

Optimierung der Beladekinetik bzw. der
Phasenstabilität von Hydridspeichermaterialien bei
elektrochemischer Wasserstoffbeladung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.rer.nat

dem Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen

der Universität Dortmund

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Lyudmila Lyubenova

aus

Dupnitsa (Bulgarien)

Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2006

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Köster
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Fernández

Dortmund 2006

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Angestellte in der Arbeitsgruppe Werkstoffe & Korrosion des Fachbereiches Bio- und Chemieingenieurwesen der Universität Dortmund. Diese Arbeit wurde durch das Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Ko 668/29-1) sowie das Research Training Network-Projekt "Improved Hydrogen Sorption Kinetics in New Magnesium Composites for Clean Energy Storage and Transport" (HPRN-CT-2002-00208) unterstützt.

Ich möchte hiermit allen, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben, an dieser Stelle sehr herzlich danken. Besonders bedanke ich mich bei Frau Dr.-Ing. D. Zander und Herrn Prof. Dr. U. Köster für das interessante Thema sowie für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und die vielen hilfreichen Ratschläge und Diskussion.

Frau Prof. Dr. A. Fernández Camacho danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die freundliche Übernahme des Korreferates. Des Weiteren danke ich allen Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Werkstoffe & Korrosion und des Lehrstuhls Werkstoffkunde für die Unterstützung und vielen Diskussionen sowie für das gute Arbeitsklima. Weiterhin gilt mein Dank der technischen Mitarbeiterin M. Meuris, die mich bei der Durchführung der mikroskopischen Untersuchungen mit Rat und Hilfe unterstützt hat.

Die in dieser Arbeit verwendeten Mg-Pulverproben wurden von Dr. M. Dornheim, Dr. F. Aguey-Zinsou, Dr. J.R. Ares Fernandez am GKSS in Geesthacht und O. Friedrichs am Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Spanien, hergestellt. Ihnen danke ich dafür herzlich. Ein Teil der Experimente wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. T. Spassov („St. Kliment Ohridski“-Universität, Sofia, Bulgarien), Dr. J.C. Sánchez López, O. Friedrichs (Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Spanien) durchgeführt. Ihnen bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern und Omar für die Unterstützung meiner Ziele, ihr Verständnis und ihre Geduld, insbesondere während der letzten Monate der Entstehung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1 Methoden der Wasserstoffspeicherung	4
2.2 Speicherung von Wasserstoff in Metallen	5
2.2.1 Thermodynamik der Hydridbildung	6
2.2.2 Kinetik der Hydridbildung	7
2.3 Wasserstoffspeicherung in nanokristallinem Mg und quasikristallinen Zr-Basis Legierungen	8
2.3.1 Wasserstoffspeicherung in nanokristallinem Magnesium	10
2.3.2 Wasserstoffspeicherung in quasikristallinen Zr-Basis Legierungen	16
3. Experimentelle Methoden	21
3.1 Herstellung quasikristalliner Zr-Basis Legierungen	21
3.1.1 Lichtbogenschmelzen	21
3.1.2 Schmelzspinnen	21
3.1.3 Isotherme Wärmebehandlung	23
3.2 Herstellung nanokristalliner Mg-Elektroden	24
3.3 Probencharakterisierung	24
3.3.1 Röntgendiffraktometrie	24
3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie	25
3.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie	26
3.3.4 Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS)	26
3.3.5 Potentiodynamische Polarisationsmessungen	27
3.4 Elektrochemische Wasserstoffbeladung	33
3.5 Bestimmung des Wasserstoffgehaltes	35
4. Ergebnisse	37
4.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung von nanokristallinem Magnesium ohne und mit Nb ₂ O ₅	37
4.2 Elektrochemische Wasserstoffbeladung von nanokristallinem	

Magnesium ohne und mit Nb ₂ O ₅	41
4.2.1 Einfluss des Kompressionsdrucks auf die Wasserstoffspeicherung	41
4.2.2 Einfluss von PTFE- und Graphit-Zusätze auf die Wasserstoffspeicherung	43
4.2.3 Einfluss des Nb ₂ O ₅ -Katalysator auf die Wasserstoffspeicherung	43
4.2.4 Einfluss der Stromdichte auf die Wasserstoffspeicherung	45
4.2.5 Einfluss der Nb ₂ O ₅ -Katalysatorverteilung auf die Wasserstoffspeicherung	46
4.2.6 Einfluss der Nb ₂ O ₅ -Katalysatorkonzentration auf die Wasserstoffspeicherung	48
4.2.7 Einfluss der Mg-Partikelgröße auf die Wasserstoffspeicherung	51
4.3 Phasenstabilität quasikristalliner Zr-Basis Legierungen	53
4.3.1 Charakterisierung quasikristalliner Zr-Basis Legierungen	53
4.3.2 Einfluss der Schmelztemperatur vor dem Schmelzspinnen auf das Anlassverhalten metallener Zr _{68,5} Cu ₁₁ Ni ₁₁ Al _{7,5} Ag ₂ Gläser	60
4.3.3 Einfluss von Wasserstoff auf die Phasenstabilität teilquasikristalliner Zr-Basis Legierungen	62
5. Diskussion	68
5.1 Einfluss der elektrochemischen Oberflächenreaktionen auf die Wasserstoffspeicherung von nanokristallinem Mg und Nb ₂ O ₅	68
5.2 Einfluss der Elektrodenherstellungparameter auf die elektrochemische Wasserstoffspeicherung	70
5.3 Einfluss des Nb ₂ O ₅ -Katalysators auf die elektrochemische Wasserstoffspeicherung	72
5.4 Design teil-quasikristalliner Gefüge mit möglichst großen Quasikristallen in Zr-Basis Legierungen	75
5.5 Stabilität von Quasikristallen in Zr-Basis Legierungen bei elektrochemischer Wasserstoffbeladung	78
6. Zusammenfassung	81
7. Literatur	83

1. Einleitung

Nachhaltigkeit und Energiesparen sind wichtige Herausforderungen in der modernen Welt. Jeden Tag werden fossile Brennstoffen in einer Menge verbrannt, zu deren Entstehung 1000 Jahre und mehr notwendig waren. Die Nachfrage nach Energie steigt ständig, so dass die Versorgung mit Mineralöl und Erdgas sich schon zu unseren Lebzeiten deutlich verschlechtern könnte. Die mit knapper werdenden Energiereserven stark ansteigenden Preise beginnen auch alternative Energiequellen akzeptabel zu machen. Der Menschheit wird auch bewusst, dass ihr steigender Energiebedarf und insbesondere das Verbrennen fossiler Brennstoffe nicht nur die Umwelt vergiftet, sondern mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auch bewirkt, dass sich die Atmosphäre deutlich erwärmt. Antworten auf diese problematische Entwicklung sind Energieeinsparungen auf der einen, die Erschließung und Nutzung von nachhaltigen, unerschöpflichen Energiequellen auf der anderen Seite.

Durch Kernreaktionen im Inneren der Sonne versorgt Wasserstoff die Erde mit Energie. Ein Teil dieser Solarenergie kann zur Energieproduktion verwendet werden: durch direkte Nutzung von Sonnenenergie, aber auch zur Produktion des Energieträgers Wasserstoff. Kommt Wasserstoff mit Sauerstoff in Kontakt und wird die erforderliche Zündenergie zugeführt, so verbrennt er zu Wasser und gibt bis zu 90 % der Energie wieder ab, die man vorher zur Auftrennung des Wassers aufbringen musste. So ist der Kreislauf des erneuerbaren Energieträgers Wasserstoff geschlossen. Es entstehen keine Kohlenwasserstoffe, keine Schwefeloxide, kein Kohlenmonoxid, nicht einmal Kohlendioxid, welches sonst bei jeder Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht und welches wesentlich für den Treibhauseffekt mitverantwortlich ist.

Wasserstoff besitzt offensichtlich viele Vorteile, es bestehen aber nach wie vor beträchtliche Probleme bezüglich Speicherung und Transport. Druckwasserstoff bei 100 atm Gasdruck mit gleichem Energieinhalt wie Benzin nimmt ein ungefähr 30mal größeres Volumen ein. Flüssiger Wasserstoff ist ungefähr 10 mal dichter, Produktion und Speicherung sind aber noch viel zu teuer. Wasserstoff kann aber auch in Metallen, in einige Elementen und intermetallischen Verbindungen auch in der großen Quantität absorbiert werden. Dieser Vorgang ist durchaus reversibel.

Magnesium ist das leichteste, für die Wasserstoffspeicherung in Frage kommende Metall. In Magnesiumhydrid wird mit 7,6 Gew.-% H₂ der höchste Wasserstoffgehalt und damit die höchste Energiedichte unter vergleichbaren Hydriden erreicht. Nach wie vor aber ist die Be- und Entladekinetik für praktische Anwendungen nicht ausreichend, auch noch nicht bei der Verwendung von nanokristallinem Mg [1]. Einer praktischen Anwendungen in Ni/MH Batterien steht entgegen, dass dieses Material eine zu langsame Adsorptions-/Desorptions-Kinetik besitzt [2], was in einer hohen Aufladung/Entladung-Überspannung resultiert. In den letzten Jahren wird durch den Einsatz von Katalysatoren wie Nb₂O₅ versucht, die Kinetik zunächst bei gasförmiger Beladung weiter zu verbessern [3, 4, 5, 6]. Die praktische Anwendung in wässrigen Lösungen wird darüber hinaus begrenzt durch die schlechte Korrosionsbeständigkeit von Mg. Für eine Weiterentwicklung von Elektroden ist daher ein besseres Verständnis der Adsorptionskinetik, aber auch der Korrosionseigenschaften von nanokristallinem Mg äußerst wichtig.

In der recht neuen Gruppe der Quasikristalle könnten viel versprechende Materialien für die Wasserstoffspeicherung zu finden sein. Man nimmt an, dass ikosaedrische Quasikristalle auf Grund ihrer hohen Zahl an tetraedrisch koordinierten Einlagerungsplätzen besonders günstige Voraussetzungen als Wasserstoffspeichermaterial besitzen, sofern die erforderliche chemische Affinität gegeben ist. Es hat sich gezeigt, dass sowohl Ti- als auch Zr-Basis Quasikristalle bis zu Wasserstoffgehalten beladen werden können (Abb.1), wie sie von den besten kristallinen Speichermaterialien her bekannt sind [7, 8]. In früheren Untersuchungen an teil-quasikristallinen Zr-Cu-Ni-Al Legierungen wurden bei elektrochemischer Beladung Wasserstoffgehalte von bis zu H/M = 2,0 erzielt; außerdem konnte gezeigt werden, dass die beste Beladungskinetik bei einem quasikristallinen Volumenanteil von etwa 50% erreicht wird [8]. Es zeigten sich aber gravierende Probleme bezüglich der strukturellen Stabilität der Quasikristalle durch die Wasserstoffbeladung. Die Untersuchungen an teil-quasikristallinem Zr_{69,5}Cu₁₂Ni₁₁Al_{7,5} zeigten eine Umwandlung der quasikristallinen Phase bei Wasserstoffgehalten von H/M ≥ 0.4 in eine Sequenz rationaler Approximanten und bei sehr hohen Wasserstoffgehalten eine Amorphisierung [8, 9]. Bei einer gasförmigen Beladung bei 250°C [10] konnten diese Umwandlungen vermieden werden. Es ist anzunehmen, dass sich die Stabilität der Quasikristalle durch geeignete Wärmebehandlungen, Legierungsauswahl und weiteres Zulegieren verbessern lässt.

Ziel dieser Arbeit ist es, bei elektrochemischer Wasserstoffbeladung die Beladekinetik nanokristalliner Mg-Elektroden zu verbessern bzw. die Phasenstabilität von teil-quasikristallinen Zr-Cu-Ni-Al Legierungen zu erhöhen.

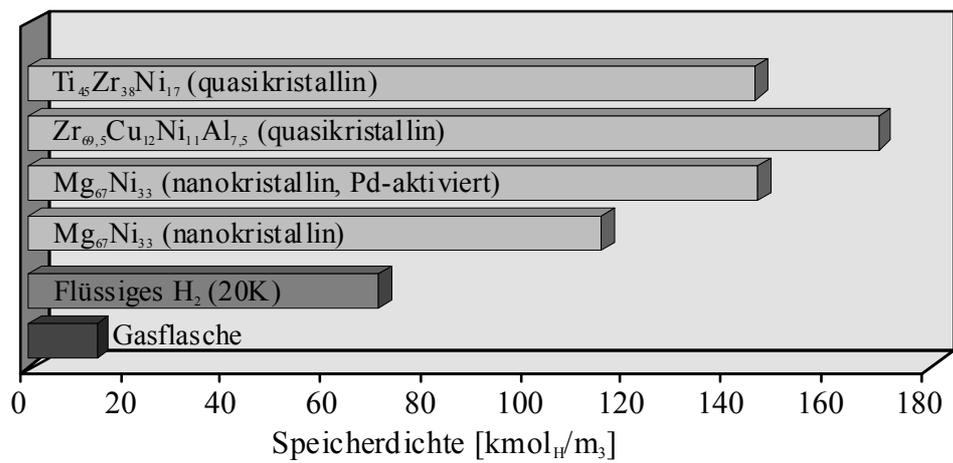


Abbildung 1: Wasserstoffgehalte verschiedener Speichermaterialien

2.Theoretische Grundlagen

2.1 Methoden der Wasserstoffspeicherung

Damit man Wasserstoff als Energieträger einsetzen kann, muss man ihn wirksam (mit möglichst hoher Dichte) und sicher (unter möglichst geringem Überdruck) speichern können. Vier Möglichkeiten zur Wasserstoffspeicherung sind bis heute entwickelt worden (Tabelle 1).

Arten der Wasserstoffspeicherung	
Benzin	⇒ Reformierung zu Wasserstoff
Methanol	
Komprimiertes Wasserstoffgas	
Kryogener flüssiger Wasserstoff	
Speicherung in Feststoffen	

Tabelle 1: Arten von Wasserstoffspeicherung

Der benötigte Speicherplatz hängt von der Art und Weise ab, wie und in welcher Form Wasserstoff gespeichert wird. Kohlenwasserstoffe oder Methanol sind Speicherformen, die über die Reformierungsreaktionen zu Wasserstoff verwandelt werden können. Dieser Weg ist eine Übergangslösung, bei der die Einrichtungen zum Wiederabtrennen des Wasserstoffs schwer und voluminös sind, so dass diese Variante nur für Schwerfahrzeuge in Frage kommt.

Komprimierten Wasserstoff kann man verwenden, wenn genügend Raum für die Speicherung von Wasserstoff vorhanden ist. In Druckgasflaschen beträgt der Überdruck 200 Atmosphären. Dies stellt ein gewisses Sicherheitsrisiko dar, da die Wasserstoffbehälter z.B. bei einem Zusammenstoß beschädigt werden und infolge des hohen Druckes explodieren können.

Wasserstoff kann auch in flüssiger Form gespeichert werden. Doch flüssiger Wasserstoff hat den Nachteil, dass er auf sehr niedrigen Temperaturen gehalten werden muss, denn er siedet bereits bei -253°C . Dies stellt hohe Anforderungen an die thermische Isolation des Tanks. Zur

Verflüssigung ist außerdem ein Energieaufwand von 36 kJ/g erforderlich, was etwa einem Drittel der im Wasserstoff gespeicherten Energie entspricht.

Eine andere Möglichkeit ist die Speicherung durch Absorption in einem Metall oder durch die Bildung eines Metallhydrides. In den letzten Jahren wächst unter dem Aspekt der Sicherheit und der Speicherdichte das Interesse an solchen Materialien.

