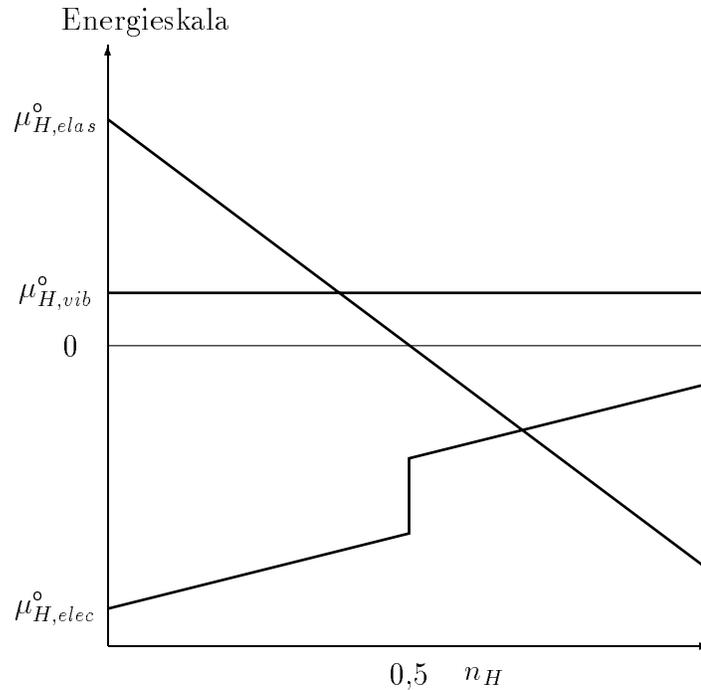


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Beiträge zum chemischen Potential

Konzentrationen endotherm, also Energie verbrauchend, weil er die Verzerrung des Kristallgitters um einen einzelnen belegten Zwischengitterplatz berücksichtigt. Dieser Effekt ist konzentrationsabhängig. Mit Zunahme der Wasserstoffkonzentration vergrößert sich das Kristallgitter und die notwendige Verzerrung um einen neu belegten Zwischengitterplatz herum wird kleiner. Dann kann der elastische Beitrag sogar exotherm werden.

Der Schwingungsanteil ist ebenfalls endotherm. Er berücksichtigt Nullpunktsenergien und die Anregung der Schwingung um die Gleichgewichtslage.

Der elektronische Anteil ist immer exotherm, da durch neue Zustände Elektronen in energetisch günstigere Zustände übergehen können. Dies begründet die Affinität vieler Metalle zu Wasserstoff.

2.6 Anwendungen

Seit mehreren Jahrzehnten wird an Metallegierungen geforscht, die Wasserstoff in größerem Umfang absorbieren können. Wenn auch die erste Euphorie etwas gewichen ist, muß man doch feststellen, daß sich einige Anwendungen als zukunftsweisend herausgestellt haben. Hier soll ein kurzer Überblick über die Möglichkeiten gegeben werden.

2.6.1 Der Wasserstoffgehalt der Metallegierungen

Der Chemiker gibt Gehalte meist als Molenbruch oder Konzentration an. In der Wasserstoffabsorptionsforschung hat sich als Konzentrationsmaß die Angabe der gespeicherten Wasserstoffatome je Metallatom bewährt, so daß eine Angabe wie $n_H = 0,5$ einer Zusammensetzung LaNi_5H_3 oder FeTiH entspricht. Bei vielen Anwendungen ist der Energiegehalt pro Masse wichtig. Der Wasserstoffgehalt wird in Gewichtsprozent bezogen auf die Masse des Metalls angegeben. LaNi_5H_3 entspricht dann 0,69 %.

2.6.2 Speicheranwendungen

Daimler Benz hat schon in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts einen Transporter mit Metallhydridspeicher und Verbrennungsmotor vorgestellt [31].

Zum Problem für alle mobilen Anwendungen wird das hohe Gewicht der Wasserstoffspeicher. Niedertemperaturmetallhydride mit Arbeitstemperaturen unter 100 °C haben immer noch einen maximalen Wasserstoffgehalt unter 2 Gewichtsprozent. Hochtemperaturspeicher – vor allem auf Mg-Basis – erreichen bis zu 7,6 Gewichtsprozent Wasserstoff. Bei Arbeitstemperaturen unter 200 °C geht die reversibel nutzbare Wasserstoffmenge allerdings stark zurück.

So wurde der erste Bus in Deutschland mit Wasserstoffantrieb mit flüssigem Wasserstoff und einem Verbrennungsmotor betrieben [32].

Durch die Entwicklung der Brennstoffzelle sind Wasserstoffspeicher aus Metallhydriden wieder stärker ins Interesse gerückt. Sie haben gegenüber Drucktanks und Tanks für flüssigen Wasserstoff Vorteile [33]:

- es ist keine weitere Energiequelle notwendig
- kein Wasserstoffverlust

- der Wasserstoff kann mit optimalen (konstantem) Druck abgegeben werden.
- sichere Handhabung

Die hohe Energiedichte bezogen auf das Volumen ermöglicht einige Nischenanwendungen. So werden in Kiel bei HDW U-Boote gebaut, die mittels einer Brennstoffzelle und Wasserstoff aus Metallhydridspeichern angetrieben werden. Bei Gabelstaplern ist das hohe Gewicht der Speicher sogar von Vorteil [33].

In weniger entwickelten Teilen der Welt wird Metallhydridspeichern im Zusammenhang mit Brennstoffzellen und solar erzeugtem Wasserstoff eine große Zukunft vorhergesagt.

2.6.3 Wasserstoffspeicherung in Legierungen

Für praktische Anwendungen ist die entscheidende Eigenschaft der Gleichgewichtsdruck, also der Druck, bei dem Wasserstoff dem Speicher entnommen werden kann. Da es außerdem immer mit Aufwand verbunden ist, den Speicher zu thermostatisieren, werden im wesentlichen solche Legierungen betrachtet, deren Plateaudruck bei Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C zwischen einem und zehn bar ist.

Im folgenden wird kurz auf weitere wichtige Eigenschaften eingegangen.

Aktivierung: Die Legierungen müssen in der Regel aktiviert werden, um ihre maximale Wasserstoffkapazität zu erreichen. Die Wasserstoffabsorption hängt von der Oberflächenstruktur, den Diffusionsraten und der Hinderung beispielsweise durch Oxidschichten ab.

Die Pulverisierung der Proben ist ein weit verbreitetes Phänomen. Dieses wird auf die Kombination der Volumenänderung bei Wasserstoffaufnahme (Expansion des Kristallgitters) und der Sprödhheit der Legierungen zurückgeführt [34]. Die ohnehin schlechte Wärmeleitung leidet unter der Pulverisierung.

Die Kinetik der Beladung ist sehr unterschiedlich. Bei vielen Legierungen wird Wasserstoff sehr schnell ab- oder desorbiert, so daß in der Praxis die Abführung der entstehenden Reaktionswärmen die Absorptionsraten bestimmt. Andere Legierungen reagieren nur sehr langsam. Legierungen, die erst bei höheren Temperaturen schnell Wasserstoff abgeben, sind für Anwendungen wenig geeignet.

Verunreinigungen in den Legierungen senken die Kapazität und oft auch die Haltbarkeit [35].

Da Legierungen sehr oft be- und entladen werden sollen, ist die Stabilität der Legierungen wichtig. Die meisten Legierungen sind metastabil und haben eine mehr oder minder ausgeprägte Tendenz zur Disproportionierung. Dabei entstehen stabilere Hydride, die nicht mehr reversibel Wasserstoff abgeben, so daß die reversible Kapazität der Legierung sinkt.

Nicht zuletzt spielen die Kosten der Legierungen eine entscheidende Rolle, wenn es um großtechnische Anwendungen geht. Die Kosten werden dabei neben den Kosten für das Rohmaterial maßgeblich von der Behandlung (schmelzen, tempern, geforderte Reinheit der Legierung und das Erreichen definierter PCT-Eigenschaften) bestimmt.

Die Kosten spielen bei Speicheranwendungen alleine schon deswegen eine bedeutende Rolle, weil hier große Mengen Legierungen benötigt werden. Bei stationären Anwendungen ist eine größere Masse daher vertretbar. Die Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen muß aber beachtet werden.

Bei Kompressoren auf Metallhydridbasis treten die Kosten in den Hintergrund, da nur relativ geringe Mengen Legierung benötigt werden, wenn Legierungen mit hohen Ab- und Desorptionsraten verwendet werden, die gegen Verunreinigungen stabil sein sollten. Hier ist besonders auf eine gute Wärmeleitung zu achten.

Anwendungen in geschlossenen Systemen benötigen Legierungen mit hoher Stabilität und meist hohen Desorptionsraten. Die Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen ist hingegen vernachlässigbar. Da hier Systeme in Kreisprozessen betrieben werden, ist eine möglichst kleine Hysterese und ein möglichst flaches Plateau erforderlich. Die PCT-Eigenschaften sind meist eng definiert, besonders wenn die Anwendung zwei verschiedene Metallhydride erfordert. Dieses ist zum Beispiel bei Wärmepumpen oder Kühlmaschinen der Fall. Daneben zählen zu den geschlossenen Systemen Wärmespeicher, die z. B. Sonnenenergie speichern sollen, und Wärmemaschinen, die Wärme in mechanische Energie umwandeln.

Wasserstoffabtrennung: Metallhydride lassen sich zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen benutzen. So kann Wasserstoff gereinigt werden. Dabei ist die Unempfindlichkeit gegenüber anderen Gasen sehr wichtig. Soweit hier Funktionen als Getter angestrebt sind, sind extrem niedrige Plateaudrucke (z. B. 10^{-6} bar) erforderlich.

Ein Spezialfall ist die Trennung von Wasserstoff/Deuterium-Gemischen. Hier kommt es vor allem darauf an, daß die PCT-Eigenschaften für H, D, und T möglichst verschieden sind.

Weitere Spezialanwendungen sind in der Tieftemperaturtechnik oder in katalytischen Anwendungen zu finden. Darunter fallen die Herstellung von Permanentmagneten oder die Synthese von Methan und Ammoniak.

Die mit Abstand bedeutendste Anwendung ist derzeit die Nickelmetallhydrid(NiMH)-Batterie.

3 Experimenteller Teil

Der Wasserstoffgehalt der Legierungen $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ wurde gravimetrisch bestimmt. In diesem Kapitel werden die Probenherstellung und die Meßapparatur behandelt.

3.1 Probenherstellung

Die Herstellung der Legierungen ist durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle möglich. Von den Legierungen LaNi_5 und LaCo_5 standen Proben der Firma Santoku Metal Industry Co (Japan) zur Verfügung. Prinzipiell ist es möglich, durch geeignete Mengen der „Randlegierungen“ LaNi_5 und LaCo_5 jede Legierung der Zusammensetzung $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ darzustellen. Da die Ausgangsmaterialien sehr spröde sind, ist es jedoch schwierig, die benötigten Mengen exakt zu portionieren und abzuwiegen, es ist nicht möglich, die Legierungen zu walzen oder zu Drähten zu ziehen. Daher sind diese Legierungen durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle in einer Hochfrequenz-Induktionsanlage (HG 54-10, Fa. Himmelwerk) hergestellt worden (siehe Abbildung 18).

Das Lanthan (Lieferant: Fa. Stream, Kehl, Brocken, Reinheit 99,9 %) ist sehr oxidationsempfindlich. Daher wird es unter Petroleum gelagert. Um die Verluste durch Oxidation möglichst gering zu halten, wurde die abgewogene Probe ebenso gelagert und transportiert. Erst unmittelbar vor dem Schmelzen wurde sie vom Petroleum gereinigt.

Die Brocken wurden in zwei Millimeter dicke Scheiben gesägt. Diese wurden durch Schleifen von der Oxidschicht befreit. Die Scheiben konnten problemlos durch Abtrennen kleiner Stücke (50 – 100 mg) auf die benötigte Größe gebracht werden.

Danach wurden die benötigten Mengen Nickel und Kobalt berechnet. Zur besseren Handhabung wurde das Nickel aufgeschmolzen (Abbildung 18) und zu dünnen Blechen gewalzt. Hiervon wurde die benötigte Menge abgeschnitten. Das Kobalt lag in Brocken vor, die in zahlreiche kleinere Brocken von ca. 40 bis 200 mg zersägt wurden. Die Dosierung erfolgte durch Auswahl geeigneter Brocken. Teilweise wurde auch Kobaltdraht eingewogen.

Anschließend wurden das Lanthan und die Kobaltbrocken mit dem Nickel umwickelt und in das wassergekühlte Kupferschiffchen gelegt, das Quarzrohr mehrmals evakuiert und mit Argon (Fa. Messer-Griesheim; Reinheit 99,998 %) gespült. Durch

dieses Verfahren konnte eine hohe Homogenität schon nach dem ersten Aufschmelzen sichergestellt werden. Wichtig ist, daß das Lanthan sofort eine Legierung bildet, da damit die weitere Oxidation gestoppt ist. Ein Schmelzen in zwei Schritten (zunächst Lanthan und Nickelblech, danach werden Kobaltbrocken auf die entstandene Legierung gebracht und erneut geschmolzen) führt zum gleichen Ergebnis.

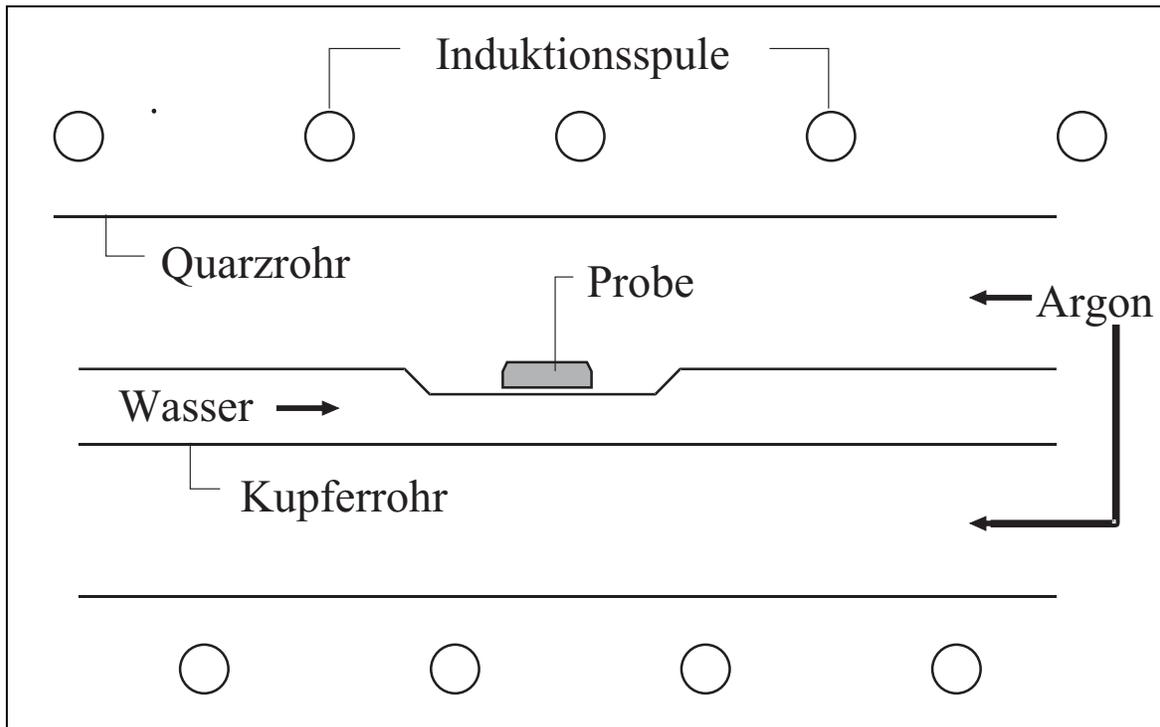


Abbildung 18: Prinzip der Hochfrequenz-Induktionsanlage HG 54-10

Unter langsamer Argonströmung wurde schließlich der durch die Induktionsspule fließende Strom je nach Legierungszusammensetzung langsam auf zwei bis drei Amperere hochgeregelt. Beim Mischen der aufgeschmolzenen Metalle war meist ein helles Aufleuchten zu beobachten, das auf eine hohe Mischungswärme schließen ließ. Deutlich zu erkennen war das sog. magnetische Rühren, das wesentlich zur schnellen Homogenisierung der Proben beitrug. Im Stadium des Rührens wurde die Legierung einige Zeit belassen. Anschließend wurde die Probe abgekühlt, gewendet und erneut aufgeschmolzen. Diese Prozedur wurde mindestens sechsmal wiederholt.

Die so hergestellten Legierungen wurden zur weiteren Verbesserung der Homogenität und zur Ausbildung der Gleichgewichtsphasen in Tantaltiegeln unter Vakuum

getempert. Dabei wurde eine Probe von ca. vier bis fünf g in ein Tantalrohr gebracht. Dieses befand sich seinerseits in einer Quarzampulle. Die Legierung LaNi_5 wurde sieben Tage bei 1273 K getempert. Die weiteren Proben wurden für 26–48 Stunden bei 1473 K getempert.

Zuletzt wurden die Legierungen in einem Mörser zerkleinert und für die Messung abgewogen.

Proben der Legierungen wurden mittels Röntgenstrukturanalyse überprüft (Anlage Iso-Debyelex 2002, Firma Seifert).

3.2 Meßprinzip

Wird eine solche intermetallische Probe vor und nach einer Beladung gewogen, kann aus dem festgestellten Gewichtsunterschied die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs bestimmt werden. Bei den hier vorgelegten Messungen wurde die Masse einer Probe aus einer Metallegierung mit einer Mikrowaage ständig gegen eine inerte Referenz bestimmt. Dadurch, daß nur die Gewichtsänderung der Probe bestimmt wurde, konnte die Beladung der Probe mit Wasserstoff sehr genau verfolgt werden. Diese Daten konnten mit dem gleichzeitig gemessenen Druck und der vorgegebenen Temperatur verknüpft werden. Dadurch ergeben sich Druck-Zusammensetzung-Temperatur-Messungen, die im allgemeinen, nach der englischen Abkürzung, PCT-Messungen (Pressure-Composition-Temperature) genannt werden.

3.3 Meßapparatur

Die Meßapparatur untergliedert sich in mehrere Komponenten. Eine schematische Darstellung der Meßanordnung ist in Abbildung 19 wiedergegeben. Die Versorgung der eigentlichen Meßanordnung mit Wasserstoff und dessen Entnahme ist in Abbildung 20 getrennt von der Meßanordnung dargestellt.

Der Kern der Meßanordnung war eine Ultramikrowaage (Fa. Sartorius, Göttingen, Typ Supermicro S 3 D-P). Es handelt sich um eine Balkenwaage, die elektromagnetisch kompensiert wird. Der Balken wird von einem Spanndraht gehalten. Die Waage liefert über eine Anzeigeneinheit direkt digital angezeigte Meßwerte. Die Balkenwaage ist in eine Wägezelle aus rostfreiem Stahl eingebaut. Diese Zelle ermöglicht einen Betriebs-

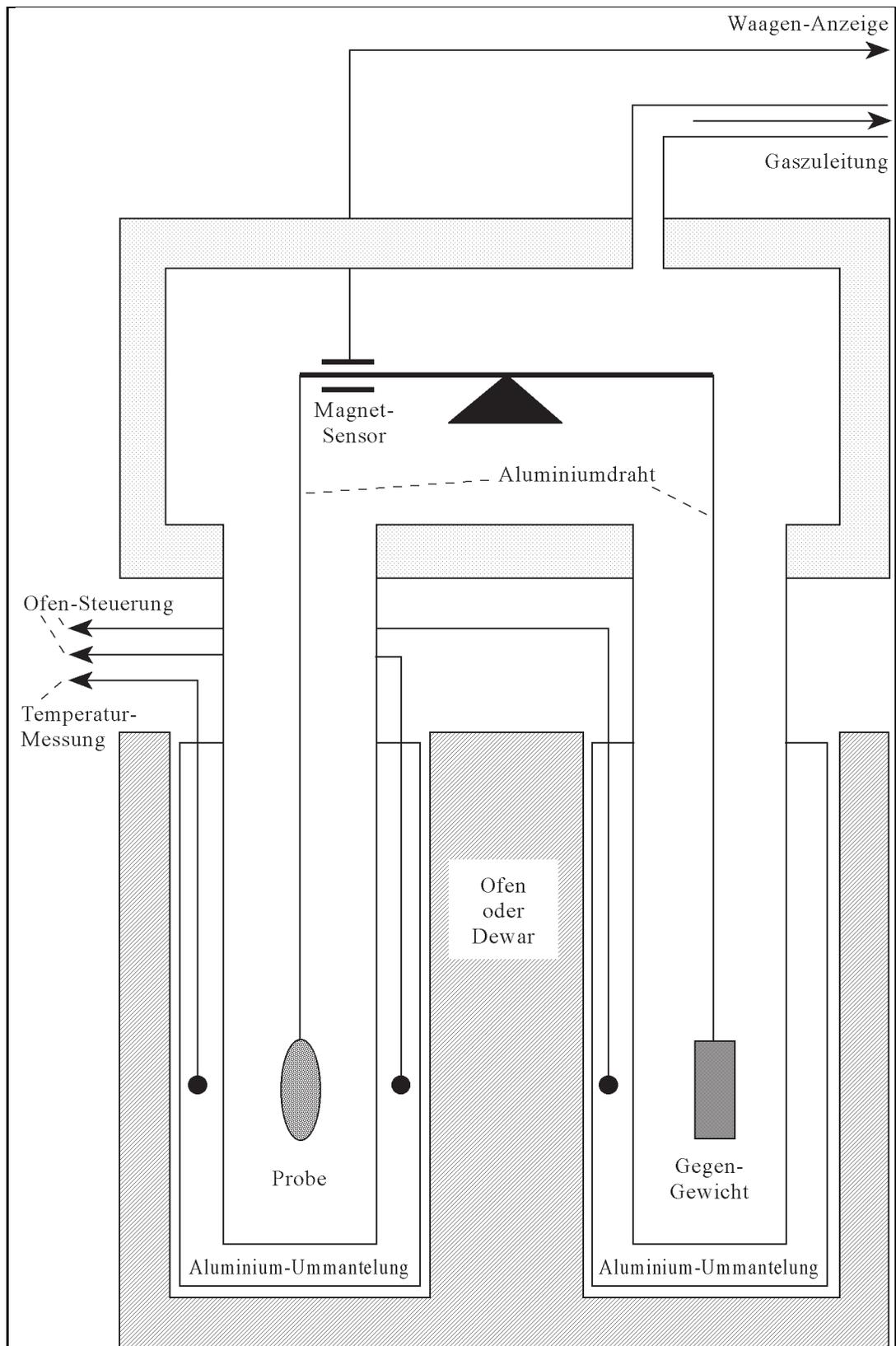


Abbildung 19: Skizze der Meßapparatur

druck von bis zu 150 bar. Die Wägezelle kann von außen mit Wasser thermostatisiert werden, so daß Einflüsse der Temperatur auf die Waage ausgeschlossen werden können.

Die Gesamtbelastung darf auf jeder Seite maximal drei Gramm einschließlich der Gehängedrähte betragen. Die Waage hat einen Wägebereich von - 10 bis + 110 mg und eine Empfindlichkeit von $\pm 1 \mu\text{g}$. Es steht ein weiterer Wägebereich von - 10 bis + 10 mg zur Verfügung, der für diese Untersuchung allerdings nicht ausreichend ist.

Versuche mit unbeladenen Metallegierungen zeigten eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen, so daß die tatsächliche Genauigkeit der Waage besser als $\pm 3 \mu\text{g}$ ist. Probe und Gegengewicht wurden in gleichgroße Stücke Aluminiumfolie gewickelt. Das Gegengewicht wurde aus kleinen Teilchen Gold, Silber und Quarz so zusammengestellt, daß Masse und Volumen gleich dem der wasserstofffreien Probe bei Raumtemperatur waren. Dadurch ist der Auftrieb an Probe und Gegengewicht in erster Näherung identisch. Eine aufwendige Rechnung zur Auftriebskorrektur ist nicht notwendig, sie würde allerdings die Volumenänderung durch die Wasserstoff-Aufnahme und durch die Temperaturänderung berücksichtigen.

Diese Gewichte wurden an Aluminiumdrähten in das Gehänge der Waage eingehängt. Da der Abstand von der Probe zum Waagebalken größer war als die Länge der vom Hersteller ab Werk gelieferten Gehängedrähte, konnten diese nicht verwendet werden.

Der verwendete Aluminiumdraht (Runddraht Al 99,5 % \emptyset 0,15 mm, Drahtwerk Elisental) wurde unter Belastung wenige Sekunden geglüht, wodurch man einen glatten Draht ohne Knicke erhält. Versuche haben gezeigt, daß andernfalls Draht und Probe in Schwingungen versetzt werden könnten, die die Meßergebnisse verschlechtern oder sogar unbrauchbar machen. Insbesondere ist bei krummen Drähten auch die Gefahr einer Wandberührung gegeben.

Die verpackte Probe und das Gegengewicht befanden sich in Stahlzylindern mit zwei Millimetern Wandstärke. Der untere Teil verfügte über einen Mantel aus Aluminium, der durch seine hohe Wärmekapazität die gleichmäßigere Wärmeübertragung bei der Temperierung ermöglichte. Ab- und Desorption von Wasserstoff ist mit einer erheblichen Wärmetönung verbunden, so daß die Temperatur der Probe vorübergehend von der der Umgebung abweicht.

Bei Messungen oberhalb der Raumtemperatur wurden die beiden Aluminiummäntel

mit einem Doppelrohrföfen geheizt. Dieser Doppelrohrföfen wurde durch eine Ofensteuerung (Typ LC 5, Julabo, Seelbach) kontrolliert, die eine Temperaturkonstanz von weniger als ± 1 °C ermöglicht. Die genaue Temperatur wurde mit einem Pt100-Widerstand ermittelt. Bohrungen in den Aluminiummänteln ermöglichten eine Temperaturbestimmung in unmittelbarer Nähe der Probe.

Bei Messungen unterhalb von 0 °C wurde der Doppelrohrföfen durch zwei mit Aceton gefüllte Dewargefäße ersetzt. In diese Dewargefäße tauchten Kühlspiralen ein. In einem geschlossenen Kreislauf wurde durch diese Kühlspiralen Methanol geführt, das in einen Kryomaten (Ultra-Kryomat K 50 DW, Messgeräte Werk Lauda, Dr. R. Wobser KG) zurückgeführt und temperiert wurde.

Mit dieser Meßanordnung ergibt sich ein Arbeitsbereich für die Temperatur von etwa 500 K als obere Grenze und einer unteren Grenze, die vom verwendeten Kryomaten abhängt, in diesem Falle also 223 K (-50 °C). Der Arbeitsbereich für den Druck kann zwischen Vakuum (10^{-5} torr also etwa $1,33 \cdot 10^{-8}$ bar) und 150 bar variiert werden.

An der Wägezelle befand sich ein Anschluß für eine Hochdruckleitung. Über diese Hochdruckleitung wurde die Waage mit dem Teil der Anlage verbunden, der der Erzeugung und Messung eines definierten Wasserstoffdrucks dient. Dieser Teil der Meßanordnung ist in Abbildung 20 dargestellt.

Die primäre Wasserstoffquelle ist eine handelsübliche Gasflasche mit Wasserstoff der Reinheit 99,999 %. So läßt sich ein Wasserstoffdruck bis zu 30 bar realisieren. Zur Darstellung eines höheren Wasserstoffdrucks wurden zwei mit Metallhydriden gefüllte Reservoirs in Form von Hochdruckampullen konstruiert. Diese absorbieren Wasserstoff bei Raumtemperatur bei mäßigen Drucken und geben ihn bei höheren Temperaturen mit einem erhöhten Druck wieder ab. Die beiden Reservoirs lassen sich nacheinander mit einem einfachen Ofen auf bis zu 473 K (200 °C) erwärmen. Das erste Reservoir enthält Ni-substituiertes $MmNi_5$ (Mitsui Mining & Smelting Co., Japan), d. h. diese Legierung enthielt einen leichten Nickelüberschuß. Der Plateaudruck dieses $MmNi_5$ liegt zwischen 0,6 bar bei Raumtemperatur und 40 bar bei 400 K [36].

Das zweite Reservoir enthält die Legierung FeTi, die als Wasserstoffspeicher breite Verwendung gefunden hat (MPD Technology Corp., USA). Der Plateaudruck liegt hier zwischen 5 bar (Raumtemperatur) und 80 bar (373 K) [37, 38]. Mit je einer Legierung läßt sich also maximal ein Arbeitsdruck von 40 bzw. 80 bar erzeugen. Bei den

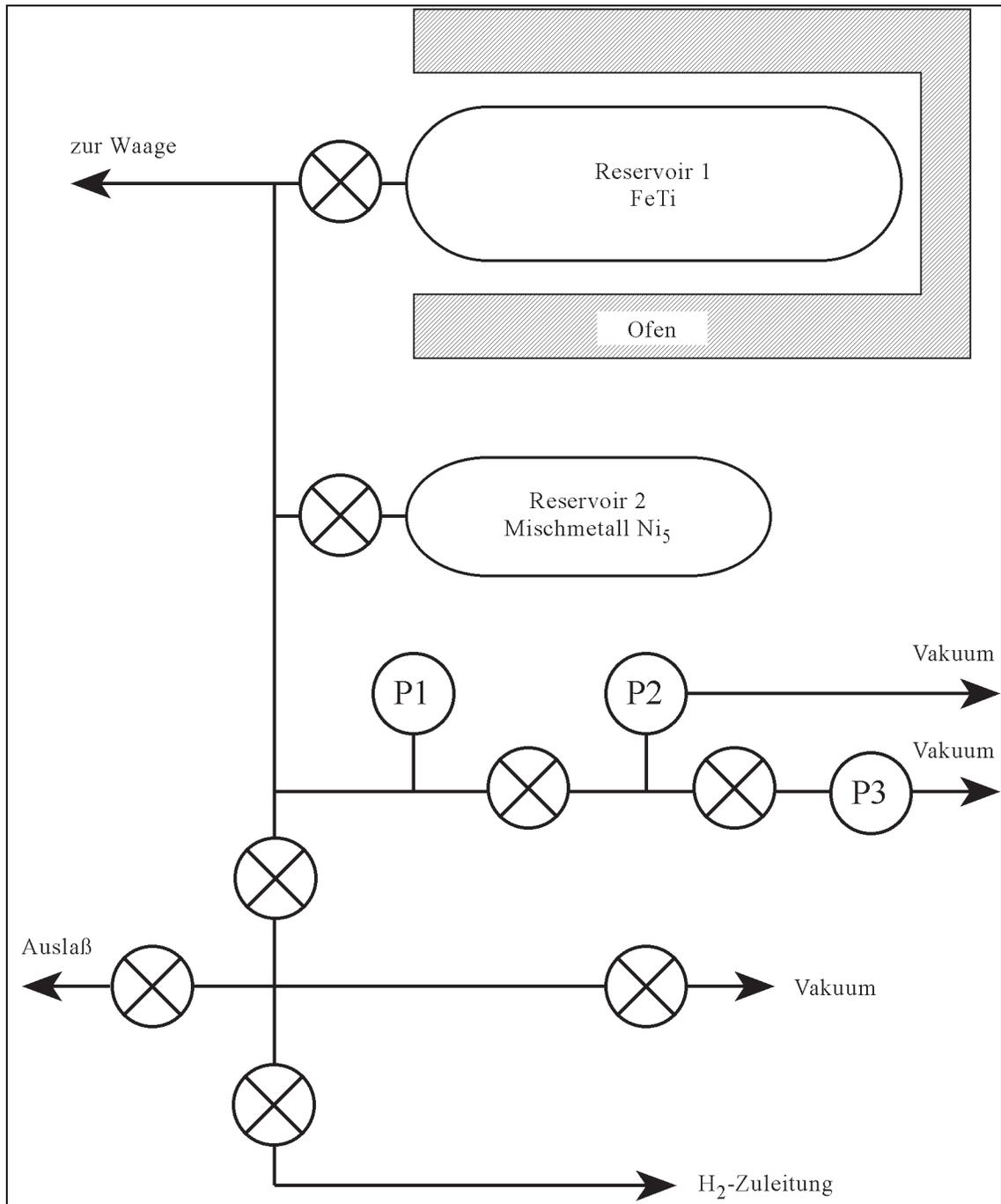


Abbildung 20: Skizze der Wasserstoffversorgung und Druckkontrolle.

Messungen dieser Arbeit wurden so Drucke bis 115 bar erzeugt.

Zur Druckmessung wurden insgesamt drei verschiedene Manometer benutzt. Im Bereich über 30 bar wurde der Druck mit einem Druckmeßformer mit einem piezoelektrischen Kristall (Modell 891. 10. 500, WIKA Alexander Wiegand GmbH und CO) gemessen, welcher in der Zeichnung als P1 gekennzeichnet ist. Der Druckmeßformer ist mit einem A/D-Wandler (Modell 907. 10. 500, WIKA Alexander Wiegand GmbH und Co) verbunden, so daß der Druck direkt in bar abgelesen werden konnte (Empfindlichkeit 0,01 bar).

Weiter wurden zwei *Quarz-Bourdon-Spezialmanometer* eingesetzt (Modell 145-01, Texas Instruments). Diese Geräte enthalten je ein austauschbares kleines Gehäuse (Kapsel). In den Kapseln befindet sich eine hohle Glasspirale. Durch zwei Zuleitungen kann in der Spirale aus Quarzglas und in dem Hohlraum um diese Spirale jeweils ein Druck vorgegeben werden. Eine Torsion der Spirale führt zu einer Drehung in Abhängigkeit von der Druckdifferenz. Ein kleiner Spiegel an der Spirale reflektiert einen Lichtstrahl. Eine Photozelle wird so nachgeführt, daß sie das reflektierte Licht aufnimmt. Die Winkelablesung erfolgt mit einer Genauigkeit von $1 : 10^5$ des Meßbereiches. Aus der Ablenkung des Lichtstrahls kann der Druckunterschied in willkürlichen Einheiten angegeben werden. Zur Messung des absoluten Druckes wird die Referenzseite evakuiert.