2.2 Speicherung von Wasserstoff in Metallen

Metallhydride kann man durch Beladen eines Metalls mit gasförmigem Wasserstoff oder durch elektrochemisches Beladen herstellen. Viele Metalle, intermetallische Verbindungen und Legierungen sind in der Lage, Wasserstoffatome interstitiell einzulagern und chemisch zu binden. Dazu zählen unter anderem im Falle der

- metallischen Elemente, z.B. Pd, Mg, La, die sich zu binären Metallhydriden $\text{PdH}_{0,6}$, MgH_2 , LaH_2 , LaH_3 hydrieren lassen;
- intermetallischen Verbindungen, z.B. ZrMn_2 , LaNi_5 , Mg_2Ni , die sich zu ternären Metallhydriden $\text{ZrMn}_2\text{H}_{3,4}$, $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$, Mg_2NiH_4 hydrieren lassen;
- mehrphasigen Legierungen, z.B. $\text{TiNi-Ti}_2\text{Ni}$ oder $\text{Mg-Mg}_2\text{Ni}$, die sich zu mehrphasigen Hydriden hydrieren lassen.

Palladium wurde als eines der ersten Materialien bezüglich reversibler Wasserstoffbeladung untersucht [11, 12, 13]. Metalle, die Wasserstoff ohne großen Aufwand adsorbieren und desorbieren, können als reversible Speicher von Wasserstoff eingesetzt werden [14]. Die wichtigsten technischen Eigenschaften eines Metallhydridspeichers abhängig vom Einsatzgebiet sind:

- *Wasserstoffmenge, die pro Gewicht und pro Volumen reversibel gespeichert werden kann;*
- *Temperatur und Druck bzw. Potential, bei welchen der Speicher betrieben werden muss;*
- *Reaktionswärme bzw. Bildungsenthalpie der Metallhydridbildung;*
- *Kinetik der Absorption und Desorption;*

- *Zyklische Lebensdauer und der*
- *Preis der eingesetzten Materialien und Anlagen.*

Abhängig vom Speichermaterial werden im Wesentlichen die Tetraeder bzw. Oktaederlöcher des Kristallgitters mit Wasserstoff aufgefüllt [15]. Für die Geometrie der Löcher im Gitter gilt die Beschränkung, dass der Lochradius des Polyeders mindestens 0,04 nm betragen muss. Dieses Kriterium wird z. B. von Tetraedern aus vier Zr-Atomen (Atomradius 0,16 nm) erfüllt. Das Tetraederloch in kristallinem Zirkonium hat einen Durchmesser von etwa 0,08 nm. Benachbarte Löcher können nur dann gleichzeitig mit Wasserstoffatomen belegt werden, wenn sie wenigstens 0,21 nm Abstand voneinander haben (Switendick-Kriterium) [16]. Die Korrelation zwischen der Kristallstruktur und den thermodynamischen Eigenschaften der Metallhydride (geometrisches Modell) ist für MgH_2 aus bisher nicht eindeutig geklärten Gründen nicht gültig. Ein wesentlicher Faktor muss auch die Elektronendichte und die Elektronenstruktur der Legierung sowie deren Veränderung aufgrund des Hydriervorgangs sein [17].

2.2.1 Thermodynamik der Hydridbildung

Die Wasserstoffbeladung eines Metalls kann sowohl aus der Gasphase als auch elektrochemisch erfolgen. Die Bildung eines Metallhydrides ist eine exotherme Reaktion eines Metalls oder einer Legierung mit Wasserstoff, die durch Wärmezufuhr rückgängig gemacht werden kann:



Wird die Absorption aus der Gasphasen isotherm durchgeführt, kann sie durch eine Konzentrations-Druck-Isotherme charakterisiert werden [18].

Bietet man einem hydridbildenden Metall Wasserstoff an, so löst dieses bei konstanter Temperatur geringe Mengen des Wasserstoffs auf Zwischengitterplätzen. Dabei kommt es zu einer Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes bei geringer Konzentrationszunahme des Gases im Metall. Nach Überschreitung einer Sättigungskonzentration wird Metallhydrid ausgeschieden. Ohne weitere Druckerhöhung wandelt sich nun bei kontinuierlicher

Wasserstoffzufuhr das gesamte Metall zu Metallhydrid um; es bildet sich in diesem Bereich ein Druckplateau aus. Erst nachdem das ganze Metall in Hydrid umgewandelt ist, kommt es zur erneuten Druckerhöhung durch Lösen weiteren Wasserstoffs. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck ist thermodynamisch durch die van't Hoff's Gleichung festgelegt.

$$\ln p_H/p_0 = \Delta H/RT - \Delta S/R$$

Elektrochemische PC Isothermen für Wasserstoffspeicherlegierungen werden bestimmt, indem man das Gleichgewichtspotential ($E_{MH,eq}$) als Funktion des Wasserstoffinhalts im festen Zustand während der aufeinander folgenden Auflade/Entlade - Zyklen überwacht. Der $E_{MH,eq}$ Wert der Elektrode in der alkalischen Lösung, gegen die Hg,HgO/OH⁻ Bezugs elektrode gemessen, wird in den Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffs $p(H_2)$ auf der Grundlage der Nernst Gleichung umgewandelt [19, 20]:

$$E_{MH,eq} = E^0(H_2O/H_2) - E^0(Hg,HgO/OH^-) - (RT/2F) \ln \{ [a(H_2O)/\gamma(H_2)] * [p(H_2)/p^0] \}$$

wo $E^0(H_2O/H_2)$ und $E^0(Hg,HgO/OH^-)$ die Standardpotentiale der Paare H_2O/H_2 bzw. der Redoxpaare Hg,HgO/OH⁻ (bei pH 14) sind; $a(H_2O)$ ist die Aktivität des Wassers, $\gamma(H_2)$ ist der Fugazitätskoeffizient des Wasserstoffs, und p^0 ist der Standarddruck. Wenn man die Werte von $\gamma(H_2)$ und $a(H_2O)$ für MH Elektroden in 6 M KOH bei T=293 K und $p = 1,032 \cdot 10^{-5} \text{ N/m}^2$ nimmt [20], ist das Verhältnis zwischen $E_{MH,eq}$ und $p(H_2)$ wie folgt [19]:

$$E_{MH,eq}(\text{gegen Hg,HgO/OH}^-) = -0,9324 - 0,0291 \log [p(H_2)/p^0]$$

2.2.2 Kinetik der Hydridbildung

Die Bildung eines Metallhydrides aus molekularem Wasserstoffgas und einem Metall kann man in folgenden Prozessen zerlegen:

- Transport von H_2 bis an die Metalloberfläche
- Dissoziation (Aufspalten) von H_2 und Adsorption der zwei H-Atome an der Oberfläche: $H_2 \rightarrow 2H_{ad}$
- Diffusion im Metall, stark temperaturabhängig
- Keimbildung und Wachstum der Hydridphase

Bei der elektrochemischen Hydridbildung entfällt der Schritt der Dissoziation von H_2 . Stattdessen wird ein H_2O -Molekül gespalten:



Der langsamste Schritt bestimmt die Kinetik der Wasserstoffabsorption und -desorption. Im letzten Fall ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt meist die Volmer-Reaktion, die direkt von der Stromdichte beeinflusst werden kann. Das lässt sich aus der Steigung der Tafelgeraden entnehmen. Die Wasserstoffentwicklungsreaktion ist eine der wichtigsten elektrochemischen Reaktionen. Die Fähigkeit eines gegebenen Metalls, die Wasserstoffentwicklungsreaktion zu katalysieren, wird normalerweise durch die Austauschstromdichte beschrieben, die die Rate der Wasserstoffentwicklung pro Fläche an dem Ruhepotential ist.

2.3 Wasserstoffspeicherung in nanokristallinem Mg und quasikristallinen Zr-Basis Legierungen

Wasserstoff bildet mit vielen Elementen Hydride. Je nach Art der Bindung werden ionische (LiH , MgH_2), kovalente (H_2O , NH_3 , C_7H_{14}) oder metallische Hydride (TiH_2 , ZrH_2 , VH_2) unterschieden. Wichtige hydridbildende Metalle sind in der Regel die Metalle der ersten und zweiten Haupt- und der dritten bis fünften Nebengruppe des Periodensystems (z.B.: Li , Mg , Ca , La , Ti , Zr , V , Nb , Ta). Grund dafür ist, dass die Bildungsenthalpien für Hydride von Metallen links der 8. Nebengruppe im Periodensystem negativ sind und somit leichter Hydride bilden können als Metalle rechts davon, wo die Bildungsenthalpien positive Werte aufweisen.

Darüber hinaus können Metalllegierungen und intermetallische Verbindungen Hydride bilden, wenn eine der Komponenten ein hydridbildendes Metall ist. Solche Metalllegierungen können die Strukturformeln AB , A_2B , AB_2 , AB_5 , und A_xB_y besitzen, wobei „A“ für eines der oben

genannten Metalle steht. Durch die Kombination von Hydridbildnern und passiven Metallen (solche, die bei technisch relevanten Temperaturen und Drücken keine Hydride bilden, z.B. Mn, Fe, Co, Ni; mit „B“ bezeichnet) lassen sich bestimmte Gleichgewichtszustände einstellen und den technischen Aufgaben bezüglich der Anwendung als Wasserstoffspeicher anpassen.

Im Rahmen der Suche nach geeigneten Materialien für die Wasserstoffspeicherung wurden in den letzten Jahrzehnten viele verschiedene Legierungen untersucht [14, 21, 22, 23]. Dabei wurde herausgefunden, dass kristalline Legierungen zwar sehr hohe Speicherdichten erreichen können, aber zu einer starken Wasserstoffversprödung neigen. Neben der gezielten Auswahl der Legierungselemente und Zusammensetzungen führt eine Beeinflussung der Mikrostruktur oftmals zu einer zusätzlichen positiven Veränderung der Kinetik bzw. der mechanischen Stabilität des Wasserstoffspeichers. In nanokristallinen Gefüge ist auf Grund des größeren Anteils an Korngrenzen und Grenzflächen die Kinetik der Wasserstoffabsorption bzw.-desorption beschleunigt und die Gefahr der Pulverisierung durch die Wasserstoffaufnahme vermindert. Über solche Verbesserungen in der Wasserstoffsorption ist für viele nanostrukturierte Hydride, z.B. FeTi [24, 25, 26], in LaNi₅ [27, 28], Mg₂Ni [29, 30] oder Magnesium [1, 27, 31]. berichtet worden.

Auch amorphe Legierungen können ebenfalls große Mengen Wasserstoff speichern, sofern ihre chemische Zusammensetzung dies erlaubt [32], einige sogar in höherem Maße als kristalline Verbindungen gleicher Zusammensetzung wie z.B. Cu-Ti Gläser [33]. Außerdem zeigen metallische Gläser eine deutlich geringere Neigung zur Wasserstoffversprödung, besitzen aber meist schlechte Desorptionseigenschaften.

Eine andere Gruppe von Materialien, die ein viel versprechendes Wasserstoffspeichervermögen besitzen sind, quasikristalle Legierungen. Der Grund dafür ist ihre Struktur, die aus einer großen Zahl von Tetraedern besteht. Insbesondere quasikristalline Legierungen auf Zr- und Ti-Basis erlauben eine Wasserstoffbeladung bis zu Gehalten, die sie für eine Anwendung als Speichermaterial konkurrenzfähig (Abb. 1) machen könnten.

Das Interesse an nanokristallinem Mg und quasikristallinen Zr-Basis Legierungen und ihre Bedeutung zur Wasserstoffspeicherung haben in den letzten Jahren stark zugenommen. Auf diese beiden Materialien soll daher im Folgenden genauer eingegangen werden.

2.3.1 Wasserstoffspeicherung in nanokristallinem Magnesium

Magnesium, 1774 entdeckt und nach der antiken Stadt Magnesia benannt, gehört, mit ca. 2 Gew.-% am Aufbau der Erdkruste beteiligt, zu den häufigsten Elementen (Platz 6). Die wichtigsten Eigenschaften des Magnesiums sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

Kristallstruktur	hdP (a = 0,32094 nm, b = 0,52105 nm)
Dichte	1,738 g/cm ³ bei RT
-----	1,584 g/cm ³ bei T _m
Elastizitätsmodul	45 GPa
Zugfestigkeit	80-180 MPa
Bruchdehnung	1-12 %
Schmelzpunkt	650 +/- 0,5°C
Siedepunkt	1090°C
Wärmeleitfähigkeit	156 W/(m·K) (RT)
Spez. elektr. Leitfähigkeit	0,225 1/(μΩ·cm) (RT)
spezifische Wärmekapazität bei RT	1026 J/kg·K
Verbrennungswärme	25,1 kJ/g
Normalpotential	-2,37 V

Tabelle 2 : Eigenschaften von Magnesium.

Da Magnesium ein Element der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, liegt es in der Natur nicht elementar, sondern als Verbindung vor. Bei der Gewinnung spielen die Mineralien Magnesit MgCO_3 (27 % Mg), Dolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (13 % Mg) und Carnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8 % Mg) und Meerwasser, das etwa 0,13 % oder 1,1 kg Magnesium pro m^3 enthält. Die Gewinnung erfolgt entweder über eine Schmelzflusselektrolyse von wasserfreiem MgCl_2 , thermischer Reduktion des Dolomits oder Extraktion von Magnesiumoxid aus dem Meerwasser.

Magnesium ist das bisher leichteste für die Wasserstoffspeicherung in Frage kommende Metall. Im Magnesiumhydrid wird der höchste Wasserstoffgehalt bei der Beladung sowohl aus der Gasphase als auch elektrochemisch und damit die höchste Energiedichte verschiedener vergleichbarer Hydride erreicht (Tabelle 3).

Metallhydrid-Metall-System	Wasserstoffgehalt [Gew.%]	Zersetzungstemperatur [°C]	ΔH [kJ/kg]	Energiedichte [kJ/kg]
$\text{FeTiH}_{1.93}/\text{FeTi}$	1,8	-6	260	2200
$\text{LaNi}_5\text{H}_6/\text{LaNi}_5$	1,4	20	220	1200
$\text{Mg}_2\text{NiH}_4/\text{Mg}_2\text{Ni}$	3,8	245	1170	4600
MgH_2/Mg	7,6	284	2850	9000

Tabelle 3: Eigenschaften von Metallhydridspeichermaterialien.

Die wichtigsten Stoffwerte für Magnesiumhydrid sind in der Tabelle 4 aufgelistet:

Kristallstruktur	tetragonal (a = 0,4516 nm, b = 0,3020 nm)
Dichte	1,45 g/cm ³
Schmelzpunkt	2827°C
Wärmeleitfähigkeit	ca. 3 W/(m·K)
Spezifische Wärmekapazität bei RT	1.343 J/kg·K
Bildungsenthalpie	-75 kJ/mol
Löslichkeit in Wasser bei RT	0,62 g/l

Tabelle 4: Eigenschaften Magnesiumhydrids.

Die wesentlichen Nachteile des Magnesiumhydrides beim Einsatz in der Gasphase liegen in der zum Teil recht trägen Reaktionskinetik (Be- und Entladezeiten von mehreren Stunden) und den relativ hohen Desorptionstemperaturen (oberhalb 300°C). Wesentliches Ziel der heutigen Forschung ist es, die Speicherdichte zu erhöhen und die genannten Nachteile zu kompensieren, sei es durch Zusatz von Katalysatoren oder sonstige Behandlung des Materials. Durch gezielte Gefügeverfeinerung, z.B. Einstellung eines nanokristallinen Gefüges durch Hochenergiemahlen wurde die Reaktionskinetik für Mg wesentlich verbessert [34, 35].

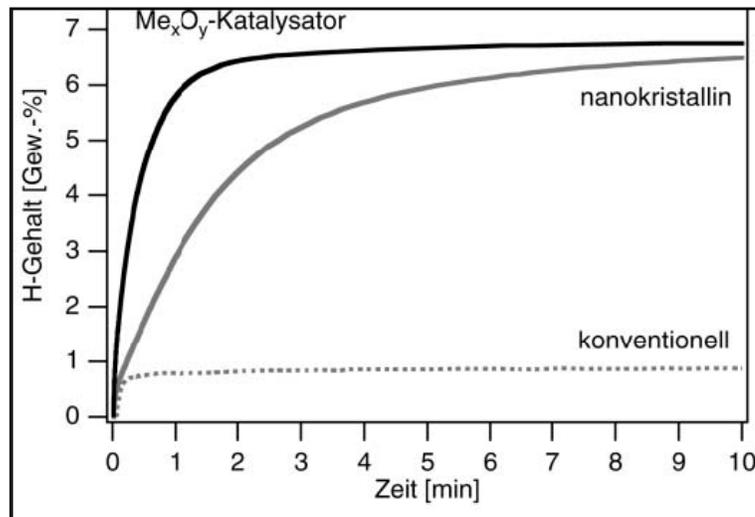


Abbildung 2: Absorptionskinetik von hochenergiegemahlenem nanokristallinen Mg mit und ohne Katalysator im Vergleich zu konventionellem grobkristallinen Mg bei 300°C ($p = 8,5$ bar) [35].

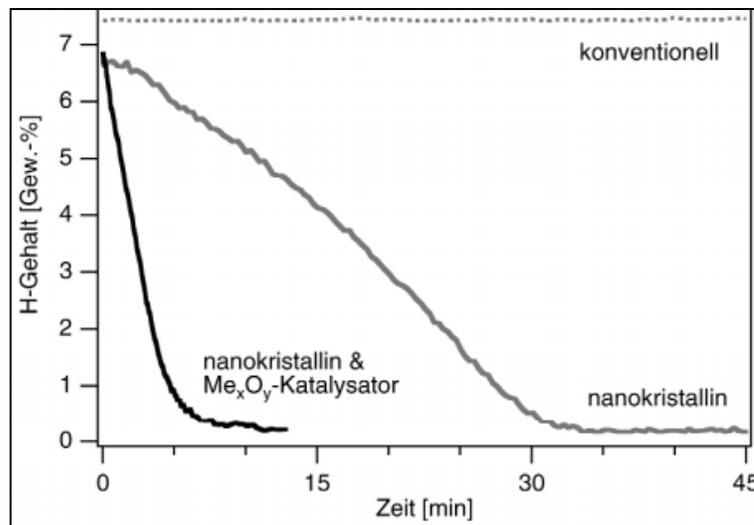


Abbildung 3: Desorptionsverhalten von hochenergiegemahlenem nanokristallinen Mg mit und ohne Katalysator im Vergleich zu konventionellem grobkristallinen Mg bei 300 °C ($p=10^{-3}$ mbar) [35].

Der Beladungsvorgang bis zu einer vollständigen Beladung auf ca. 7 Gew.-% lässt sich dadurch von mehreren Stunden auf einige Minuten verringern. Die Menge des in den ersten 10 min aufgenommenen Wasserstoffs ist bei nanokristallinem Material ganz erheblich höher als bei kristallinem Material (Abb. 2). Bei Verwendung von nanokristallinem Magnesium ist eine Absorption und Desorption schon bei geringeren Temperaturen möglich, z.B. beträgt die für die Entladung benötigte Temperatur nur noch 200°C, allerdings sind noch Drücke von unter 1 bar erforderlich [36].

Durch zusätzliche Beimengung geringer Mengen (0,2 mol.-%) oxidischer Katalysatoren wie z.B. Nb_2O_5 gelingt es, die Wasserstoffaufnahme sowie die Desorptionsgeschwindigkeit von nanokristallinem Mg weiter zu beschleunigen [35]. Während konventionelles Material selbst bei 300°C keinen Wasserstoff abgibt und sich nanokristallines Magnesium bei dieser Temperatur in ca. 30 min entladen lässt, wird nach Zugabe eines Katalysators die Desorptionszeit auf ca. 5 min abgesenkt (Abb. 3).

Ein besonderer Vorteil von nanokristallinem Magnesium mit Metalloxidkatalysatoren ist die Möglichkeit, den Beladevorgang bereits bei Raumtemperatur zu starten (Abb. 4). Durch die Wärmefreisetzung bei der Absorption würde sich ein entsprechender Speichertank selbst weiter erwärmen und die Beladung dadurch beschleunigt.

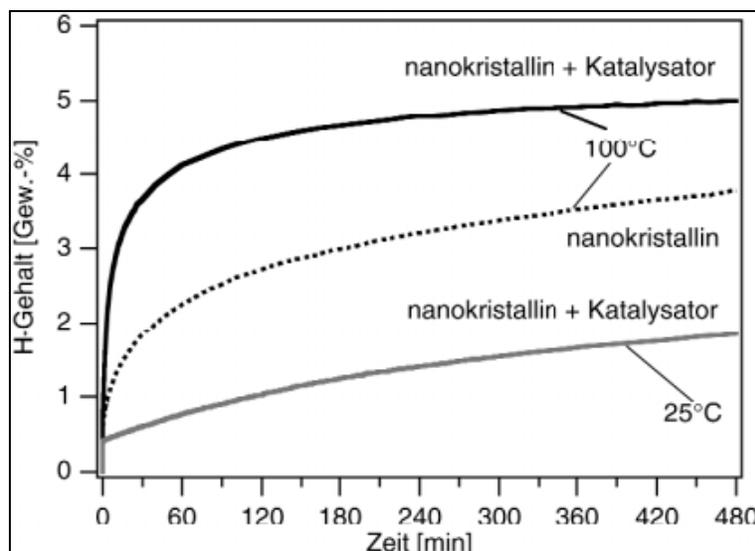


Abbildung 4: Adsorptionsverhalten von hochenergiegemahlenem nanokristallinem Mg mit und ohne Katalysator bei reduzierten Temperaturen ($p = 8,5$ bar) [35].

Im Zusammenhang mit Wasserstoffspeicherung werden Metall-Hydride bereits seit einiger Zeit als Anoden-Material für Sekundärbatterien erforscht. In Tabelle 5 sind einige ausgewählte Metall-Hydride und ihre theoretische Speicherdichte aufgelistet.

Metall-Hydrid	Theoretische Speicherdichte [mAh/g]
$\text{Mg}_2\text{NiH}_{0,3}$	75 mAh/g
Mg_2NiH	250 mAh/g
LaNi_5	372 mAh/g
ZrV_2	763 mAh/g
Mg_2NiH_4	999 mAh/g

Tabelle 5: Theoretische Speicherdichten von Metall-Hydriden [37, 38].

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, liegt die theoretische Speicherdichte von Mg_2NiH_4 bei dem dreifachen Wert von LaNi_5 . Aus diesem Grund und weil Magnesium ein sehr leichtes und kostengünstiges Material ist, wird einer Metall-Hydrid-Elektrode auf Mg-Basis ein großes Potential zugesprochen.

Neben Schwierigkeiten mit der Adsorptions- und Desorptionskinetik und der nicht ausreichende Dissoziation von H_2 an der Mg-Oberfläche tritt die geringe Zyklenfestigkeit als das zentrale Problem der elektrochemischen Wasserstoffspeicherung in Metall-Hydride. Die Zyklenfestigkeit der meisten bisher untersuchten Metall-Hydride muss als schlecht bis sehr schlecht bezeichnet werden, da das Speichervermögen bereits nach 10-20 Zyklen dramatisch abgenommen hat. Die Ursache für diese Verschlechterung wird von vielen Forschergruppen darin gesehen, dass die Elektroden im Elektrolyten eine Hydroxidschicht ausbilden und damit passivieren. Lenain [39] stellt die Vermutung auf, dass drei Gründe für die Abnahme des Speichervermögens verantwortlich sind: (1) Der Verlust an Metall, welches in die Hydroxidschicht eingebaut wird und deswegen nicht mehr zur Speicherung von Wasserstoff genutzt werden kann. (2) Eine starke Hemmung der Diffusion des adsorbierten Wasserstoffs durch die entstehende Hydroxidschicht. (3) Die schlechte elektrische Leitfähigkeit der Hydroxidschicht und damit eine starke Verschlechterung des Elektronentransports. Spätere Untersuchungen konnten zeigen, dass weder der Verlust an Metall noch die Diffusionshemmung die wesentliche Ursache sind, sondern die schon angesprochene schlechte elektrische Leitfähigkeit der Hydroxidschicht das eigentliche Problem darstellt [40]. In diesem Zusammenhang wurde auch deutlich, dass allein der Kontakt

mit dem Elektrolyten bereits eine Hydroxidschicht erzeugt; eine weitere Untersuchung konnte nachweisen, dass Proben trotz der Hydroxidschicht zu einem gewissen Grad mit Wasserstoff beladen werden können [41].

2.3.2 Wasserstoffspeicherung in quasikristallinen Zr-Basis Legierungen

Quasikristalle wurden erstmals 1984 von Shechtman [42] beschrieben: In einer schmelzgesponnenen Mn-Al Legierungen wurde eine metallische Verbindung beobachtet, in deren Elektronenbeugungsbildern eine fünfzählige Symmetrie auftrat [42]. Bis zu diesem Zeitpunkt waren lediglich zwei Festkörperzustände bekannt: kristallin oder amorph. Der kristalline Zustand zeichnet sich dadurch aus, dass die Atome auf definierten Gitterplätzen sitzen und dass das kristalline Gitter eine Translations- und eine Rotationsfernordnung besitzt. Diese Periodizität ist durch 2-, 3-, 4- und 6-zählige Rotationssymmetrien gekennzeichnet. Auf Grund der Fernordnung erhält man ein periodisches, theoretisch unendliches Gitter, so dass Beugungsaufnahmen scharfe, periodisch angeordnete Reflexe aufweisen. Amorphe Festkörper besitzen keine langreichweitige Ordnung; ihre Beugungsbilder sind durch breite, unscharfe Intensitätsmaxima gekennzeichnet, die der Atomverteilung um den mittleren Atomabstand entsprechen.

Die Entdeckung dieser ungewöhnlichen Phase eröffnete eine intensive Suche nach anderen Materialien mit im kristallinen Zustand nicht erlaubten Symmetrien. Bislang wurden ikosaedrische, oktagonale, dekadonale und dodekadonale Phasen gefunden, die eine fünf-, acht-, zehn-, oder zwölfzählige Symmetrie besitzen und allgemein „Quasikristalle“ genannt werden [43]. Unter Quasikristallen versteht man eine Art dritten Zustand der festen Materie, der zumindest von seinem Ordnungszustand her zwischen Kristall und Glas einzuordnen ist, denn in den Quasikristallen fehlt zwar wie in den Gläsern eine weitreichende periodische Atomanordnung, sie besitzen aber analog zu den Kristallen eine langreichweitige Orientierungsordnung.

Die scharfen Beugungsreflexe sind bei den Quasikristallen in nicht-periodischen Abständen angeordnet, deren Verhältnis irrational ist. Für dekadonale und ikosaedrische Quasikristalle entspricht der Wert der Zahl des „Goldenen Schnittes“

$$\tau = 0,5 \cdot (1 + \sqrt{5}).$$

Die Indizierung der Beugungsreflexe quasikristalliner Materialien kann nicht nach der klassischen dreidimensionalen Darstellung erfolgen. Bancel [44] hat ein neues Schema entwickelt, in dem er einen sechsdimensionalen hyperkubischen Raum definiert, dessen sechs unabhängige Vektoren jeweils auf eine Ecke des Ikosaeders zeigen. Da die Beugungsreflexe keine Periodizität besitzen, wird ein Reflex als Einheitsvektor definiert. Bei dem oben genannten Indizierungsschema nach Bancel wird der stärkste Reflex als Einheitsvektor (100000) angenommen. Dieser Vektor wird mit a indiziert und sein d -Wert als Quasigitterkonstante angegeben. Die Quasigitterkonstante stellt die Gitterkonstante des reziproken Gitters im sechsdimensionalen hyperkubischen Raum dar und gibt nicht, wie im Fall der klassischen Kristallographie, eine bestimmte Kantenlänge an.

Bis heute sind verschiedene Modelle für die quasikristalline Struktur entwickelt worden. Duneau und Katz [45, 46] benutzen einen sechsdimensionalen Hyperraum, um ein quasiperiodisches Gitter zu beschreiben. Dabei wird ein hyperkubisches Gitter in den dreidimensionalen physikalischen Raum projiziert. Ein weiteres Modell, das die Orientierungsfernordnung und Aperiodizität der Quasikristalle beschreiben kann, basiert auf die Penrose-Muster. Das Modell benutzt zwei Rauten um eine Ebene zu beschreiben. Die Rauten besitzen die gleiche Seitenlänge, aber unterschiedliche Winkel, die ein Vielfaches von 36° sind (Abb. 5).

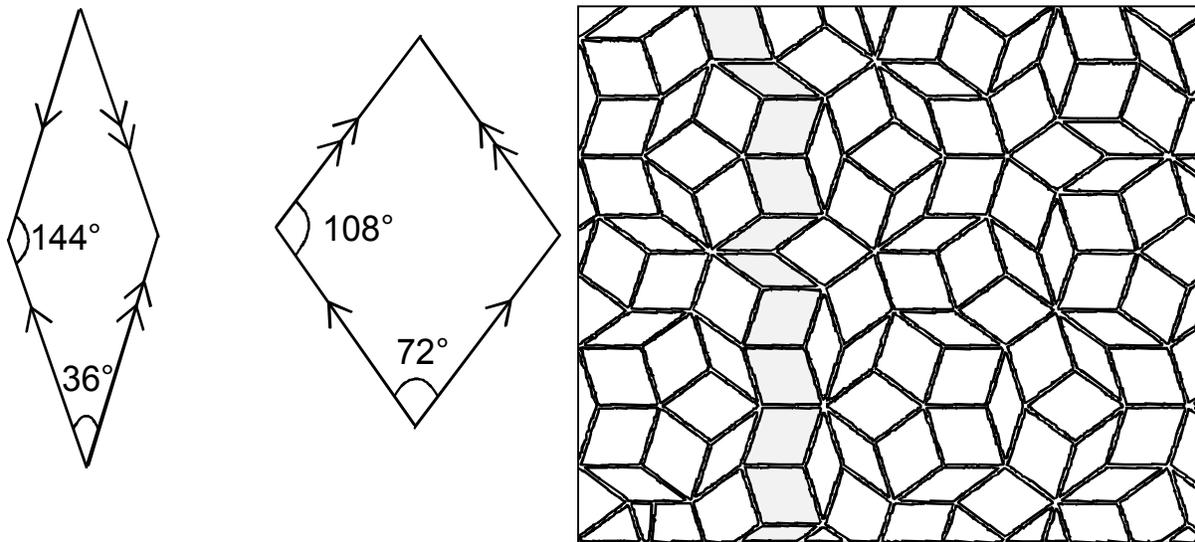


Abbildung 5. Penrose-Muster und Bausteine mit Dekorationsregel.

Experimentell wurden auch Quasikristalle gefunden, deren Atomanordnung in einer Ebene quasiperiodisch, in der dazu senkrechten Ebene aber periodisch angeordnet ist. Dies sind 1D (eindimensional) Quasikristalle. 2D (zweidimensional) Quasikristalle sind in zwei Raumrichtungen aperiodisch. Zu dieser Gruppe zählen die oktagonalen, dekagonalen und dodekagonalen Quasikristalle. Dreidimensionale Quasikristalle sind in allen drei Raumrichtungen quasiperiodisch und zeigen eine ikosaedrische Symmetrie. Ihre Struktur kann z.B. mit Hilfe von stumpfen und spitzen Rhomboedern beschrieben werden [47].

In Quasikristallen können wie in Kristallen Defekte wie Korngrenzen, Versetzungen sowie Phasonen auftreten. Phasonen konnten bisher nur in Quasikristallen beobachtet werden. [49, 50]. Phasonen kann man mit Hilfe des Penrose-Musters beschreiben. Sie führen zu einer gegenseitigen Umordnung spitzer bzw. stumpfer Rauten. Dies wiederum hat eine Verletzung der zur Dekoration des Gitters verwendeten Aufbauregeln zur Folge. Durch eine erhöhte Phasonendichte werden die schwächsten Beugungspunkte in einem Elektronenbeugungsbild am stärksten verschoben [51].