In dem einen Gerät wurde eine Kapsel für den Meßbereich 0 – 33 bar (Herstellernummer 25000 torr) (Empfindlichkeit der Meßanzeige $\pm 0,3$ mbar) eingesetzt (P2), während im zweiten Gerät (P3) eine Kapsel für den Bereich 0 – 350 mbar (Empfindlichkeit der Meßanzeige $\pm 0,0035$ mbar) eingesetzt wurde. Die Genauigkeit der Druckmessung war allerdings nicht so hoch wie die Ablesegenauigkeit.

Zur Eichung dieser Geräte ist Näheres im Anhang beschrieben. Beide Meßkapseln wurden mit Ventilen vor zu hohen Drucken geschützt.

Mittels zweier Vakuumpumpen konnten Drucke unterhalb Atmosphärendruck realisiert werden.

Die einzelnen Anlagenteile wurden mit Hochdruckrohrleitungen verbunden. Die Druckverhältnisse werden mit Ventilen der Firmen Nupro, USA (SS-DLS6MM) und Andreas Hofer Hochdruck GmbH (6.301.103.06.2) kontrolliert.

3.4 Aktivierung

Jede Probe mußte zunächst aktiviert werden. Eine Legierung wie LaNi_5 , die an Luft gelagert wurde, nimmt dabei Wasserstoff nur sehr langsam auf. Die Oberfläche der Kristalle ist mit einer 0,5 bis 10 nm dicken Adsorptionsschicht belegt, die insbesondere Sauerstoff, daneben aber auch Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und mit hoher Wahrscheinlichkeit noch weitere Elemente enthält. Ist die Oberfläche des Metalls sauber, so kann Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert werden und dann in das Metall eindiffundieren. Das Metall ist reaktionsfähig. Durch die Adsorptionsschicht wird der erste Schritt dieser Reaktion unterbunden; eine Absorption von Wasserstoff findet nicht oder nur in geringem Maße statt. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts benötigte bei Temperaturen unterhalb von 400 K viel Zeit und wäre dazu nur schwer feststellbar.

Eine solche Adsorptionsschicht läßt sich im Vakuum bei 500 – 800 K entfernen [39]. Dabei werden die adsorbierten Stoffe teils entgast, teils lösen sie sich im Inneren der Probe. Als letztes wird die so aktivierte Oberfläche mit Wasserstoffgas in Berührung gebracht.

So hohe Temperaturen waren allerdings in der bestehenden Apparatur nicht ohne weiteres zu realisieren. Dies ist jedoch nicht notwendig [40]. Die Aktivierung erfolgt auf einem anderen Weg. Dabei wird die Probe auf 200 °C (473 K) erwärmt und bei dieser Temperatur wird die Apparatur evakuiert. Nach etwa 30 Minuten wird ein Wasserstoffdruck von etwa 20 bar angelegt. Bei 473 K ist die Aufnahme des Wasserstoffs nur noch wenig gehemmt. Sie läßt sich bereits gravimetrisch verfolgen. Nach annäherndem Erreichen des Gleichgewichts – jedoch nach mindestens 30 Minuten – wird wieder evakuiert. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt. Anschließend wird der Wasserstoffdruck auf etwa 30 bar erhöht und die Heizung abgeschaltet, so daß sich das System auf Raumtemperatur abkühlen kann. Dieser gesamte Aktivierungsvorgang wird wiederum mehrfach wiederholt.

An der zunehmenden Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme wird der Fortschritt bei der Aktivierung sichtbar. $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ dehnt sich bei der Wasserstoffaufnahme aus. Dabei entstehen Spannungen im Kristall, die zu Rissen im und zu der Spaltung des Kristalls führen. Dadurch entstehen „frische“ Oberflächen, die nicht mit Fremdstoffen belegt sind. Man kann diesen Prozeß solange fortsetzen bis ein feines

Pulver entstanden ist. Die Adsorption kann durch die neuen Oberflächen ungehindert stattfinden.

Die Aktivierung besteht aber nicht so sehr in einer Veränderung der ursprünglichen Oberfläche, sondern vielmehr in der Schaffung von „jungfräulicher“ Oberfläche ohne Adsorptionsschicht, insbesondere ohne Oxidschichten.

3.5 PCT–Messungen

Vor Beginn der Messungen werden die Metallhydridspeicher beladen. Dazu wurde zunächst Wasserstoff aus der Vorratsflasche eingelassen und danach der Wasserstoffdruck im System auf bis zu 75 bar erhöht.

Dabei nehmen die beiden Reservoirs Wasserstoff auf. Anschließend wird das erste Reservoir (MnNi_5) mittels eines Ofens erwärmt. Der Druck im System steigt an, während das zweite Reservoir (FeTi) weiter Wasserstoff aufnimmt. Nach Schließen der Ventile kühlt das erste Reservoir wieder ab; das zweite wird erwärmt und der Wasserstoffdruck im System erreicht seinen Startwert.

Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde der Druck im System schrittweise abgesenkt. Ein Gleichgewichtsmesspunkt besteht aus einer Druck- und einer Gewichtsangabe. Dazu mußte der Druck im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant sein, während das Gewicht der Probe sich innerhalb von 60 Minuten um nicht mehr als fünf μg änderte. Die Zeitdauer bis zur Einstellung des Gleichgewichtes ist sehr stark von der Temperatur abhängig. Im Zweiphasengebiet stellt sich das Gleichgewicht sehr viel langsamer ein als im Bereich der α - oder β -Phase.

Kinetische Untersuchungen von Goudy et al. an verschiedenen Legierungen des Typs AB_5 haben gezeigt, daß im Falle von LaNi_5 bei 40° schon nach 10,5 Sekunden 90 % der verfügbaren Menge Wasserstoff desorbiert wurden (Absorption 4,7 s) [41].

Jede Isotherme wurde zweimal vermessen, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Es wurden ausschließlich Desorptionsisothermen gemessen, da sie näher am Gleichgewicht liegen als Absorptionsisothermen.

3.6 Erzeugung des Wasserstoffdrucks

Der einfachste Weg, im Labor ein Gas in eine Versuchsanordnung einzuleiten, ist es, das Gas einer entsprechenden Druckflasche über geeignete Reduzierventile zu entnehmen. Aus Sicherheitsgründen ist es aber nicht möglich, eine handelsübliche Gasflasche neben einer Hochdruckapparatur zu lagern.

Die Gasflasche wird daher in einem anderen Raum gelagert und das Gas über ein Leitungssystem zu den „Verbrauchern“ geleitet. Aus dem Leitungssystem kann Wasserstoff mit Drücken bis zu 30 bar entnommen werden. Dieser Wasserstoff muß für die Messungen wieder komprimiert werden. Es soll nachstehend erläutert werden, wie man dieses mit einem Reservoir erreichen kann. Legierungen, die Wasserstoff reversibel absorbieren, haben einen von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtsdruck. Es gilt im Zweiphasengebiet

$$\ln p \approx 1/T \quad \text{bzw.} \quad p = \text{const} * e^{1/T}$$

Diesen Zusammenhang stellt man gewöhnlich in van't Hoff-Diagrammen dar. Für jede Legierung ergibt sich eine charakteristische Gerade, wenn man $\ln p$ gegen $1/T$ aufträgt. Abbildung 21 zeigt dieses schematisch. Durch die Auftragung von $1/T$ auf der Ordinate liegen höhere Temperaturen links im Vergleich zu niedrigeren Temperaturen.

Zwei Legierungen unterscheiden sich dabei durch verschiedene Geraden. Der Wasserstoff steht bei Raumtemperatur T_2 mit dem Druck P_0 zur Verfügung. Das Reservoir Eins wird gefüllt (Punkt A). Im nächsten Schritt wird das Reservoir Eins mit einem Ofen auf die Arbeitstemperatur erwärmt, die in dieser Arbeit zwischen 120 °C und 200 °C variiert wurde. Dabei steigt der Druck im Reservoir Eins kontinuierlich an. Der Zustand der Legierung im Reservoir bewegt sich entlang der van't Hoff'schen Geraden zum Punkt B (P_1, T_1). Einen deutlich höheren Arbeitsdruck erhält man durch die Verwendung zweier Reservoirs mit verschiedenen Legierungen. Gleichzeitig mit dem Aufheizen wird die Verbindung zwischen den beiden Reservoirs hergestellt, so daß in beiden der gleiche Druck herrscht. Das zweite Reservoir absorbiert dabei Wasserstoff bei Raumtemperatur und dem Druck P_1 (Wasserstoff „fließt“ entlang des Pfeiles von B zu C). Wenn die Arbeitstemperatur erreicht ist, wird die Verbindung zwischen den beiden Reservoirs wieder getrennt und im Anschluß das zweite Reservoir erwärmt. Ist auch hier die Arbeitstemperatur erreicht steht der Wasserstoff mit dem Druck P_2 für

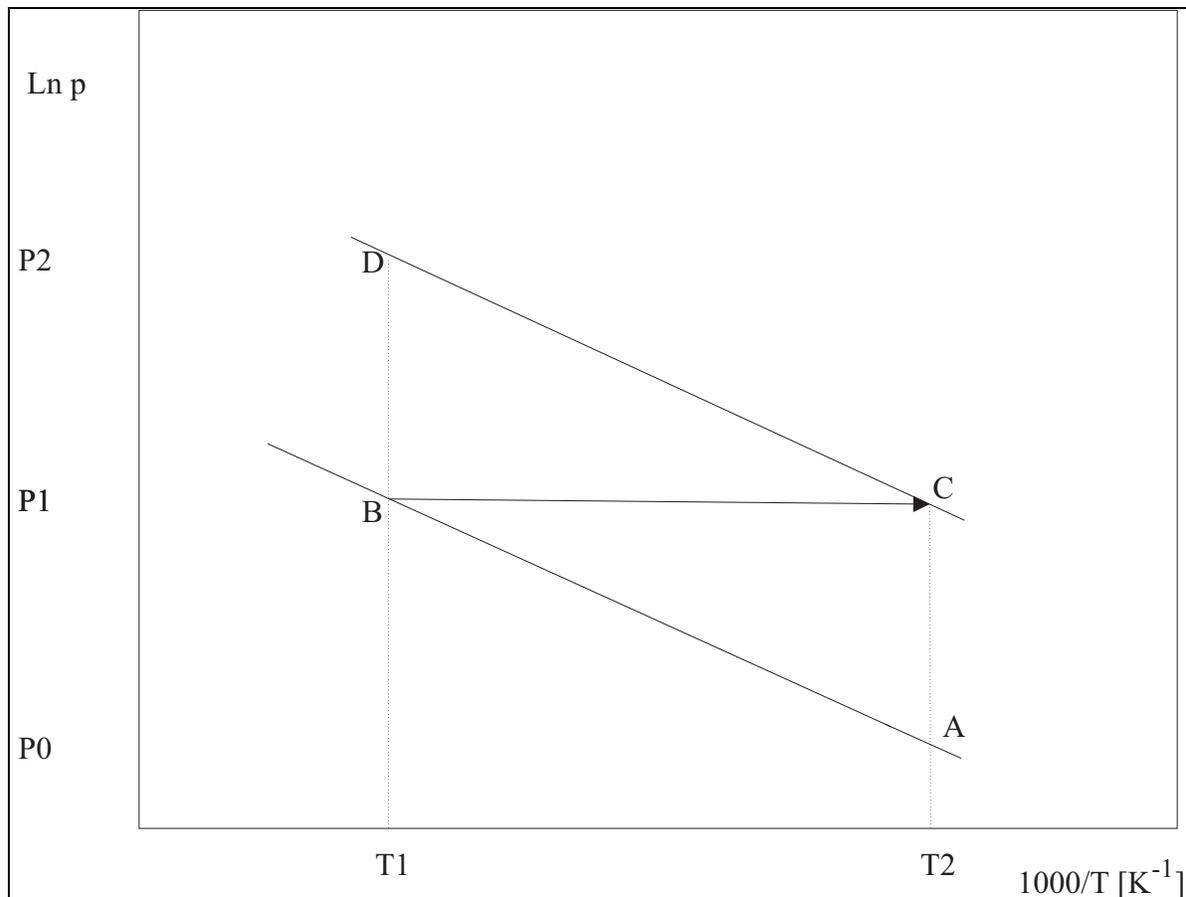


Abbildung 21: Druckerzeugung mit wasserstoffabsorbierenden Legierungen

die Versuchsanordnung zur Verfügung (Punkt D).

Die Reservoire kühlen allmählich wieder auf Raumtemperatur ab und der Druck in ihrem Inneren fällt noch deutlich unter den jeweiligen Ausgangsdruck ab.

In der Praxis kann man noch etwas höhere Drücke erzielen, als es den jeweiligen Plateaudrücken der verwendeten Legierungen entspricht. Dabei werden die Reservoire bei Raumtemperatur nicht nur bis in das Zweiphasengebiet aufgeladen, sondern darüber hinaus. Dadurch steht das Reservoir stets unter einem etwas höherem Druck als es dem Gleichgewichtsdruck des Zweiphasengebietes bei der jeweiligen Temperatur entspricht. Auch bei Wasserstoffentnahme kann das Reservoir in der β -Phase bleiben, da sich die Grenze zwischen Zweiphasengebiet und β -Phase in Richtung niedrigeren Wasserstoff-Gehaltes verschiebt (mit höherer Temperatur). Im Phasendiagramm (Vergleiche z. B. Abschnitt 4 auf Seite 49) kann man erkennen, daß in der β -Phase der

Wasserstoffdruck mit dem Wasserstoffgehalt stark ansteigt. So hängt der erreichbare Druck bei gegebener Temperatur vom Wasserstoffgehalt der Legierung vor der Erwärmung ab.

Tatsächlich erreicht man einen solchen Druck nicht immer, da der Wasserstoffgehalt der Legierung im Reservoir natürlich mit der Abgabe des Wasserstoffes in die eigentliche Meßapparatur sinkt. Werden relativ große Mengen Wasserstoff benötigt, kann der Wasserstoffgehalt bis in die α -Phase erniedrigt werden.

4 Ergebnisse

In diesem Abschnitt sollen die eigenen Meßwerte vorgestellt werden und mit Messungen anderer Arbeitsgruppen verglichen werden. Dabei zeigt sich, daß in den letzten Jahren kaum noch systematische Messungen eines Systems wie z. B. $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ gemacht wurden. Die anwendungsnahe Forschung konzentriert sich in der Regel darauf, einzelne Eigenschaften wie z. B. die reversible Kapazität bei einer bestimmten Temperatur zu ermitteln. Dieses führt zu einer schnellen Vergleichbarkeit zweier Substanzen für eine bestimmte Anwendung, jedoch nicht zu einer vollständigen Beschreibung eines Metall-Wasserstoff-Systems.

Liegen systematische Untersuchungen vor, sind meist nur noch die van't Hoff'schen Geraden veröffentlicht. Sie sind hervorragend geeignet zum schnellen Vergleich sehr verschiedener wasserstoffabsorbierender Substanzen; mit ihnen liegt eine Information über den Plateaugleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur vor. Tatsächlich unterscheiden sich die verschiedenen Legierungen in weiteren wichtigen Eigenschaften wie der Gesamtkapazität der Legierung (n_{max}), der Breite des Plateaus ($n_\beta - n_\alpha$) und der α -Phase. Auch diese Eigenschaften hängen von der Temperatur ab.

Schließlich steigt in der Regel auch im Plateaubereich der Wasserstoffdruck mit dem Wasserstoffgehalt geringfügig an, ein Merkmal, das auf eine nicht vollständige Gleichgewichtseinstellung der zweiphasigen Probe schließen läßt. Der Druckverlauf p_{H_2} einer Wasserstoff-Absorptionsisotherme in Abhängigkeit von der Konzentration n_H läßt sich in „Phasendiagrammen“ darstellen, in denen verschiedene Absorptions- bzw. Desorptionsisothermen dargestellt werden. Die Bezeichnung Phasendiagramm ist berechtigt, da die Darstellungen ähnlich den T-x-Phasendiagrammen z. B. zweier Metalle sind. Die Darstellung der Liquidus- und Soliduskurven eines Schmelzdiagramms bzw. anderer Gleichgewichtskurven zweier Phasen charakterisieren ebenfalls die koexistierenden Phasen, im ersten Fall Kurven $p(T, n_H)$ im zweiten Fall $T(p, x_2)$. Dabei ist auf der einen Seite kein Reinmetall sondern eine wasserstofffreie Legierung und auf der anderen Seite die wasserstoffreiche Legierung dargestellt.

Die beiden Randsysteme $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ und $\text{LaCo}_5\text{-H}_2$ sind bereits häufig untersucht worden [22, 21, 43, 44]. Daher werden sie zunächst vorgestellt. $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ hat sich als Prototyp-Substanz für die gesamte Forschung an Seltenerdmetallhydriden herausgestellt.

4.1 Das System LaNi₅–Wasserstoff

Bereits Mitte der 80er Jahre veröffentlichten Akiba et al. Desorptionsisothermen an LaNi₅ im Temperaturbereich von 293 bis 413 K. [42, 20] In Abbildung 22 sind diese Ergebnisse dargestellt.

Diese Darstellung zeigt bereits deutlich, daß oberhalb von etwa 340 K bei $n_H = 0,5$ eine weitere Phase auftritt. Oberhalb dieser Konzentration gibt es eine zweite Plateauregion. Diese ist jedoch schmaler und weniger deutlich ausgeprägt als die Plateauregion mit einem Wasserstoffgehalt von weniger als 0,5.

Die Isotherme bei 293 K ist vermutlich nicht im Gleichgewicht gemessen worden. Zwei Befunde sprechen deutlich dagegen: Zum einen endet die Plateauregion bereits bei $n_H = 0,5$, was bei dieser relativ niedrigen Temperatur bisher nicht bestätigt wurde. Auch eigene Messungen entsprechen nicht diesem Verlauf. Zum zweiten „kreuzt“ diese Isotherme die Isothermen bei höheren Temperaturen, was einer niedrigeren Gesamtkapazität der Legierung entspricht. Tatsächlich steigt die Wasserstoffkapazität geringfügig, wenn die Temperatur sinkt.

Die Messungen von Yvon et al. wurden 1991 veröffentlicht [45]. Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse.

Zu beachten ist dabei, daß die Stufe im Bereich $n_H = 0,5$ deutlicher ausfällt, als bei Akiba et al.. Die Plateaudrucke weichen auch etwas voneinander ab. In Abbildung 24 sind die Messungen von Yasuda [36] zum Vergleich dargestellt.

Die Plateaudrucke, die in den verschiedenen Arbeitsgruppen für das erste Plateau bei $n_H = 0,3$ gemessen wurden, werden ab Seite 56 verglichen. Hier besonders in den Abbildungen 26 und 27 auf den Seiten ??plateau bzw. 60. Yasuda hat im Vergleich mit den vorgenannten den möglichen Meßbereich für alle Meßreihen ausgeschöpft. Seine Meßreihen enthalten allerdings zwei Isothermen bei 178 K und 203 K, bei denen sich nach seiner eigenen Vermutung das Gleichgewicht nicht vollständig eingestellt hatte [46]. Bei so niedrigen Temperaturen dauert die Einstellung des Gleichgewichts sehr lange, wenn nicht sogar die Diffusion der Wasserstoffatome in die Legierung hinein praktisch ganz zum Erliegen kommt.

In Abbildung 25 werden die Ergebnisse dieser Arbeit für die erste Meßreihe mit der Legierung LaNi₅ gezeigt.

Für LaNi₅ lagen mit den Werten von Yasuda sowie mit eigenen Messungen schon

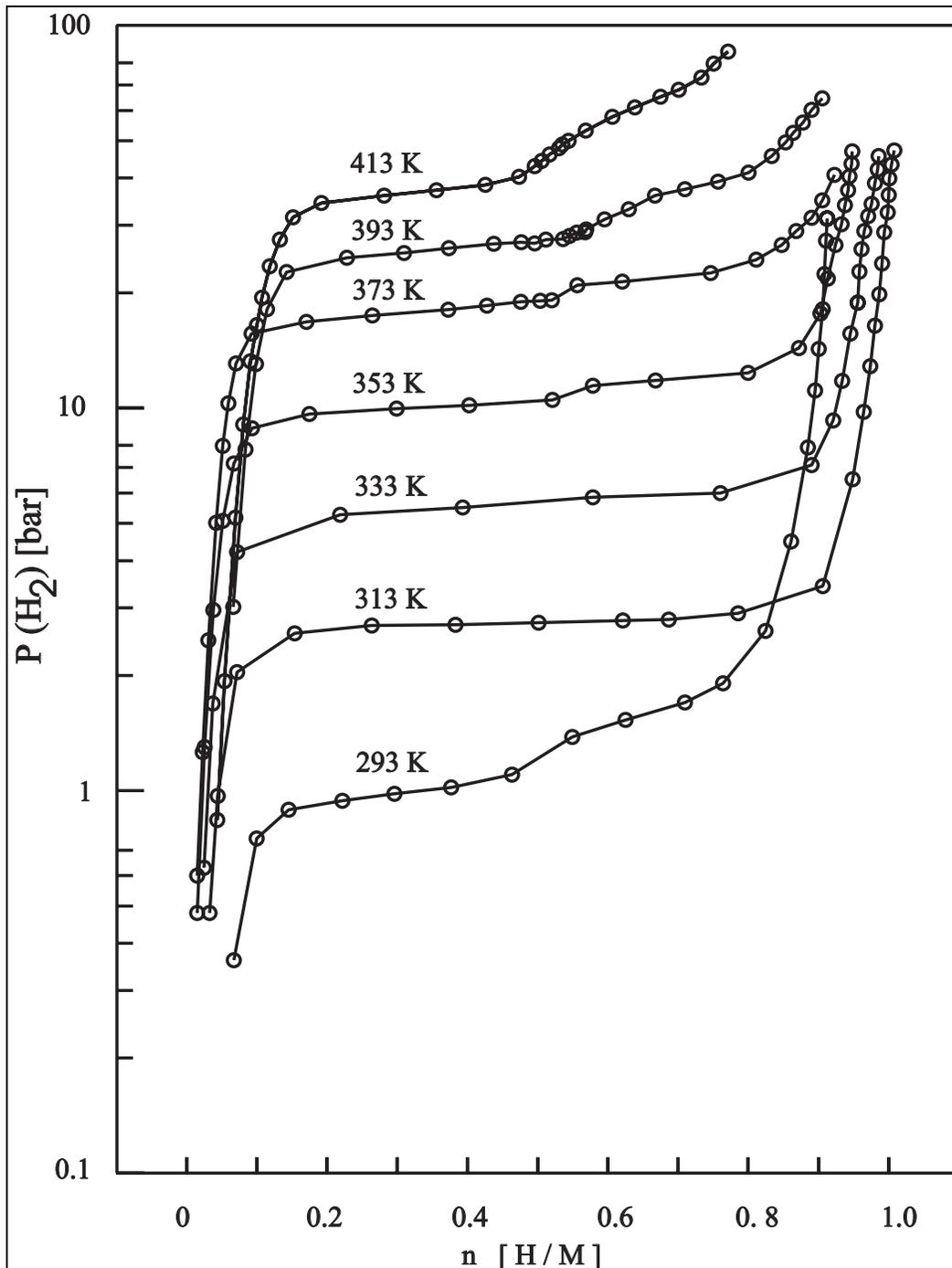


Abbildung 22: Desorptionsisothermen von Akiba et al.

viele Meßwerte vor [47]. Im wesentlichen ungeklärt war hingegen das Verhalten im System LaNi_5 -Wasserstoff oberhalb von 433 K, der höchsten Temperatur, bei der Yasuda gemessen hat. Daher wurden hauptsächlich Messungen bei Temperaturen über 400 K

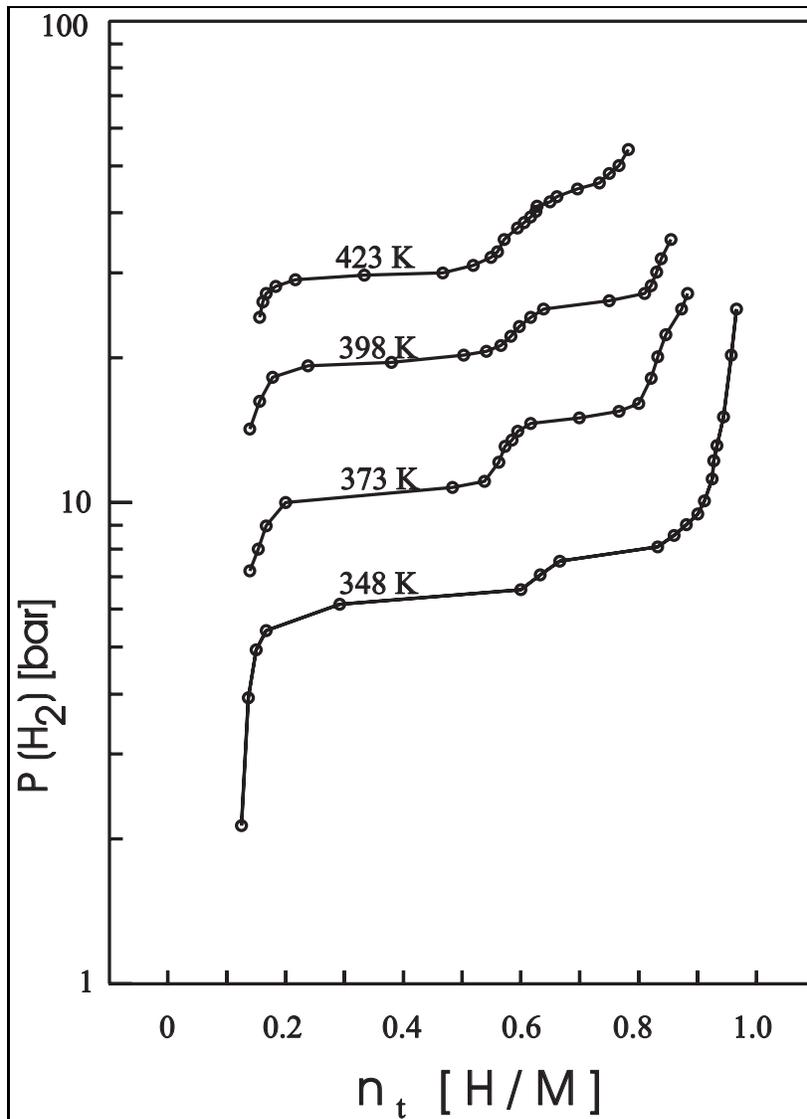


Abbildung 23: Desorptionsisothermen von Yvon et al.

vorgenommen, die in Abbildung 25 dargestellt sind.

Diese ermöglichen außerdem Aussagen über die Ausdehnung der α -Phase oberhalb von 433 K, die die vorliegenden Daten nicht zulassen.

Die Messungen bei 513 K und 533 K zeigen anscheinend ein widersprüchliches Ergebnis. Scheinbar nimmt die Beladung der Legierung an einer Stelle sprunghaft zu, obwohl der Wasserstoffdruck abnimmt. Es handelt sich hier allerdings um ein aus dem Rahmen fallendes Verhalten, für das eine weitere Deutung angeboten werden kann: Tatsächlich führen die hohen Temperaturen von über 500 K dazu, daß der Zerfall der

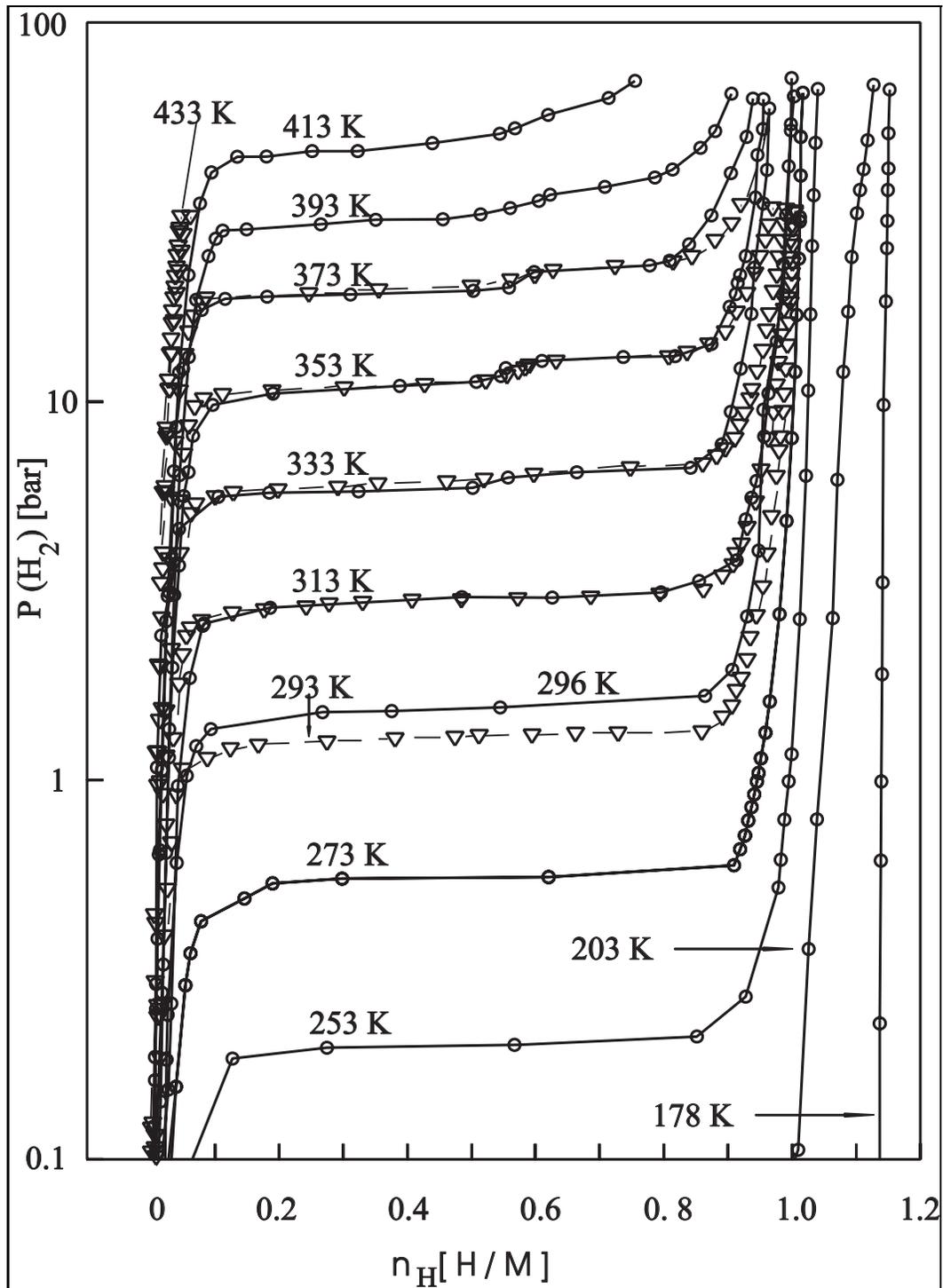


Abbildung 24: Desorptionsisothermen von Yasuda, Meßpunkte der erste Meßreihe sind durch Dreiecke, die der zweiten Meßreihe durch Kreise gekennzeichnet.

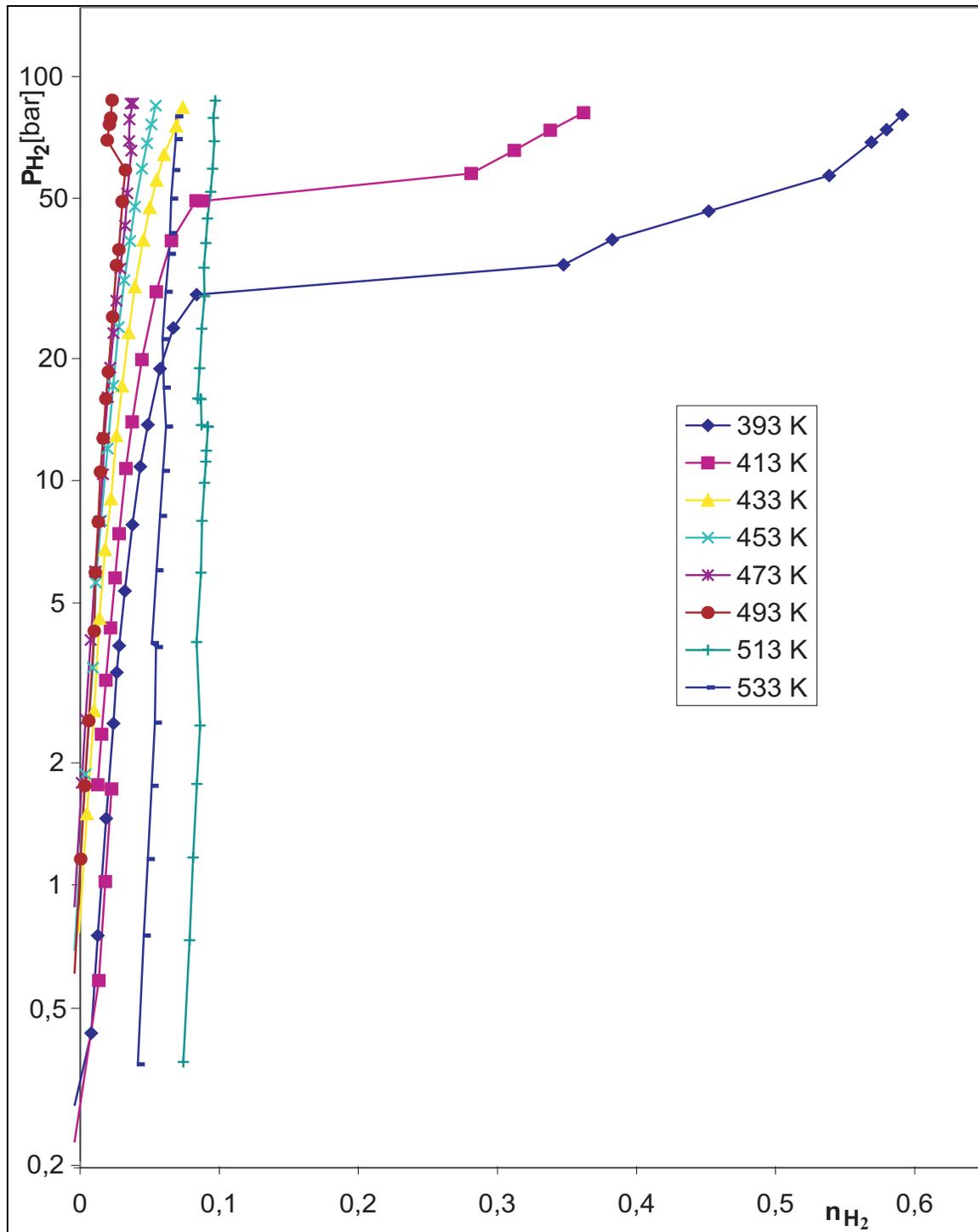


Abbildung 25: Desorptionsisotherme von LaNi₅, erste. Meßreihe

Legierungen in reines Nickel und stöchiometrisches LaH₃ so rasch geschieht, daß die Auswirkungen gravimetrisch meßbar werden. Da LaH₃ außerordentlich stabil ist, bildet

es sich auch noch bei den (relativ) niedrigen Drucken. Die gesamte Masse der Probe steigt wieder an.