Ein Approximant ist ein Kristall, dessen Struktur im Vergleich zu einem Quasikristall lokal sehr ähnlich ist. Ein Approximant ist also aus Bauelementen aufgebaut, die mit denen des Quasikristalls identisch sein können, deren langreichweitige Anordnung dieser Elemente sich

aber unterscheidet. Für so genannte rationale Approximanten wird dazu im Projektionsformalismus von Elser [51] der irrationale goldene Schnitt τ durch eine rationale Zahl q/p approximiert. Die q und p werden als aufeinander folgende Zahlen der Fibonacci Reihe gewählt, d.h. $1/1$, $2/1$, $3/2$, $5/3$ und so fort. Die Übereinstimmung wird mit wachsendem q bzw. p immer besser, bis schließlich experimentell anhand von Beugungsreflexen nicht mehr zwischen einem Approximanten hoher Ordnung und einem idealen Quasikristall unterschieden werden kann.

In Zr-Cu-Ni-Al Legierungen wurden Quasikristalle erstmals bei der Zusammensetzung $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ [52] gefunden. Die Struktur dieser Quasikristalle kann nach einem Modell von Köster, Janlewing und Zander [53] als eine hybride Struktur, die aus Al_2Cu - und $MoSi_2$ -Kristallstruktureinheiten besteht, angenommen werden. Dieses Argument deckt sich gut mit der Annahme von Kelton et al. [54] über die Struktur der Quasikristalle in System Ti-Zr-Ni, die auf der Struktur von $NiTi_2$, der $MgZn_2$ Laves-Phase oder beiden basieren könnte.

Wie in der Tabelle 6 gezeigt ist, kristallisiert Zr_2Ni sowie Zr_2Al in eine Art C-16 (Al_2Cu) Struktur, die von verzerrtem Zr-Tetraeder errichtet wird. Zr_2Cu andererseits sowie Zr_2Ag , stellt eine tetragonale C11b-Typ ($MoSi_2$) Struktur aus. Die hexagonale Zr_6NiAl_2 Phase, die während der Umwandlung der Quasikristalle bei höheren Temperaturen in die kristallinen Gleichgewichtsphasen gebildet werden kann, besitzt eine Art C-22 (Fe_2P) Struktur [55].

Ti ₂ TM structures			Zr ₂ TM structures			Hf ₂ TM structures		
Co NiTi ₂	Ni NiTi ₂	Cu MoSi ₂	Co Al ₂ Cu	Ni Al ₂ Cu	Cu MoSi ₂	Co NiTi ₂	Ni Al ₂ Cu	Cu MoSi ₂
Rh MoSi ₂	Pd MoSi ₂	Ag MoSi ₂	Rh Al ₂ Cu	Pd MoSi ₂	Ag MoSi ₂	Rh NiTi ₂	Pd MoSi ₂	Ag MoSi ₂
Ir	Pt	Au	Ir Al ₂ Cu	Pt -	Au MoSi ₂	Ir NiTi ₂	Pt NiTi ₂	Au MoSi ₂

Tabelle 6: Kristallstrukturen der Ti₂TM, Zr₂TM und Hf₂TM Phasen [55]

Auf Grund ihrer Struktur besitzen die ikosaedrischen Quasikristalle besonders günstige Voraussetzungen als Wasserstoffspeichermaterial. Wie bereits erwähnt, sind die als wesentliches Strukturelement angenommenen Tetraeder in diesen Materialien bevorzugte Plätze für interstitiellen Wasserstoffeinbau. Frühere Untersuchungen an teilquasikristallinen $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ Legierungen [8] haben gezeigt, dass bei elektrochemischer Beladung

Wasserstoffgehalte bis zu $H/M = 2,0$ erzielt werden können. Gefüge mit quasikristallinen Volumenanteil von ca. 50 % erwiesen sich als besonders günstig, insbesondere auch bezüglich der Kinetik der Wasserstoffbeladung [8]. Die Autorin vermutet, dass während der Abkühlung von der Auslagerungstemperatur auf Grund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und Quasikristallen Spannungsfelder entstehen. Diese Spannungsfelder könnten zu einer Modifikation der Speicherplätze führen und den Einbau von Wasserstoff wesentlich beeinflussen.

Durch den Einbau von Wasserstoff kommt es allerdings zu signifikanten Änderungen der quasikristallinen Phase im System $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$. Höhere molare Wasserstoffkonzentrationen ($H/M > 1,0$) destabilisieren das quasikristalline Gefüge und führen zu irreversiblen Gefügeänderungen wie z.B. zur Bildung von Approximanten bzw. zu einer Amorphisierung [8]. Im Rahmen der genannten Arbeit wurde erstmals die Amorphisierung einer quasikristallinen Phase durch elektrochemische Wasserstoffbeladung beobachtet. Die Umwandlung einer kristallinen Phase in einer amorphen Struktur durch Wasserstoffabsorption wurde zum ersten Mal von Yeh et al. [56] in schnellabgeschreckten Zr_3Rh mit Cu_3Au Struktur beobachtet. Es sind mehr als 60 binäre kristalline Verbindungen bekannt [57], die eine Amorphisierung durch gasförmige Wasserstoffaufnahme bei Raumtemperatur zeigen. Diese Verbindungen sind alle des Typs A_3B -, A_2B - oder AB_2 . Es ist keine Amorphisierung bei AB -, AB_3 - und AB_5 – Zusammensetzungen bisher festgestellt, was auf eine Verbindung dieses Prozess mit einer speziellen Kristallstruktur hindeutet.

Teilquasikristalline $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ Legierungen sind hoch interessant auf Grund ihrer hohen Speicherkapazität, die fehlende Phasenstabilität der Quasikristalle schließt diese Materialien aber von einer Verwendung aus. Es ist aber bereits bekannt, dass das Bildungsverhalten der Quasikristalle in Zr-Basis-Gläsern durch Einflussgrößen wie Legierungszusammensetzung, weiteres Zulegieren und geeignete Wärmebehandlungen sich wesentlich beeinflussen lässt [53, 58, 59, 60, 61, 62, 63]. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher versucht werden, durch geeignete Maßnahmen Gefüge mit möglichst großen Quasikristallen einzustellen und ihr Verhalten bei elektrochemischer Wasserstoffbeladung zu untersuchen.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung teil-quasikristalliner Zr-Basis Legierungen

3.1.1 Lichtbogenschmelzen

Vorlegierungen mit der jeweils gewünschten Zusammensetzung wurden aus hochreinen Metallen (Tabelle 7) durch Lichtbogenschmelzen unter Argonatmosphäre hergestellt. Eine gute Homogenität wurde durch mehrmaliges Aufschmelzen erreicht. Die hin und wieder auftretenden Oxidschichten wurden von der Legierungsoberfläche sorgfältig abgeschliffen; danach wurde das Vorlegierungsmaterial zerkleinert.

Element	Reinheitsgrad [%]	Hersteller
Aluminium	99,999	Balzers
Kupfer	99,99	Balzers
Nickel	99,97	Balzers
Zirkonium		Missauga Metals (Canada)

Tabelle 7: Zusammenstellung der verwendeten Elemente.

3.1.2 Schmelzspinnen

Die Herstellung amorpher Bänder erfolgte durch Schmelzspinnen. Die Abbildung 6 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Schmelzspinnanlage.

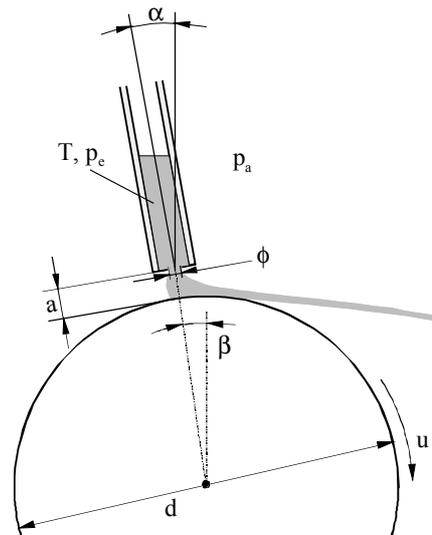


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Schmelzspinnverfahrens

Das zerkleinerte Vorlegierungsmaterial wurde in eine Kieselglasdüse gegeben und dann in einer Helium-Atmosphäre induktiv aufgeschmolzen. Durch einen Argon-Druckstoß wurde die Schmelze aus der Düsenöffnung auf ein schnell rotierendes Kupferrad gespritzt. Durch den guten Wärmeübergang von der Schmelze zum Kupferrad und Wärmekonvektion zwischen Schmelze und umgebender Heliumatmosphäre lassen sich in den entstehenden dünnen Bändern Abkühlgeschwindigkeiten bis zu 10^8 K/s erzielen, die hoch genug sind, um die Keimbildung und das Wachstum der energetisch günstigeren kristallinen Phasen verhindern zu können. Die schnell erstarrte Schmelze wurde als amorphes Metallband tangential vom Kupferrad ausgezogen und schließlich in einem Rohr aufgefangen. Die Tabelle 8 listet die Herstellungsparameter dieses Verfahrens auf, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Herstellungsparameter	
Kammerdruck p_K	0,3 bar Helium
Auspressdruck p_A	0,5 bar Argon
Temperatur der Schmelze T	900 – 1200°C
Radmaterial	Cu
Radumfangsgeschwindigkeit u	40 m/s
Raddurchmesser d	250 mm
Düsenmaterial	SiO ₂ – Glas
Abstand Düse-Rad a	2 mm
Durchmesser der Düsenöffnung ϕ	0,9 – 1,0 mm
Düsenwinkel gegen die Vertikale α	12° - 14°
Düsenwinkel vor der Vertikalen β	12° - 14°

Tabelle 8: Herstellungsparameter beim Schmelzspinnverfahren.

3.1.3 Isotherme Wärmebehandlung

Zur Einstellung teil-quasikristalliner und nanokristalliner Gefüge wurden Bandstücke unterschiedlichen Wärmebehandlungen unterzogen. Um reproduzierbare Ergebnisse gewährleisten zu können, muss die Aufheizdauer gegenüber der Auslagerungszeit vernachlässigbar sein. Der zur Verfügung stehende Hochvakuumröhrenofen ($p < 10^{-5}$ bar) besitzt eine lange Aufheizperiode von ungefähr 500 s und wurde daher nur für Auslagerungszeiten von mehr als 10 min verwendet. Für das Zinnbad ergibt eine einfache Abschätzung bei den vorliegenden Banddicken von bis zu 100 μm eine Aufheizperiode von maximal 1 s.

Die Bandstücke wurden oberhalb der Glasübergangstemperatur in einem Zinnbad oder Hochvakuumröhrenofen für Temperaturen zwischen 380 und 480 °C und Auslagerungszeiten zwischen 1 und 30 min ausgelagert. Die Proben wurden in Zirkonfolie eingewickelt und so vor einer Oxidation geschützt.

3.2 Herstellung nanokristalliner Mg-Elektroden

Nanokristallines Magnesiumpulver ohne und mit 2, 1 oder 0,5 mol % Nb₂O₅ als Katalysator wurde durch Mahlen von MgH₂ (Goldschmidt AG, 95% Reinheit des Magnesiums) in einer Kugelmühle (Fritsch P5) mit einem Gewichtverhältnis Kugel zu Pulver von 400g/40g und anschließender Desorption bei 300°C hergestellt. Nach einer Mahlzeit von 20 h wurden entsprechende Mengen an Nb₂O₅-Pulver dem MgH₂ zugefügt und gemeinsam weitere 100 h gemahlen. Dieses Pulver wurde desorbiert und dann zur Herstellung der Elektroden für die elektrochemische Beladung eingesetzt. Diese Elektroden müssen neben einer guten mechanischen Stabilität auch eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um Spannungen durch Wasserstoffrekombination auszugleichen sowie die Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche zu ermöglichen. Geeignete Elektroden ließen sich durch Kompression mit unterschiedlichem Druck im Bereich zwischen 5 und 12,5 N/mm² zunächst ohne Zugabe von Zuschlagstoffen, später mit 5 Gew.-% Graphit und 5 Gew.-% PTFE herstellen. Da das Magnesium-Pulver mit Sauerstoff in hohem Grade exotherm reagiert, wurde die Herstellung der Elektroden innerhalb einer Glove-Box unter einer gereinigten Ar-Atmosphäre durchgeführt.

3.3 Probencharakterisierung

3.3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Zr-Basis Bänder, die mit dem Schmelzspinnverfahren hergestellt wurden, und das nanokristalline Mg Pulver wurden mit einem Röntgendiffraktometer (Fa. Philips) mit Ni – gefilterter CuK_α – Strahlung ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15405 \text{ nm}$) im Bereich $20^\circ < 2\Theta < 80^\circ$ für die Zr-Basis Legierungen und $10^\circ < 2\Theta < 80^\circ$ für Mg Pulver bei einer Winkelgeschwindigkeit von $0,5^\circ \ 2\Theta/\text{min}$ untersucht. Für die Beugung von Röntgenstrahlen an einem Gitter mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} gilt das Bragg'sche Gesetz:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$$

wobei λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist.

Die Röntgendiffraktometrie erlaubt den Nachweis, dass die schmelzgesponnenen Zr-Basis Bänder amorph sind. Amorphen Materialien zeigen wegen der fehlenden Periodizität ein oder zwei breite Maxima im Diffraktogramm. Es wurden auch wärmebehandelte, teil- oder vollkristalline Bänder sowie die nanokristallinen Mg-Pulver auf ihre Struktur untersucht. Die Identifikation von entstandenen Phasen erfolgte durch Vergleich der gemessenen Netzebenenabstände d_{hkl} mit den bekannten Werten aus der ASTM –Kartei.

3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermöglicht sowohl die Aufnahme hochauflösender Bilder mit hoher Tiefenschärfe als auch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX: Energy Dispersive X-ray analysis) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einzelner Bereiche. Die chemische Analyse kleiner Gefügebestandteile mittels EDX ist nicht exakt möglich, da der Elektronenstrahl nicht nur einen seinem Durchmesser entsprechenden Bereich in der direkten Oberfläche anregt, sondern tiefer und räumlich ausgedehnter in die Probe eindringt. Bei kleinen Partikeln, dünnen Schichten oder schmalen Phasen erhält man auch immer Röntgenstrahlen aus der Umgebung. Die Genauigkeit der Analysen liegt bei etwa 0,5 at. %.

Zur Überprüfung der Zusammensetzung von Zr-Basis Legierungen und zur qualitativen Auswertung der Verteilung des Katalysators in den Mg-Elektroden wurden Untersuchungen mit einem Feldemission-Rasterelektronenmikroskop vom Typ Hitachi S-4500 durchgeführt, das mit Beschleunigungsspannungen zwischen 1 und 30 kV betrieben werden kann. Niedrige Beschleunigungsspannungen sind interessant, um Aufladungseffekte zu minimieren. Für die EDX-Untersuchungen müssen hinreichend hohe Beschleunigungsspannungen verwendet werden, um die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung zu gewährleisten. Da der Si (Li) – Detektor ein schützendes Be – Fenster besitzt, kann man Elemente mit einer niedrigen Ordnungszahl (z.B. Wasserstoff) nicht detektieren.

3.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur qualitativen und quantitativen Gefügeanalyse des Probenmaterials stand ein TEM (Fa. Philips Typ CM 200), das bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben wurde,

zur Verfügung. Der Einsatz eines Transmissionselektronenmikroskopes ermöglicht nicht nur Gefügeuntersuchungen bis in den Subnanometer-Bereich, sondern über Elektronenbeugung auch die Analyse der auftretenden Kristallstrukturen. Die Untersuchung der sich beim Anlassen von Zr-Basis Gläsern bildenden Gefüge sowie des Einflusses von Wasserstoff auf die Stabilität der Quasikristalle sowie auch die Charakterisierung nanokristallinen Mg-Pulver wurden durch diese Analyse durchgeführt.

Für transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen muss die Probendicke möglichst unter 60 oder 100 nm liegen. Daher wurden die Zr-Basis Bänder elektrochemisch nach dem Zweistrahl dünnverfahren (Fa. Struers, Tenupol-3) bei folgenden Parametern abgedünnt:

Temperatur	-26°C bis -30°C
Elektrolyt	1/3 konz. HNO ₃ ; 2/3 Methanol
Flowrate	5
Spannung	10 V

Die nanokristallinen Mg-Pulver waren fein genug für eine Durchstrahlung, aber äußerst empfindlich gegen Oxidation. Die Probenpräparation für die durchstrahlungselektronenmikroskopische Untersuchungen erfolgte durch Dispergierung des Mg-Pulvers in der Glove-Box in Toluol, das dann auf mit einer Kohlenstoffolie befilmte Cu-Netze getropft wurde. Diese wurden schnellstmöglich in das Elektronenmikroskop eingeschleust.

3.3.4 Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

XPS (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) ist eine häufig benutzte Methode, um Oberflächen zu analysieren. Bei XPS werden Röntgenstrahlen auf die Oberfläche geschossen. Dabei werden Elektronen aus Rumpfniveaus (core levels) vom Material abgegeben. Der Bereich der Bindungsenergien liegt hier zwischen 100 und 1.500 eV. In einem Detektor werden dann die kinetischen Energien dieser Elektronen gemessen. Der Bereich der kinetischen Energie der Elektronen liegt zwischen 100 – 1.000 eV, damit kann ihre mittlere freie Weglänge im Festkörper 0,5 – 5 nm erreichen. Aus der kinetischen Energie lässt sich die Bindungsenergie berechnen. Da die Bindungsenergie für jedes Element spezifisch ist, lässt sich so bestimmen, von welchem Element die Elektronen abgegeben wurden. Die grundlegende Gleichung dazu lautet:

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - \Phi - E_B$$

wobei $h\nu$ die Energie der einfallenden Strahlung, Φ die Austrittsarbeit des Festkörpers, E_{Kin} die kinetische Energie der emittierten Elektronen und E_B die Bindungsenergie der emittierten Elektronen sind. Die Bindungsenergie lässt sich dann mit

$$E_B = h\nu - \Phi - E_{\text{Kin}}$$

berechnen. Wegen der begrenzten Austrittstiefe der Elektronen werden nur Elektronen in der Nähe der Oberfläche analysiert, ca. 2-20 Atomlagen. Die Anregung erfolgt mit monochromatischer Röntgenstrahlung, z.B. mit der K_α -Strahlung von Al (1486,6 eV) oder Mg (1253,6 eV). Die Informationstiefe ist durch die freie Weglänge der Elektronen beschränkt. Für ein normales Metall beträgt diese Länge 1 bis 2 nm. Durch Veränderung des Winkels des Detektors gegenüber der zu messenden Probe kann eine noch kleinere Informationstiefe erreicht.

Elektroden aus nanokristallinem Mg/Nb₂O₅-Pulver (gemischt mit 5 Gew.% Graphite und 5 Gew.% PTFE und kompaktiert mit einem Druck von 6,2 N/mm²). wurden mittels XPS auf Oberflächenoxidation untersucht.

3.3.5 Potentiodynamische Polarisationsmessungen

Um die elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Materialien zu charakterisieren, wurden Stromdichten-Potential-Messungen durchgeführt. Für eine Stromdichte-Potential-Kurve wird die Stromdichte über dem Potential gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode aufgetragen. Für die Aufnahme solcher Kurven ist eine Drei-Elektroden-Zelle notwendig (Abb. 7).

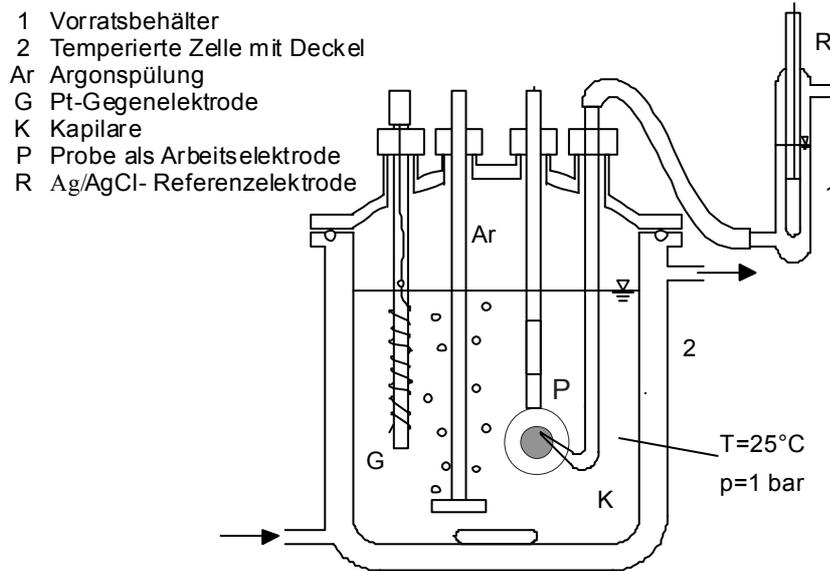


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle zur Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven.

Hierzu wird das Probenmaterial als Arbeitselektrode, eine Pt-Elektrode als Gegenelektrode und eine Elektrode zweiter Art (Hg/HgO-Elektrode) als Referenzelektrode angeordnet. Zur Vermeidung des ohmschen Potentialabfalls im Elektrolyten, der zu einem Fehler bei der Bestimmung des Potentials an der Arbeitselektrode führen könnte, ist es üblich, eine Elektrolytbrücke in Form einer Glaskapillare zu benutzen, die vor der Oberfläche der Arbeitselektrode endet (Haber-Luggin-Kapillare). Um diese Messungen mit den Untersuchungen zur Wasserstoffaufnahme vergleichen zu können, wurde als Elektrolyt eine 6 M Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Die elektrochemische Zelle wurde mit einem Thermostaten auf einer Temperatur von 25°C gehalten; vor dem Versuch wurde der Elektrolyt 15 min mit Argon gespült, um eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes im Medium zu erreichen.

Die tablettenförmigen Mg-Proben wurden zuerst mit Silber-Leitlack auf einen Kupferdraht aufgeklebt. Um Störungen durch die Rückseite der Probe zu vermeiden und den Kontakt der elektrischen Verbindung mit dem Elektrolyten auszuschließen, wurden die Proben in Epoxid-Harz eingebettet (Strues Epofix Kit). Nach dem Aushärten wurden die Proben mit feinem Schleifpapier (Körnung von 800 nach 1200) geschliffen. Die so präparierten Elektroden wurden mit Zweikomponentenklebstoff an einem Glasrohr fixiert. Nach der

Präparation wurde das Probenmaterial möglichst schnell vermessen und ansonsten in einer Glove-Box aufbewahrt, um die erneute Bildung einer Oxidschicht zu vermeiden.

Durch einen Potentiostaten lässt sich das Potential der Arbeitselektrode auf einem vorgegebenen Sollwert konstant halten. Die auf die Fläche A der Arbeitselektrode bezogene Stromstärke I liefert die dort vorliegende Stromdichte $i = I/A$. Das Spannungsmesser V zeigt die zwischen Bezugs- und Arbeitselektrode auftretende Potentialdifferenz U an. Der Zusammenhang zwischen i und U wird als Stromdichte-Potential-Kurve dargestellt (Abb. 8).

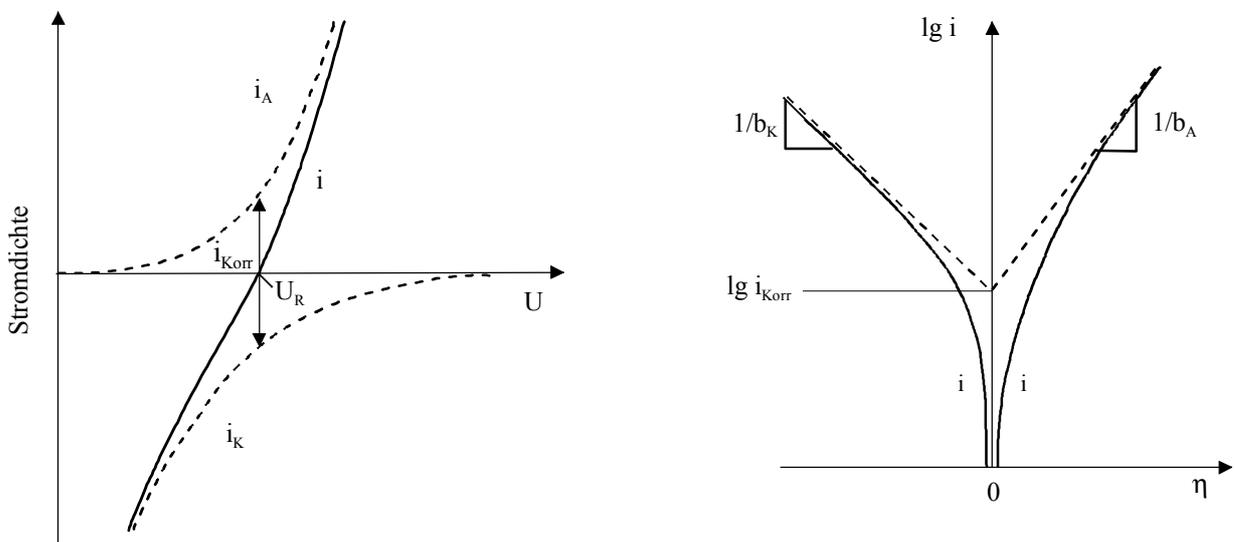


Abbildung 8: Stromdichte-Potential-Kurven und Tafel-Diagramm.

Die Stromdichte-Potential-Kurve einer unter Wasserstoffentwicklung gleichmäßig korrodierenden Metallelektrode setzt sich, wie in Abbildung 7 skizziert, additiv aus zwei Teilzweigen zusammen, die der anodischen Metallauflösung (i_A) und der kathodischen Wasserstoffabscheidung (i_K) zuzuordnen sind. Im Gleichgewicht verlaufen beide Reaktionen gleich schnell, so dass nach außen Stromlosigkeit herrscht. Das der Summenstromdichte $i = 0$ zugehörige Potential $U = U_R$ wird Ruhepotential genannt. Der Teilstrom $i_{Korr} = i_A = |i_K|$ wird als Korrosionsstromdichte bezeichnet. Sie ist ein Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit des frei im Elektrolyten korrodierenden Metalls.

Prägt man dem Metall von Außen ein Potential auf, dann fließt durch die Elektrode ein Strom. Dieser Vorgang wird als Polarisation und die Abweichung von U_R als Überspannung

$$\eta = U - U_R$$

bezeichnet.

Unter der Annahme, dass bei den Einzelreaktionen (A1) und (K1) der geschwindigkeitsbestimmende Prozess jeweils der thermisch aktivierte Durchtritt von Metallionen bzw. Elektronen durch die Grenzschicht Metall/Elektrolyt ist, erhält man als Zusammenhang zwischen Gesamtstromdichte und Überspannung (Buttler-Volmer-Gleichung):

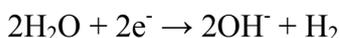
$$i = i_A + i_K = i_o \left[\exp\left(\frac{azF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-(1-a)zF}{RT} \eta\right) \right].$$

Für genügend große Überspannungen ($\approx |\eta| > 30 \text{ mV}$) ist jeweils ein Term in der Buttler-Volmer-Gleichung vernachlässigbar. Der netto Summenstrom mündet in i_A bzw. i_K ein. Durch Logarithmieren erhält man die Tafel-Gleichung:

$$\eta = a + b \cdot \lg i .$$

Wird für beide Fälle $\lg i$ als Funktion von η aufgetragen, so ergeben sich wie in Abbildung 8 Geraden mit den Steigungen $1/b_A$ für die anodische Reaktion bzw. $1/b_K$ für die kathodische Reaktion (b_A und $b_K =$ Tafelfaktoren), die sich bei $U = U_R$ schneiden und als zugehörigen Ordinatenwert $\lg i_{Korr}$ und damit die Korrosionsstromdichte i_{Korr} liefern.

Während der Elektrodenreaktion der Wasserstoffabscheidung an der Kathode in alkalischer Lösung läuft folgende Bruttoreaktion ab:



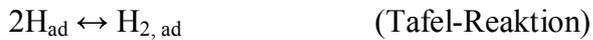
An vielen Metallen wird Wasserstoff vorwiegend in atomarer Form als H_{ad} adsorbiert [64]. Zahlreiche Untersuchungen des Reaktionsmechanismus haben ergeben [65], dass beim Ablauf der Reaktion mehrere Schritte zu unterscheiden sind:

Zuerst der Transport und Adsorption an der Oberfläche:



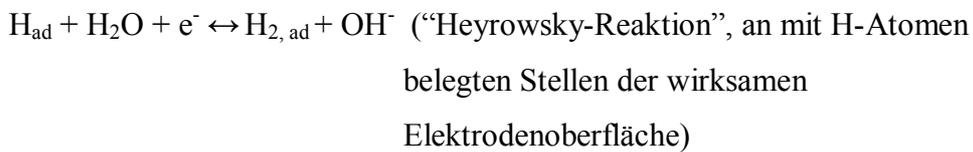
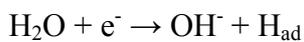
belegten Stellen der wirksamen Elektrodenoberfläche)

Der nächste Schritt ist die Rekombination der adsorbierten H- Atome zu H₂:



Diese Reaktionsfolge wurde als Volmer-Tafel-Mechanismus bezeichnet.

Mit diesem konkurriert der Volmer-Heyrowsky-Mechanismus:



Dieser Mechanismus läuft gleichzeitig und mit veränderlichem Anteil neben dem Volmer-Tafel-Mechanismus ab. Beide Mechanismen hängen entscheidend von der Elektrolyt-zusammensetzung und der Elektrodenbeschaffenheit ab.

Einige Metalle, wie z.B. Fe, Cr, Ni, Al, Ti und Zr, zeigen bei größeren Potentialen eine veränderte Kurvenform.

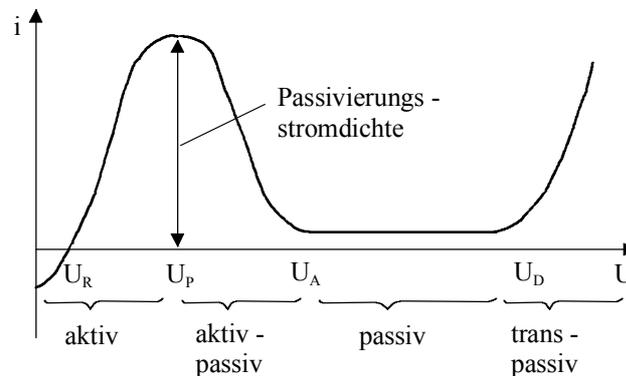
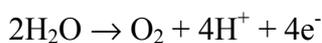


Abbildung 9: Stromdichte-Potential-Kurve eines passivierbaren Metalls.