Die Ergebnisse bei 453 K bis 493 K hingegen schließen sich den bei tieferen Temperaturen gemessenen Ergebnissen an.

4.1.1 Nullpunktsdrift

Es ist bekannt – und auch in dieser Arbeit wieder beobachtet worden –, daß der scheinbare Nullpunkt der Messungen sich langsam zu immer höheren Werten verschiebt. In anderen Worten: nach einem Be- und Entladezyklus hat sich die Masse der Probe durch Wasserstoff, der auf Plätzen mit sehr niedriger Energie geblieben ist, irreversibel erhöht [48].

Dabei führt der ständige Zerfall der Kriställchen zu neuen Oberflächen, die irreversibel belegt werden. Neben Wasserstoff lagern sich auch andere in der Atmosphäre vorhandene Gase ab. Sauerstoff oxidiert dabei das Lanthan. Für die Messungen wurde reiner Wasserstoff verwendet (99,999 % H_2), der natürlich noch kleinste Anteile anderer Gase enthält. Man vergleiche das mit den Problemen „sauberer“ Oberflächen in der Physik, bei denen im Vakuum (bis zu 10^{-13} mbar) ungleich weniger Fremdatome die Messungen verfälschen.

Diese Prozesse laufen bei Temperaturen um 500 K bereits so schnell ab, daß sie die Messungen in der α -Phase verfälschen, wenn zwischen zwei Meßpunkten mehr Zeit als notwendig liegt. Gewisse Pausen waren allerdings unvermeidlich, da die Messungen nicht über Nacht fortgeführt werden konnten.

Eine andere Hypothese zur Deutung der fortschreitenden Gewichtszunahme ist ein Zerfall der Legierung, eine Disproportionierung des Legierungshydrides in reines LaH_3 und reines Nickel. Das LaH_3 hat auch bei erhöhter Temperatur einen so niedrigen Zerstellungsdruck, daß es beim Ausheizen nach Abschluß einer Isothermenmessung nicht entgast werden konnte.

Soll die Gewichtszunahme jedoch allein auf diesen Effekt zurückgeführt werden, muß die reversible Kapazität der Legierung sinken. Während im LaH_3 drei Wasserstoffatome fest gebunden sind, hat die Legierung $LaNi_5$ eine reversible Kapazität von etwas über sechs Wasserstoffatomen. Die Wasserstofflöslichkeit im freigesetzten Nickel ist verschwindend gering. Je zerfallener Formeleinheit $LaNi_5$ werden also drei Wasser-

stoffatome fest gebunden, während die reversible Kapazität um sechs Wasserstoffatome sinkt.

Es wäre also zu erwarten, daß je Milligramm irreversibler Gewichtszunahme etwa zwei Milligramm Verlust an reversibler Kapazität auftreten. Der Zerfall des LaNi_5 kann demnach nur *einen* Beitrag zur Gewichtszunahme leisten.

Geringfügige Verunreinigungen im Wasserstoff führen ebenfalls zu einer Gewichtszunahme, da Stickstoff und Sauerstoff und möglicherweise auch Kohlenmonoxyd adsorbiert werden. Insbesondere beim Sauerstoff ist von einer Bildung stabiler Oxide auszugehen. Die Affinität der verwendeten Legierungen ist so groß, daß auch Spuren der Verunreinigungen zu meßbaren Gewichtszunahmen führen.

4.1.2 Die Plateaudrucke im System $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$

Bekannt ist, daß bei der Beladung von LaNi_5 mit Wasserstoff ein sehr breites Zweiphasengebiet auftritt. Dabei stehen die α -Phase mit einem sehr geringen Wasserstoffgehalt und die β -Phase mit einer Zusammensetzung von näherungsweise LaNi_5H_6 im Gleichgewicht miteinander. Da bei höheren Temperaturen eine weitere Phase, die α' -Phase, der Zusammensetzung LaNi_5H_3 auftritt, wird der Plateaudruck bei einer Zusammensetzung von etwa $\text{LaNi}_5\text{H}_{1,8}$ oder bei einem Wasserstoffgehalt von 0,3 [H/M] ermittelt. Üblicher als die Angabe der Zusammensetzung der Legierungen, also in der Form „Wasserstoffatome je Formeleinheit“, ist die Angabe der Wasserstoffatome je Metallatom, so daß sich ggf. auch völlig verschiedene Legierungen vergleichen lassen.

Das chemische Potential ist im Zweiphasengebiet konstant. Daher sollte auch der Gleichgewichtsdruck konstant sein. Tatsächlich steigt der gemessene „Gleichgewichtsdruck“ leicht mit dem Wasserstoffgehalt, dieses etwas stärker bei Absorptionsisothermen, weniger ausgeprägt bei Desorptionsisothermen. Der gemessene Druck der Absorption ist höher als der Gleichgewichtsdruck der Desorption. Er weist Merkmale der Abweichungen vom Gleichgewicht in ausgeprägterem Maße auf (stärkere Schräglage der Plateaus) als die Desorptionsisothermen.

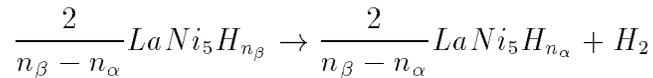
Deshalb sollen nur Desorptionsmessungen miteinander verglichen werden.

Es fällt auf, daß die Messungen von Yvon systematisch etwas kleinere Werte für den Plateaudruck liefern als die Messungen von Akiba, von Yasuda und die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen.

Die Messungen bei Yasuda und in dieser Arbeit decken einen größeren Temperaturbereich ab als die Messungen von Akiba et al. Die Übereinstimmung zwischen diesen Autoren ist erfreulich, so daß ihre Messungen als reproduzierbar gelten können.

In Abbildung 26 sind die Plateaudrucke der vier Meßreihen logarithmisch dargestellt. Die Verbindungslinien dienen der Übersichtlichkeit.

Die Absorption und Desorption von Wasserstoff in Legierungen kann als chemische Reaktion aufgefaßt werden. Dabei reagiert die Legierung mit der Grenzzusammensetzung $\text{LaNi}_5\text{H}_\beta$ zu Wasserstoff und der Legierung der Grenzzusammensetzung $\text{LaNi}_5\text{H}_\alpha$. Das heißt, im Bereich der Plateaus, also im Zweiphasengebiet, führt die Aufnahme (oder Abgabe) von Wasserstoff zu einer Vergrößerung (Verkleinerung) des Anteils der β -Phase, auf Kosten des Anteils der α -Phase, ohne daß sich der Wasserstoffdruck im System ändert [49]. Die Reaktionsgleichung wird folgendermaßen formuliert:



Die Grenzzusammensetzungen der Hydride sind von der Temperatur abhängig; das Zweiphasengebiet wird mit steigender Temperatur schmaler. Solange sich der Wasserstoffgehalt der Probe zwischen den Werten von n_α und n_β bewegt, befindet sich die Probe im Zweiphasengebiet, so daß das chemische Potential der Stoffe auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich sein muß:

$$\frac{2}{n_\beta - n_\alpha} \mu_{\text{LaNi}_5\text{H}_{n_\beta}} = \frac{2}{n_\beta - n_\alpha} \mu_{\text{LaNi}_5\text{H}_{n_\alpha}} + \mu_{\text{H}_2} \quad (3)$$

Ein einfacher Ansatz [49] führt für die Desorptionsentropie zu folgender Gleichung:

$$\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} = \left\{ S_{\text{H}_2}^\circ - \frac{2}{n_\beta - n_\alpha} (S_\beta - S_\alpha) \right\} \quad (4)$$

Für die Desorptionsenthalpie pro mol H_2 gilt entsprechend:

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} = \left\{ H_{\text{H}_2} - \frac{2}{n_\beta - n_\alpha} (H_\beta - H_\alpha) \right\} \quad (5)$$

Dabei repräsentieren die Indizes H_2 , α und β die molare Entropie bzw. die molare Enthalpie der jeweiligen Spezies. Nun gilt im Gleichgewicht $\Delta S = \Delta H/T$ und für die Entropie des Wasserstoffs (als ideales Gas) gilt $S_{\text{H}_2}(T, p) = S_{\text{H}_2}^\circ(T) - R \ln \frac{p}{p^\circ}$. Daraus ergibt sich:

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = -\frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R} \quad (6)$$

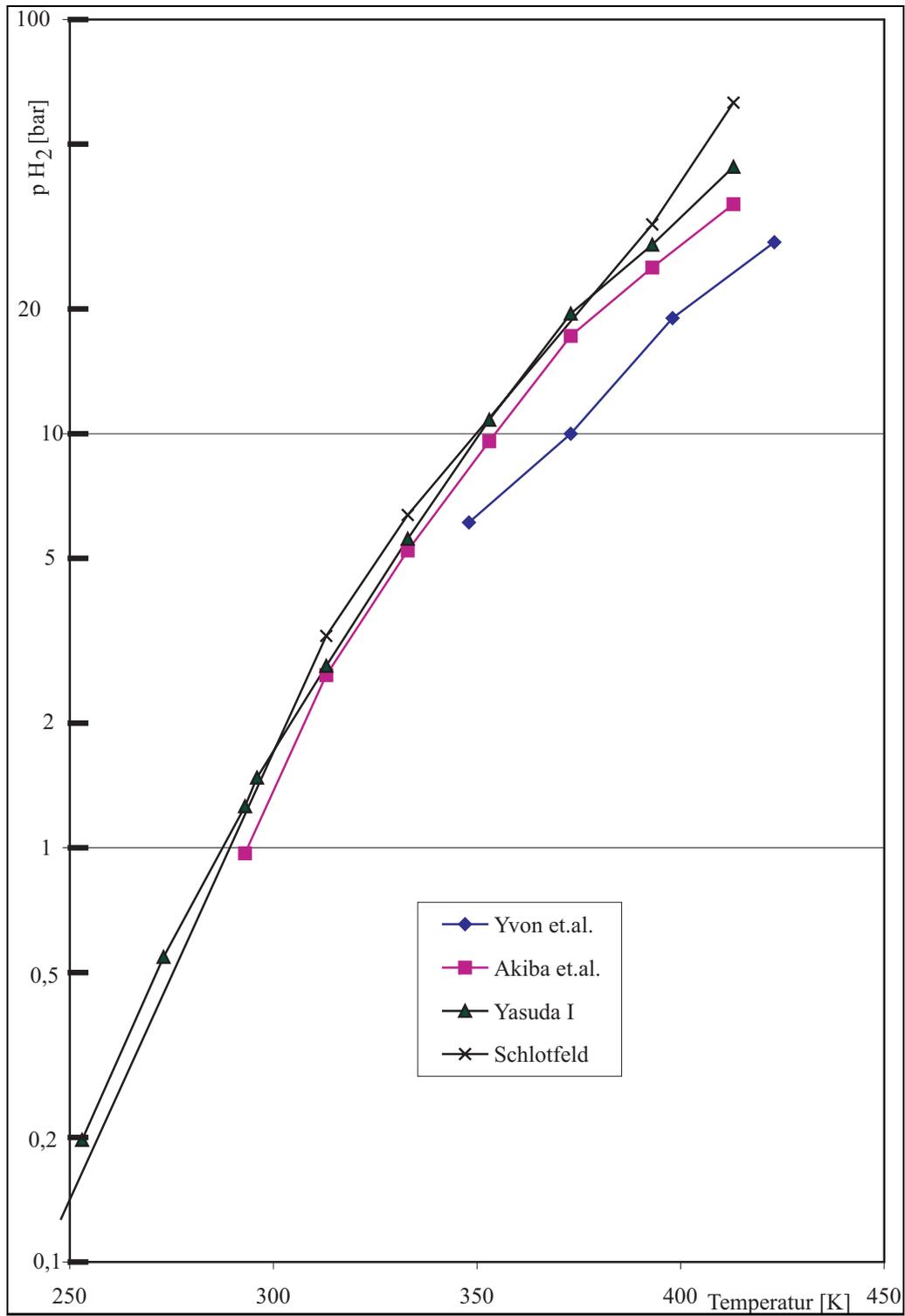


Abbildung 26: Vergleich der Plateaudrucke der Desorptionsisotherme von $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ bei $n_H = 0,3$

Ein ausführlicherer Ansatz geht ebenfalls von Gleichung 3 aus, die wie folgt umgeformt wird:

$$\frac{2}{n_{\beta} - n_{\alpha}} (H_{\beta} - T S_{\beta}) = \frac{2}{n_{\beta} - n_{\alpha}} (H_{\alpha} - T S_{\alpha}) + H_{H_2} - T S_{H_2} \quad (7)$$

Unter Berücksichtigung von

$$S_{H_2} = S_{H_2}^{\circ} - R \ln \frac{p_{H_2}}{p^{\circ}}$$

wird daraus

$$H_{H_2} - T S_{H_2} = H_{H_2} - T \left(S_{H_2}^{\circ} - R \ln \frac{p_{H_2}}{p^{\circ}} \right) = \frac{2}{n_{\beta} - n_{\alpha}} [(H_{\beta} - H_{\alpha}) - T (S_{\beta} - S_{\alpha})] \quad (8)$$

Auflösen der Gleichung 8 nach $\ln(p_{H_2}/p^{\circ})$ ergibt

$$\ln \frac{p_{H_2}}{p^{\circ}} = \frac{1}{RT} \underbrace{\left[\frac{2}{n_{\beta} - n_{\alpha}} (H_{\beta} - H_{\alpha}) - H_{H_2} \right]}_{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = -\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}} - \frac{1}{R} \underbrace{\left[\frac{2}{n_{\beta} - n_{\alpha}} (S_{\beta} - S_{\alpha}) - S_{H_2}^{\circ} \right]}_{-\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}} \quad (9)$$

mit der Desorptionsenthalpie

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{2}{n_{\beta} - n_{\alpha}} (-H_{\beta} + H_{\alpha}) + H_{H_2}$$

und der Desorptionsentropie

$$\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{2}{n_{\beta} - n_{\alpha}} (-S_{\beta} + S_{\alpha}) + S_{H_2}^{\circ}$$

Dieses eingesetzt in Gleichung 9 führt zu

$$\ln \frac{p_{H_2}}{p^{\circ}} = \frac{-\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R} \quad (10)$$

Das ist nun mit Gleichung 6 identisch.

Die Auftragung des natürlichen Logarithmus des Plateaudruckes gegen den Kehrwert der Temperatur nennt man Arrhenius-Diagramm. Aus diesen Diagrammen können dann die thermodynamischen Daten ermittelt werden (Weiteres auf Seite 65). In Abbildung 27 sind die entsprechenden Plateaudrucke gegen den Kehrwert der Temperatur bzw. gegen $1000/T$ aufgetragen.

Tatsächlich muß man für die Arrhenius-Diagramme und die daraus abgeleiteten Werte drei Gleichgewichte betrachten. Unterhalb einer bestimmten Temperatur – hier

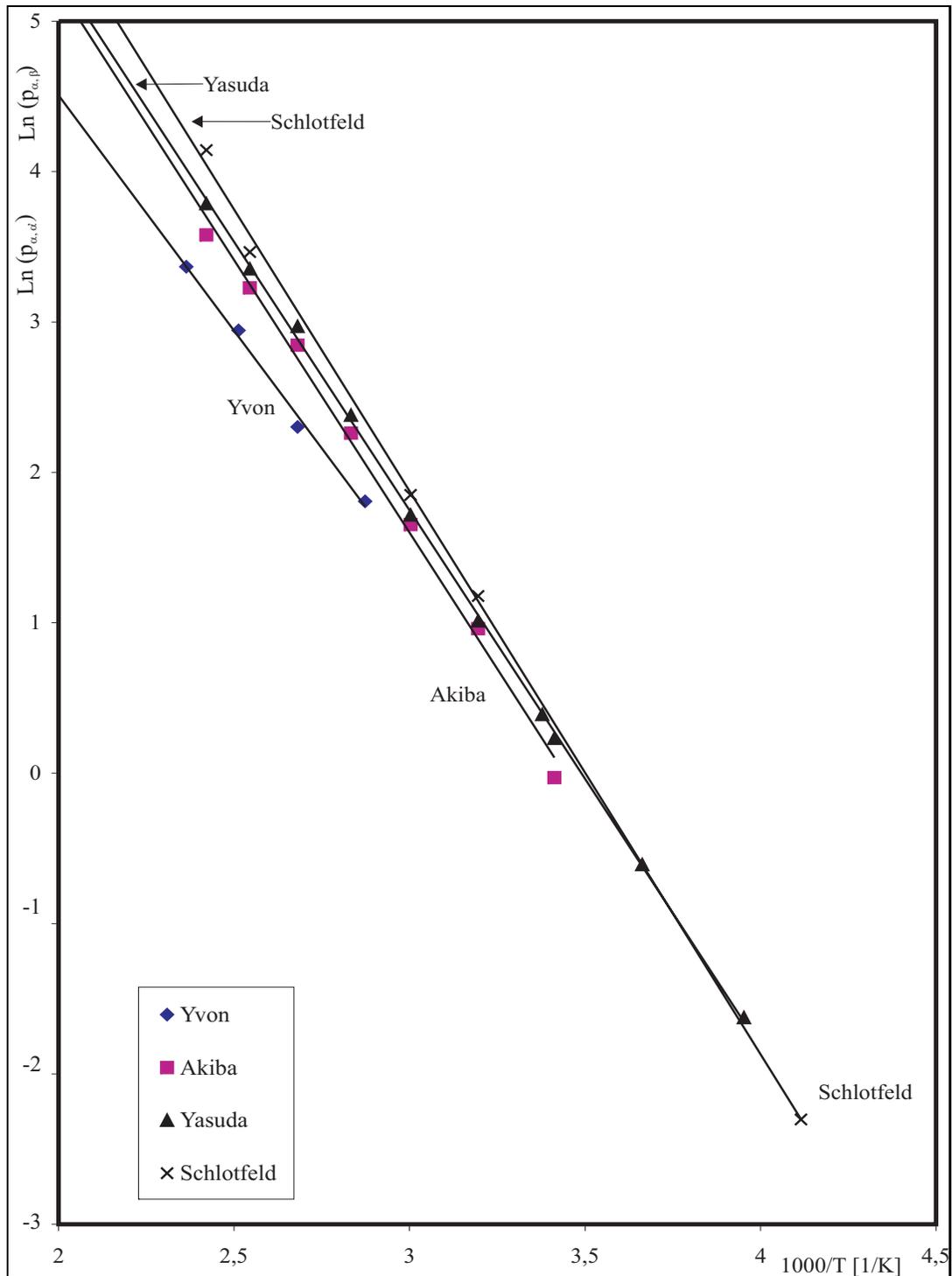


Abbildung 27: Arrhenius-Diagramm der Plateaudrucke in LaNi_5 , Zweiphasengebiet bei $n_H = 0,3$ mit Ausgleichsgeraden

eutektische Temperatur genannt – gibt es nur ein Gleichgewicht zwischen α -Phase $\text{LaNi}_5\text{H}_{\approx 0,5}$ und β -Phase LaNi_5H_6 . Die eutektische Temperatur ist die Temperatur, bei der die drei Phasen α , α' und β miteinander koexistieren. Oberhalb der eutektischen Temperatur gibt es hingegen zwei Gleichgewichte. Eines zwischen α -Phase $\text{LaNi}_5\text{H}_{\approx 0,5}$ und LaNi_5H_3 (α') sowie ein zweites zwischen LaNi_5H_3 (α') und der β -Phase LaNi_5H_6 . Daher trägt man oberhalb dieser kritischen Temperatur je zwei Werte auf. Die beiden entstehenden Geraden treffen sich bei der eutektischen Temperatur.

Als Plateaudruck für die Gleichgewichte $\alpha - \beta$ (unterhalb von 314 K) und $\alpha - \alpha'$ (oberhalb von 314 K) sind auch hier die Drucke bei einem Wasserstoff/Metall-Verhältnis von 0,3 angesehen worden, diejenigen für das Gleichgewicht $\alpha' - \beta$ bei $n_H = 0,7$.

In der Abbildung 28 sind daher neben den Werten der Plateaudrucke bei $n_H = 0,3$ auch die Werte bei $n_H = 0,7$ oberhalb der eutektischen Temperatur von 314 K verzeichnet.

Die Werte für die Auswertung bei $n_H = 0,3$ liegen tatsächlich auf zwei Geraden, die sich im eutektischen Punkt berühren. Die Gerade für den Übergang $\alpha - \alpha'$ ist etwas flacher, diejenige für den Übergang $\alpha' - \beta$ ist etwas steiler als die für den Übergang $\alpha - \beta$ bei T_c von etwa 314 K.

Die daraus ermittelten Werte für ΔH und ΔS sind in Tabelle 2 gemeinsam mit zahlreichen früheren Werten verzeichnet. Das hohe Interesse an diesen Werten spiegelt sich in den vielen veröffentlichten Meßergebnissen wieder.

4.1.3 Die α -Phase

Die α -Phase ist von besonderem Interesse. In Kapitel 2.3 ist ausführlich auf die verschiedenen Zwischengitterplätze eingegangen worden, die der Wasserstoff besetzen kann. Einfache Modelle gehen davon aus, daß jeweils nur eine Platzart besetzt wird. Danach besetzt der Wasserstoff zunächst ausschließlich nur die energetisch niedrigsten Plätze (Vergleiche Abbildung 15 auf Seite 26). Erst wenn diese vollständig besetzt sind, beginnt die Besetzung der Plätze mit höherer Energie. Dieser Vorstellung der Besetzung der Plätze „der Reihe nach“ stehen einige Befunde gegenüber. Zum einen kann man bei der Möglichkeit, verschiedene Plätze zu besetzen, erwarten, daß die Besetzung in etwa

¹bei einem Wasserstoffgehalt von $n_H = 0,3$

²bei einem Wasserstoffgehalt von $n_H = 0,7$

Temperaturbereich [K]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Referenz
5-300	-30,4	-111	[50]
313-413	-30,1	-109	[15]
294-354	-30,0	-110	[1]
313-413	-29,9	-103	[20]
348-423	-26,3	-90,4	[45]
298	-29,6±1,0	-	[51]
298,15	-30,4±0,35	115 ±0,5	[52]
273,15	-30,24	-110,9	[52]
285	-34,2±2,7	-	[53]
285	-31,8±0,5	-	[54]
358	-30,7±0,3	-	[55]
300	-30,0±0,4	-106±1,4	[56]
273-413	-29,8	-104	[36]
223-333	-29,82	-104,5	[47]
253-314	-30,28	-105,7	Diese Arbeit
314-413	-28,71	-100,5	Diese Arbeit ¹
314-413	-32,45	-112,9	Diese Arbeit ²

Tabelle 2: Vergleich der Entropie und Enthalpie im Zweiphasengebiet zwischen α - und β -Phase

einem Boltzmann-Ansatz folgen wird. Also

$$n_i/n_j \approx n_i^\circ/n_j^\circ \exp - \left\{ \frac{E_j - E_i}{RT} \right\} \quad (11)$$

oder genauer:

$$\frac{n_i}{n_i^\circ - n_i} = \frac{n_j}{n_j^\circ - n_j} e^{-\frac{E_j - E_i}{RT}} \quad (12)$$

Dabei sind E_i und E_j die Energien der Platzart i und j und n_i bzw. n_j die Zahl der zugehörigen besetzten Plätze je Metallatom, während n_i° bzw. n_j° die Anzahl der Plätze je Metallatom angibt.

Die Näherung „nur eine Platzart wird besetzt“ kann also nur bei einem sehr großen Energieunterschied zulässig sein.

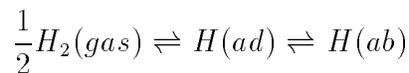
Der von Sieverts [57] empirisch gefundene Zusammenhang zwischen dem Druck von Gasen und ihrer Löslichkeit in Metallen läßt sich für zweiatomige Gase durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$\sqrt{p_{H_2}} = K_{Sieverts} * n_H$$

genauer

$$\sqrt{p_{H_2}} = K_S * \frac{n_j}{n_j^\circ - n_j}$$

Auftragen der Wurzel des Wasserstoffdrucks gegen den Wasserstoffgehalt der Legierung sollte eine Gerade liefern. Dieser Gleichung liegt die „chemische Reaktion“



zu Grunde. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt zu

$$K = \frac{p_{H_2}^{1/2}}{c_{H(ab)}}$$

Die Auftragung der Quadratwurzel des Wasserstoffdrucks gegen den Wasserstoffgehalt führt zu einer Geraden, die die x-Achse im Idealfall im Ursprung schneiden sollte, den Ursprung aber im Regelfall nicht exakt trifft. (Siehe Beispiel in Abbildung 29).

Ein Grund dafür ist oft meßtechnischer Natur, die Nullpunktsdrift der verwendeten Mikrowaage. Es gibt aber auch Gründe, die mit der allmählichen Veränderung der Probe mit der Zyklenanzahl zusammenhängen [36]. Wasserstoff wird demnach an

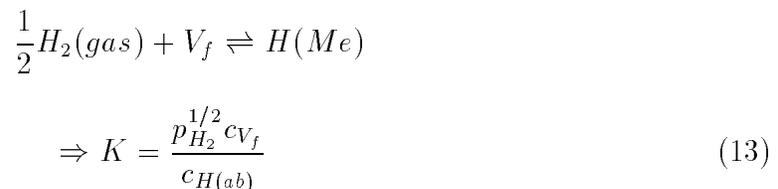
andersartigen Plätzen als den in Abschnitt 2.3 erläuterten Zwischengitterplätzen, also Plätzen, die nicht dem normalen Kristallgitter entsprechen, die aber extrem hohe Anziehungsenergien für Wasserstoff aufweisen, bevorzugt absorbiert und irreversibel festgehalten. In einer früheren Arbeit wurde vermutet, daß diese Plätze an der Oberfläche des Materials liegen [36]. Die Anzahl dieser Plätze würde durch fortschreitende Zerteilung (Dekrepitation) des Materials kontinuierlich zunehmen. Auch Lynch und Reilly berichten von irreversibler Chemiesorption an der Oberfläche [58].

Neben dieser Hypothese der Oberflächenplätze mit besonders niedriger Energie, ist ein anderer Deutungsversuch folgender: Die Disproportionierung der Legierung in Seltenerdhydrid und Übergangsmetall. In der Tat ist die Bildungsenthalpie des LaH_3 erheblich größer als die des LaNi_5H_6 . Der Wert von ΔH_b je mol H_2 beträgt bei LaH_3 -40 kJ/mol während er beim LaNi_5H_6 -7 kJ/mol beträgt [59].

Ein Teil des Wasserstoffs verbleibt an der Oberfläche und diffundiert nicht in die Kristallstruktur. Dieser Wasserstoff erhöht ebenso wie weitere an der Oberfläche adsorbierte Stoffe die Masse der Probe und damit die scheinbar absorbierte Menge Wasserstoff. Für die weitere Auswertung wird der Nullpunkt der Messung auf den Schnittpunkt mit der Y-Achse gelegt. Mathematisch bedeutet dieses, daß von dem gemessenen („totalen“) Wasserstoff (n_t) der Oberflächenwasserstoff subtrahiert werden muß, um den wahren Wasserstoffgehalt im Kristall zu berechnen. Also: $n_H = n_t - n_s$. Nach der Disproportionierungshypothese wäre der im LaH_3 fest gebundene Anteil zu subtrahieren.

Dieses ist aber unabhängig davon zu sehen, ob schon in der α -Phase mehrere Platzarten besetzt werden (können) oder ob nur eine Platzart zu berücksichtigen ist. Die Aufspaltung nach verschiedenen Gitterplätzen ist mit nur einer Isotherme nicht möglich, da nach Gleichung 11 bei konstanter Temperatur auch ein konstantes Verhältnis der Besetzungszahlen zweier Platzarten zu erwarten ist.

Die Auswertung läßt sich verbessern, wenn man die Anzahl der verfügbaren Plätze berücksichtigt. Die grundlegende Reaktion ist dann:



Die Konzentration des Wasserstoffs wird durch den Wasserstoffgehalt, also das Atomzahlverhältnis H/Metall, ersetzt. Dieser ist, wie die anderen benutzten Größen, auf ein

mol Metall bezogen.

Wird die Energie für den Einbau eines Wasserstoffatoms in eine 3f-Zwischengitterlücke als Minimalwert angenommen, so gilt für die Anzahl der verfügbaren 3f-Plätze pro Metallatom:

$$n_f^{\circ} = \frac{M_f}{M} = \frac{3}{6} = 0,5 \quad (14)$$

Auch bei einer eventuell anzunehmenden Entartung jedes 3f-Platzes in zwei daneben liegende 6i-Plätze noch niedrigerer Energie bleibt es bei dieser Maximalanzahl der besetzbaren Plätze, da von den beiden „Hantellagen“ jeweils nur eine besetzt bleibt. In diesem Fall ist ein Entartungsfaktor 2 für die Anzahl der vorhandenen Plätze zu berücksichtigen.

Die Anzahl der verfügbaren 3f-Zwischengitterplätze pro Formeleinheit ist bei wasserstofffreiem Metall gleich drei ($[V_f] = 0,5$), wenn man vereinfachend annimmt, daß zunächst nur die Plätze in den 3f-Clustern besetzt werden. Berücksichtigt werden muß natürlich, daß sich diese Anzahl mit der Besetzung durch Wasserstoff reduziert.

$$\Rightarrow K_s = \frac{p_{H_2}^{1/2}(0,5 - n_H)}{n_H} \quad (15)$$

oder genauer:

$$K_s = \lim_{n_H \rightarrow 0} \frac{p_{H_2}^{1/2}(0,5 - n_H)}{n_H} \quad (16)$$

Diese Näherung ist als zweite Näherung mit der ursprünglichen Gerade nach Gleichung 14 in Abbildung 29 dargestellt. Die in Abbildung 29 als erste Näherung bezeichnete Linie entspricht sechs verfügbaren Zwischengitterplätzen je Formeleinheit.

Die so ermittelten provisorischen Sieverts-Konstanten („nullte Näherung“) und die verbesserten Sieverts-Konstanten unterscheiden sich systematisch. Die verbesserten Konstanten sind bei gleicher Temperatur etwas kleiner. Die Konstanten nach der ersten und zweiten Näherung lassen sich auch nicht einfach durch Multiplikation mit 2 ineinander umrechnen.

Die Sieverts-Konstanten sind Gleichgewichtskonstanten der Absorptionsreaktion. Daher lassen sich thermodynamische Größen ableiten nach:

$$K = \exp\left\{\frac{\Delta G}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{T}\right\}$$

Auftragen der logarithmierten Konstante gegen den Kehrwert der Temperatur sollte eine Gerade liefern (siehe Abschnitt 4.1.2). Hier zeigt sich bei der Auftragung der Sieverts-Konstanten, daß die Werte bei hohen Temperaturen von einem linearen Verlauf abweichen. Zunächst könnte man einen Meßfehler vermuten. Die Verbesserung der Auswertung zeigt, daß der Energieunterschied zwischen den Platzarten nicht unüberwindlich ist. Bei niedrigen Temperaturen wird tatsächlich fast nur eine Platzart besetzt. Bei hohen Temperaturen werden zunehmend mehrere Platzarten besetzt, bei unendlicher Temperatur sollte eine gleichmäßige Besetzung erfolgen. Daher überlagern sich zwei Teilreaktionen, was zu einem leicht gekrümmten, also nichtlinearen Verlauf der Darstellung führt.

Die Darstellung der Sieverts-Konstanten und der Vergleich mit den anderen Systemen folgt im Abschnitt 4.5 ab Seite 87.