Es ergeben sich Zusammenhänge, wie sie in Abbildung 9 schematisch gezeigt sind. In diesen Fällen spricht man von passivierbaren Metallen und von Passivitätserscheinungen. Die Passivierung beruht auf der Bildung von Oxidschichten. Man unterscheidet den aktiven, den aktiv-passiven, den passiven und den transpassiven Elektrodenzustand. Im Aktivbereich gehen die Metallionen in die Lösung über. Bei höheren Potentialen reagiert das Metall außerdem mit dem Wasser und bildet ein Metalloxid, das sich schließlich zu einer meist sehr dünnen, porenfreien und festhaftenden Deckschicht (Passivschicht) formiert. Im Verlaufe der Passivschichtbildung fällt die Stromdichte nach Durchlaufen eines Maximalwertes (Passivierungsstromdichte i_{pas}) beim Passivierungspotential U_P rasch wieder ab. Am Aktivierungspotential U_A sind der Bedeckungsvorgang und damit der Aktiv-Passiv-Übergang abgeschlossen. Die dann noch bestehende passive Reststromdichte i_{PRD} entspricht der stark verringerten Korrosion des Metalls im passiven Zustand. Sie wird durch die Geschwindigkeit, mit der die Metallionen die Oxidschicht durchsetzen, bestimmt. Bei Metallen mit elektronenleitenden Passivschichten wie Fe und Ni ist mit Überschreiten des Durchbruchpotentials U_D ein neuerlicher Anstieg der Stromdichte gegeben. Dieser Potentialbereich wird als Transpassivbereich bezeichnet. Die Ursache für den i -Anstieg ist offenbar in einer Änderung der Struktur der Passivschicht zu suchen. Der genannten Erscheinung kann sich bei Erreichen des Sauerstoffnormalpotentials eine Sauerstoffentwicklung



die gleichfalls eine Erhöhung der Stromdichte zur Folge hat, überlagern. Bei mehrwertigen Metallen ändert sich beim Eintritt in den Transpassivbereich die Wertigkeit.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte potentiodynamische Polarisationsexperimente wurden in einem 6 M KOH Elektrolyt bei 25 °C durchgeführt.

3.4 Elektrochemische Wasserstoffbeladung

Bei diesem Verfahren wurde das Probenmaterial als Kathode und die Pt-Elektrode als Anode geschaltet. Durch eine galvanostatische Versuchsführung wurde gewährleistet, dass die Stromstärke konstant blieb und damit auch die bereitgestellte Wasserstoffmenge. Eine Dreielektrodenschaltung ist in diesem Fall nicht unbedingt erforderlich. Der genaue Aufbau der elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 10 dargestellt.

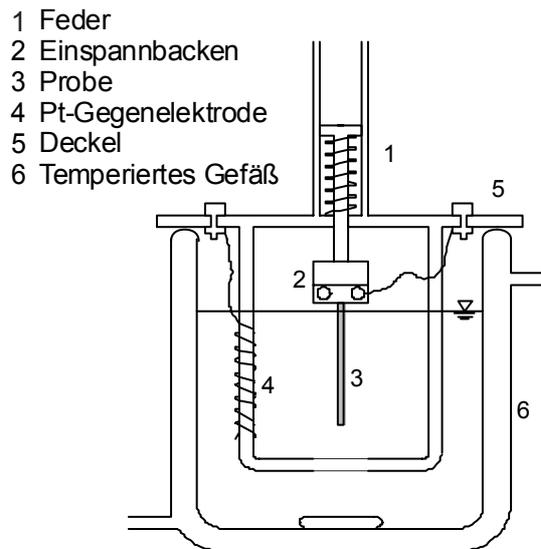


Abbildung 10: Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle für kathodische Wasserstoffbeladung.

Für die elektrochemische Wasserstoffbeladung der Zr-Basis Bänder wurde eine Mischung aus 1 Teil 85 % ortho-Phosphorsäure und 2 Teilen Glycerin als Elektrolyt verwendet. Dieser Elektrolyt besitzt die Vorteile, Wasserstoffrekombinationsreaktion zu behindern und mögliche Korrosionsprozesse zu unterdrücken [66].

Aus früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe [32] ist bekannt, dass die gewählte Stromdichte einen großen Einfluss auf die Speichereigenschaften des Materials besitzt. Bei zu niedrigen Stromdichten könnten die anodische Teilreaktionen die Messergebnisse stören und die Beladungszeiten dauern zu lang. Zu hohe Stromdichten führen dagegen zu irreversiblen Schädigungen der Probe. Auf diesen Gründen wurden die Zr-Basis Legierungen im Rahmen dieser Arbeit mit einer Stromdichte von 10 A/m^2 beladen.

Im Gegensatz zu den Zr-Legierungen gibt es für nanokristallines Mg-Pulver kaum veröffentlichte Informationen über die optimale Stromdichte für eine Wasserstoffbeladung. In dieser Arbeit wurde die elektrochemische Wasserstoffbeladung mit verschiedenen Stromdichten durchgeführt, um den Einfluss auch dieses Parameters zu untersuchen. Als Elektrolyt wurde 6 M KOH benutzt. Reines Magnesium besitzt in einem Elektrolyten aus 6 M KOH keinen Aktivbereich, sondern passiviert sofort vom Ruhepotential aus. Dieses Verhalten bestätigt auch das Pourbaix-Diagramm von Magnesium (Abb.11) bei 25°C in einem wässrigen Elektrolyten [67]. Oberhalb eines pH-Wertes von 11,5 geht Magnesium direkt in Mg(OH)_2 über, welches an der Oberfläche gebildet wird und damit zu einer Passivierung führt.

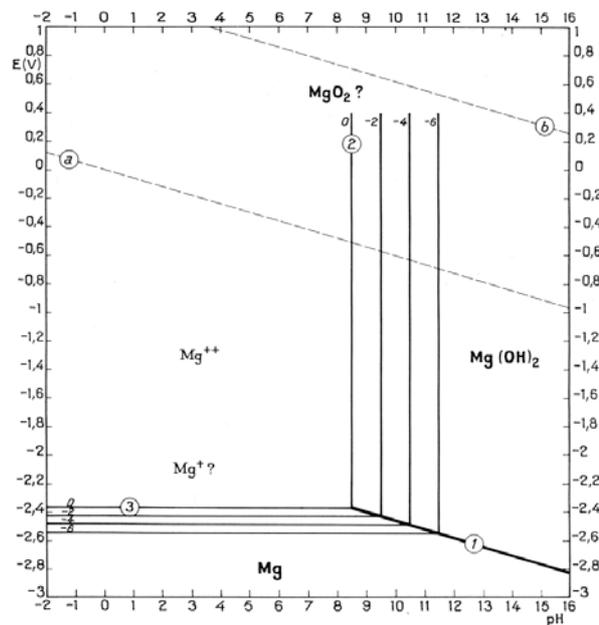


Abbildung 11: Pourbaix-Diagramm von Magnesium [67].

Die kathodische Wasserstoffbeladung wurde in einem 6 M KOH-Elektrolyt bei 25°C und einer spezifischen Stromdichte i zwischen 5 und 50 mA/g durchgeführt. Weitere

elektrochemische Messungen, z.B. die Bestimmung der Wasserstoffüberspannung sowie der Austauschstromdichte, wurden unter den gleichen Elektrolytbedingungen durchgeführt.

3.5 Bestimmung der Wasserstoffgehalt

Für die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration wurde ein Wasserstoffanalysegerät (Fa. Leco, Modell RH-404, Ofen Model EF-400) verwendet. Das Gerät nutzt für die Messung die stark unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff und dem Trägergas Argon, dessen Wärmeleitfähigkeit etwa zehnmals höher ist. Der Messbereich erstreckt sich von 0,1 bis 250 ppm bezogen auf 1 g. Das Gerät wurde mit Stahl- und Titan-Proben kalibriert. Die verwendeten Parametereinstellungen des Analysegerätes für die Untersuchung von nanokristallinem Mg-Pulver und teil-quasikristalliner Zr-Basis Legierungen sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Furnace constant		Analysis Constants	
Outgas Heat Time	60 sec	Purge Time	60 sec
Outgas Cool Time	20 sec	Analysis Delay	35 sec
Outgas Cycles	1	Minimum Time	100 sec
Outgas Power Low	1500 W	Integration Delay	35 sec
Outgas Power High	1500 W	Automatic Extract	Off
Outgas Ramp Rate	0 units / sec	Automatic Plot	Off
Analyze Setpoint	1200 W	Null Point Baseline	Off
Furnace Duration	50 sec		
Furnace Control mode	POWER		
Furnace Crucible	782-720		

Tabelle 9: Verwendete Parameter (Leco RH-404).

Der Wasserstoffgehalt der Zr-Basis Bänder wurde auch durch Wiegen der Probe vor und nach der elektrochemischen Wasserstoffbeladung bestimmt. Dazu wurde eine Mikrowaage (Fa. Mettler, Typ MT5) benutzt, deren Genauigkeit im Bereich $\pm 1\mu\text{g}$ liegt. Um Elektrolytreste von der Oberfläche zu entfernen, wurden die Proben sorgfältig mit Aceton gespült. Die Berechnung der molaren Wasserstoffkonzentration erfolgte nach der Formel:

$$c_H = \frac{\Delta g \cdot M_{Leg}}{g_0 \cdot M_H} \cdot \frac{l}{l_0}, \quad \frac{mol_H}{mol_{Leg}}$$

4. Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Ansätze zur Optimierung von Speichermaterialien verfolgt. Zunächst wird der Einfluss eines Katalysators auf die elektrochemische Beladung von nanokristallinem Mg untersucht, wobei die Veränderungen der Mikrostruktur und der Sorptionseigenschaften durch den Zusatz eines geeigneten Katalysators im Vergleich zu reinem Mg beschrieben und diskutiert werden. Im zweiten Teil werden Wege zur Erhöhung der Phasenstabilität von teil-quasikristallinem Zr-Cu-Ni-Al behandelt; eine hinreichende Phasenstabilität ist wesentlich für eine Anwendung dieser Materialien als Wasserstoffspeicher.

4.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung von nanokristallinem Magnesium ohne und mit Nb₂O₅

Die Herstellung von nanokristallinem Magnesium ohne und mit Nb₂O₅ Katalysator erfolgten – wie bereits erwähnt – in der Arbeitsgruppe Bormann/Klassen in Geesthacht. Im Laufe der Arbeiten zur Optimierung der Herstellungsparameter [68, 69] hat sich gezeigt, dass verschiedene Parameter beim Kugelmahlen wie z.B. Mahldauer, Kugel/Material-Verhältnis oder Katalysator einen starken Einfluss auf die Mikrostruktur sowie die Partikelgröße des verwendeten Magnesiumpulvers haben. Da aber die Sorptionseigenschaften von Wasserstoff stark von der Mikrostruktur abhängig sind, ist es zunächst unbedingt erforderlich, diese genau zu charakterisieren. Um den Effekt von Nb₂O₅ als Katalysator auf die elektrochemische Wasserstoffspeicherung besser zu verstehen, wurde daher Magnesiumpulver ohne und mit 2 mol.-% Nb₂O₅ aus verschiedenen Herstellungsladungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgendiffraktometrie und XPS untersucht.

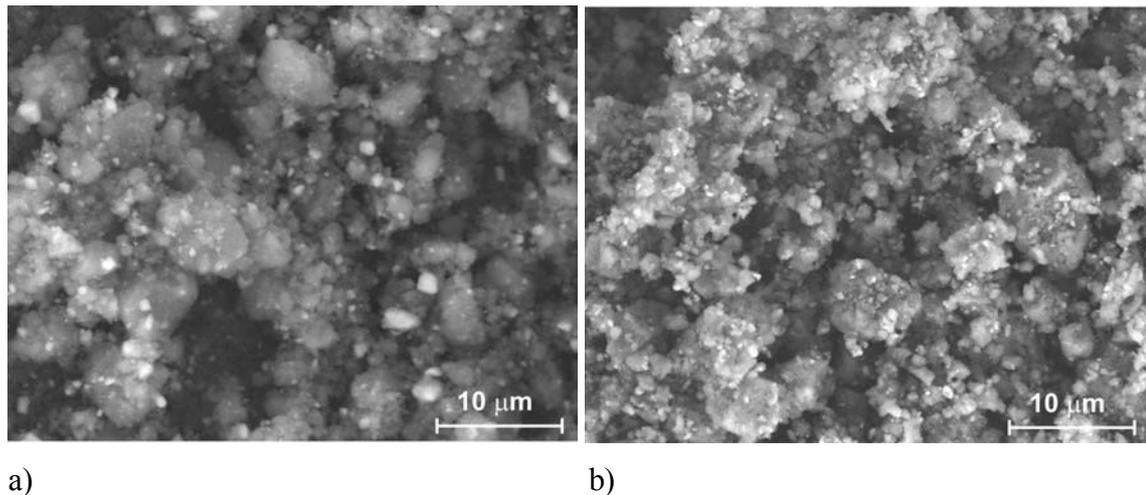


Abbildung 12: REM-Aufnahmen von nanokristallinem Magnesiumpulver mit a) inhomogener bzw. b) homogener 2 mol.-% Nb_2O_5 -Verteilung.

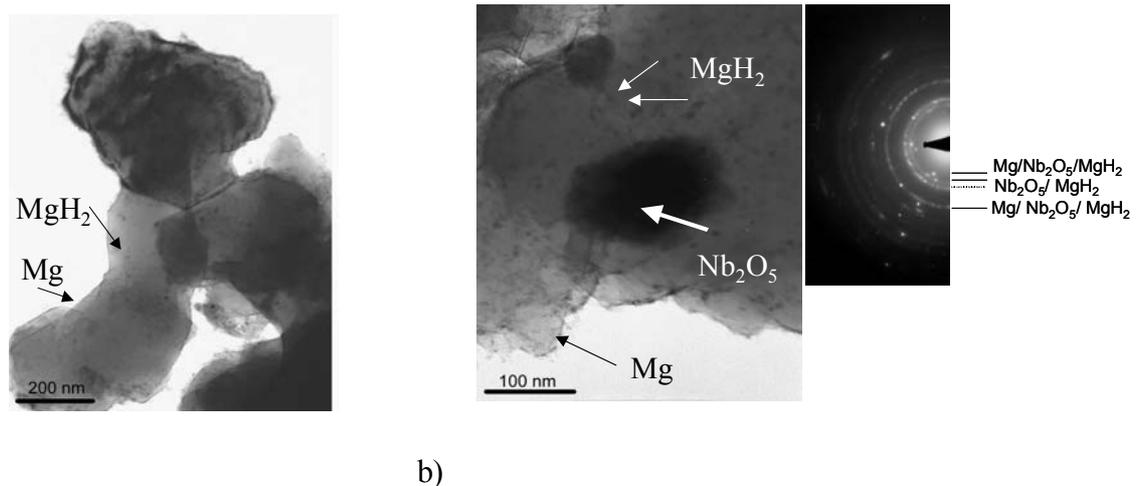


Abbildung 13: Mikrostruktur von Magnesiumpulvern: a) ohne; b) mit 2 mol.-% Nb_2O_5 -Katalysator.

REM-Untersuchungen (Abb. 12) des desorbierten MgH_2 Pulvers ohne und mit 2 mol% Nb_2O_5 zeigten eine Mg-Partikelgröße von 5-10 μm . In einigen Proben wurde, abhängig von der Pulverherstellung, eine inhomogene Katalysatorverteilung festgestellt (Abb.12a). TEM-Untersuchungen des Magnesiumpulvers ohne (Abb.13a) und mit Nb_2O_5 -Katalysator (Abb.13b) zeigten eine nanokristalline Mikrostruktur der Mg-Partikel sowie Nb_2O_5 -Korngrößen im Bereich von 50-200 nm. Zusätzlich konnte sowohl mittels

Röntgendiffraktometrie als auch durch Elektronenbeugung nanokristallines MgH_2 innerhalb der Magnesiumpartikel nachgewiesen werden. Eine Analyse des Wasserstoffgehaltes in dem desorbierten Ausgangsmaterial mit 2 mol.-% Nb_2O_5 ergab 0,15 Gew.-% H_2 bzw. mit 0,5 mol.-% Nb_2O_5 - 0,3 Gew.-% H_2 , der nachweislich als nicht reversibles MgH_2 vorliegt.



Abbildung 14: $\text{Mg}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Elektroden, die mit 5 Gew.-% Graphit, 5 Gew.-% PTFE bei einem Druck von $6,2 \text{ N/mm}^2$ komprimiert wurden.

XPS-Untersuchungen sollten genauere Informationen über die Kinetik der Oxidbildung liefern. Diese waren von Interesse, da die Elektroden während des Einbaus in die elektrochemische Zelle dem Luftsauerstoff ausgesetzt waren. Die Abbildung 15 zeigt die XPS-Ergebnisse für zwei $\text{Mg}/2\text{mol.-% Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{PTFE}$ -Elektroden nach 5 s bzw. 5 min Oxidation an Luft.

Es wurde festgestellt, dass der Sauerstoff als MgO und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gebunden ist. Da die XPS-Untersuchungen nur Informationen aus der Oberfläche (2-20 Atomlagen) geben, wurde auch MgCO_3 nachgewiesen, das sich ebenfalls als Folge des Luftkontaktes gebildet hat. Die Sauerstoffkonzentrationen (Tabelle 10) nach 5 s und 5 min Luftkontamination sind fast identisch, was auf eine verlangsamte Oxidationskinetik bereits nach sehr kurzen Kontaminationszeiten hindeutet.

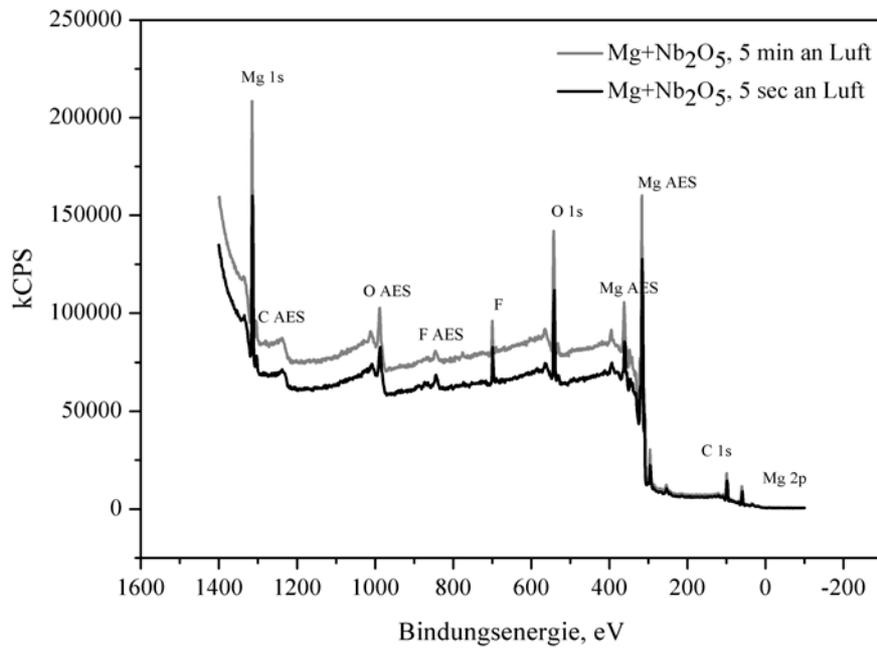


Abbildung15: XPS-Untersuchungen an Mg/2 mol.-% Nb₂O₅/C/PTFE-Elektroden.

Luftkontamination	O 1s At.-%	C 1s At.-%	Mg 2p At.-%
5 s	40,2	30,8	29
5 min	40,6	31,8	27,6

Tabelle 10: Quantitative Ergebnisse aus XPS-Untersuchung an Mg/2mol.-%Nb₂O₅/C/PTFE- Elektroden.

4.2 Elektrochemische Wasserstoffbeladung von nanokristallinem Magnesium ohne und mit Nb₂O₅

Für den Einsatz von nanokristallinem Magnesium zur elektrochemischen Wasserstoffbeladung ist insbesondere die Elektrodenpräparation von größter Bedeutung. Diese sowie der Einsatz von Nb₂O₅ als Katalysator und die ausgewählten Sorptionsparameter beeinflussen maßgeblich die Leistungsfähigkeit solcher Elektroden. Detaillierte Untersuchungen dieser Einflussgrößen sollten das Wasserstoffspeicherverhalten

genauer charakterisieren und Aufschluss über die vorliegenden Beladungsmechanismen geben.

4.2.1 Einfluss des Kompressionsdrucks auf die Wasserstoffspeicherung

Abbildung 16 zeigt den Einfluss des Kompressionsdrucks auf den Wasserstoffgehalt unterschiedlich zusammengesetzter Mg-Elektroden nach 30 min bzw. 3h Beladungsdauer bei einer Stromdichte von 50 mA/g bei Raumtemperatur. Generell wurde im Rahmen der Genauigkeit beobachtet, dass sich der Wasserstoffgehalt in Elektroden, die bei geringerem Kompressionsdruck hergestellt wurden, erhöht. Erst ab einem Kompressionsdruck von etwa $6,2 \text{ N/mm}^2$ konnte eine Abnahme der Wasserstoffspeicherkapazität für Mg/2 mol.-% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{PTFE}$ -Elektroden beobachtet werden, die vermutlich auf eine starke Oxidationsneigung der Elektroden zurückzuführen ist. Mittels röntgendiffraktometrischen Untersuchungen, die exemplarisch in Abbildung 17 für Mg/ Nb_2O_5 gezeigt werden, konnte MgO vor der kathodischen Beladung nachgewiesen werden. Unter einer kritischen Porosität von $8,74 \text{ N/mm}^2$ für Mg/2 mol.-% Nb_2O_5 bzw. von 5 N/mm^2 für Mg/2 mol.-% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{PTFE}$ begannen die Elektroden, aufgrund des hohen Lückengrades und der damit erhöhten Reaktionsfläche zwischen Mg und Sauerstoff, bereits nach wenigen Minuten zu brennen.

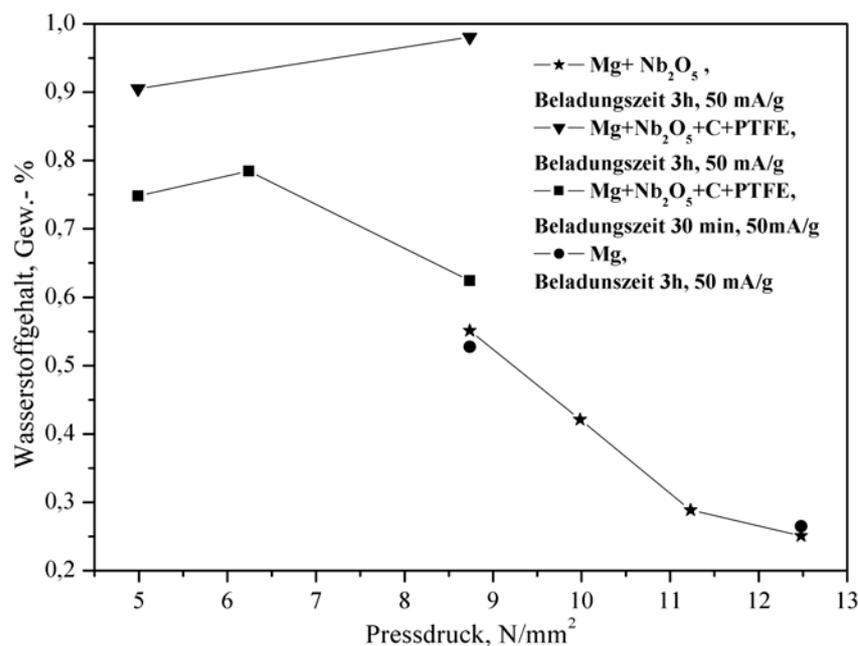


Abbildung 16: Einfluss des Pressdruckes auf den Wasserstoffgehalt unterschiedlich zusammengesetzter Mg-Elektroden.

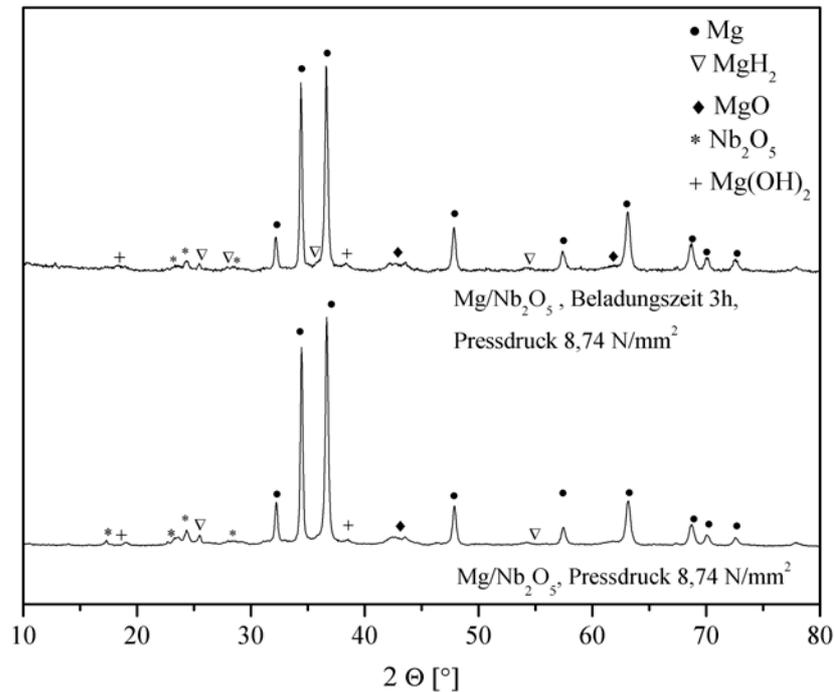


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramm einer Mg/Nb₂O₅-Elektrode vor und nach elektrochemischer Wasserstoffbeladung von 3 h mit einer Stromdichte von 50 mA/g.

4.2.2 Einfluss von PTFE- und Graphit-Zusätze auf die Wasserstoffspeicherung

Um die Oxidation zu verlangsamen und die Zahl der Transportwege für Wasserstoff zwischen den verpressten Partikeln zu erhöhen, wurde das nanokristalline Mg Pulver mit PTFE vermischt und zusätzlich die Elektronenleitfähigkeit durch Zugabe von Graphit erhöht. Neben dem bereits beschriebenen deutlich niedrigeren Pressdrücken führt der Zusatz von Graphit und PTFE zu einem höheren Wasserstoffgehalt auf bis zu 1 Gew. % bei 50 mA/g Stromdichte und einer Beladungsdauer von 3 h sowie einer beschleunigten Kinetik für Elektroden, die bei 8,74 N/mm² komprimiert wurden. Röntgenographische Untersuchungen vor und nach elektrochemischer Wasserstoffbeladung (Abb. 17) zeigen die Bildung von MgH₂ und Mg(OH)₂ nach kathodischer Beladung einer Mg/Nb₂O₅-Elektrode auf einen Wasserstoffgehalt von 0,55 Gew.-%.

Des Weiteren zeigte sich aber auch ein verbessertes Wasserstoffspeicherverhalten auf Grund des Nb₂O₅-Katalysators nach dem Zusatz von PTFE und Graphit bei niedrigeren Kompressionsdrücken von 6,2 N/mm² im Vergleich zu Mg-Elektroden ohne Nb₂O₅.

Potentiodynamische Polarisationsexperimente (Abb.18) geben zusätzliche Informationen über die Oberflächenreaktionen an der Elektrode (Kap. 2), insbesondere über die vorliegende Wasserstoffüberspannung. Daher wurde der Einfluss von PTFE und Graphit-Zusätzen auf die Wasserstoffdissoziation mittels kathodischer Polarisation (Abb. 18) genauer untersucht. Dabei konnte ein Einfluss von PTFE und Graphit auf die Wasserstoffüberspannung von nanokristallinem Mg-Pulver beobachtet werden. Die Zugabe von PTFE und Graphit führte in diesem Fall zu einer niedrigeren Wasserstoffüberspannung. Im Gegensatz dazu hatte der Zusatz keinen Einfluss auf die Wasserstoffüberspannung von Mg-Pulver mit Nb₂O₅.

4.2.3 Einfluss des Nb₂O₅-Katalysators auf die Wasserstoffspeicherung

Der Einfluss von 2 mol.-% Nb₂O₅ als Katalysator auf die Wasserstoffabsorption von nanokristallinem Mg bei 50 mA/g und einer Beladungsdauer von 3 h scheint im Vergleich zu dem Einfluss von PTFE und C nicht wesentlich zu sein (Abb. 16). Zusätzlich wurde beobachtet, dass Nb₂O₅ die Wasserstoffüberspannung von $\eta_{50} = 224$ mV auf $\eta_{50} = 95$ mV reduziert (Abb. 18) und somit möglicherweise die erwünschte Volmer-Reaktion als geschwindigkeitsbestimmende Adsorptionsschritt in Richtung Tafel- bzw. Heyrovsky-Reaktionen verschoben wird. Allerdings konnte ein signifikanter Unterschied der Wasserstoffüberspannung von $\eta_{50}=224$ mV für Mg-Elektroden auf $\eta_{50}=197$ mV nach Zugabe von Graphit und PTFE festgestellt werden. Potentiodynamische Untersuchungen bzgl. des anodischen Korrosionsverhaltens ergaben keine Unterschiede zwischen nanokristallinen Mg-Elektroden ohne und mit PTFE und Graphit. Es wurde ebenfalls kein Einfluss von Graphit und PTFE auf die Wasserstoffüberspannung bei einer Stromdichte von 50 mA/g für Mg-Elektroden mit Katalysator festgestellt.

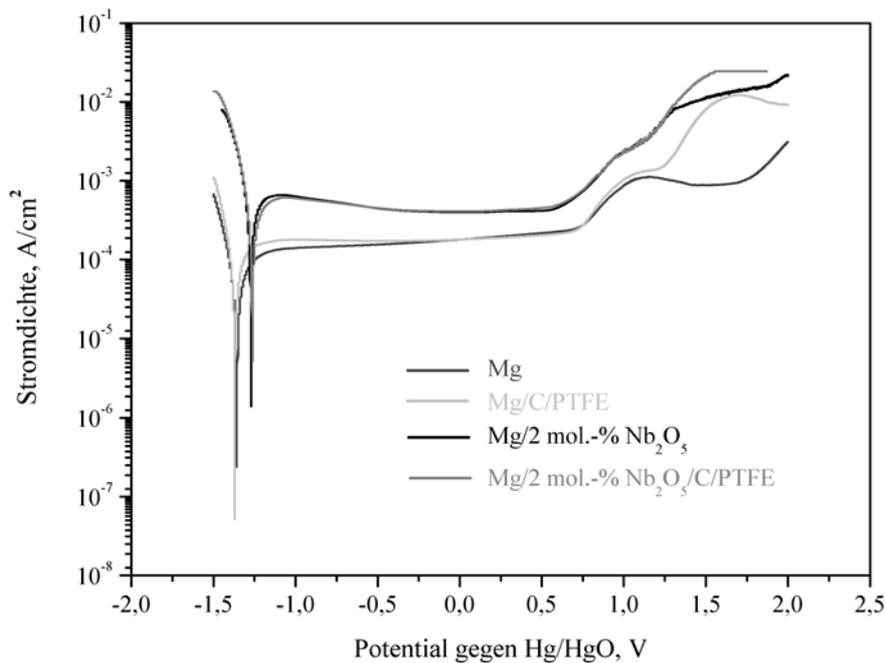


Abbildung 18: Stromdichte-Potential-Messungen an Mg-Elektroden mit verschiedenen Zusätzen in 6 M KOH bei Raumtemperatur.