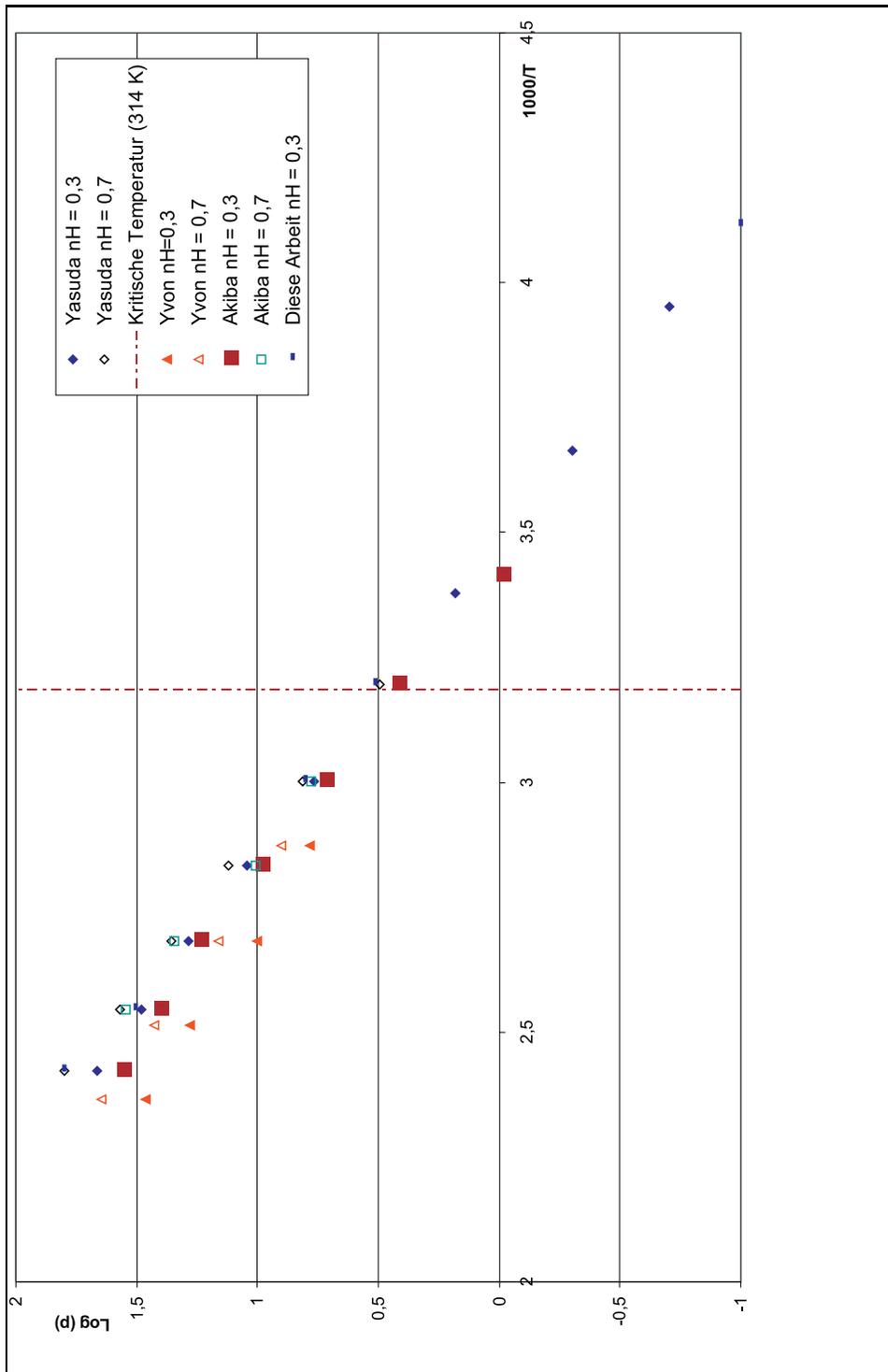


Abbildung 28: Arrhenius–Diagramm der Plateaudrucke in LaNi_5 , Zweiphasengebiet bei $n_H = 0,3$ bzw. $n_H = 0,7$

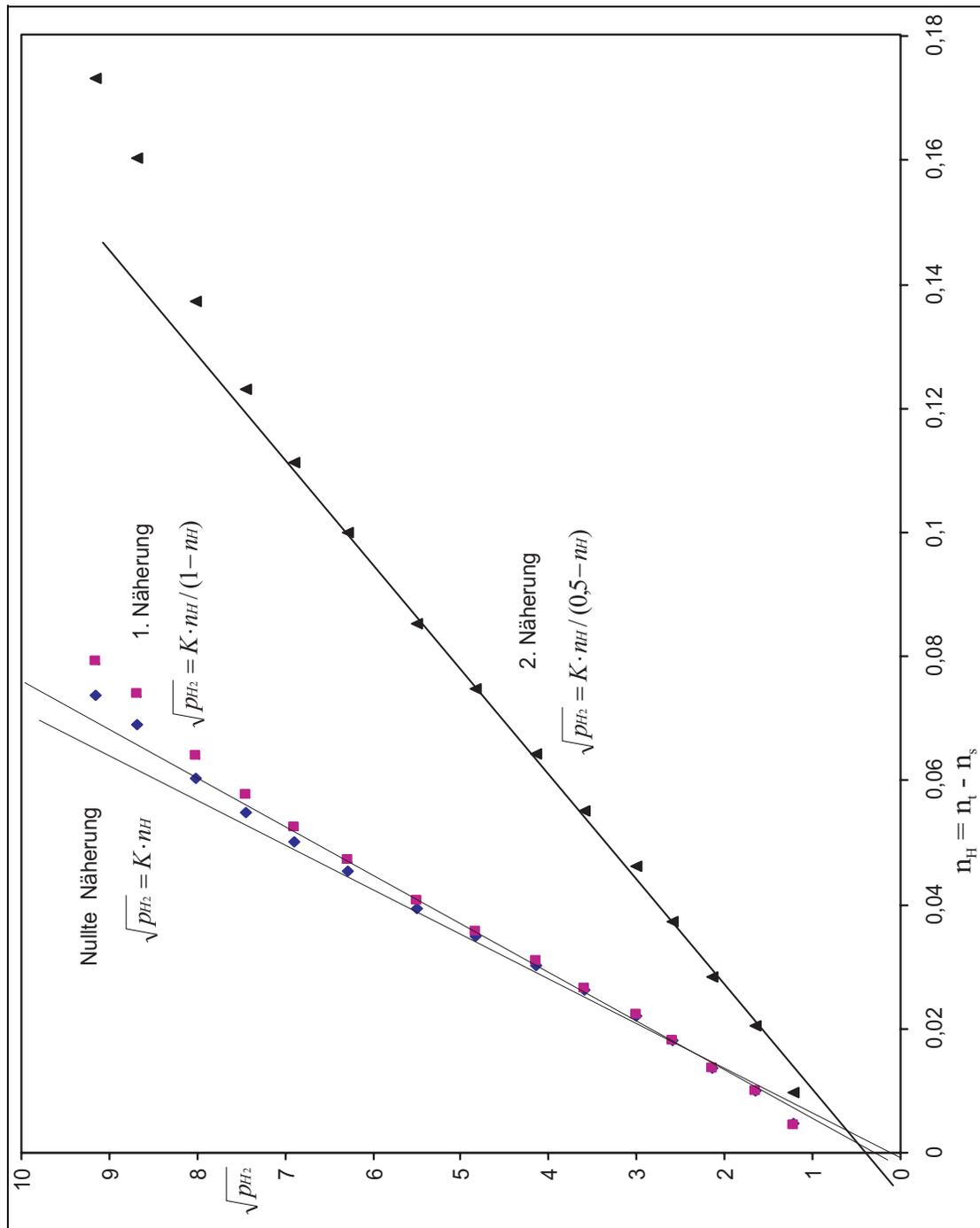


Abbildung 29: Beispiel für eine Auswertung der α -Phase mit Nullpunktkorrektur, hier bei 433 K

4.2 Das System LaCo_5 –Wasserstoff

Das System LaCo_5 unterscheidet sich deutlich von den anderen untersuchten Systemen. Augenfälligster Unterschied zu den anderen Systemen ist die Gesamtkapazität. Während LaNi_5 sechs, bei hohem Druck sogar sieben Wasserstoffatome je Elementarzelle einlagert, können in LaCo_5 bei gleichen Drucken (bis zu 30 bar) nur wenig mehr als vier Wasserstoffatome reversibel eingelagert werden. Dieses Phänomen erklärt sich aus der unterschiedlichen Kristallstruktur. In der Struktur [Gittertyp Cmmm] stehen im zugänglichen Energiebereich jeweils zwei Platzarten mit je zwei Plätzen zur Verfügung. Erst bei höheren Energien stehen weitere Platzarten zur Verfügung.

Diese verringerte Kapazität führt dazu, daß LaCo_5 als Wasserstoffspeicher oder Elektrode in Batterien praktisch unbrauchbar ist. Zu einem erheblich höheren Preis und einem geringfügig erhöhten Gewicht kommt eine deutlich verringerte Kapazität. Dennoch hat sich ein Zusatz von 10 Gewichtsprozent Kobalt zu Legierungen in Batterien als günstig erwiesen, um die Gebrauchseigenschaften zu optimieren, obwohl der Anteil von etwa 10 Gew. % Kobalt in der Legierung $\text{Mm} = (\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu})$ höhere Kosten verursacht als die anderen 90 Gew. % zusammen.

Kobalt kostete zum Jahresende 2003 23 US-\$ /lb also mehr als 46.000 US-\$ pro Tonne [60]. Für Nickel hingegen waren in der 16. Kalenderwoche 2004 etwa 12.700 US-\$ zu bezahlen [61].

Bei der Weiterentwicklung von Legierungen für Batterieelektroden ist man bemüht, die erwünschten Eigenschaften auch mit einem verminderten Anteil des teuren Kobalts zu erzielen.

Bisher ist es jedoch nicht gelungen, den Anteil des Kobalts zu reduzieren, ohne die Gebrauchseigenschaften zu stark herabzusetzen. Diese Eigenschaften sind beispielsweise ein niedriger Druckbereich und eine hinreichende Korrosionsbeständigkeit.

Den Vorteil eines ggf. günstiger liegenden Plateaudruckes versucht man, durch Legierung von Kobalt und Nickel mit der hohen Kapazität des LaNi_5 zu kombinieren.

Wegen der insgesamt ungünstigen Eigenschaften der Legierung LaCo_5 liegt für das System LaCo_5 nur eine systematische Untersuchung von Yasuda vor [36]. Seine Meßergebnisse zeigt Abbildung 30. Ein Vergleich mit den Messungen dieser Arbeit zeigt eine gute Übereinstimmung.

Die Messungen dieser Arbeit sind in Abbildung 31 dargestellt.

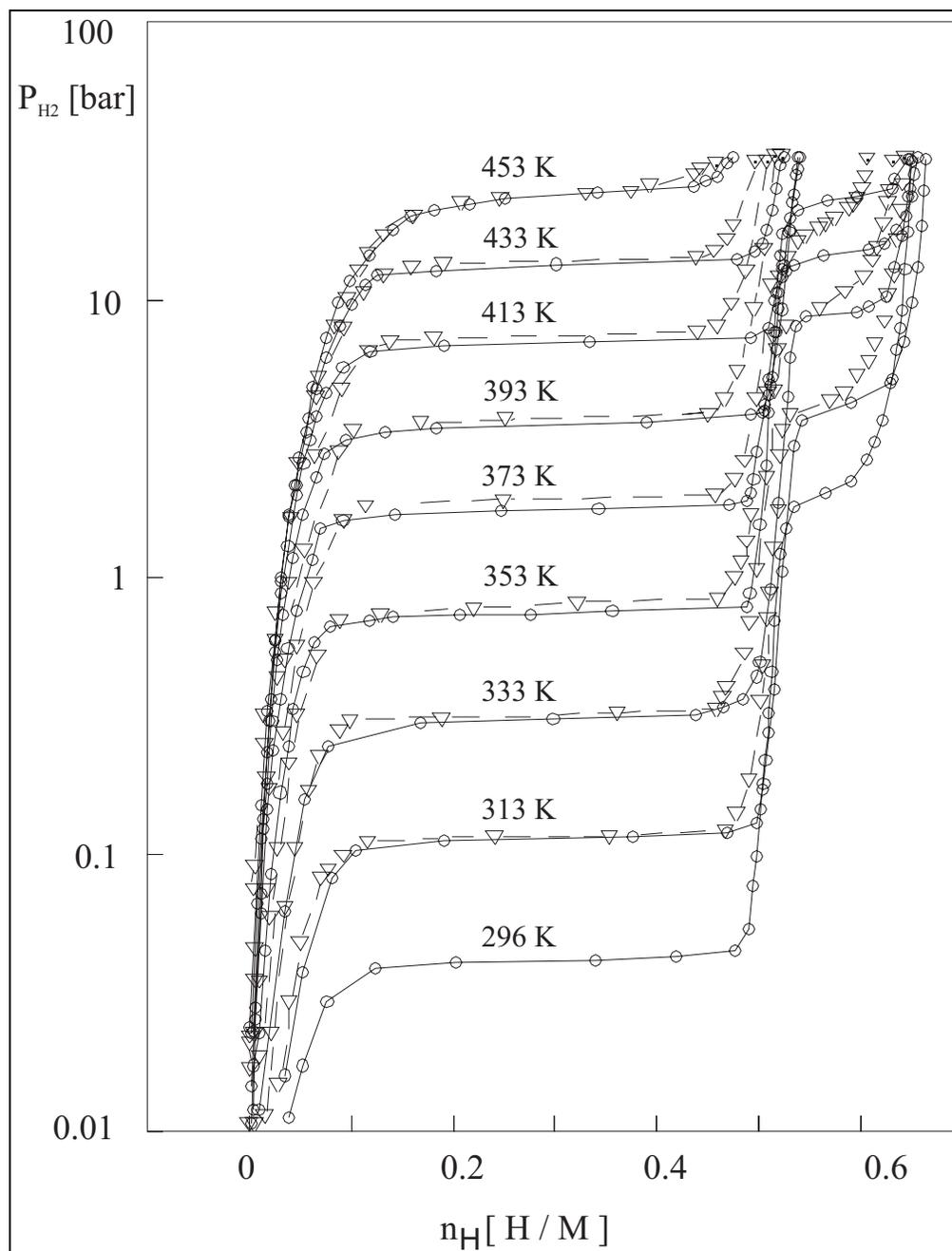


Abbildung 30: Desorptionsisothermen des Systems LaCo_5 von Yasuda.

Auffällig ist im Vergleich zum LaNi_5 auch, daß die Kapazität der Legierung bzw. die Breite des Zweiphasengebietes mit steigender Temperatur schneller abnimmt. Dieses wäre für eine praktische Nutzung um so hinderlicher, als die reversible Kapazität für Wasserstoff ohnehin nur etwa drei Wasserstoffatome je Formeleinheit beträgt. Zwar

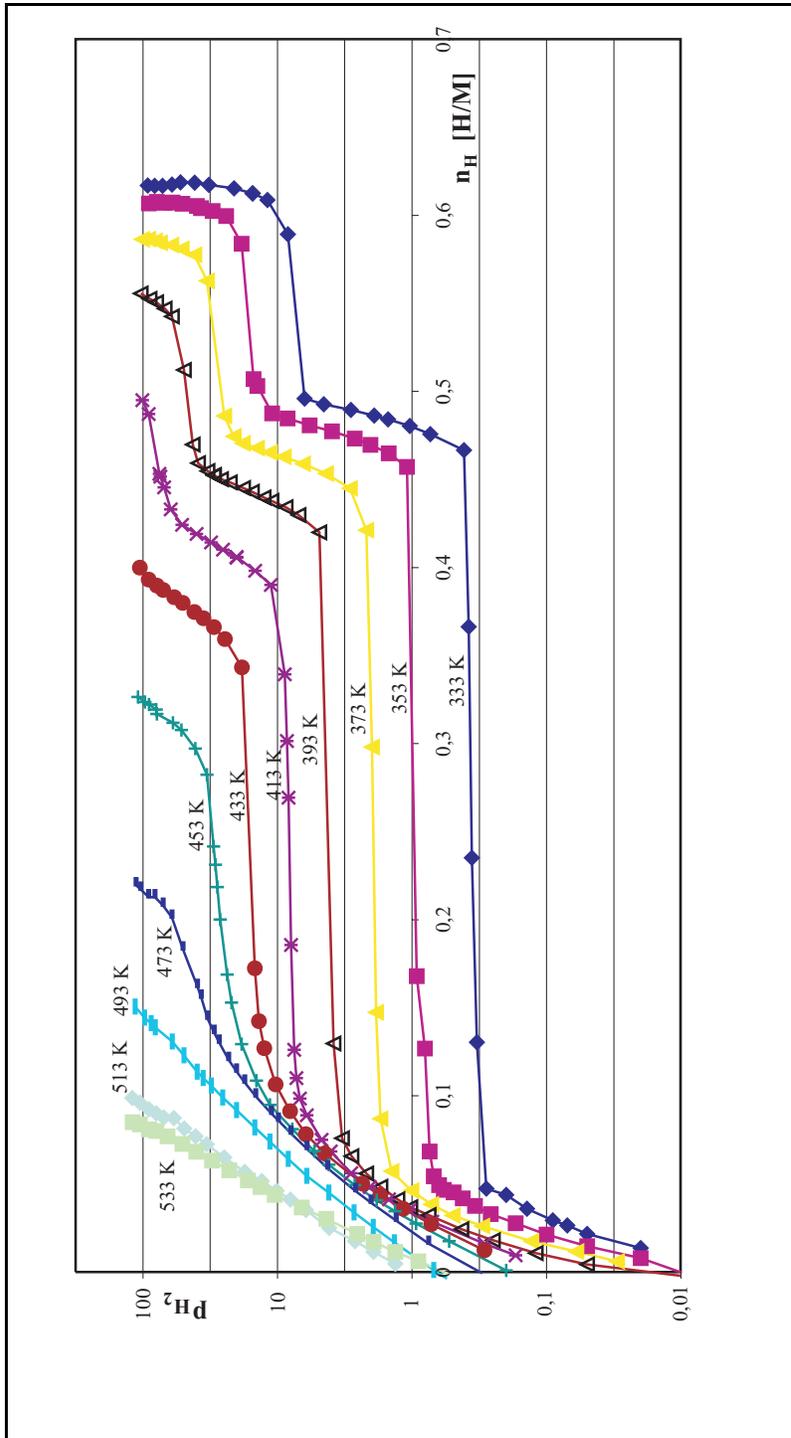


Abbildung 31: Desorptionsisotherme von LaCo_5 erste Meßreihe

absorbiert LaCo_5 näherungsweise noch ein viertes Wasserstoffatom reversibel, aber dieses erst bei deutlich erhöhtem Druck. Ein Material für Anwendungen ist ungeeig-

net, wenn bei der Entladung dazu noch zwei so verschiedene Arbeitsdrucke durchlaufen werden. Der obere Plateaudruck ist jeweils mehr als zehnmal so groß wie der untere Plateaudruck der gleichen Isotherme. Dieses ist bei einer direkten Entnahme extrem ungünstig, da an der Verbrauchsstelle ein möglichst konstanter Druck gewünscht ist. Auch bei einer elektrochemischen Anwendung führt die große Potentialdifferenz von über 30 mV bei Raumtemperatur zu Schwierigkeiten. Bei einer Anwendung als Wasserstoffspeicher oder Elektrode in einer Batterie möchte man einen möglichst großen Bereich der Gesamtkapazität bei nahezu konstantem Druck bzw. nahezu konstantem Potential nutzen.

Die Aufteilung in zwei Zweiphasengebiete kann bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden. Daher müssen die Plätze bei einer Besetzung größer als $n_H = 0,5$ energetisch recht ungünstig liegen. Aus der Struktur des LaCo_5 allein läßt sich das nicht erklären.

Das hexagonale Gitter vom Typ P6/mmm enthält – wie im LaNi_5 – zahlreiche Zwischengitterlücken. Dabei steht (bei moderaten Drucken) nur ein Teil der Plätze tatsächlich dem Wasserstoff zu Verfügung. Das ist ein Platz in jedem 3f-Cluster, von denen es drei je Elementarzelle gibt. Dazu kommen drei Plätze im 6m-Hexagon, der Wasserstoff befindet sich dann in einem verzerrten La_2Ni_2 Tetraeder.

Bei der Beladung mit Wasserstoff wandelt sich die hexagonale Elementarzelle des LaCo_5 (anders als im Fall des LaNi_5) in eine orthorhombische Elementarzelle um [36].

Da LaCo_5H_4 [62, 63] also in einer orthorhombischen Struktur vom Typ Cmmm vorliegt [62, 63], muß man die in diesem Fall möglichen Zwischengitterplätze untersuchen. Die Elementarzelle ist dabei genau doppelt so groß, so daß man auch von $\text{La}_2\text{Co}_{10}\text{H}_8$ sprechen könnte. Dann stehen in der $z = 0$ Ebene 4e-Plätze und in der $z = 1/2$ Ebene 4h-Plätze zur Verfügung, insgesamt also nur acht Plätze je (doppelter) Formeleinheit.

Näheres zur Struktur des Gitters und der Zwischengitterplätze siehe Seite 19.

Die Annahme, LaCo_5 habe die gleiche Struktur, Kristalltyp P6/mmm (CaCu_5), wie LaNi_5 würde zwar zwanglos den Druckanstieg jeder Isotherme bei $n_H = 0,5$ erklären (man müßte dann einen erheblich größeren Energieunterschied zwischen den Platzarten annehmen als beim LaNi_5), diese Struktur liegt jedoch nicht vor. Offen müßte dann bleiben, warum diese Trennung in zwei Zweiphasengebiete zum einen bei niedrigeren Temperaturen auftritt und zum anderen der Druckunterschied so groß ist. Außerdem

wäre es dann nicht plausibel, daß das Limit der Wasserstoffeinlagerung schon bei etwa bei einer Zusammensetzung von LaCo_5H_4 erreicht wird.

Der Druckanstieg an dieser Stelle wird durch die Kristallstruktur (Cmmm) erklärt. Hier stehen dem Wasserstoff nur vier Plätze je Elementarzelle zur Verfügung. Da es sich hier bei jeweils zwei der vier Plätze um gleichwertige Plätze handelt, wären zwei Druckanstiege im Bereich von LaCo_5H_2 und LaCo_5H_4 zu erwarten, also bei $n_H = 0,333$ und $0,666$. Der Anstieg bei $n_H = 0,333$ wird im Temperaturbereich bis 413 K nicht beobachtet. Dieses weist auf einen geringen Energieunterschied zwischen den 4e- und 4h-Plätzen hin. Statt dessen wird ein Druckanstieg bei $n_H = 0,5$ LaCo_5H_3 beobachtet, der nicht durch das Auffüllen einer Platzart zu erklären ist.

Dieser Verlauf der Isothermen kann also nicht durch die Kristallstruktur gedeutet werden, sondern nur, wenn man auch die elektronischen Effekte betrachtet. Ähnlich wie im LaNi_5 werden zunächst drei Elektronen je Formeleinheit der Legierung an den eingelagerten Wasserstoff abgegeben. Das tiefer liegende Energieniveau der Elektronen im Wirtsmetall steigt bei der Wasserstoffaufnahme kontinuierlich an. Etwa ab dem dritten Wasserstoffatom gibt es einen Sprung, einen reversiblen Anstieg, bei einer Stöchiometrie LaH_3Co_5 , die dem kobaltfreiem LaH_3 entspricht.

Bei dieser Stöchiometrie gibt es offenbar einen Energiebereich geringer Zustandsdichte, d. h. einen größeren Anstieg im Verlauf der Fermi-Energie mit der Valenzelektronenkonzentration.

Im System LaNi_5 wird an der gleichen Stelle, $n_H = 0,5$ bzw. LaNi_5H_3 ein abrupter Anstieg des chemischen Potentials des Wasserstoffs beobachtet. Da an dieser Stelle jedoch der Übergang von der 3f- zur 6m-Besetzung stattfindet, ist dieser Energiesprung zunächst vollständig dem Energieunterschied E_{fm} der Gitterplätze zugeordnet worden.

Beim LaNi_5 ist nicht ohne weiteres zu entscheiden, ob der sprunghafte Anstieg des chemischen Potentials des Wasserstoffs in diesem Konzentrationsbereich allein auf dem Wechsel der Platzart oder zusätzlich auch auf dem Anstieg der Fermi-Energie bei dieser Elektronen-Konzentration beruht.

Eine nähere Betrachtung führt jedoch zum Schluß, auch hier einen Sprung in der Fermi-Energie anzunehmen, der mit einem (nunmehr unbestimmten) E_{fm} Energieabstand zusammen wirkt.

Unabhängig davon bleibt festzuhalten, daß der Druck im (ersten) Zweiphasenge-

biet deutlich niedriger ist als beim LaNi_5 oder den im folgenden beschriebenen Systemen LaNi_4Co –Wasserstoff (Abschnitt 4.3) und LaNi_3Co_2 –Wasserstoff (4.4), was für die praktischen Anwendungen wie in Batterien von großer Bedeutung ist.

Näheres dazu im Abschnitt 4.5.

Bei Temperaturen wenig über Raumtemperatur zeichnet sich ein sehr flaches 1. Plateau ab. Etwa bei $n_H = 0,5$ folgt ein sehr steiler Druckanstieg, bevor das 2. Plateau erreicht wird. Dieses ist jedoch nur ein Quasi-Plateau, da der Druck tatsächlich mit dem Wasserstoffgehalt meßbar weiter ansteigt. Die Veränderungen des Absorptionsverlaufes mit der Temperatur sind schon bei 393 K deutlich sichtbar. Die α -Phase verbreitert sich, gleichzeitig beginnt der zweite Anstieg bei niedrigeren Werten für n_H . Der Endpunkt dieses Anstiegs und damit der Beginn des zweiten Zweiphasengebietes bleibt hingegen zunächst bei $n_H = 0,5$. Die Phase LaCo_5H_3 hat eine meßbare, mit der Temperatur zunehmende Phasenbreite. Das Zweiphasengebiet wird hingegen rasch kleiner, so daß es oberhalb von 413 K nicht mehr nachweisbar ist. Bis zu dieser Temperatur sinkt die Gesamtkapazität stetig, aber vergleichsweise wenig. Erhöht man die Temperatur weiter, ist rasch kaum noch ein Plateaubereich vorhanden. Die reversible Kapazität bei Drucken bis 100 bar bricht regelrecht zusammen.

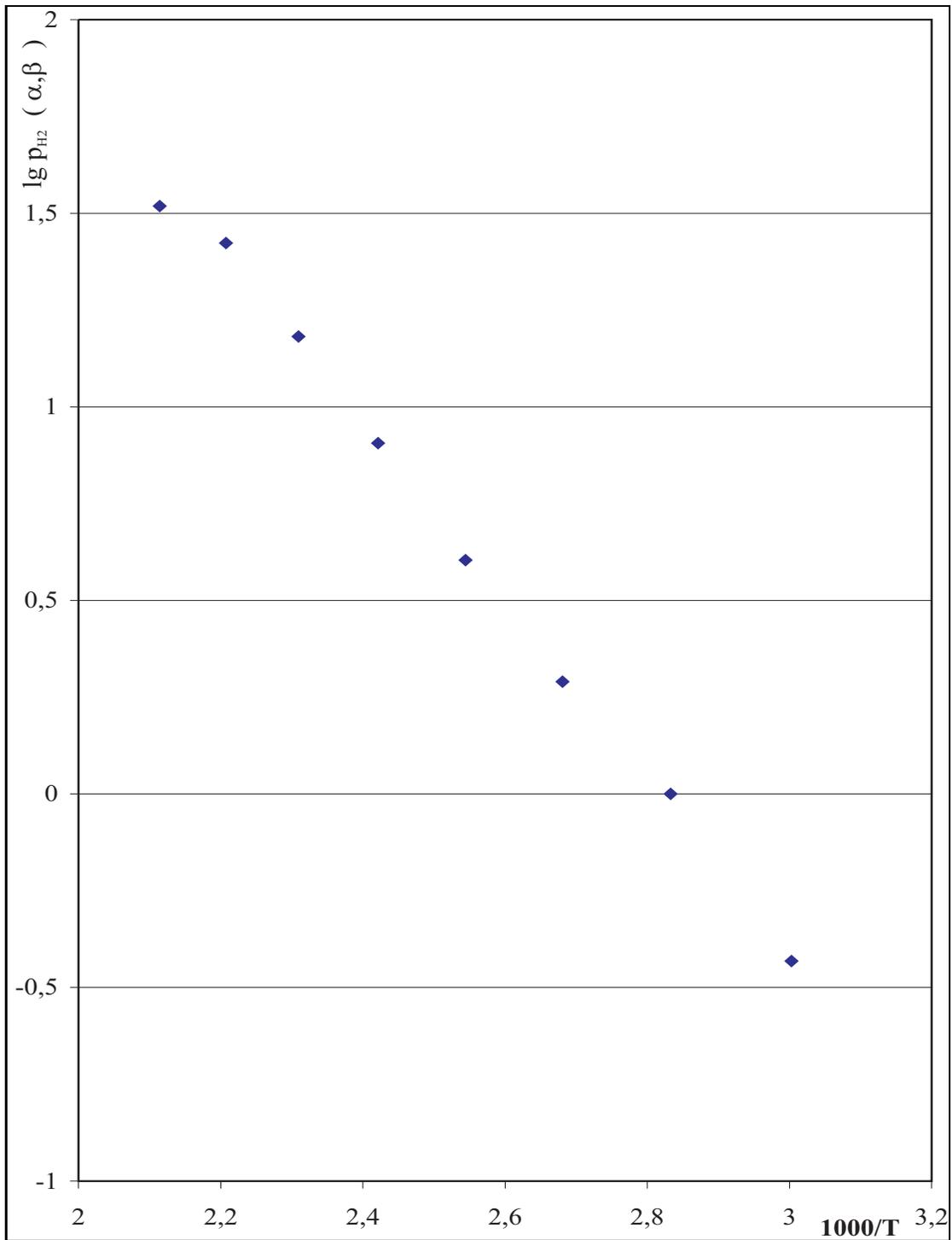
LaCo_5H_x ist bei Temperaturen oberhalb von 400 K praktisch nicht als Wasserstoffspeicher geeignet.

Für die Arrhenius–Auswertung wurden die Plateaudrucke bei $n_H = 0,3$ ermittelt. Es ergibt sich eine Gerade, die in Abbildung 32 dargestellt ist.

Yasuda gibt die Grenze der α -Phase mit $\text{LaCo}_5\text{H}_{0,17}$ an, was sich vermutlich auf 333K bezieht [36]. Man kann diesen Wert genauer ermitteln, indem man die Graphen zur Darstellung der Sieverts–Konstanten darauf untersucht, wie weit die Sieverts–Geraden sich mit den Meßpunkten decken. Dann ist die Grenzzusammensetzung der α -Phase bei Temperaturen von 333 K etwa $n_H = 0,05$ und steigt bis ca. $n_H = 0,1$ bei 453 K an. Der erste Wert entspricht einer Zusammensetzung von $\text{LaCo}_5\text{H}_{0,3}$.

Ebenfalls kann untersucht werden, wie viele Plätze dem Wasserstoff in der α -Phase zur Verfügung stehen. Es gibt dazu drei plausible Möglichkeiten:

1. Nur die 4e–Plätze können besetzt werden. Dann gäbe es zwei erreichbare Zwischengitterplätze je Formeleinheit LaCo_5 .
2. Sowohl 4e–Plätze als auch 4h–Plätze sind erreichbar. Dann stünden vier Plätze

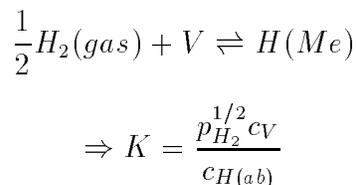
Abbildung 32: Arrhenius-Gerade bei LaCo₅

je Formeleinheit zu Verfügung.

3. Es stehen nur drei Plätze zur Verfügung

Denkbar wäre auch, daß es tatsächlich nur drei Plätze sind, da bei einer Besetzung über $n_H = 0,5$ hinaus eine starke Erhöhung des Druckes nötig ist. Da sich dieser Effekt jedoch nicht aus der Struktur erklären läßt, sondern seinen Grund in der elektronischen Bandstruktur hat, sollte er nicht in der α -Phase auftreten. Die Bandstruktur und damit die Energie der Elektronen hängt vor allem von der Anzahl der vorhandenen Elektronen ab.

Die Grundlage ist auch hier die „Reaktion“



bzw.

$$K = \frac{p_{H_2}^{1/2} (n^\circ - n_H)}{n_H}$$

Dabei wird im einfachsten Fall („nullte Näherung“) im Zähler nur die Anzahl der Zwischengitterplätze berücksichtigt ($n^\circ = 1$), bei der ersten Näherung werden sechs ($n^\circ = 1$) bei der zweiten Näherung werden drei ($n^\circ = 0,5$) Zwischengitterplätze als verfügbar angesehen, vermindert jeweils um die besetzten Zwischengitterplätze (n_H). Die Werte der drei ermittelten Geraden sind in Abbildung 33 dargestellt.

Die Ergebnisse für das System $LaCo_5$ werden ab Seite 87 mit den weiteren Systemen verglichen.

4.3 Das System $LaNi_4Co$ –Wasserstoff

Für dieses System liegen keine Phasendiagramme oder Desorptionsmessungen vor, die von anderen Arbeitsgruppen erstellt wurden. Formal ist hier im Vergleich zu $LaNi_5$ nur ein Nickelatom je Formeleinheit durch ein Kobaltatom ausgetauscht worden. Daher dürfte man eigentlich sehr ähnliche Eigenschaften wie bei $LaNi_5$ erwarten.

Die Desorptionsisothermen für das System $LaNi_4Co$ – Wasserstoff sind in Abbildung 34 dargestellt. Die Ähnlichkeit der Isothermen mit denen des Systems $LaNi_5$ –Wasserstoff fällt sofort auf. Es ist möglich, auch Legierungen des Systems $LaNi_4Co$ – Wasserstoff bei nicht zu hohen Drucken bis zu einem H/M Verhältnis von fast eins zu beladen. Während sich beim $LaNi_5$ bei einer weiteren Erhöhung des Wasserstoffdrucks ein weiteres Quasiplateau im Bereich $1 < n_H < 1,16$ bildet, ist bei $LaNi_4Co$

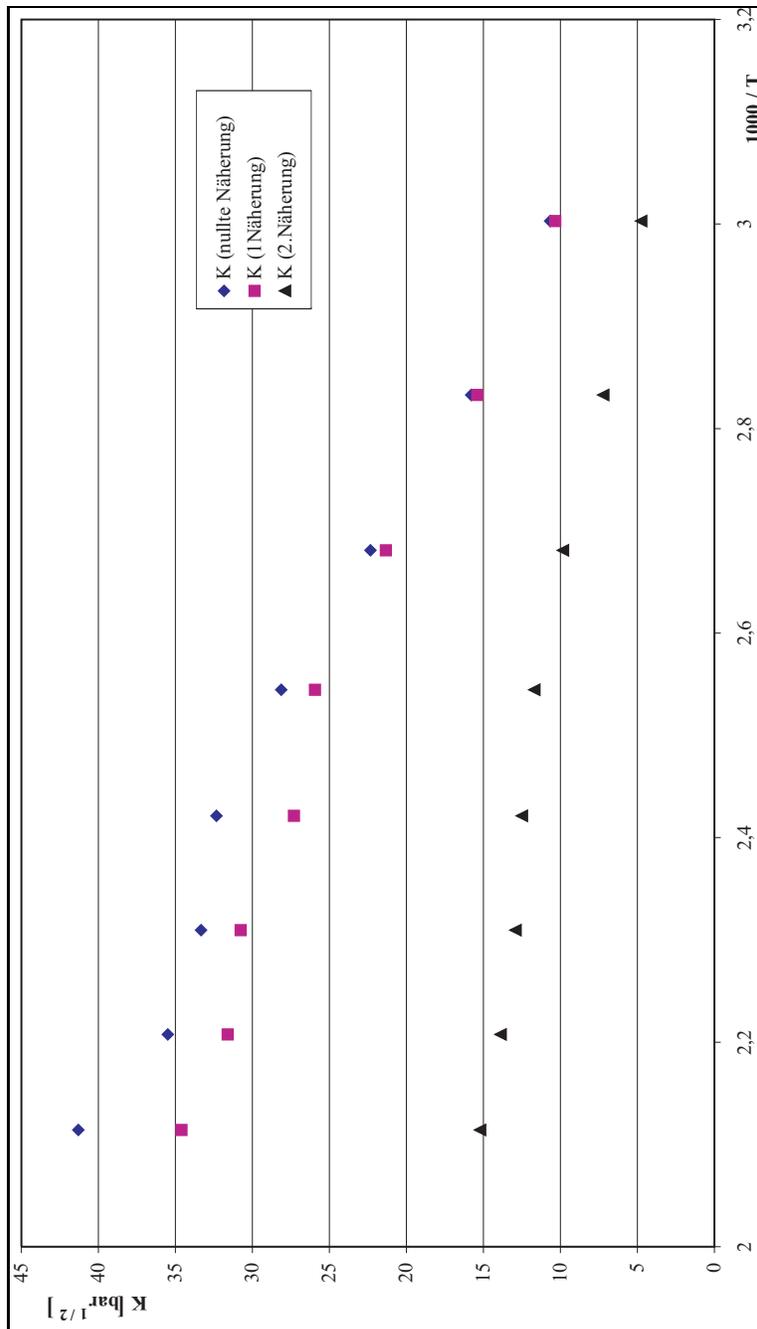


Abbildung 33: Sieverts-Konstanten und erste bzw. zweite Näherung der Sieverts-Konstanten im System LaCo_5

eine weitere Erhöhung des Wasserstoffgehaltes nicht zu beobachten. Es muß also angenommen werden, daß die 4h-Plätze der Raumgruppe P6/mmm nicht mehr besetzt werden können.

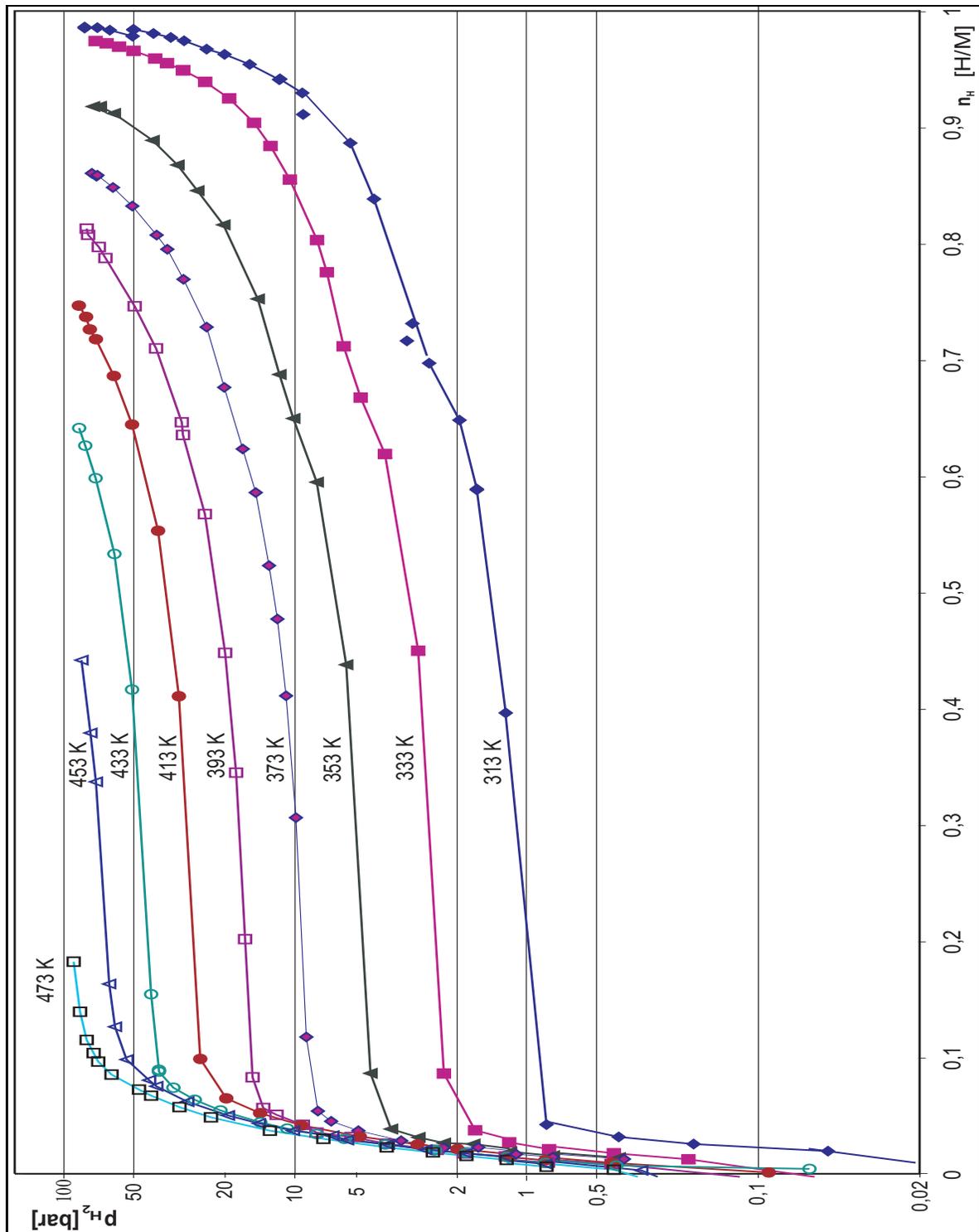


Abbildung 34: Desorptionsisotherme des Systems LaNi_4Co – Wasserstoff.

Schon im LaNi_5 erfolgt eine Besetzung der 4h-Plätze erst, wenn das Kristallgitter

durch den Einbau von Wasserstoffatomen erheblich aufgeweitet ist. Die 4h-Lücke ist im unbeladenem LaNi_5 zu klein, um ein Wasserstoffatom aufzunehmen. LaNi_5 wird während der Beladung mit Wasserstoff um bis zu 20 % aufgeweitet.

Diese Aufweitung des Gitters wird durch die Zulegierung von Kobalt verringert (siehe Vergleich der Legierungen in Abschnitt 4.5).

Das Zellvolumen von unbeladenem LaCo_5 ist etwa 3 % größer als das von LaNi_5 , so daß auch die Gitterlücken größer sein sollten.

Bei einer etwas anderen Betrachtungsweise ist zu konstatieren, daß die Energieniveaus der 4h-Plätze E_h bereits bei der wasserstofffreien Legierung höher liegen als die der E_f - und E_m -Plätze. Dieser Energieabstand wird durch den Einbau der wenig größeren Kobaltatome noch vergrößert.

Die Volumenvergrößerung bei der Wasserstoffbeladung setzt das chemische Potential des Wasserstoffs generell herab, ein Effekt, der bei den LaNi_4Co -Legierung offenbar nicht ausreicht, um zu einer Besetzung der 4h-Plätze zu führen.

Während es beim LaNi_5 je nach Temperatur ein Plateau bis $n_H = 1$ oder (bei höheren Temperaturen) zwei Plateaus gibt, kann man beim LaNi_4Co eindeutig nur ein Plateau im Bereich zwischen $n_H = 0$ bis 0,5 erkennen. Bei Wasserstoffgehalten über 0,5 ist ein Bereich mit einem relativ flachen, jedoch stetig zunehmenden Anstieg des Wasserstoffdruckes zu beobachten, es existiert nur noch ein Quasi-Plateau. Dieses Quasi-Plateau ist wahrscheinlich ein Zweiphasengebiet, da im System LaNi_5 der Druckanstieg in einphasigen Bereichen viel größer ist. Dieses kann man sowohl in der α -Phase als auch in der β -Phase bei Wasserstoffgehalten größer als $n_H \approx 0,9$ beobachten.

Der Plateaudruck wurde daher bei einem Gehalt von etwa $n_H = 0,3$ ermittelt. Dieses Vorgehen sichert auch die Vergleichbarkeit mit den entsprechenden Werten der anderen Systeme.

In Abbildung 35 sind die jeweiligen Plateaudrucke gegen die Temperatur aufgetragen. Grundsätzliches zu dieser Darstellung ist in Abschnitt 4.1.2 auf Seite 56 erläutert.

Diese Darstellung hat noch den Vorteil, anschaulich zu sein. Schnell läßt sich der Arbeitsdruck ermitteln, wenn eine entsprechende Legierung beispielsweise als Wasserstoffreservoir für eine Brennstoffzelle eingesetzt werden soll.

Es ist zur Ermittlung der Enthalpie und Entropie der Ab- bzw. Desorptionsreakti-

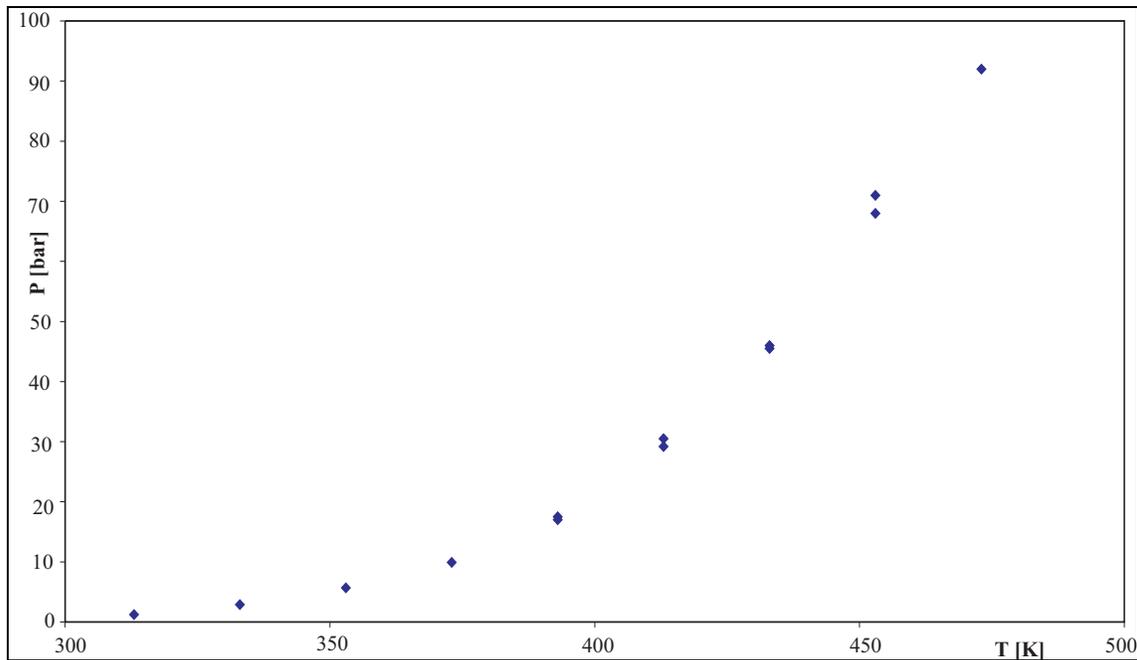


Abbildung 35: Gleichgewichtsdruck im Zweiphasengebiet des Systems LaNi_4Co – Wasserstoff.

on zweckmäßiger, ein Arrhenius-Diagramm, also die Auftragung des Logarithmus des Plateaudruckes gegen den Kehrwert der Temperatur, zu erstellen (vergleiche Seiten 59 und 65). Daher sind in der Abbildung 36 wieder die entsprechenden Plateaudrucke gegen den Kehrwert der Temperatur bzw. gegen $1000/T$ aufgetragen.

Im Zweiphasengebiet steht die α -Phase mit der β -Phase im Gleichgewicht. Auch im System LaNi_4Co dürften die Desorptionsmessungen dem Gleichgewicht näher kommen, dadurch daß bei einer Hysterese im Gegensatz zu Absorptionsmessungen nicht so starke hydrostatische Drucke zwischen den stärker aufgeweiteten Partikeln mit β -Phase (deren Anteile bei der Entladung weniger werden) und den weniger stark aufgeweiteten Partikeln der α -Phase (deren Anteile bei der Entladung steigen) zu erwarten sind.

Die Hypothese der mechanischen „Verklebungen“ zwischen stärker aufgeweiteten β -Phase-Teilchen und weniger stark aufgeweiteten α -Phase-Partikeln sollen zwei Erscheinungen mit einem qualitativen Argument deuten:

1. Die Abweichungen sind fast generell eine Erhöhung des gemessenen Zwei-Phasen-Drucks gegenüber dem Gleichgewichtsdruck.
2. Die Asymmetrie zwischen Be- und Entladung (höherer Druck beim Beladen).

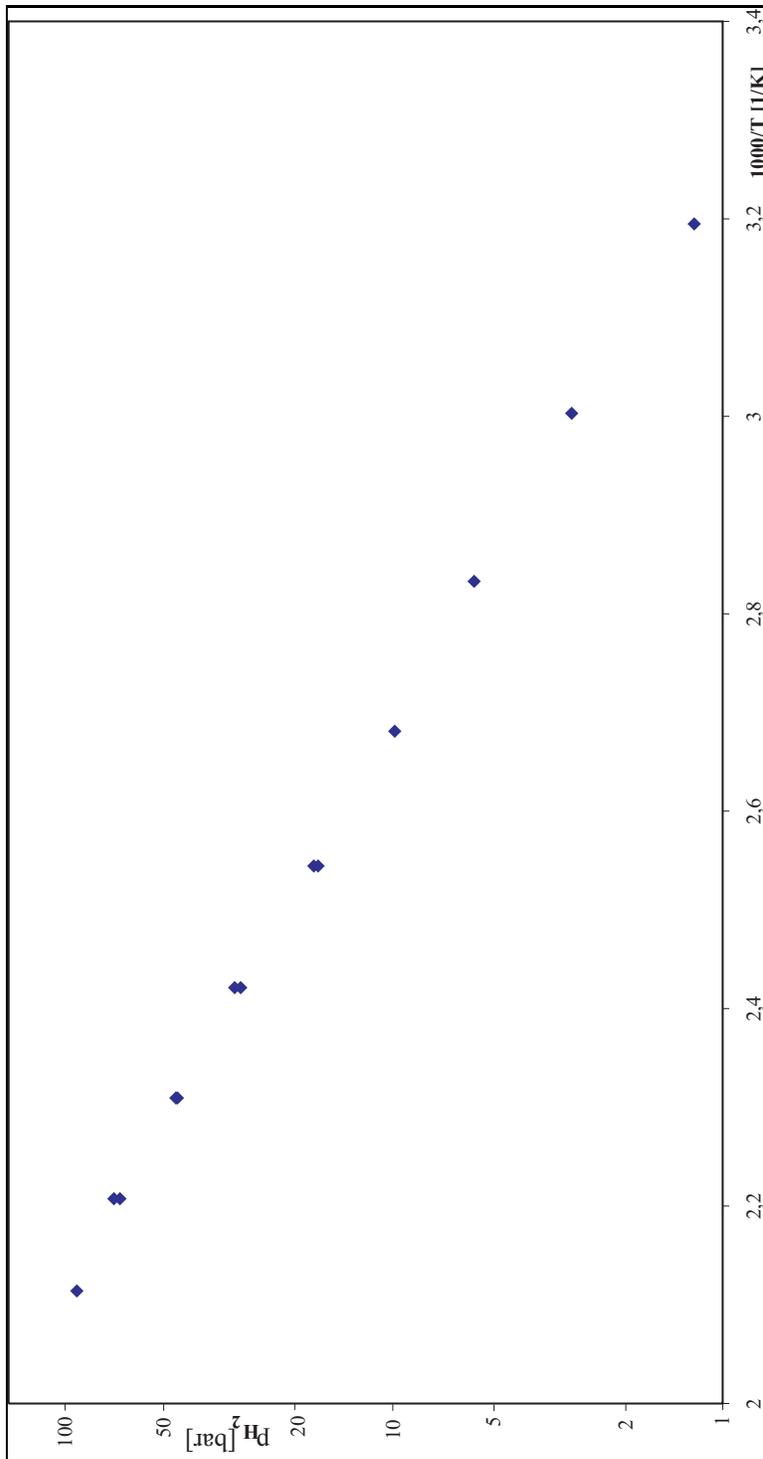
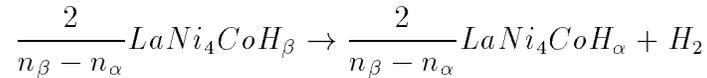


Abbildung 36: Arrheniusdiagramm der Gleichgewichtsdrucke im Zweiphasengebiet des Systems $LaNi_4Co$ – Wasserstoff.

Die Hypothese wird durch noch zwei weitere Beobachtungen gestützt: Zum einen die bereits erwähnten Erscheinungen der plastischen Verformungen bei weichen Metallen wie Palladium und zum anderen deren Zerkrümelung, d. h. der Schaffung neuer Oberfläche, bei spröden Materialien wie der intermetallischen Phasen LaNi_5 und LaCo_5 , die ihre Wirkung vor allem bei Beladung entfacht.

Für die „Reaktion“



gilt analog zu dem im Abschnitt 4.1.2 gemachten Erläuterungen für das System LaNi_5 :

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = -\frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R}$$

Die aus dem Arrhenius-Diagramm ermittelten Werte finden sich ebenfalls im Abschnitt 4.5

Die α -Phase

Im System LaNi_4Co stehen prinzipiell zwei Platzarten mit je drei Plätzen je Formeleinheit zur Verfügung. Die Näherung nach Boltzmann

$$n_i/n_j \approx \exp\left\{\frac{E_j - E_i}{RT}\right\}$$

läßt über die gesamte Breite des Zweiphasengebietes einen konstanten Druck bzw. einen nur sehr geringen Anstieg erwarten. Tatsächlich steigt der Druck oberhalb eines Gehalts von $n_H = 0,5$ deutlicher an. Dieses ist ein Hinweis, daß die Besetzung weiterer Plätze gehemmt ist. Das Kristallgitter muß erweitert werden, was erst mit zunehmender Besetzung der Fall ist. Wenn dieses der Fall ist, stehen in der α -Phase tatsächlich nur drei Zwischengitterplätze je Formeleinheit zur Verfügung, da das Kristallgitter im Bereich der geringen Besetzung in der α -Phase noch nicht hinreichend aufgeweitet ist.

Druckanstieg im Zweiphasengebiet

Idealerweise sollte der Druck im Zweiphasengebiet konstant sein. Dem wirken in einheitlichen binären Legierungen wie LaNi_5 oder LaCo_5 die oben genannten mechanischen Verspannungen entgegen, die zu einem leichten Anstieg des Plateaus führen. In ternären Legierungen kommt noch ein anderer Effekt hinzu, der u. U. so stark ist, daß

eine Bildung zweier koexistierender Phasen (Zweiphasengebiet) gar nicht mehr möglich ist. Es handelt sich um die Unterschiedlichkeit der Zwischengitterplätze, deren Energie von der Art der Nachbarn abhängig ist.

Bei Beladung der Legierung mit Wasserstoff werden zunächst bevorzugt die Plätze mit niedriger Energie besetzt, bei Entladung die mit der höchsten Energie frei gemacht, was letztlich zu einem Druckanstieg innerhalb des Plateaus führt, selbst bei Koexistenz von α - und β -Phase.

In Vielkomponenten-Legierungen, wie sie als Elektrodenmaterial in Batterien verwendet werden, ebenso in den Legierungen $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$, ist die Verteilung der Platzarten auf verschiedene Energien so groß, daß eine Koexistenz von α - und β -Phase gar nicht auftreten kann.

Die Aufweitung des Kristallgitters durch Wasserstoffatome wird durch den Attraktionsfaktor berücksichtigt.

$$\mu(\text{elast}) = W \cdot n_H (W < 0)$$

Für die Besetzung der verschiedenen Platzarten gilt

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{n_i^0}{n_j^0} e^{-\frac{E_i - E_j}{RT}}$$

wobei $n_{i,j}^0$ die Anzahl der jeweiligen Zwischengitterplätze angibt. In der α -Phase ist nur ein kleiner Teil der Plätze besetzt. Das Sieverts-Gesetz ist eine Näherung, es lautet:

$$\sqrt{P_{H_2}} = K_{\text{Sieverts}} * n_H \quad (17)$$

Es wird durch die Berücksichtigung der besetzbaren und tatsächlich besetzten Plätze verbessert. Das führt bei sechs Plätzen je Formeleinheit in erster Näherung zu

$$\sqrt{P_{H_2}} = K_{\text{Sieverts}} * \frac{n_H}{1 - n_H} \quad (18)$$

während bei nur drei Plätzen von

$$\sqrt{P_{H_2}} = K_{\text{Sieverts}} * \frac{n_H}{0,5 - n_H} \quad (19)$$

auszugehen ist.

Es wurde also nicht nur die Wurzel des Wasserstoffdrucks gegen den Wasserstoffgehalt nach Gleichung 17, sondern zusätzlich die Wurzel des Wasserstoffdrucks gegen den korrigierten Wasserstoffgehalt nach den Gleichungen 18 und 19 aufgetragen.

Da die Steigung der so erhaltenen Geraden den Wert der Sieverts–Konstanten für diese Temperatur angibt, resultieren drei unterschiedliche Sieverts–Konstanten je Isotherme, die unterschiedliche Modellvorstellungen widerspiegeln (vergleiche Abbildung 29 auf Seite 68 und die Erläuterungen dazu).

Die erste (einfache) Sieverts–Konstante kann für die weitere Auswertung unberücksichtigt bleiben, sie die limitierte Zahl der freien Zwischengitterplätze nicht berücksichtigt. Zwischen den beiden anderen kann aus einer Isotherme nicht entschieden werden, ob je Elementarzelle drei oder sechs Plätze zur Verfügung stehen. Hierzu sind Strukturbetrachtungen über die Positionen der Wasserstoffplätze im Gitter nötig. Indirekte Informationen erhält man alternativ aus der Auswertung der Krümmung der Arrhenius–„Geraden“ bei der Besetzung mehrerer Platzarten auf verschiedenen Energieniveaus. Diese Auswertung ergibt nicht nur den Energieunterschied sondern auch das Platzzahlenverhältnis.

Daher werden in Abbildung 37 die Sieverts–Konstanten und die verbesserten Sieverts–Konstanten gemeinsam gegen die Temperatur aufgetragen.

Der Vergleich mit den anderen Systemen und die Auswertung folgen im Abschnitt 4.5.

4.4 Das System LaNi_3Co_2 –Wasserstoff

Dieses System unterscheidet sich bereits deutlich vom System LaNi_5 . Die Meßergebnisse sind in Abbildung 38 dargestellt. Die weitere Zulegierung von Kobalt auf Kosten des Nickelgehalts führt zu einer weiteren Herabsetzung der Grenzkapazität der Wasserstoffaufnahme. Mehr als etwa 0,9 Wasserstoffatome je Metallatom lassen sich bei Drucken bis zu 100 bar nicht reversibel in LaNi_3Co_2 einlagern. Dabei sinkt die tatsächlich erreichbare Kapazität mit steigender Temperatur weiter. Wie beim System LaNi_4Co gibt es nur ein eindeutiges Zweiphasengebiet. Dieses erstreckt sich von einem Wasserstoffgehalt von etwa $n_H = 0,03$ bis zu einem Wasserstoffgehalt von etwa 0,4. Danach steigt der Wasserstoffdruck an. Bei niedrigen Temperaturen bis 333 K ist ein Quasi–Plateau zwischen $n_H = 0,5$ und $n_H = 0,7$ erkennbar. Bei höheren Temperaturen steigt der Druck kontinuierlich an. Daher gibt es auch keine sinnvolle Auswertung eines entsprechenden Gleichgewichtes.

Der jeweilige Plateaudruck einer Isotherme ist gegenüber dem System LaNi_4Co weiter erniedrigt. Weitere Betrachtungen dazu siehe im Abschnitt 4.5. Während sich die

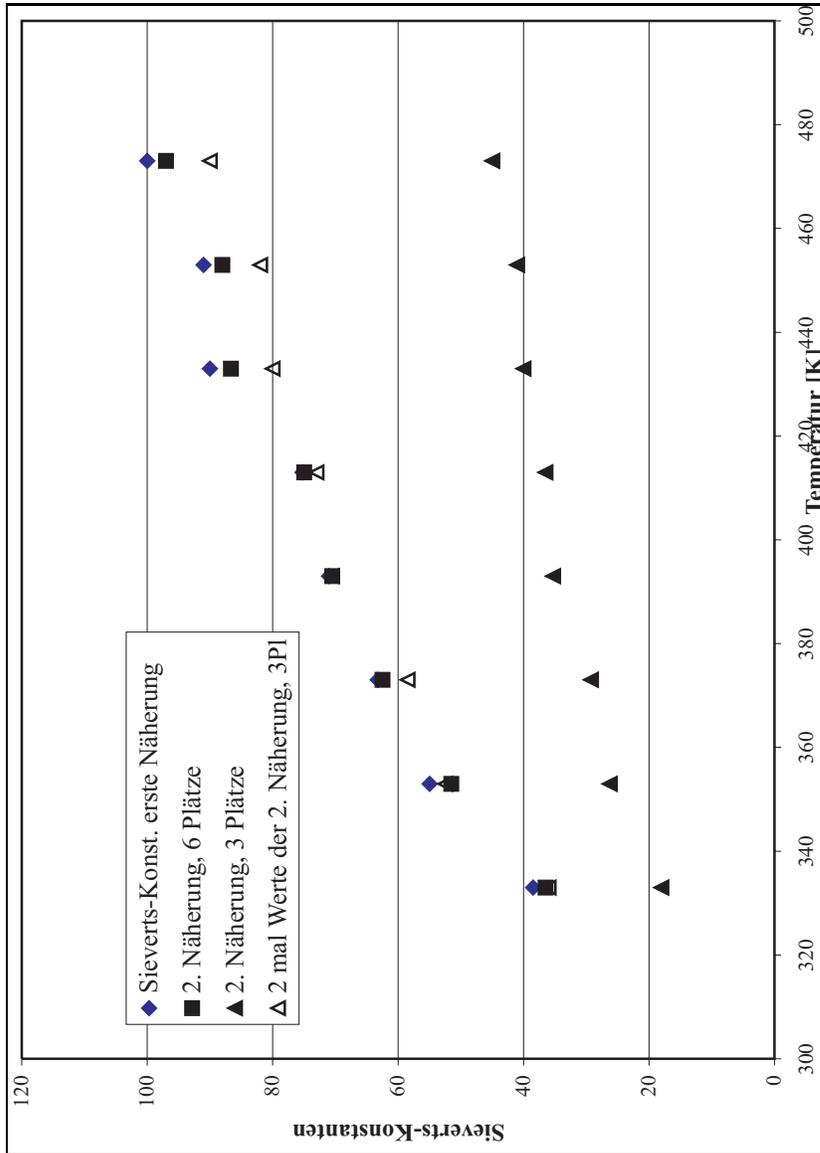


Abbildung 37: Sieverts-Konstanten und Verbesserungen im System $\text{LaNi}_4\text{Co} - \text{Wasserstoff}$.

Grenze zwischen α -Phase und Zweiphasengebiet nicht wesentlich von der entsprechenden Grenze der anderen betrachteten Systeme unterscheidet, ist die obere Grenze verschoben. Liegt sie bei Temperaturen wenig über Raumtemperatur noch bei $n_H = 0,4$, sinkt sie mit steigender Temperatur ab. Schon bei etwa 450 K gibt es kein Zweiphasengebiet mehr. Als Wasserstoffspeichermaterial ist LaNi_3Co_2 weniger geeignet, da seine geringe reversible Kapazität größere Mengen an einzusetzender Legierung erfordert.

Der Plateaudruck wurde auch in diesem System bei einem Gehalt von $n_H = 0,3$

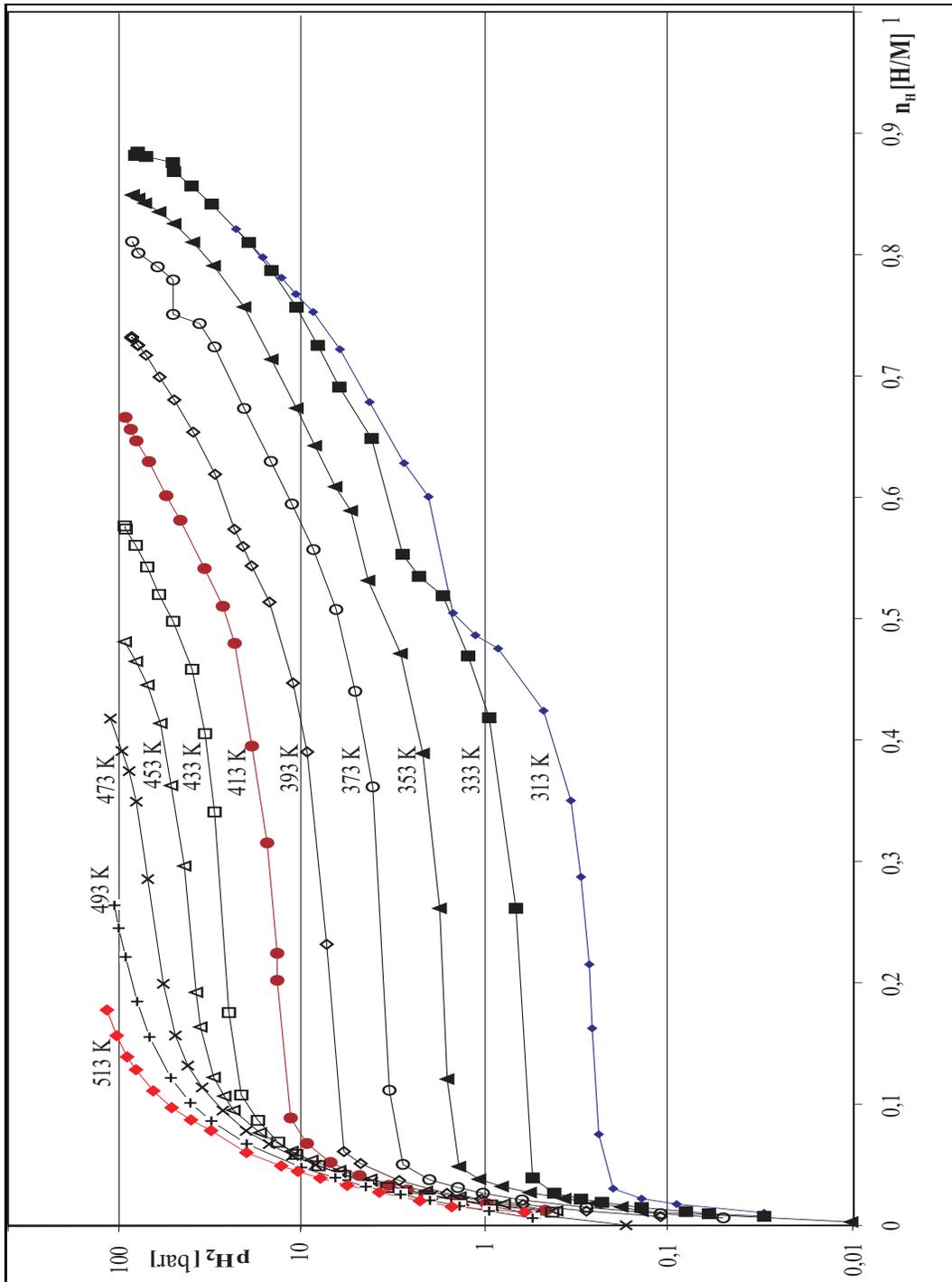


Abbildung 38: Desorptionsisothermen des Systems LaNi_3Co_2 – Wasserstoff.

ermittelt und in Abbildung 39 dargestellt. Deutlich ist hier der exponentielle Verlauf erkennbar.

Auch für das System LaNi_3Co_2 wurde zur Ermittlung thermodynamischer Da-

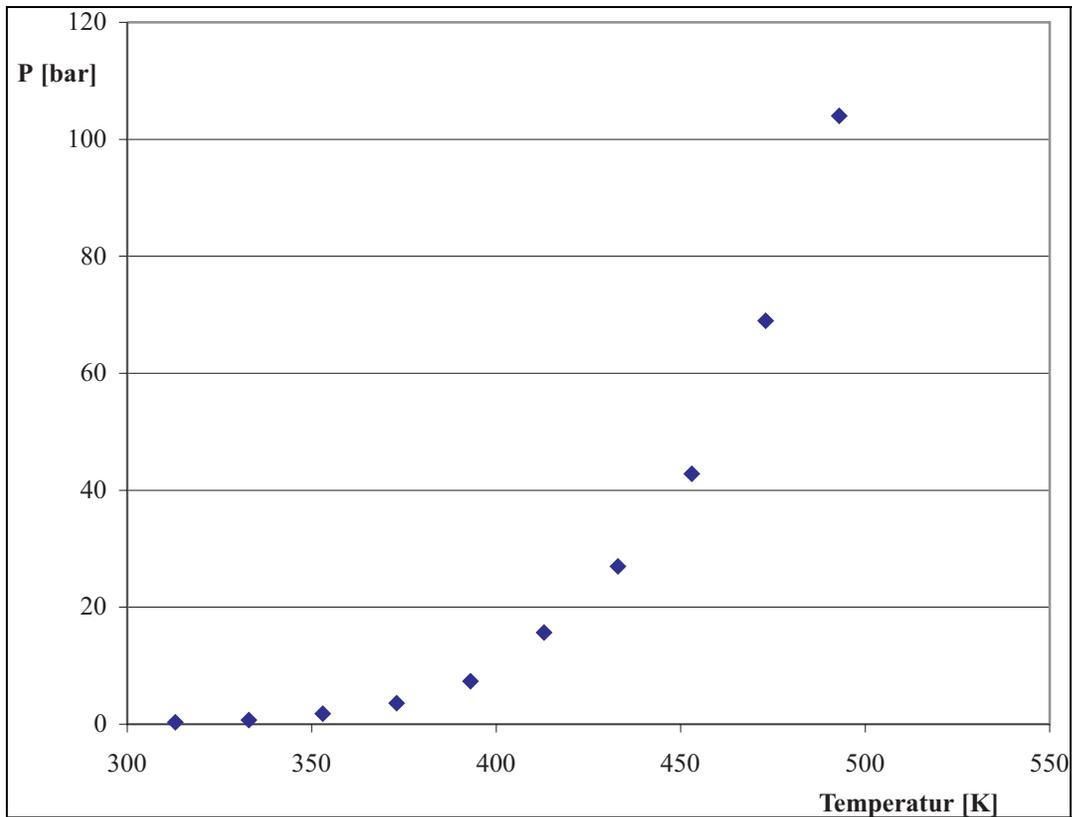


Abbildung 39: Gleichgewichtsdruck im Zweiphasengebiet des Systems LaNi_3Co_2 – Wasserstoff.

ten wie Enthalpie und Entropie der Ab- bzw. Desorptionsreaktion ein Arrhenius-Diagramm erstellt. Dieses bezieht sich auf den Plateaudruck bei einer Konzentration von $n_H = 0,3$.

Für eine bessere Übersichtlichkeit sind in Abbildung 40 die entsprechenden Plateaudrucke logarithmisch gegen den Kehrwert der Temperatur bzw. gegen $1000/T$ aufgetragen, da dieses übersichtlicher ist.

4.5 Vergleichende Betrachtung der Systeme

4.5.1 Gleichgewicht

Die Isothermen der Systeme, die sowohl Nickel als auch Kobalt enthalten, sind weniger klar strukturiert, als die Isothermen bei LaNi_5 bzw. LaCo_5 . Dieses findet seine Erklärung in der veränderten Umgebung möglicher von Wasserstoff belegter Zwischengitterplätze. Eine einfache Betrachtung anhand des verzerrten Oktaeders um den 3f-Platz

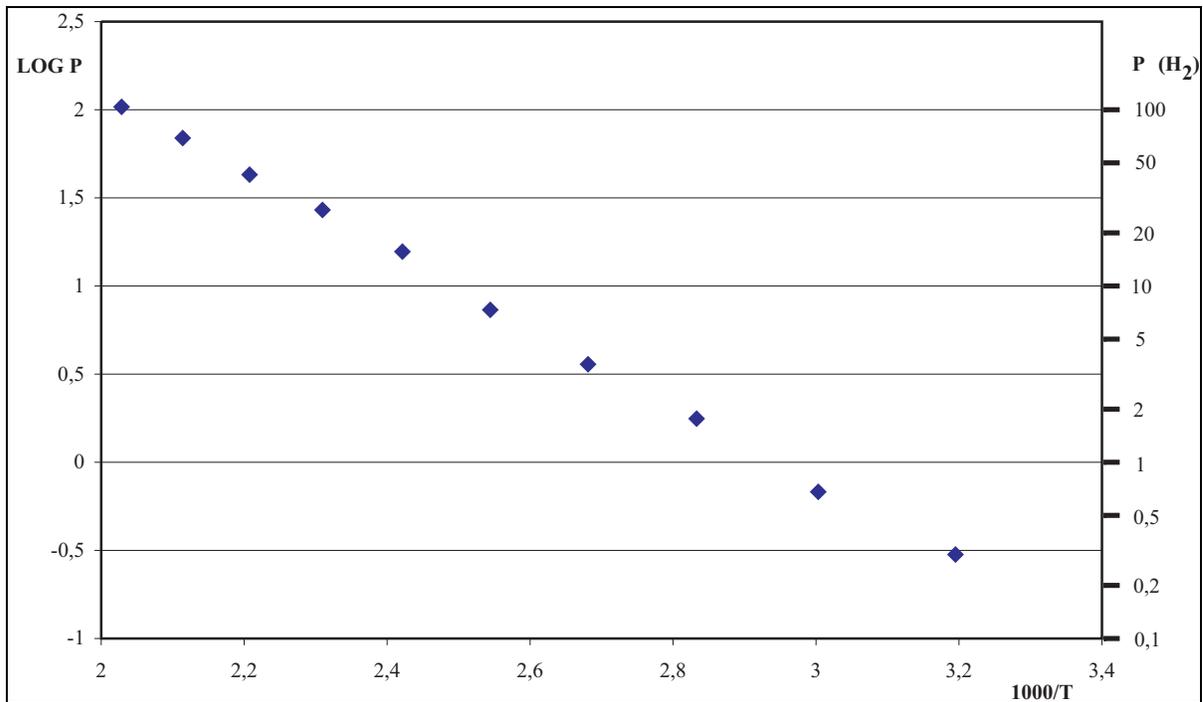


Abbildung 40: Arrhenius-Diagramm des Plateaudrucks im Systems LaNi_3Co_2 – Wasserstoff.

zeigt die Problematik auf. Der Platz im LaNi_5 ist in Abbildung 41 dargestellt.

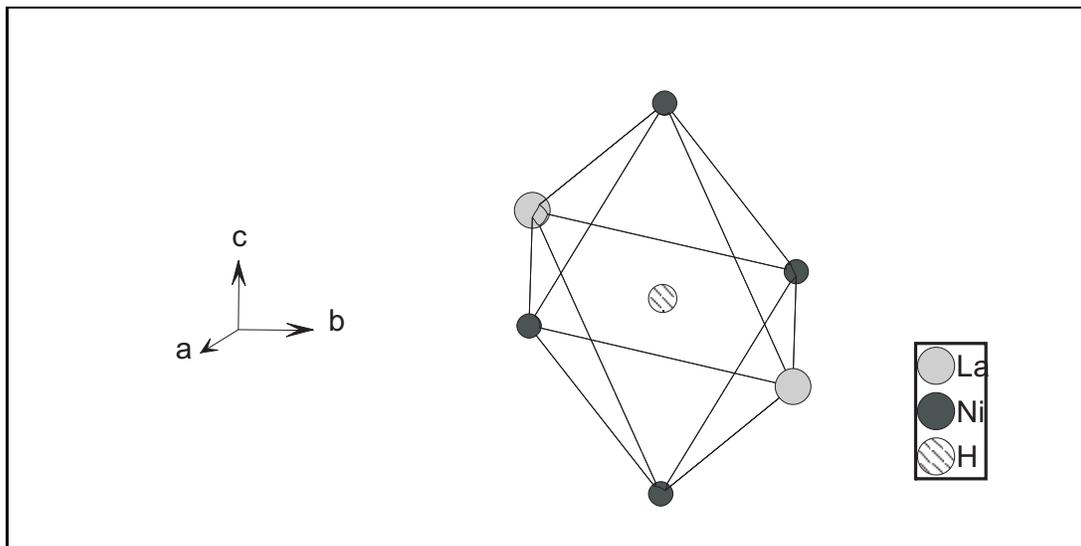


Abbildung 41: La_2Ni_4 -Oktaeder um den 3f-Platz, enthält 6i- und 12n-Plätze

Es gibt nur eine Möglichkeit, zwei Lanthanatome und vier Nickelatome zu verteilen,

so daß alle Oktaeder um 3f-Plätze identisch sind. Die Gitterplätze des Lanthans und des Nickels sind so verschieden, daß ein Austausch energetisch sehr ungünstig ist. Daher spielt dieser Austausch praktisch keine Rolle.

Wenn beim Übergang vom System LaNi_5 zu den weiteren Systemen $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ein Teil des Nickels durch Kobalt ersetzt wird, können nur ein einziges oder auch mehrere Nickelatome des gleichen Oktaeders durch Kobaltatome ersetzt werden. Dadurch entstehen schon fünf verschiedene Oktaeder, wie aus Tabelle 3 ersichtlich wird. Diese sind natürlich in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt der Legierung unterschiedlich wahrscheinlich bzw. häufig.

Tabelle 3: Relative Häufigkeit der Oktaeder bei Zufallsbesetzung

X_{Ni}	Anzahl der Nickelatome je Oktaeder					X_{Co}
	4	3	2	1	0	
1	1	0	0	0	0	0
0,8	0,4096	0,4096	0,1536	0,0256	0,0016	0,2
0,6	0,1296	0,3456	0,3456	0,1536	0,0256	0,4
0,5	0,0625	0,25	0,375	0,25	0,0625	0,5
0,4	0,0256	0,1536	0,3456	0,3456	0,1296	0,6
0,2	0,0016	0,0256	0,1536	0,4096	0,4096	0,8
0	0	0	0	0	1	1

Diese Häufigkeitsverteilung ist in Abbildung 42 veranschaulicht.

Dabei berücksichtigt diese Überlegung noch nicht einmal, daß die Nickelplätze nicht gleichwertig sind. Die Nickelatome verteilen sich auf 2c-Positionen $(1/3, 2/3, 0)$ und $(2/3, 1/3, 0)$ an der „Spitze“ des verzerrten Oktaeders und 3g-Positionen $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ und $(1/2, 1/2, 1/2)$ an den Seiten des verzerrten Oktaeders.

Es gibt also sogar zwei verschiedene Oktaeder mit drei Nickel- und einem Kobalt-Atom. Dagegen gibt es drei verschiedene Oktaeder mit wiederum verschiedener Häu-

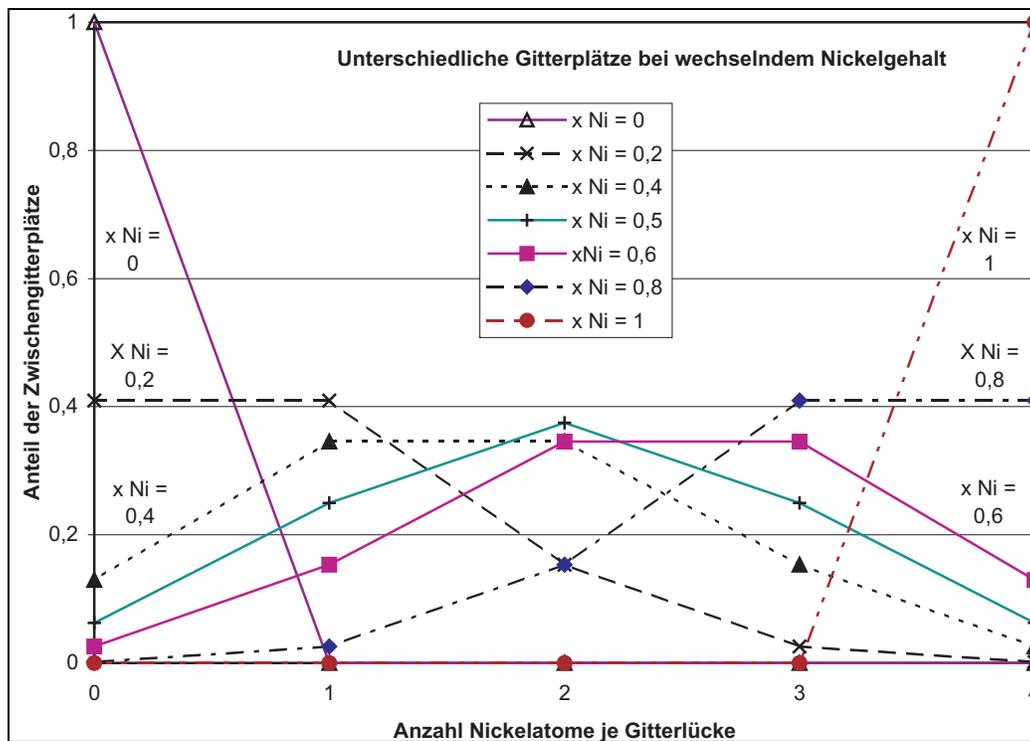


Abbildung 42: Häufigkeitsverteilung der verschiedenen 3f-Oktaeder in Abhängigkeit vom Nickel bzw. Kobaltgehalt bei Zufallsverteilung.

figkeit, die je zwei Nickel- und Kobalt-Atome enthalten. So werden den Wasserstoff-Atomen beim Ersatz eines Teils des Nickels durch Kobalt, statt nur einer einheitlichen Platzsorte „3f“, mehrere leicht unterschiedliche Plätze angeboten. Dadurch gibt die Isotherme nicht mehr das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und einer Platzsorte „3f“, sondern zwischen der Gasphase und fünf verschieden konstituierten Platzsorten „3f1“ bis „3f5“ wieder. Diese Plätze sind in ihrer Größe nur sehr ähnlich. Die Nickel- und Kobaltatome unterscheiden sich zwar nur wenig in ihrer der Größe (1,25 bzw. 1,28 Å), die energetischen Unterschiede zwischen diesen Plätzen sind jedoch erheblich. Wegen der Existenz so vieler unterschiedlicher Plätze können sich in den Isothermen keine deutlich getrennten Phasen mehr abzeichnen.

Bei genügend hohen Temperaturen spielen die Energieunterschiede der einzelnen Platzsorten eine untergeordnete Rolle: Die Bevorzugung der Platzarten mit niedrigerer Energie ist vernachlässigbar. Bei niedrigen Temperaturen ist die Bevorzugung dieser Plätze gemäß der Boltzmann-Verteilung jedoch erheblich. Dieser Unterschied

wirkt sich bei der Zweiphasenbildung in einem Anstieg des Plateaudrucks mit höherer Wasserstoff-Konzentration aus, falls der Effekt relativ klein ist, (vergleiche zum Beispiel Abbildung 38). Eine Vielzahl von Gleichgewichten liegt so dicht beieinander, daß scheinbar ein Zweiphasengebiet besteht. Tatsächlich bestehen zahlreiche Gleichgewichte nebeneinander, die sich nicht einzeln messen lassen. Wären tatsächlich alle Plätze gleichwertig, müßte man eine Bildung des Zweiphasengebietes ohne Druckanstieg erwarten.

Bei größeren Energieunterschieden, wie etwa bei metallischen Gläsern, nimmt der Druckanstieg als Funktion der Konzentration immer weiter zu und letztlich wird eine Zweiphasenbildung total verhindert (Kirchheim).

Bei den Zwischengitterplätzen um die 6m-Plätze gibt es nur drei leicht verschiedene Plätze. Der Polyeder wird durch zwei Lanthan- und zwei Nickel- und / oder Kobaltatome gebildet.

In der Tabelle 4 sind die entsprechenden Häufigkeiten für den Zwischengitterplatz 6m verzeichnet.

Tabelle 4: Relative Häufigkeit der Tetraeder

X_{Ni}	Anzahl der Nickel- atome je Tetraeder			X_{Co}
	2	1	0	
1	1	0	0	0
0,8	0,64	0,32	0,04	0,2
0,6	0,36	0,48	0,16	0,4
0,4	0,16	0,48	0,36	0,6
0,2	0,04	0,32	0,64	0,8
0	0	0	1	1

Die beiden Nickel- bzw. Kobaltplätze sind dabei gleichwertig. Der Plateaudruck

bezeichnet den Gleichgewichtsdruck zwischen der α -Phase $\text{LaM}_5\text{H}_{<0,3}$ und der β -Phase LaM_5H_6 . Tatsächlich handelt es sich ja um die Überlagerung mehrerer Gleichgewichte, wenn M nicht reines Kobalt oder Nickel repräsentiert. Die Zulegierung von Kobalt senkt den Gleichgewichtsdruck der entsprechenden Legierung $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ im Vergleich zu Standard LaNi_5 . Dabei ist die Absenkung um so stärker, je größer der Kobaltgehalt ist.

Die logarithmische Darstellung der Abbildung 43 ermöglicht deshalb einen schnellen Vergleich der möglichen Arbeitsdrücke bei konstanter Temperatur. Dieses ist die für Praxis relevante Betrachtung, da meist durch die Anwendungsumgebung eine Arbeitstemperatur vorgeben wird. Ähnlich kann schnell ermittelt werden, auf welche Arbeitstemperatur ein vorhandener Wasserstoffspeicher zu bringen ist, wenn ein bestimmter Arbeitsdruck erforderlich ist.

Dabei ist zu beachten, daß der Effekt der Druckabsenkung besonders stark bei der Zulegierung des zweiten Kobaltatoms (je Formeleinheit) ist. Der Effekt ist gewichtiger, als es die logarithmische Darstellung vermuten läßt. Der Gleichgewichtsdruck wird bei gleicher Temperatur immerhin etwa halbiert. Der Plateaudruck (bei einer Legierung) steigt in guter Näherung exponentiell mit der Temperatur. Also folgt:

$$\log(p_{\text{Plateau}}) \approx K \cdot T$$

$$\log(p_{\text{Plateau}}) = K' + K \cdot T \quad (20)$$

In Tabelle 5 sind die Werte für die untersuchten Legierungen verzeichnet.

Die Absorptionsenthalpien und -entropien können im jeweiligen Zweiphasengebiet ermittelt werden. Da es in den ternären Legierungen eine Vielzahl solcher Gleichgewichte gibt, sind die ermittelten Werte als Mittelwerte anzusehen. Tatsächlich dürften die Unterschiede der Absorptionsenthalpien und der Absorptionsentropien der verschiedenen – untereinander sehr ähnlichen – Platzarten nicht größer sein, als die mögliche Unsicherheit der angegebenen Werte selbst, dieses als Folge der Meßtoleranzen.

Die Absorptionsenthalpie wird mit steigendem Kobaltgehalt immer negativer, was durchaus zu erwarten ist, da der Plateaudruck bei gegebener Temperatur entsprechend sinkt. Besonders fällt hier der starke Sprung bei der Zulegierung des zweiten Kobalt-

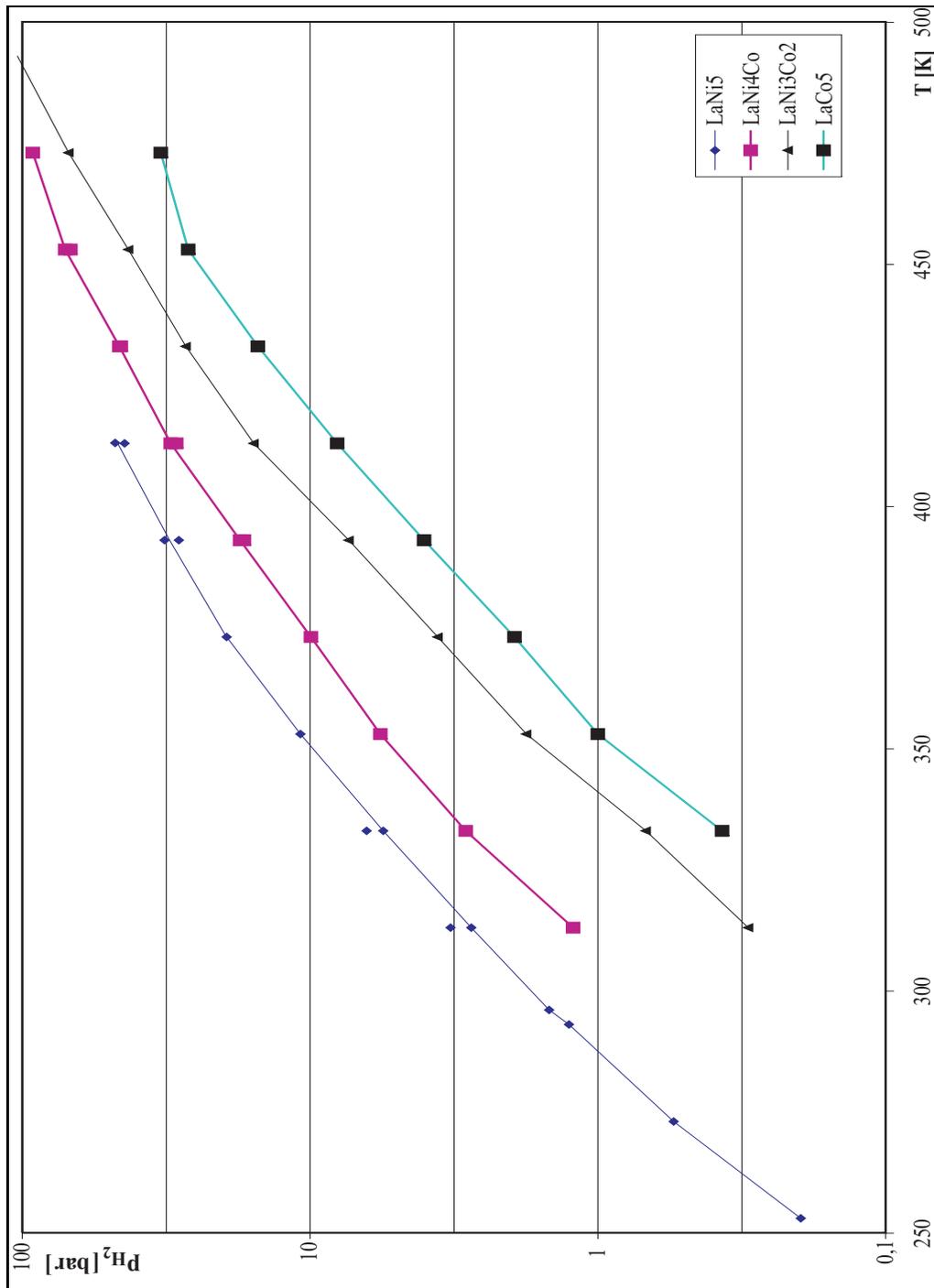


Abbildung 43: Vergleichende Darstellung der Plateaudrucke bei $n_H = 0,3$, logarithmische Auftragung

Tabelle 5: Plateaudruck

Legierung	K	K'
LaNi ₅	0,0149	-4,33
LaNi ₄ Co	0,0119	-3,58
LaNi ₃ Co ₂	0,0151	-5,16
LaCo ₅	0,0147	-5,23

Legierung	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
LaNi ₅	-30,002	-104,67
LaNi ₄ Co	-33,47	-109,01
LaNi ₃ Co ₂	-42,46	-124,99
LaCo ₅	-43,03	-121,33

Tabelle 6: Vergleich der Entropie und Enthalpie im Zweiphasengebiet der verschiedenen Systeme.

atoms je Formeleinheit auf. Die Eigenschaften der Legierungen ändern sich bei dieser Zusammensetzung besonders stark.

4.5.2 Kapazität

Für eine praktische Anwendung ist neben dem möglichen Arbeitsdruck (Plateaudruck) vor allem die reversible Kapazität von Interesse. Die maximale Kapazität hängt natürlich vom maximal möglichen Druck ab. Daher wurden nur Isothermen berücksichtigt, bei denen der Meßbereich eindeutig in die β -Phase reicht. Als maximale Kapazität wird der Unterschied der Beladung im Bereich der Grenzen der β -Phase bzw. α -Phase angenommen, also

$$c_g = n_\beta - n_\alpha$$

In der β -Phase steigt der Wasserstoffgehalt kaum noch mit steigendem Druck. Man wird im Falle kommerzieller Anwendungen auch nicht bereit sein, den Druck zu verdoppeln oder gar noch stärker zu erhöhen, um die Speicherkapazität um wenige Prozente zu steigern.

In Abbildung 44 ist die Gesamtkapazität der vermessenen Legierungen gegen die Temperatur aufgetragen.

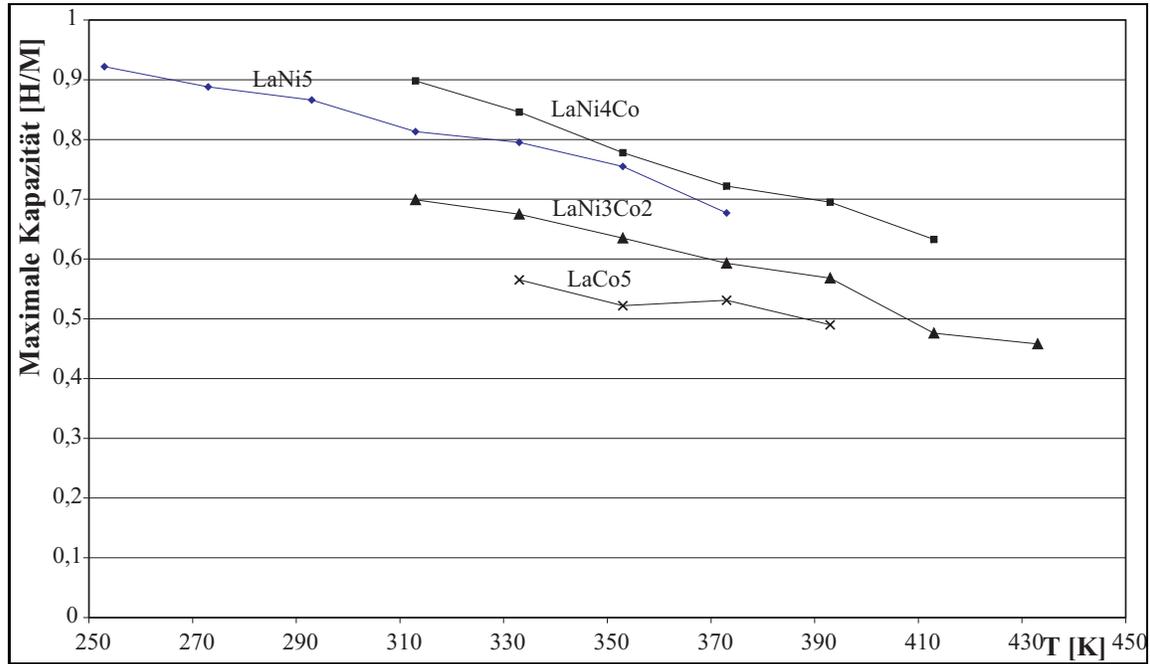


Abbildung 44: Speicherkapazität der untersuchten Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Auffällig ist, daß LaCo_5 im gesamten Temperaturbereich die niedrigste Speicherkapazität hat. Legierungen mit einem hohen Kobaltgehalt sind als Speichermedium praktisch unbekannt. Der Gewichtsunterschied der untersuchten Legierungen ist relativ gering. LaCo_5 (433,57 g/mol) hat nur eine 0,28 % größere Masse als LaNi_5 (432,35 g/mol). Daher ist für die Auswahl als Speichermedium vor allem die Kapazität je mol Metall ausschlaggebend. LaNi_4Co hat bei einer gegebenen Temperatur sogar eine etwas höhere Gesamtkapazität als die Prototypsubstanz LaNi_5 . Gemeinsam ist allen Fällen, daß die Speicherkapazität mit steigender Temperatur abnimmt. In den Phasendiagrammen ist dieses daran zu erkennen, daß die Grenze der α -Phase sich zu höheren Werten, die Grenze der β -Phase hingegen sich zu kleineren Werten von n_H verschiebt, das

Zweiphasengebiet dazwischen also kleiner wird.

Tatsächlich liegen dazwischen in vielen Fällen *zwei* Zweiphasengebiete (beim LaNi_5 etwa oberhalb von 314 K) von denen nur eines der praktisch nutzbaren Speicherkapazität entspricht.

Daher ergibt sich ein anders Bild, wenn die praktisch nutzbare Kapazität betrachtet wird. Der Druckbereich kann dann nicht so weit variiert werden wie bei den vorliegenden Messungen. Dies hat bei den Systemen mit zwei Plateaubereichen zur Folge, daß nur eines von beiden Zweiphasengebieten wirtschaftlich nutzbar ist. In der Abbildung 45 wird dieses berücksichtigt.

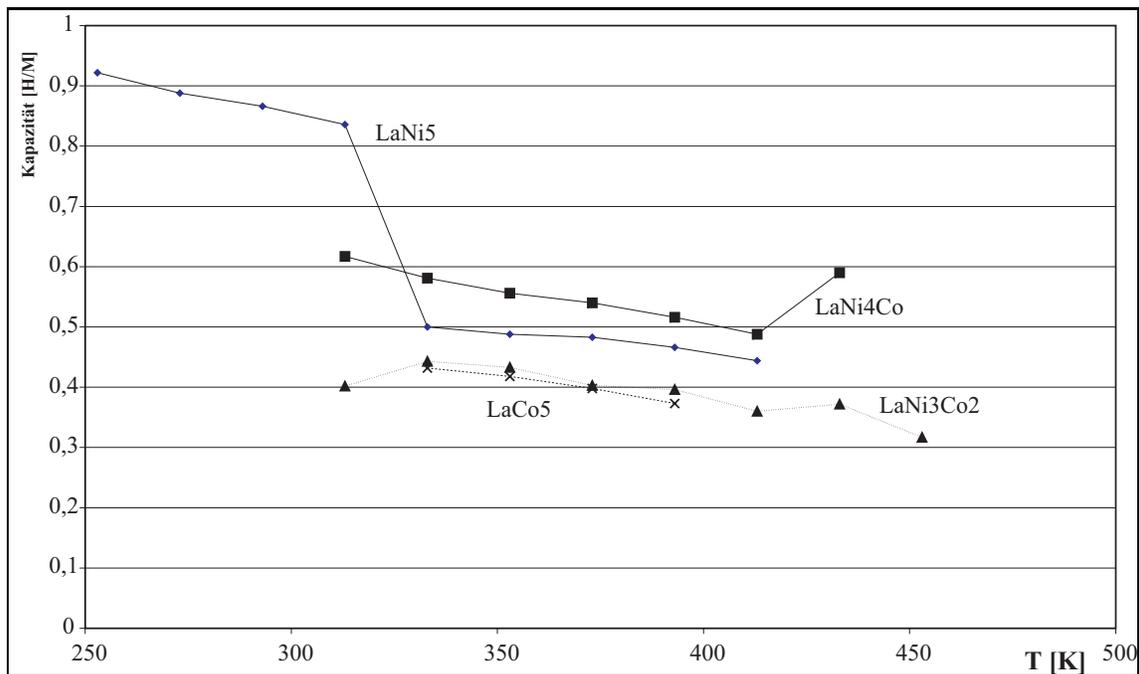


Abbildung 45: Speicherkapazität der untersuchten Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Die reversible Kapazität entspricht dem Unterschied der Beladung der α -Phase als unterer Grenze und, je nach Temperatur, der β -Phase oder der β' -Phase als oberer Grenze. Also

$$c_r = n_{\beta/\beta'} - n_{\alpha}$$

Die Legierungen mit hohem Kobaltgehalt haben eine nutzbare Kapazität, die sogar unter etwa einem halben Wasserstoffatom je Metallatom liegt. Diese sinkt zudem

mit steigender Temperatur weiter ab. Beim LaNi_4Co liegen die entsprechenden Werte zwar darüber, aber nur wenig über einem halben Wasserstoffatom je Metallatom. Eine deutlich höhere nutzbare Kapazität hat hingegen LaNi_5 unterhalb von 314 K.

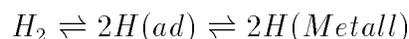
Die nutzbare Kapazität kann nicht immer durch eine niedrigere Arbeitstemperatur erreicht werden, da auch die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. In der Praxis wird das Ergebnis daher ein Kompromiß der gewünschten Eigenschaften sein. Außerdem ist es nicht immer möglich, die Zellen zu kühlen (Akkus z. B. für Mobiltelefone), in den anderen Fällen meist aufwändig.

Es ist schon länger bekannt, daß intermetallische Verbindungen des CaCu_5 -Typs zwischen Seltenerdmetallen und Kobalt oder Nickel Wasserstoff reversibel absorbieren. Dabei sinkt der gemessene Plateaudruck mit steigendem Zellvolumen [65] [64]. Das Zellvolumen steigt kontinuierlich vom LaNi_5 ($0,0868 \text{ nm}^3$) zum LaCo_5 ($0,0897 \text{ nm}^3$) mit steigendem Kobaltgehalt. Diese grundlegende Tendenz wird durch die Messungen dieser Arbeit auch für die Legierungen mit Nickel und Kobalt bestätigt. Parallel dazu sinkt die Kapazität der Legierungen ebenfalls mit *steigendem* Zellvolumen ab.

4.5.3 Vergleich in der α -Phase

Als α -Phase bezeichnet man den Bereich der Löslichkeit von Wasserstoff in der Legierung, ohne daß sich bereits zwei Phasen ausbilden. Sie reicht also von einem Wasserstoffgehalt von 0 bis zu einem Grenzwert, der Grenzzusammensetzung n_α .

Genauso wie jeder Temperatur ein Plateaudruck (des Zweiphasengebiets) zugeordnet ist, unterscheiden sich die Lagen der Gleichgewichte zwischen der Gasphase und der α -Phase der jeweiligen Legierung in Abhängigkeit von der Temperatur. Für Gleichgewichte zwischen der Gasphase und der festen Lösung wie



ermittelte Sieverts empirisch den Zusammenhang:

$$\sqrt{P_{H_2}} = K_{\text{Sieverts}} * n_H$$

Vergleiche z. B. Gleichung 17. Der Wasserstoffgehalt (bzw. allgemein die Menge des absorbierten Gases) hängt von der Wurzel des Wasserstoffdrucks ab, da der Wasserstoff als zweiatomiges Gas in der festen Lösung einatomig vorliegt. Bei der Lösung

einatomiger Gase in Metallen ist der Zusammenhang zwischen Gasdruck und Gehalt linear.

Ein kleinerer Zahlenwert der Sieverts konstanten bedeutet einen geringeren Anstieg des Wasserstoffdrucks während der Beladung. In anderen Worten, die weitere Besetzung von Zwischengitterplätzen ist einfacher, die relativen Energien der Wasserstoffatome auf Zwischengitterplätzen liegen dichter beieinander. Diese Energieunterschiede werden mit steigender Temperatur größer und beziehen sich auf den Unterschied zwischen dem Wasserstoff in der Legierung und dem Wasserstoff in der Gasphase. Die ermittelten Sieverts konstanten sind in der Abbildung 46 zusammengefasst.

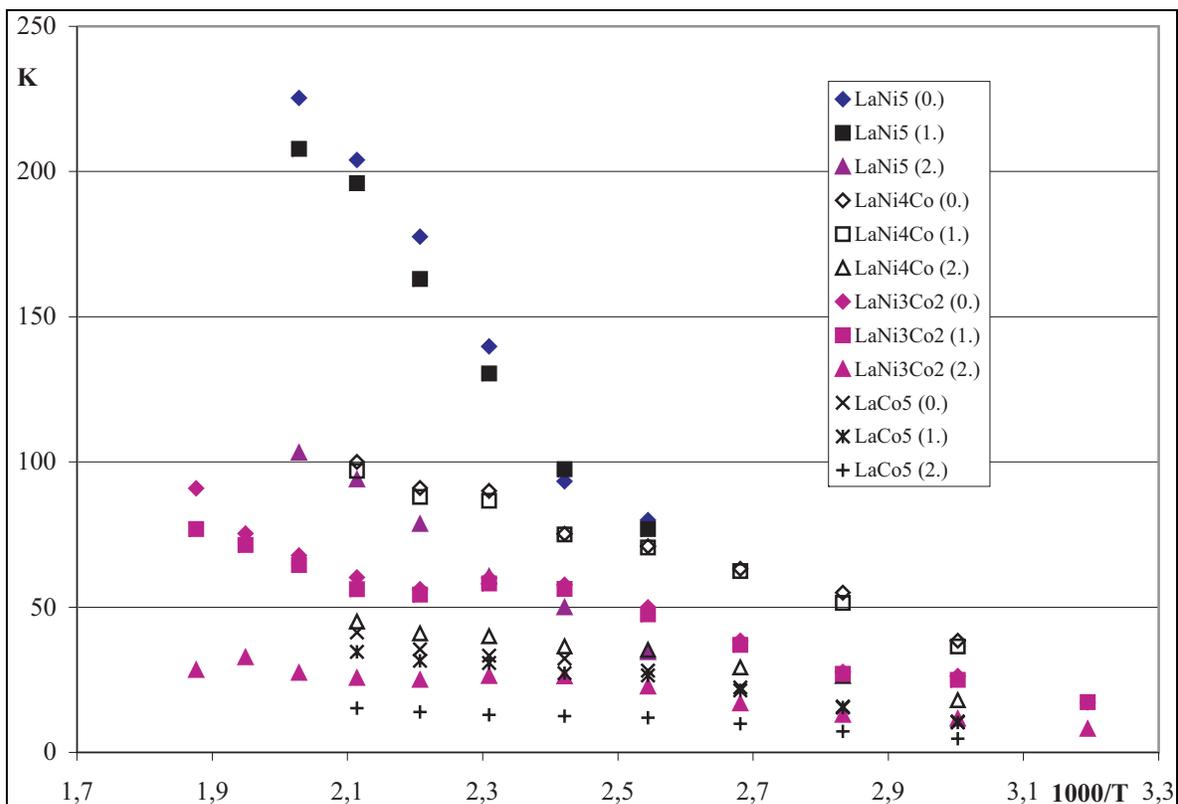


Abbildung 46: Vergleich der Sieverts konstanten in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung

Für Reaktionskonstanten einer Reaktion $A + B \rightleftharpoons AB$ gilt allgemein

$$K_{\text{Reaktion}} = \frac{a_A a_B}{a_{AB}}$$

$$K \approx \exp \frac{\text{const}}{T} \approx \exp -\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}$$

(a steht für die Aktivitäten der jeweiligen Komponenten).

Solche Reaktionskonstanten sind also allgemein von der Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit ist exponentiell, d. h. der Wert wächst sehr schnell mit steigender Temperatur. Die Größenordnung der Konstanten wird von der freien Reaktionsenthalpie der Absorptionsreaktion bestimmt, die ihrerseits temperaturabhängig sein kann.

Im einfachsten Fall gilt $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ mit einer temperaturunabhängigen Reaktionsenthalpie. Damit gilt

$$K = \exp -\frac{\Delta H_R^\circ}{RT} * \exp \frac{\Delta S_R^\circ}{R} \quad (21)$$

Die Auftragung der Reaktionskonstanten gegen die Temperatur führt zu einer exponentiellen Funktion (vergleiche Abb. 46).

Logarithmiert man Gleichung 21 erhält man eine Geradengleichung:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_R^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_R^\circ}{R}$$

Die Auftragung der Werte von $\ln K$ gegen den Kehrwert der Temperatur läßt dann eine Gerade erwarten, deren Steigung die Reaktionsenthalpie ΔH und deren Achsenabschnitt die Reaktionsentropie ΔS° angibt. Die Abweichungen davon können mehrere Ursachen haben. Zunächst setzt der Ansatz *eine* Reaktion voraus. Tatsächlich aber überlagern sich *zwei* Reaktionen, da der Wasserstoff mit zwei Platzarten im Metall reagieren kann. Beide Reaktionen finden gleichzeitig statt. Wäre für beide Reaktionen einzeln bei der Auswertung auch eine Gerade zu erwarten, führt die Parallelreaktion zur Überlagerung zweier Geraden mit wechselnder Gewichtung. Im Ergebnis ist der Gesamtverlauf nicht linear. Entsprechend



gilt

$$K_f = \exp -\frac{\Delta G_{Rf}^\circ}{RT} \quad \text{und} \quad K_m = \exp -\frac{\Delta G_{Rm}^\circ}{RT}$$

Die Indizes f bzw. m stehen für Wasserstoff auf 3f- bzw. 6m-Plätzen sowie den entsprechenden freien Enthalpien und Sieverts konstanten.

Tatsächlich ist es nur möglich, aus den Meßwerten jeweils eine Konstante K zu ermitteln, die für beide zu K_m und K_f gehörenden Reaktionen zusammen gilt. Wäre das Verhältnis der Besetzungszahlen von der Temperatur unabhängig, erhielte man

wiederum eine Gerade bei der Auftragung der ermittelten logarithmierten Sievertskonstanten gegen den Kehrwert der Temperatur. Dieses ist identisch mit einer auf beiden möglichen Zwischengitterplätzen gleichen Energie bzw. gleichen Reaktionsenthalpie der Absorption. Das ist bei so verschiedenen Zwischengitterplätzen, wie sie die 3f-Plätze und 6m-Plätze darstellen, nicht zu erwarten. Entsprechend eines einfachen Ansatzes für die Verteilung der Wasserstoffatome mit einem Boltzmann-Ansatz gilt:

$$\frac{n_f}{n_m} = const * \exp - \frac{E_f - E_m}{RT}$$

Die Skizze in Abbildung 47 zeigt eine Verteilung abhängig vom Energieunterschied beider Platzarten.

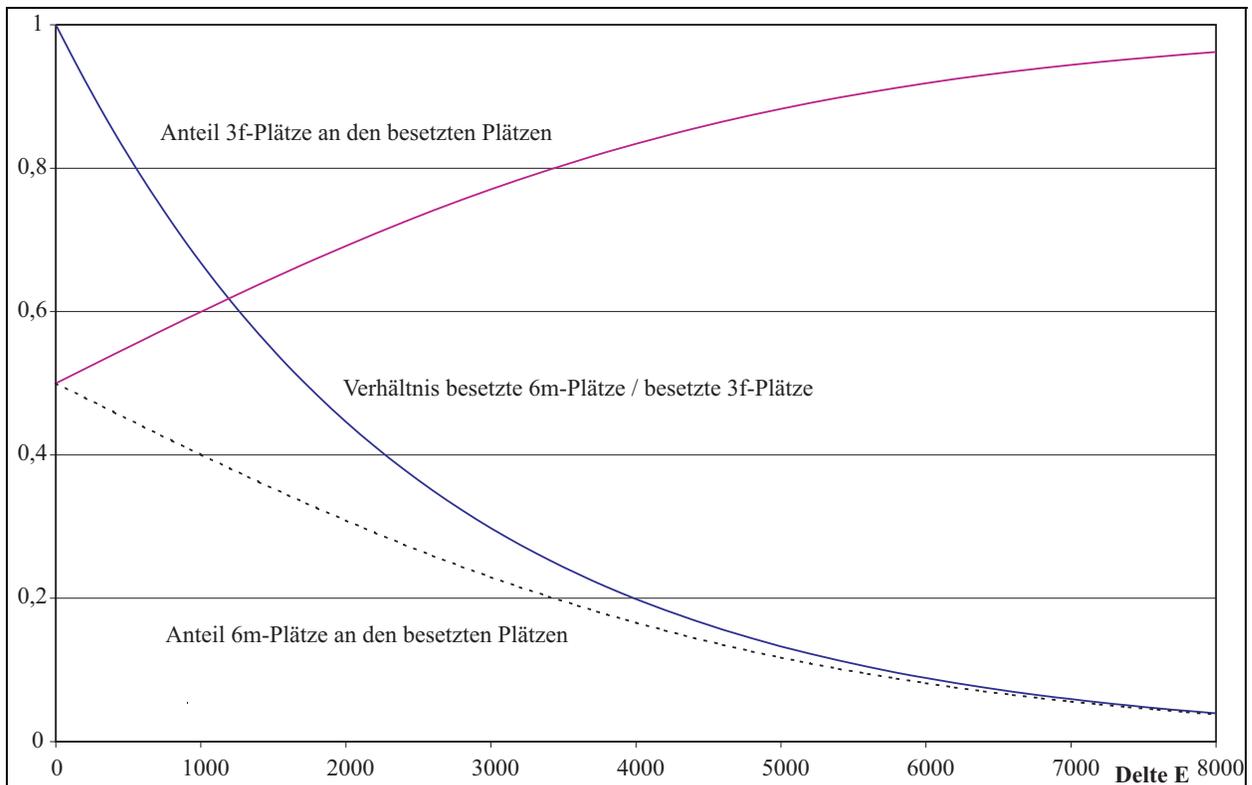


Abbildung 47: Prinzipskizze der Verteilung der Wasserstoffatome auf zwei mögliche Platzarten.

In der Abbildung 48 ist diese Verteilung auf die beiden Platzarten abhängig von der Temperatur bei gegebenem Energieunterschied dargestellt. Zwei Tatsachen sind dabei eindeutig festzustellen: zum Einen werden immer beide Platzarten besetzt, zum An-

deren wird die überwiegende Anzahl der Wasserstoffatome einen 3f-Platz einnehmen. Dieses ändert sich im praxisrelevanten Temperaturbereich nur wenig.

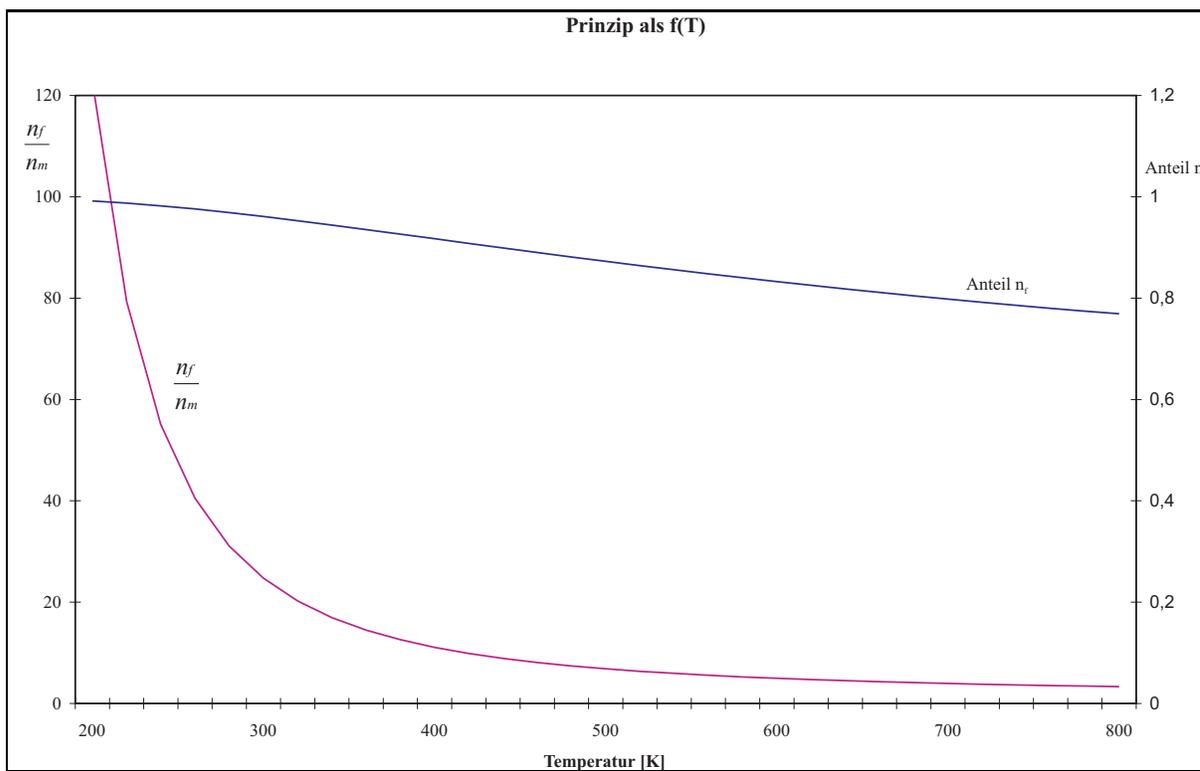


Abbildung 48: Prinzipskizze der Verteilung der Wasserstoffatome auf zwei mögliche Platzarten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für die Abhängigkeit der Konstanten von der Temperatur könnte im einfachsten Fall also folgendes gelten:

$$K = K_m + K_f \quad (22)$$

$$= \exp -\frac{\Delta G_{R_m}}{RT} + \exp -\frac{\Delta G_{R_f}}{RT} \quad (23)$$

$$= \exp -\frac{\Delta H_{R_m} - T \Delta S_{R_m}}{RT} + \exp -\frac{\Delta H_{R_f} - T \Delta S_{R_f}}{RT}$$

Dazu muß man untersuchen, ob der Ansatz

$$K = K_m + K_f$$

korrekt ist. Er ist für eine Betrachtung zweier Parallelreaktionen zu einfach. Auch mathematisch lassen sich Exponentialfunktionen nicht einfach addieren. Die Addition zweier freier Reaktionsenthalpien ist hingegen zulässig, so daß gilt:

$$\Delta G_R = \Delta G_{R_m} + \Delta G_{R_f} \quad (24)$$

Eine Näherung ist

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{R_m}}{RT} &\gg \frac{\Delta G_{R_f}}{RT} \\ \Rightarrow \exp -\frac{\Delta G_{R_m}}{RT} &\ll \exp -\frac{\Delta G_{R_f}}{RT} \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} \frac{\exp -\frac{\Delta G_{R_f}}{RT}}{\exp -\frac{\Delta G_{R_m}}{RT}} &\gg 1 \\ \exp \left\{ -\frac{\Delta G_{R_f}}{RT} + \frac{\Delta G_{R_m}}{RT} \right\} &\gg 1 \\ \exp \left\{ -\frac{\Delta G_{R_f} - \Delta G_{R_m}}{RT} \right\} &\gg 1 \\ \exp \left\{ -\frac{\Delta H_{R_f} - \Delta H_{R_m} - T(\Delta S_{R_f} - \Delta S_{R_m})}{RT} \right\} &\gg 1 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Werte für die Unterschiede der Enthalpien [36] und Entropien kann überprüft werden, ob diese Näherung gerechtfertigt ist.

$$\begin{aligned} \Delta H_{R_m} - \Delta H_{R_f} &\approx 8000 \quad [J/mol] \\ \Delta S_{R_m} - \Delta S_{R_f} &\approx R \ln 2 \quad [J/mol * K] \end{aligned}$$

\Rightarrow

$$\frac{K_m}{K_f} = \exp \left\{ -\frac{-8000 J/mol}{RT} + \frac{\ln 2}{R} \right\} \gg 1$$

Diese Aussage ist um so besser erfüllt, je niedriger die Temperatur ist. Aber selbst bei 500 K ist die Näherung noch hinreichend erfüllt, da gilt: $7,4 \gg 1$.

Tatsächlich läßt sich dieser Effekt bei der Ermittlung der Sieverts konstanten im System LaNi_5 gut beobachten. Die ermittelten Werte liegen nahezu auf einer Geraden, erst die Werte bei höheren Temperaturen weichen nach unten, zu kleineren Werten, ab, da sich die Besetzung der 6m-Plätze bemerkbar macht. Die Abweichungen von der theoretisch zu erwartenden Gerade sind dann erheblich, wenn man verschiedene

Meßreihen unterschiedlicher Arbeiten miteinander vergleicht. Hier sind systematische Abweichungen festzustellen. Innerhalb solcher Meßreihen sind die Abweichungen nur gering, so daß die Absorptionsenthalpie innerhalb eines entsprechenden Temperaturintervalls näherungsweise konstant ist. Die Abweichungen bzw. Fehler durch unterschiedliche Messungen und deren Auswertung übersteigen die Abweichungen durch eine eventuelle Temperaturabhängigkeit der Absorptionsenthalpie beträchtlich.

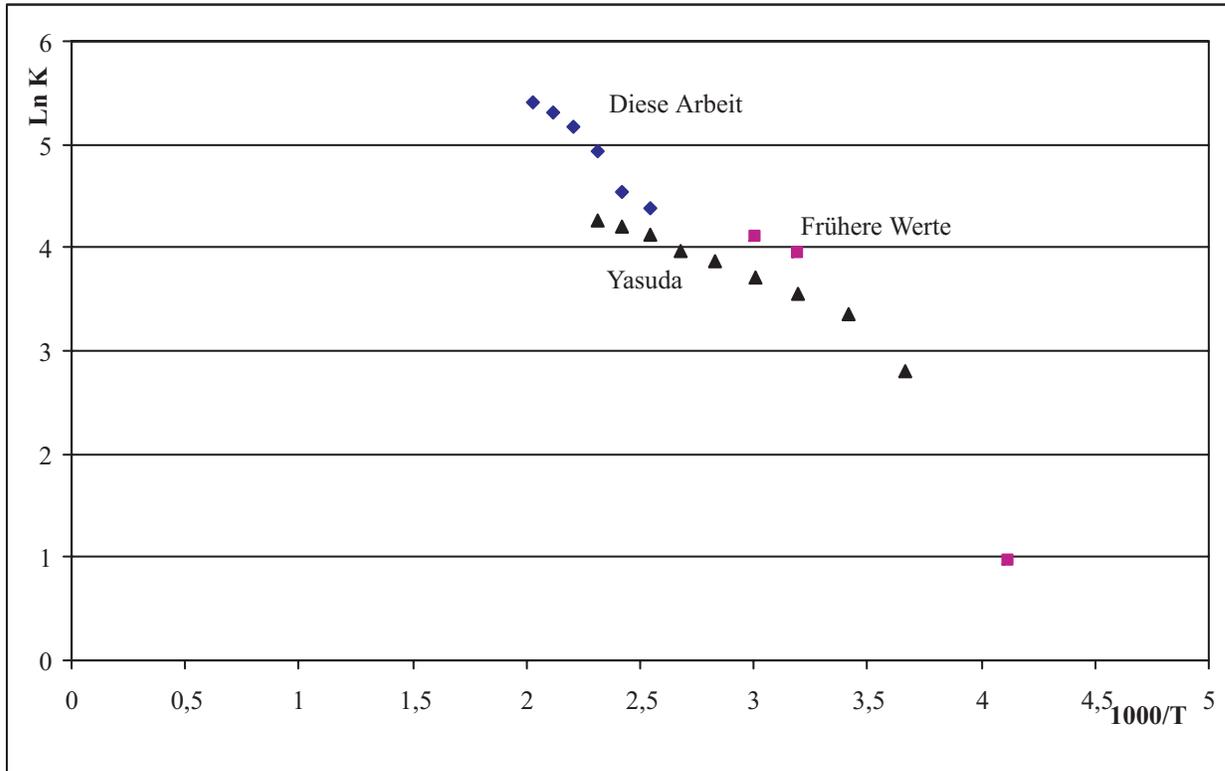


Abbildung 49: Sievertskonstanten für LaNi_5

Bei den weiteren Systemen ist dieser Zusammenhang nicht so eindeutig. Tatsächlich (Vergleiche Abschnitt 4.5.1, Seite 89 bzw. Abbildung 3) werden hier auch in der α -Phase zweifellos schon verschiedene Platzarten besetzt, die sich durch eine Modifikation der Umgebung aus den 3f-Clustern ableiten.

In Abbildung 50 sind die ermittelten Sievertskonstanten für die erste Näherung, also die Annahme der Besetzung der 6i-Plätze in der α -Phase, dargestellt.

In Abbildung 51 sind die ermittelten Sievertskonstanten für die zweiten Näherung, also die Annahme der Besetzung der 3f-Plätze in der α -Phase, dargestellt.

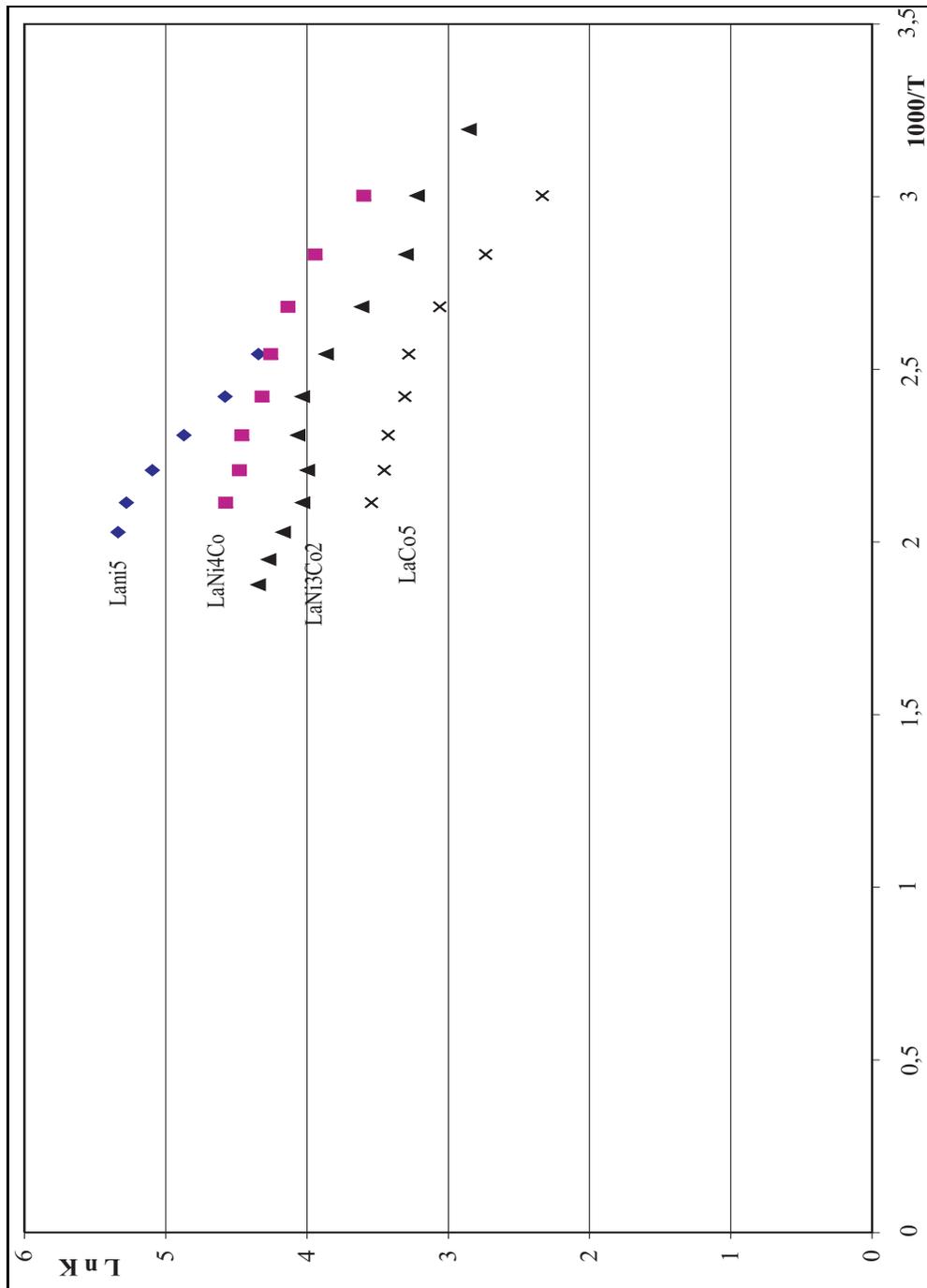


Abbildung 50: Sievertskonstanten bei Besetzung der 6i-Plätze im Vergleich (erste Näherung)

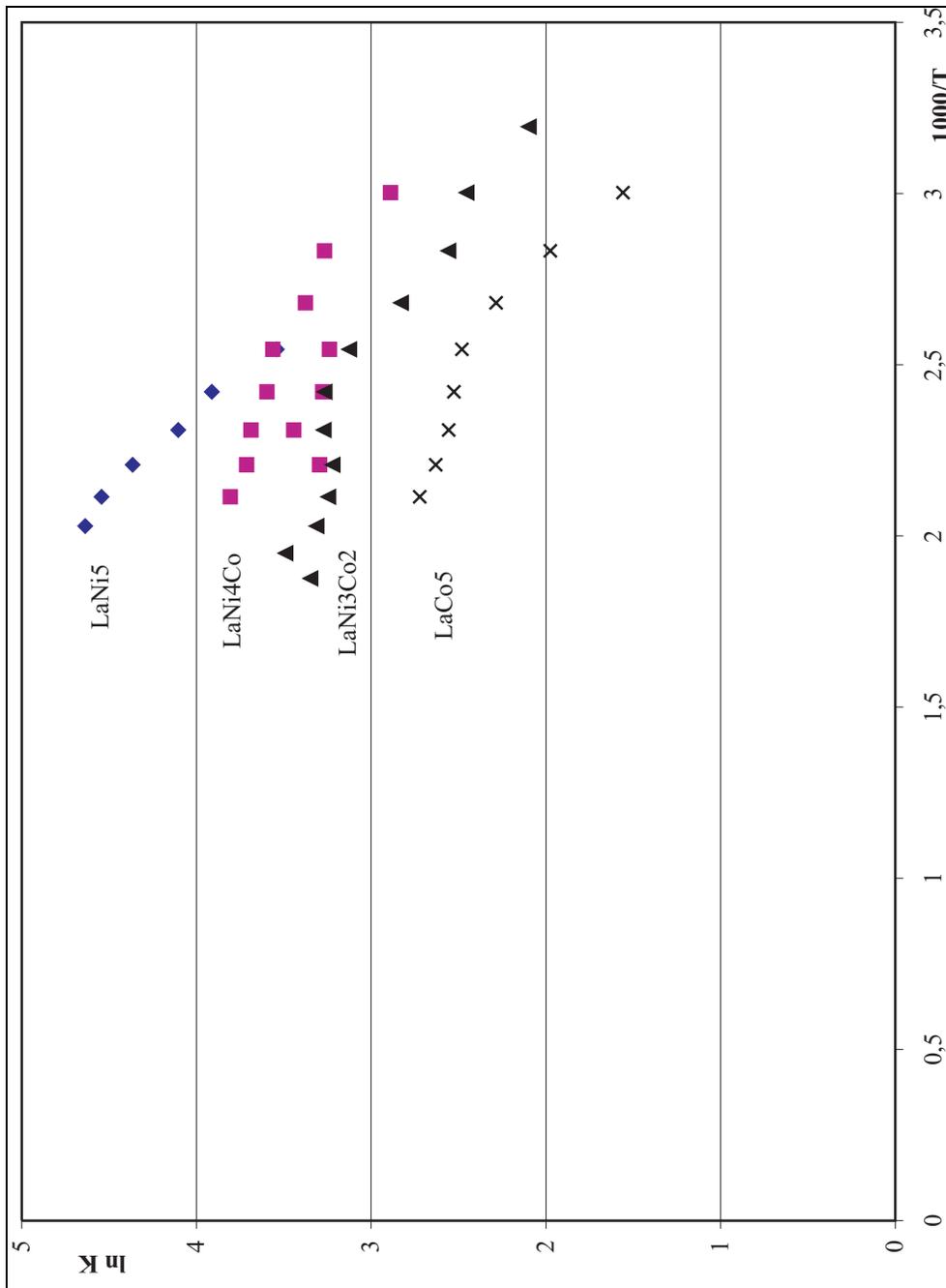


Abbildung 51: Sieverts konstanten bei Besetzung der 3f-Plätze im Vergleich (zweite Näherung)

Die Auswertung setzt voraus, daß die Absorptionenthalpie ΔH nicht von der Temperatur abhängig ist. Es werden aber mehrere Platzarten, die sich zwar nur wenig

unterscheiden, aber dennoch nicht identisch sind, gleichzeitig besetzt. Daher wird die Absorptionenthalpie vom besetzten Platz abhängen.

Über die sich mit der Temperatur ändernde Verteilung der Wasserstoffatome auf die Plätze ist damit auch die Absorptionenthalpie nicht mehr von der Temperatur unabhängig. Daher ergeben sich Werte, die einer Mittelung über alle Plätze entsprechen.

Es ergeben sich aus den Messungen dieser Arbeit die in Tabelle 7 angegebenen Werte für die Absorptionenthalpien und Absorptionentropien.

Legierung	1. Näherung		2. Näherung	
	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS
	kJ/mol K	kJ/mol	kJ/mol K	kJ/mol
LaNi ₅	16,22	77,32	16,79	72,33
LaNi ₄ Co	7,47	53,00	7,53	47,45
LaNi ₃ Co ₂	9,09	54,37	8,87	47,45
LaCo ₅	10,30	51,96	10,10	44,61

Tabelle 7: Absorptionenthalpien und Absorptionentropien

5 Zusammenfassung

Mit einer elektronischen Mikrowaage wurden im Temperaturbereich von 313 bis 533 K und im Druckbereich von 0,01 bis 120 bar Wasserstoff–Absorptionsisothermen an den Legierungen LaNi_5 , LaNi_4Co , LaNi_3Co_2 und LaCo_5 gemessen.

Die Elementarzellen der binären Randlegierungen LaNi_5 und LaCo_5 enthalten jeweils eine große Zahl von Zwischengitterplätzen, die für eine Besetzung mit Wasserstoffatomen in Frage kommen, zunächst die größeren mit der niedrigsten Energie, bei steigender Wasserstoff-Konzentration auch solche mit höherer Energie. Auch bei den höchsten bisher angewendeten Wasserstoff-Drucken von 1000 bar bleibt jedoch der größte Teil dieser Zwischengitterplätze unbesetzt, da eine empirische, auch theoretisch gut begründete, Regel besagt, daß die gelösten Wasserstoff–Atome sich nur bis auf einen Minimalabstand von 0,21 nm einander nähern. Diese Bedingungen führen zu einem maximalen Wasserstoff/Metall–Verhältnis von ca. 1,5 bei 1000 bar und von ca. 1,2 bei 150 bar.

Eine statistische Beschreibung der binären Randsysteme ist bereits von *Brodowsky*, *Yasuda* und *Itagaki* vorgelegt worden, die die Energieunterschiede des Wasserstoffs auf den verschiedenen Platzarten und das Ausschließungsvolumen berücksichtigt. Zur Deutung der an den Absorptionsisothermen unterhalb einer kritischen Temperatur zu beobachtenden Mischungslücken wurde zusätzlich der Einfluß der Volumenzunahme durch den gelösten Wasserstoff auf die Exzeßfunktionen berücksichtigt, später weiterhin die Verschiebung der *Fermi*–Energie.

Bei den ternären intermetallischen Phasen entsteht die Komplikation, daß das Energieniveau eines Zwischengitterplatzes nicht einheitlich ist, sondern je nach der Zahl der als nächste Nachbarn vorhandenen Nickel– bzw. Kobaltatome abgestuft ist. Diese Aufspaltung der Energieniveaus konnte nicht quantitativ berücksichtigt werden, sie trat jedoch bei der Gegenüberstellung der Absorptionsisothermen verschiedener Legierungen deutlich in Erscheinung.

Die Messungen haben ergeben, daß der für praktische Anwendungen bedeutsame Plateaudruck beim Übergang von den LaNi_5 –Legierungen zu den LaCo_5 –Legierungen schrittweise um etwa Faktor zehn abnimmt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß die Löslichkeit in verwandten intermetallischen Phasen mit dem Volumen der Elementarzelle ansteigt.

Der Wasserstoff ist in Metallen in atomarer Form gelöst, als Folge davon existiert bei niedrigen Konzentrationen das *Sievertssche* Gesetz, wonach bei vorgegebener Temperatur die Wurzel aus dem Wasserstoff-Druck der Konzentration proportional ist. Bei einheitlicher Platzart, wie etwa im System Palladium, ergibt die Auftragung des Logarithmus der *Sieverts*-Konstanten gegen die reziproke Temperatur Geraden. Im Falle einer Mischbesetzung mehrerer Platzarten erhält man gekrümmte Linien, aus denen man den Energieunterschied berechnen kann. Bei den Experimenten wurde Wert darauf gelegt, den Temperaturbereich so weit wie möglich auszudehnen, um die Krümmung der *Arrhenius*-Linien zuverlässig erkennen zu können.

Summary

Hydrogen absorption isotherms of the alloys LaNi_5 , LaNi_4Co , LaNi_3Co_2 , and LaCo_5 were measured with an electronic microbalance between 313 and 533 K and between 0.01 and 120 bar.

The unit cells of the binary alloys LaNi_5 and LaCo_5 contain a large number of interstitial sites of various kinds, which have to be considered for the occupation with hydrogen. Initially, the larger sites, which require the lowest energy, are filled. At rising concentrations the smaller sites associated with higher energy are successively entered. However, even at the highest hydrogen pressures of 1000 bar applied so far, most interstitial sites remain empty, due to an empirical rule, which is theoretically well understood, that the dissolved hydrogen atoms cannot approach each other closer than the minimal distance of 0.21 nm. These conditions lead to a maximal hydrogen/metal ratio of 1.5 at 1000 bar and of roughly 1.2 at 150 bar.

A statistical description of the two binary alloys has already been presented by *Brodowsky*, *Yasuda*, and *Itagaki*, which includes the energy differences of hydrogen in the various classes of sites. For the interpretation of the miscibility gaps below a critical temperature the influence of the volume expansion of the dissolved hydrogen on the excess functions was taken into account, similarly the shift of the *Fermi* energy of the system.

In the ternary alloys, there is the complication that the energy of the sites is not equal within each group but that the levels have a distribution according to the number of Ni or Co atoms, respectively, around a particular interstitial site. Although this splitting up of the energy levels could not be treated quantitatively, it was very evident in the juxtaposition of the absorption isotherms of the various alloys.

The measurements have shown, that the plateau pressure, which is important for the practical application of these alloys, is lowered in steps in the transition from LaNi_5 to LaCo_5 up to a factor of 10 for the pure binary alloys. This is in accordance with the general observation, that the hydrogen solubility of related alloys increases with the volume of the unit cell.

Hydrogen in metals dissociates into atoms. As a consequence, the solubility follows *Sievert's Law*, according to which, at low hydrogen content, the square root of the pressure is proportional to the concentration. In metals with only one accessible kind

of sites, e. g. in palladium, a plot of the logarithm of *Sievert's* constants vs. reciprocal temperature leads to straight lines. In the case of mixed occupation of several kinds of sites, these lines are curved. For this reason, the experiments were carried out in as wide a temperature range as possible, in order to obtain a sizable curvature of the *Arrhenius* lines.

Literatur

- [1] J. H. N. Vucht, F. A. Kuijpers, H. C. A. Bruning, *Philips Res. Repts.* **25** (1970) 133.
- [2] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals 1986, 1468.
- [3] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals 1986, 782.
- [4] *Binary Alloy Phase Diagrams 2nd. Ed.*, Compactdisc, ASM International, Metals Park 1996.
- [5] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter (1985).
- [6] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Band 21 (1982) 238.
- [7] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Band 17 (1982) 300.
- [8] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Band 12 (1976) 73.
- [9] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Band 14 (1977) 269.
- [10] A. Percheron-Guègan, J.-M. Welter, *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Intermetallic Compounds I* **63** (1988) 11.
- [11] A. E. Dwight, *Trans ASM* **53** (1961) 495.
- [12] F. A. Kuijpers, B. O. Loopstra *J. de Phys. Suppl.* **32** (1971) C1-657.
- [13] F. A. Kuijpers, B. O. Loopstra *J. Phys. Chem. Solids* **35** (1974) 301.
- [14] F. A. Kuijpers, *Philips Res. Rep. Suppl.* **2** (1973).

- [15] H. H. Van Mal, K. H. J. Buschow, F. A. Kuijpers, *J. Less-Common Met.* , 32 (1973) 289.
- [16] F. A. Kuijpers, *Berichte d. Bunsen-Ges.* 76/12 (1972) 1220.
- [17] A. C. Switendick, *Z. Phys. Chem. N. F.* 117 (1979) 89.
- [18] D. W. Westlake, *J. Less-Common Met.* 91 (1983) 1.
- [19] T. Takeshita et al., *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5636.
- [20] E. Akiba, K. Nomura, S. Ono, *J. Less-Common Met.* 129 (1987) 159.
- [21] E. Akiba, H. Hayakawa, Y. Ishido, K. Nomura, S. Shin, *Z. Phys. Chem. N. F.* 163 (1989) 291.
- [22] S. Ono, K. Nomura, E. Akiba, H. Uruno, *J. Less-Common Met.* , 113 (1985) 113.
- [23] H. Hayakawa, K. Nomura, Y. Ishido, E. Akiba, H. Asano, F. Izumi, N. Watanabe, *J. Less-Common Met.* , 143 (1988) 315.
- [24] H. Schnabel, *Ber. Bundesges. Physik. Chem.* , 68 (1964) 584.
- [25] S. K. Malik, F. J. Arlinghaus, W. E. Wallace, *Phys. Rev. B.* , 16 (1977) 1242.
- [26] R. Heckmann, *J. Chem. Phys.* , 40 (1964) 2958.
- [27] R. Heckmann, *J. Chem. Phys.* , 46 (1967) 2158.
- [28] G. G. Libowitz, J. G. Pack, *J. Chem. Phys.* , 50 (1969) 3557.
- [29] M. Gupta *J. Less-Common Met.* , 130 (1987) 219.
- [30] M. Gupta *Z. Phys. Chem.* , 163 (1989) 517.
- [31] H. Buchner *Energiespeicherung in Metallhydriden* Springer-Verlag, Wien 1982.
- [32] D. Riechers *Verkehr und Technik* 10 (1997).
- [33] V. Güther, A. Otto *J. Alloys and Comp.* 293–295 (1999) 889.
- [34] G. Sandrock *J. Alloys and Comp.* 293–295 (1999) 877.

- [35] G. Sandrock *J. Less-Comm Met.* 104 (1984).
- [36] K. Yasuda, Dissertation, Kiel 1993.
- [37] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, *J. Inorg. Chem.* 13 (1974) 218.
- [38] J. J. Reilly, *Slid State*, (1974) 90.
- [39] L. Schlapbach, *Topics in Applied Physics* 67 (1992) 15.
- [40] K. Yasuda, Privatmitteilung, Universität Kiel 1993.
- [41] W. Zhang, J. Cimato, A. J. Goudy, *J. Alloys Comp.* , 201 1993 175.
- [42] K. Nomura, H. Uruno, S. Ono, H. Shinozuka, S. Suda, *J. Less-Common Met.* ,107 (1985) 221.
- [43] J. E. Lakner, F. S. Uribe, S. A. Steward, *J. Less-Common Met.* , 72 (1980) 87.
- [44] H. Uchida, K. Terao, Y. C. Huang, *Z. Physik. Chem.* , 164 (1989) 1275.
- [45] P. Selvam, K. Yvon, *J. Less-Common Met.* , 171 (1991) L17.
- [46] K. Yasuda, Privatmitteilung, 2001.
- [47] K. Schlotfeld, Die Löslichkeit des Wasserstoffs in der intermetallischen Phase LaNi₅, Kiel 1995.
- [48] K. Yasuda, H. Brodowski, *Proc. 1st. Int. Conf. on Processing Materials for Properties*, Minerals, Metals and Materials Society, 1993 221.
- [49] E. Wicke, H. Brodowsky, *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II* 29 (1978) 73.
- [50] D. Ohlendorff, H. E. Flotow, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 2937.
- [51] B. S. Bowerman, C. A. Wulff, G. E. Biehl, T. B. Flanagan, *J. Less-Common Met.* , 73 (1980) 1.
- [52] D. Ohlendorff, H. E. Flotow, *J. Less-Common Met.* , 73 (1980) 25.
- [53] J. J. Murray, M. L. Post, J. B. Taylor, *J. Less-Common Met.* , 73 (1980) 33.

- [54] J. J. Murray, M. L. Post, J. B. Taylor, *J. Less-Common Met.* , 80 (1981) 201.
- [55] M. L. Post, J. J. Murray, D. M. Grant, *Z. Phys. Chem.* , 163 (1989) 135.
- [56] Weifang Luo, Seifang Luo, J. D. Clewley, T. B. Flanagan, *J. Alloys Comp.* , 202 (1993) 147.
- [57] A. Sievert, *Z. physik. Chem.* **88** (1914) 451.
- [58] F. F. Lynch, J. J. Reilly, *J. Less-Common Met.* , 87 (1982) 225.
- [59] G. Busch, L. Schlapbach, Th. v. Waldkirch; Hydrogen for Energy-storage, Pergamon-Press (1987) 287.
- [60] Cobalt-News, April 2004, www.theccdi.com
- [61] Londoner Metal Exchange, www.lme.co.uk, April 2004
- [62] E. W. Justi, H. H. Ewe, A. W. Kalberlah, N. M. Saridalis, H. M. Schaefer, *Energy Convers.* , 10 (1970) 183.
- [63] J. J. G. Willems, *Philips J. Res.* 39 (1984) 1.
- [64] G. Busch, L. Schlapbach, A. Seiler, Hydrides for energy-storage, Pergamon Press. (1978) 293.
- [65] K. H. J. Buschow, A. R. Miedema, Hydrides for energy-storage, Pergamon Press. (1978) 235.
- [66] Degussa-Meátechnik, Katalog 8123, Degussa AG, Hanau.
- [67] Robert C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Ohio.
- [68] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, II Band, 2. Teil, Springer-Verlag, Berlin, 1960.
- [69] J. J. Reilly, *Inorg. Synth.* , 22 (1983) 90.

A Druck- und Temperaturkalibrierung

Die Temperatur des Systems wurde mit einem Pt100-Widerstandsthermometer gemessen, das einen Nennwiderstand von 100Ω bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$. haben sollte. Eine Eichung ergab bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ $100,25 \Omega$, so daß alle gemessenen Werte zunächst durch 1,0025 geteilt wurden [66].

Die Drucksensoren wurden gegen Kohlendioxid kalibriert [36]. Der Dampfdruck von Kohlendioxid ist oberhalb von 244 K tabelliert [67] oder kann nach folgenden Gleichungen berechnet werden [68].

5 bis 50 atm

$$p[\text{torr}] = -1353/T + 27,5 - 8,143 \log T + 6,259 * 10^{-3}T$$

1 bis 5 atm

$$p[\text{torr}] = -1429/T + 11,76 - 0,6746 \log T$$

0 bis 1 atm

$$p[\text{torr}] = -1405/T + 8,58 + 0,87 \log T - 0,0039T$$

In Tabelle 8 sind die absoluten Drucke des CO_2 und die mit den Drucksensoren P1 und P2 (Abbildung 20) gemessenen Werte verzeichnet.

Daraus ergeben sich folgende Gleichungen für die Kalibrierung der beiden Druckmeßgeräte:

$$P1 : p_{real} [\text{bar}] = 0,9959 p_{gem} [\text{bar}] + 1,248 [\text{bar}]$$

$$P2 : p_{real} [\text{torr}] = 1,0613 p_{gem} [\text{Willk. Einheiten}]$$

Die Ergebnisse der Kalibrierung sind in den Abbildungen 52 und 53 dargestellt.

Das Druckmeßgerät P3 (Abbildung 20) wurde folgendermaßen kalibriert:

Ein vollständig mit Quecksilber gefülltes U-Rohr, das einseitig verschlossen war, war über eine gemeinsame Rohrleitung mit dem Druckmeßgerät P3 einerseits und einer Vakuumpumpe andererseits verbunden. Der absolute Druck in diesem System wurde durch Beobachtung des Höhenunterschiedes der beiden Schenkel des U-Rohres durch ein Fernrohr ermittelt. Gleichzeitig wurde die Druckanzeige in willkürlichen Einheiten

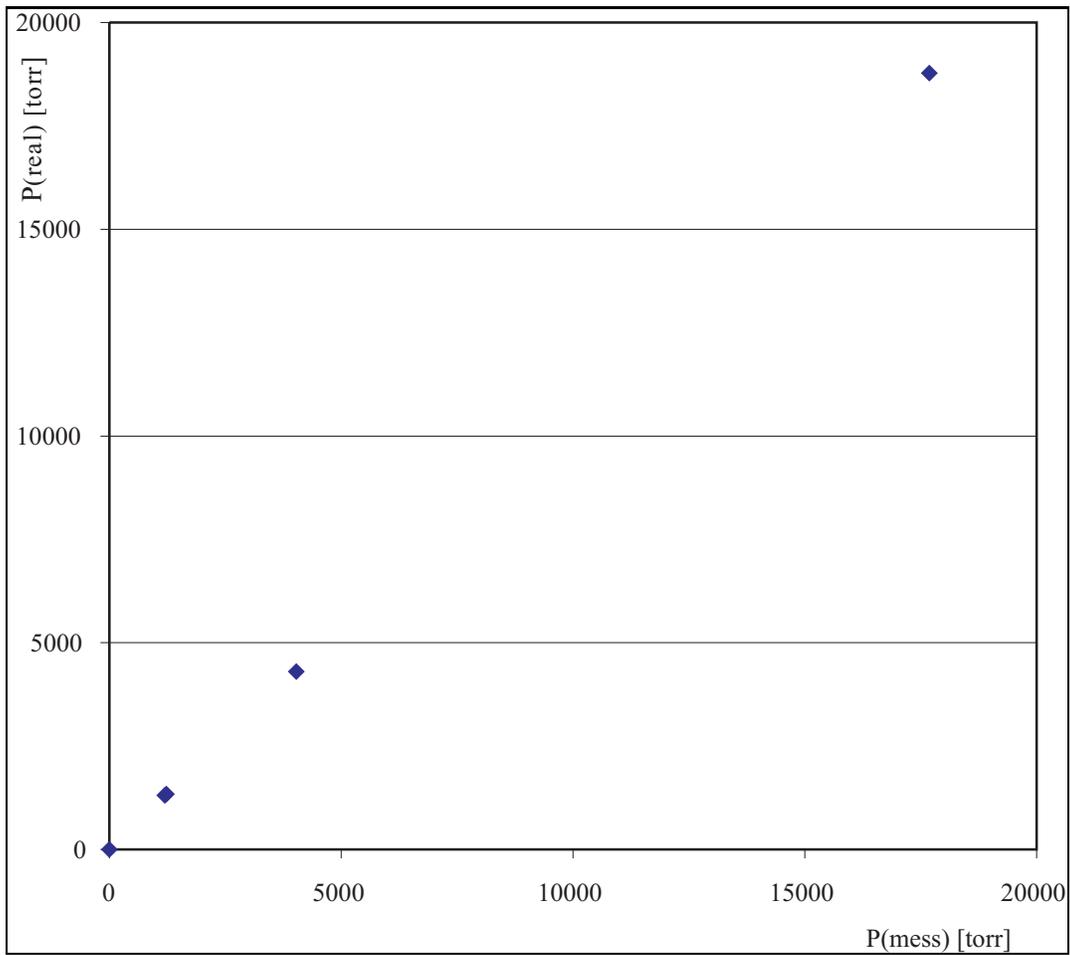


Abbildung 52: Kalibrierung des Druckmeßgerätes P1

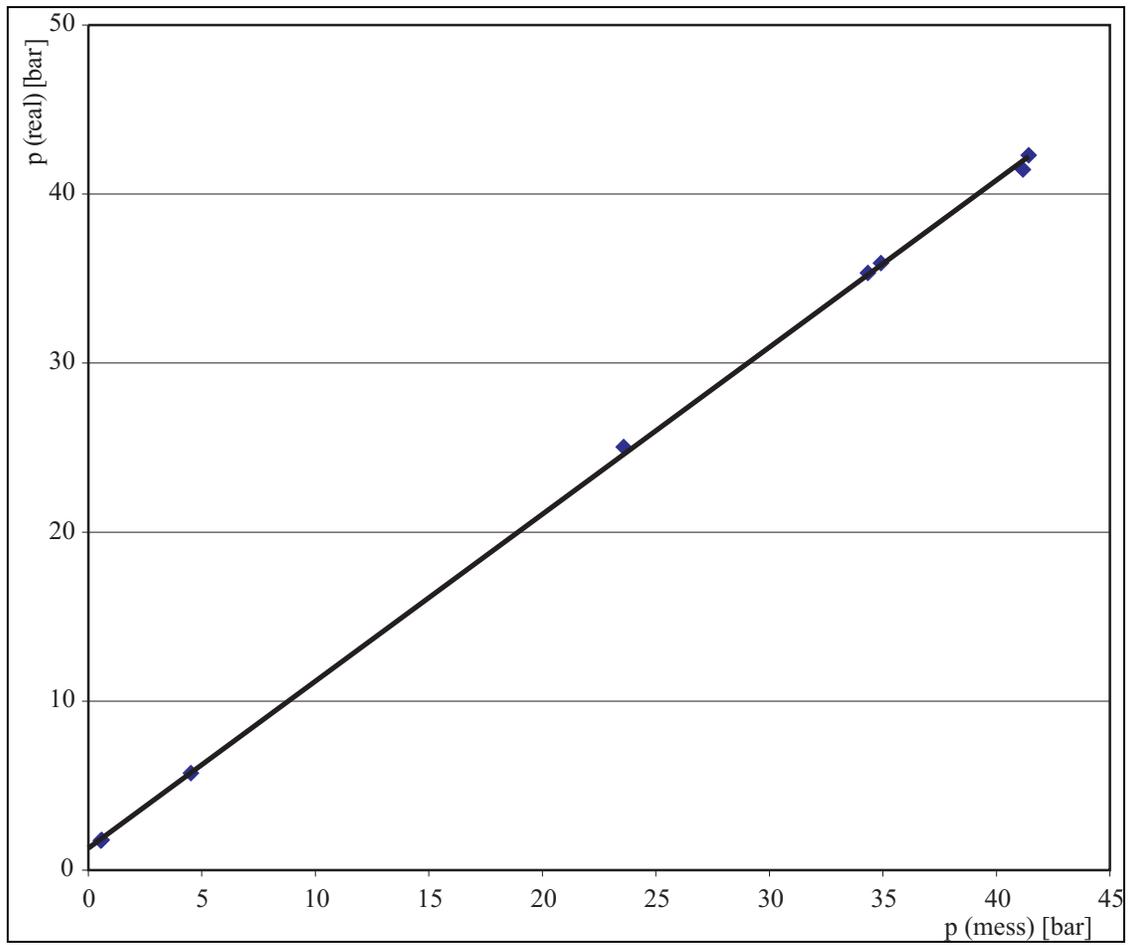


Abbildung 53: Kalibrierung des Druckmeßgerätes P2

T [K]	$p_{abs.}$		$p_{gem.}(P2)$ [torr]	$p_{gem.}(P1)$ [bar]
	[torr]	[bar]		
280,9		42,30		41,42
280,7		41,46		41,17
274,3		35,91		34,91
273,7		35,33		34,34
261,3	18778	25,04	17688	23,58
219,0	4305	5,740	4029	4,51
201,8	1341	1,787	1226	0,59
201,5	1309	1,745	1194	0,55
	0		0	

Tabelle 8: Absoluter und gemessener Druck von Kohlendioxid

abgelesen. Die Grenze dieses Kalibrierungsverfahrens lag in der Genauigkeit, mit der die Höhe der beiden Quecksilbersäulen bestimmt werden konnte. Die Tabelle 9 verzeichnet die Meßwerte, die in Abbildung 54 dargestellt wurden.

Daraus ergibt sich folgende Gleichung für die Kalibrierung des dritten Druckmeßgerätes:

$$p_{real}[torr] = p_{gem} [Willk. Einheiten]/393,6 + 0,707$$

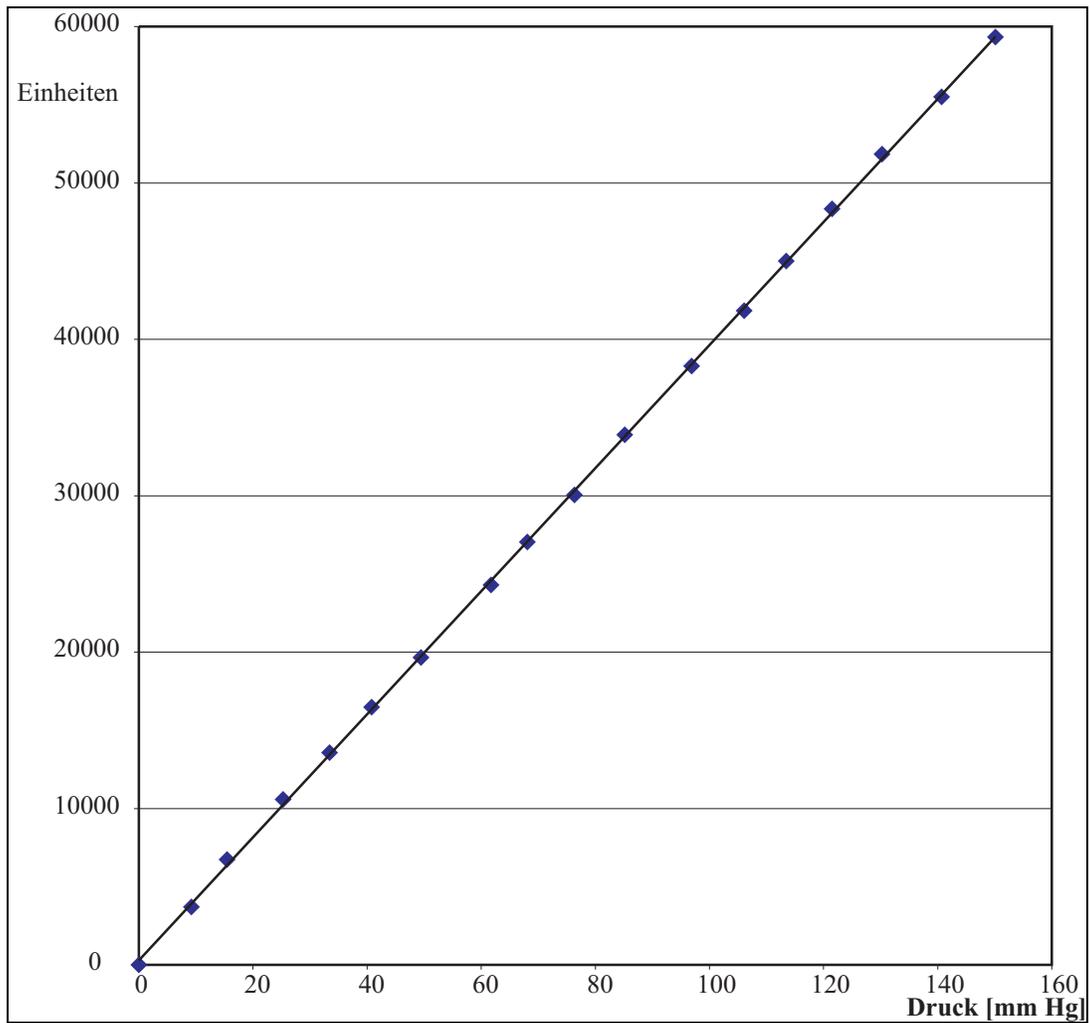


Abbildung 54: Kalibrierung des Druckmeßgerätes P3

Druck [mm Hg]	Anzeige	Druck [mm Hg]	Anzeige
0,000	0,000	76,350	30055
9,200	3700	85,160	33905
15,470	6740	96,870	38295
25,300	10575	106,110	41825
33,450	13570	113,460	45010
40,820	16485	121,500	48345
49,470	19660	130,270	51845
61,720	24285	140,710	55495
68,060	27030	150,100	59330

Tabelle 9: Kalibrierung des Druckmeßgerätes 3

B Präparation und Eigenschaften von FeTi und MmNi₅

Die Präparation der beiden Reservoirsubstanzen wird in diesem Abschnitt beschrieben. Die benötigten Mengen des FeTi und MmNi₅ wurden unter der Annahme festgelegt, daß 60 % der theoretischen Kapazität nutzbar sind.

Das Ni-substituierte MmNi₅ war sehr spröde. Es wurde in einem Achatmörser zerkleinert und gesiebt. Etwa 300 g MmNi₅ wurden in das Reservoir 2 (Abbildung 20) gebracht. Das Reservoir wurde verschlossen und evakuiert und anschließend auf ca. 500 K erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde Wasserstoff mit einem Druck von etwa 20 bar eingelassen, um an der Oberfläche adsorbierte Stoffe (vor allem Sauerstoff) mit Wasserstoff reagieren zu lassen. Nach 30 Minuten wurde wieder evakuiert. Anschließend wurde der Wasserstoffdruck auf 30 bar erhöht. Nach einiger Zeit wurde der Ofen entfernt, so daß sich das Reservoir abkühlen konnte. Noch während des Abkühlens absorbierte das MmNi₅ den Wasserstoff sehr schnell. Dieser gesamte Aktivierungszyklus

wurde zwölfmal wiederholt, so daß sich keine anderen Gase, außer Wasserstoff, mehr im System befanden. Wenn das so vorbereitete Reservoir 2 auf 500 K erwärmt wurde, konnte ein Wasserstoffdruck von bis zu 50 bar realisiert werden.

Das FeTi wurde ebenfalls in einem Achat-Mörser zerkleinert und gesiebt. Die Legierung konnte an der Luft zerkleinert werden, auf eine Schutzgasatmosphäre konnte verzichtet werden [37, 69]. Etwa 500 g der Legierung wurden in das Reservoir 1 (Abbildung 20) gebracht und analog zum MmNi_5 aktiviert. Der Wasserstoffdruck zur Behandlung der Oberfläche betrug jedoch nur etwa sieben bar. Nach mehr als einer Stunde wurde das Reservoir 1 evakuiert und anschließend mit Wasserstoff bis zu einem Druck von 50 bar gefüllt. Dieser Druck wurde durch Erwärmen des Reservoirs 2 auf etwa 450 K erreicht. Jetzt erst wurde das Reservoir 1 auf etwa 400 K erwärmt. Dieser gesamte Prozeß wurde ebenfalls mehrfach durchgeführt. Am Anfang war es möglich, einen Druck von fast 75 bar durch Erwärmen des Reservoirs 1 auf 500 K zu erzielen. Während der Messungen wurde der Druck zunächst dadurch abgesenkt, daß die abgekühlten Reservoirs wieder gefüllt wurden. Daher konnten 75 bar bereits durch Erwärmen des Reservoirs 1 auf etwa 470 K erreicht werden. Abbildung 55 zeigt zur Charakterisierung der verwendeten Speichermaterialien den Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur.

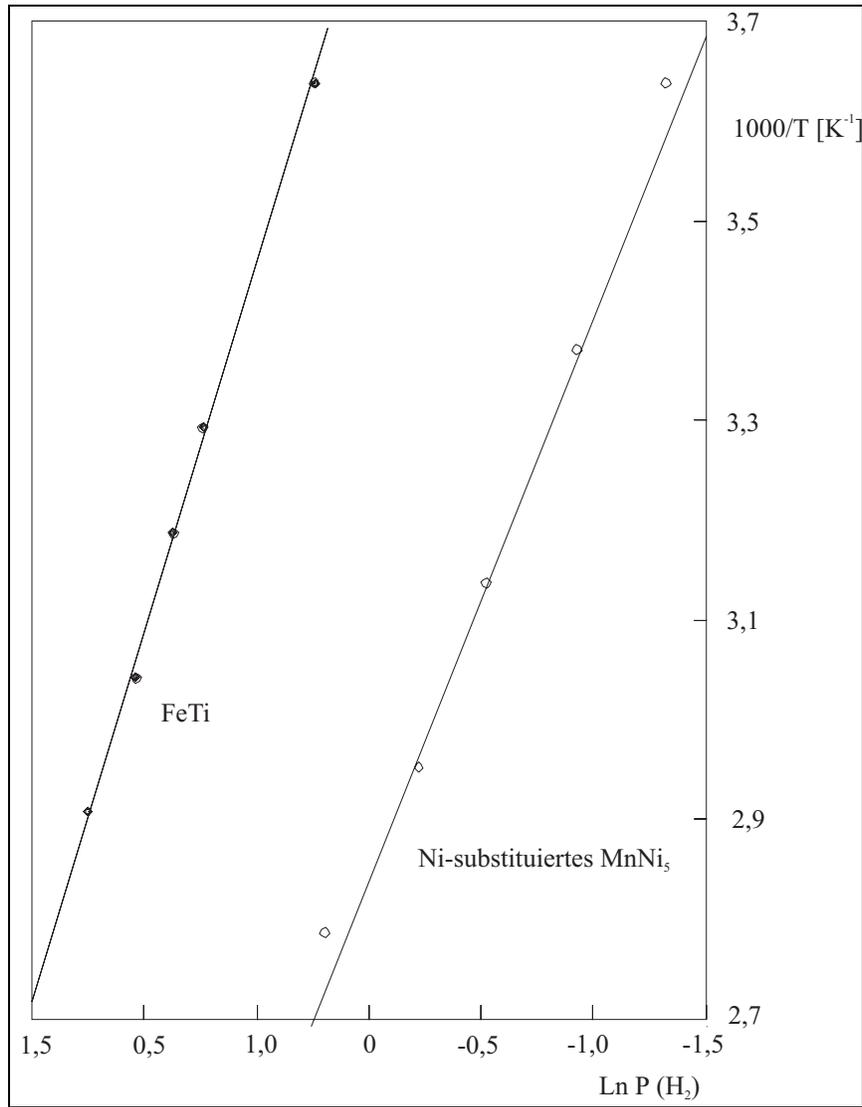


Abbildung 55: Wasserstoff-Plateaudruck in FeTi und Ni-substituiertem MnNi_5

C Zwischengitterplätze und ihre Positionen in AB_5 -Intermetallen

Die Strukturen vom $CaCu_5$ -Typ gehören zur Raumgruppe $P6/mmm$. Die für die Wasserstoffabsorption relevanten Zwischengitterplätze sind:

$$3f \quad 1/2,0,0; 0,1/2,0; 1/2,1/2,0$$

$$6i \quad 1/2,0,\pm z; 0,1/2,\pm z; 1/2,1/2,\pm z;$$

$$12n \quad \pm x,0, \pm z; \pm x,0, \mp z; 0,\pm x, \pm z; 0,\pm x, \mp z; \pm x,\pm x, \pm z; \pm x,\pm x, \mp z;$$

$$6m \quad \pm x,\pm x, 1/2; \pm x, \pm 2x, 1/2; \pm 2x,\pm x, 1/2;$$

$$12o \quad \pm x,\pm 2x,\pm z; \pm x,\pm 2x,\mp z; \pm 2x,\pm x,\pm z; \pm 2x,\pm x,\mp z; \pm x,\pm x,\pm z; \pm x,\pm x,\mp z$$

$$4h \quad 1/3,2/3m,\pm z; 2/3,1/3,\pm z$$

Zahlreiche weitere Zwischengitterplätze bleiben unberücksichtigt, da sie zu klein sind, um von Wasserstoffatomen besetzt werden zu können. In der Raumgruppe $Cmmm$ stehen die folgenden Zwischengitterplätze für die Aufnahme von Wasserstoff zur Verfügung.

$$4e \quad 1/4,1/4,0; 1/4,3/4,0$$

$$4h \quad \pm x,0,1/2$$

$$2b \quad 1/2,0,0$$

$$8q \quad \pm x,\pm y,1/2$$

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß die vorliegende Abhandlung mit dem Titel

„Die Wasserstoff-Löslichkeit in LaNi_5 -, LaCo_5 - und $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ -Legierungen“

abgesehen von der Beratung durch meinen akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Horst Brodowsky, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Ich habe bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen, weder an der CAU noch an einer anderen Hochschule.

Kiel den 21. April 2004

Knud Schlotfeld

Lebenslauf

Name	Knud Schlotfeld
Anschrift	Holtenuer Straße 22 24 105 Kiel
Geburtsdatum und -ort	19. Juli 1966, Husum/Nordsee
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Schulbildung	
8/72–7/76	Grund- und Hauptschule Friedrichstadt
8/76–7/85	Hermann-Tast-Schule, Husum
Schulabschluß	Abitur
10/85–9/87	Wehrdienst, Soldat auf Zeit bei der Marine
10/87–9/95	Studium Chemie (Diplom), an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel
22. 9. 1995	Abschluß Diplomprüfung
seit 10/1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Phys. Chemie der CAU, Abteilung technische Chemie
seit 4/2002	Mitarbeiter im Norddeutschen Strahlenschutzseminar

Danksagung

Mein Dank gilt zuerst meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Horst Brodowsky, für die interessante Themenstellung, die zahlreichen Diskussionen und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Technische Chemie gilt ebenso mein Dank für nützliche Ratschläge und Unterstützung.

Ergänzend möchte ich mich bei Herrn Will, dem Leiter der Institutswerkstatt, und seinen Mitarbeitern für die stets zügige Umsetzung meiner Wünsche bedanken.

Außerdem danke ich meiner Familie und einigen guten Freunden, die mich sehr unterstützt haben.