Abbildung 18 zeigt die Stromdichte-Potentialkurven von nanokristallinem Mg-Pulver ohne und mit Nb_2O_5 . Es wird deutlich, dass die Austauschstromdichten sowie die passive Reststromdichten (Tabelle 11) für nanokristallines Mg-Pulver mit Katalysator sehr hoch im Vergleich zu den Proben ohne Nb_2O_5 sind. Das bedeutet, dass die anodische Teilreaktion unter Umständen einen größeren Beitrag während der Wasserstoffspeicherung bei geringeren Stromdichten in nanokristallinem Mg mit Katalysator leistet und so zu niedrigeren Wasserstoffgehalten führt. Somit spielt die Auswahl einer geeigneten Stromdichte in Bezug auf die Sorptionsvorgänge und ein optimales Wasserstoffbeladungsverhalten eine entscheidende Rolle.

Probenmaterial	Austauschstromdichte, A/cm ²	Passive Reststromdichte, A/cm ²
Mg	7,54 10 ⁻⁵	17,04 10 ⁻⁵
Mg/C/ PTFE	7,79 10 ⁻⁵	17,76 10 ⁻⁵
Mg/2 mol.-% Nb ₂ O ₅ homogen	46,17 10 ⁻⁵	40,86 10 ⁻⁵
Mg/2 mol.-% Nb ₂ O ₅ homogen /C/ PTFE	41,39 10 ⁻⁵	41,71 10 ⁻⁵

Tabelle 11: Austauschstromdichte und passive Reststromdichte für verschiedene nanokristalline Mg-Elektroden in 6 M KOH.

4.2.4 Einfluss der Stromdichte auf die Wasserstoffspeicherung

Die bereits beschriebenen Ergebnisse deuten auf einen wesentlichen Einfluss der spezifischen Stromdichte auf die auftretenden Oberflächenreaktionen und die damit verbundenen Speichereigenschaften der Mg-Elektrode mit Katalysator hin. Um dieses näher zu untersuchen, wurde der Einfluss der spezifischen Stromdichte auf nanokristalline Mg- und Mg/Nb₂O₅-Elektroden, die mittels der Zugabe von Graphit und PTFE mit einem Druck von 6,2 N/mm² komprimiert wurden, ermittelt (Abb. 19). Mit abnehmenden spezifischen Stromdichten wurde ein starker Einfluss des Katalysators beobachtet.

Die erzielten Wasserstoffgehalte für die Mg-Elektroden ohne Katalysator weisen allerdings eine hohe Genauigkeit im Gegensatz zu den stark streuenden Gehalten der Mg/Nb₂O₅-Elektroden (schraffierter Bereich) auf. Für die Mg/Nb₂O₅-Elektroden streut der Wasserstoffgehalt zwischen 0,25 und 1,0 Gew.-% H₂. Tendenziell liegt die optimale Stromdichte, die zu einem maximalen Wasserstoffgehalt von 1,0 Gew.-% H₂ nach 30 min Beladungsdauer führt, bei 10 mA/g. Niedrigere Stromdichten führen zu geringeren Speicherkapazitäten bei sonst gleichen Bedingungen.

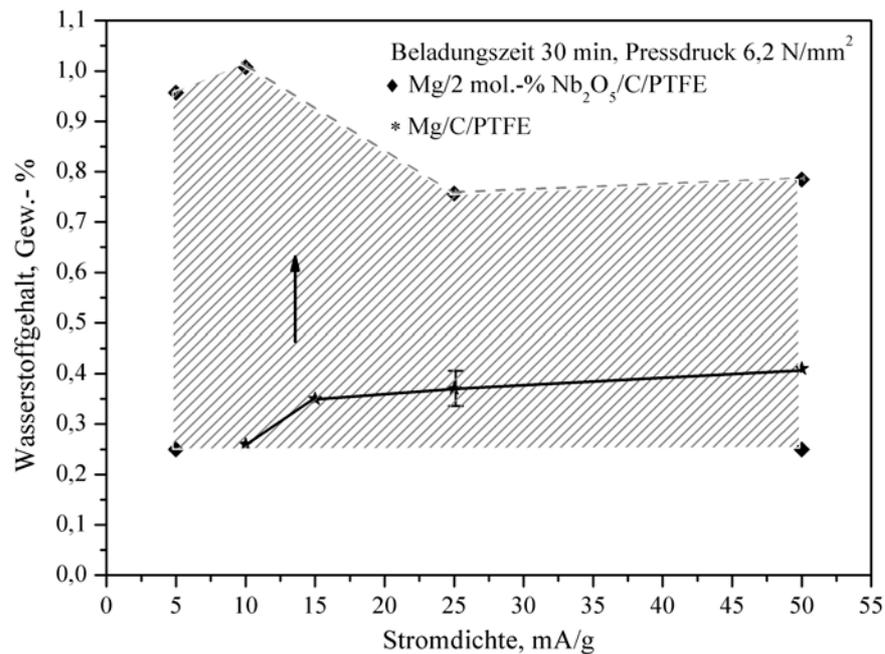


Abbildung 19: Einfluss der spezifischen Stromdichte auf den Wasserstoffgehalt von Mg- bzw. Mg mit 2 mol.-% inhomogen verteiltem Nb₂O₅ Elektroden (mit einem Druck von 6,2 N/mm² komprimiert) in 6 M KOH bei Raumtemperatur und einer Beladungsdauer von 30 min.

4.2.5 Einfluss der Nb₂O₅-Katalysatorverteilung auf die Wasserstoffspeicherung

Die Charakterisierung des Ausgangsmaterials (Kapitel 4.1) hatte eine unterschiedliche Verteilung des Katalysators zwischen den verschiedenen Herstellungsladungen des nanokristallinen Magnesiumpulvers ergeben (Abb.12). Insbesondere im Hinblick auf die beobachtete Streuung des Wasserstoffgehaltes nach kathodischer Beladung von nanokristallinem Magnesiumpulver mit inhomogen verteiltem Nb₂O₅ erschien es daher von besonderem Interesse, den Einfluss einer homogenen Katalysatorverteilung auf die Wasserstoffspeicherung zu untersuchen.

Abbildung 20 zeigt, dass die Ergebnisse für die Mg/Nb₂O₅-Elektroden mit einer homogenen Katalysatorverteilung eine höhere Genauigkeit im Vergleich zu der starken Streuung bei nicht homogen verteiltem Nb₂O₅ aufweisen. Allerdings ergibt sich bei homogener Verteilung verglichen mit nichthomogener Katalysatorverteilung nicht nur eine bessere

Reproduzierbarkeit der Wasserstoffgehaltes in Abhängigkeit von der Stromdichte, sondern auch eine schlechtere Absorptionskinetik.

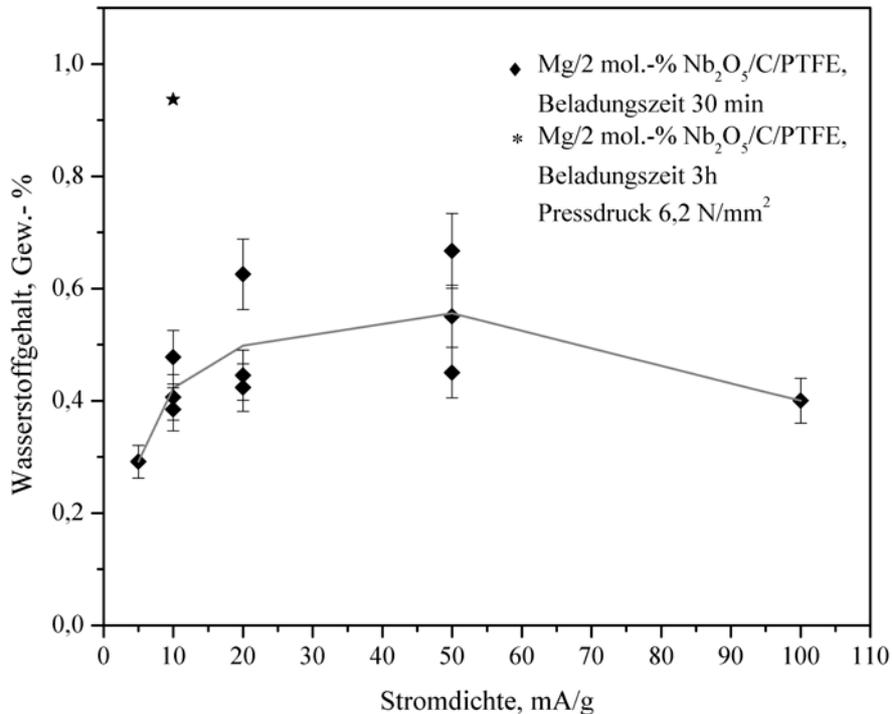


Abbildung 20: Einfluss der spezifischen Stromdichte auf den Wasserstoffgehalt von Mg-Elektroden mit 2 mol.-% homogen verteiltem Nb_2O_5 (mit einem Druck von $6,2 \text{ N/mm}^2$ komprimiert) in 6 M KOH Elektrolyt bei Raumtemperatur.

Des Weiteren fällt auf, dass die Stromdichte, die zu einem maximalen Gehalt von ca. 0,65 Gew.-% H_2 nach einer Beladungsdauer von 30 min führt, zwischen 20 und 50 mA/g liegt, also wesentlich höher zu wählen ist, als für die Mg-Elektroden mit inhomogen verteiltem Nb_2O_5 .

Um diese Ergebnisse besser zu verstehen und eine Erklärung für den beobachteten Verlust an Wasserstoffkapazität zu finden, wurden potentiodynamische Polarisationsmessungen im kathodischen Bereich an nanokristallinem Mg-Pulver mit verschiedenen Nb_2O_5 -Verteilungen durchgeführt. Abbildung 21 zeigt eine bedeutend höhere Wasserstoffüberspannung ($\eta_{20}=61 \text{ mV}$) für die homogene Katalysatorverteilung im Vergleich zu der inhomogenen Verteilung ($\eta_{20}=40 \text{ mV}$). Daraus lässt sich schließen, dass

nicht nur der Katalysator an sich, sondern auch seine Verteilung einen wesentlichen Einfluss auf die Oberflächenreaktionen sowie die Sorptionskinetik hat.

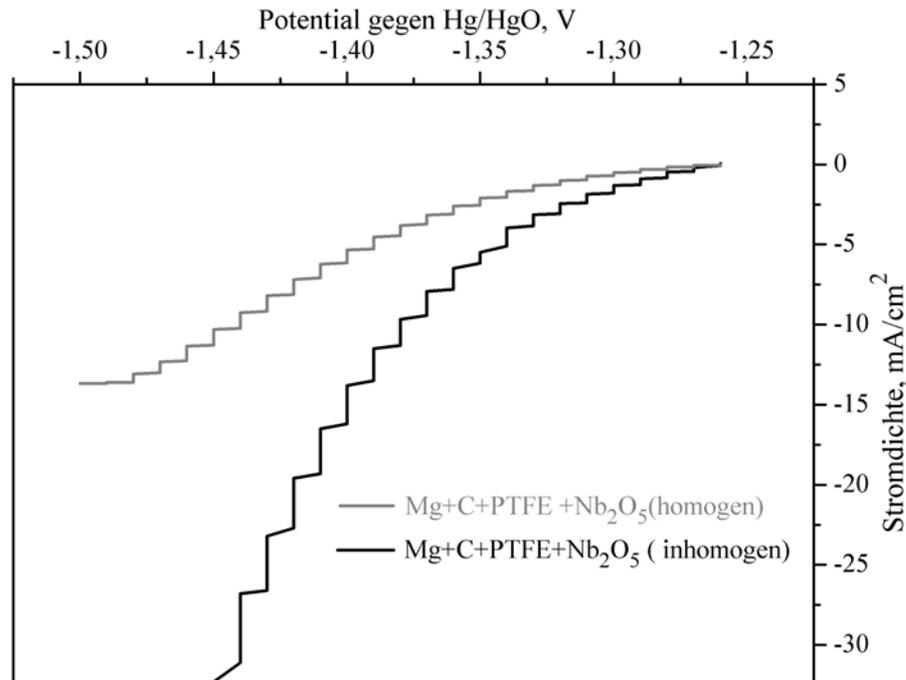


Abbildung 21: Kathodischer Teil der Stromdichte-Potentialkurven von Mg-Elektroden mit 2 mol.-% homogen bzw. inhomogen verteiltem Nb₂O₅-Katalysator in 6 M KOH Elektrolyt bei Raumtemperatur.

4.2.6 Einfluss der Nb₂O₅-Katalysatorkonzentration auf die Wasserstoffspeicherung

Da ein Katalysatorgehalt von 2 mol.-% bereits einen negativen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Mg Elektroden (Kapitel 4.2.3) hat, könnte sich eine Optimierung der Katalysatorkonzentration positiv auf die Wasserstoffspeicherung auswirken. Um dies abzuklären, wurden weitere Beladungsversuche abhängig von der Stromdichte mit 0,5 mol.-% Nb₂O₅ sowie potentiodynamische Polarisationsversuche mit 0,5 und 1 mol.-% Nb₂O₅ durchgeführt.

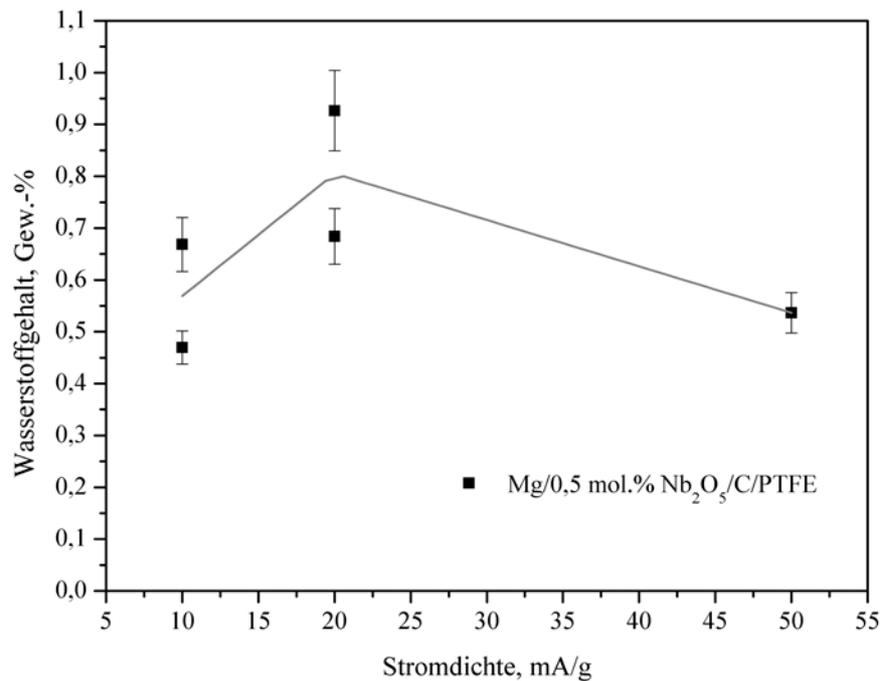


Abbildung 22: Einfluss der Stromdichte auf den Wasserstoffgehalt von Mg-Elektroden mit 0,5 mol.-% Nb₂O₅ (mit einem Druck von 6,2 N/mm² komprimiert) in 6 M KOH Elektrolyt bei Raumtemperatur nach einer 30 min Beladung.

Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Wasserstoffbeladung von nanokristallinem Mg mit 0,5 mol.-% Nb₂O₅. Der Wasserstoffgehalt des thermisch desorbierten Ausgangspulvers lag bei 0,3 Gew.-% H₂. Die Wasserstoffkonzentration erreicht ein Maximum von ca. 0,8 Gew.-% H₂ bei 20 mA/g. Der Verlauf und die Kapazitäten der Beladung mit 0,5 mol.-% Nb₂O₅ sind vergleichbar mit dem der Mg-Elektroden mit homogen verteilten 2 mol.-% Nb₂O₅. Weitere elektrochemische Untersuchungen an den Mg/Nb₂O₅-Elektroden mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration sollten im Folgenden mehr Informationen bzgl. der Wasserstoffüberspannung und des anodischen Korrosionsverhaltens geben.

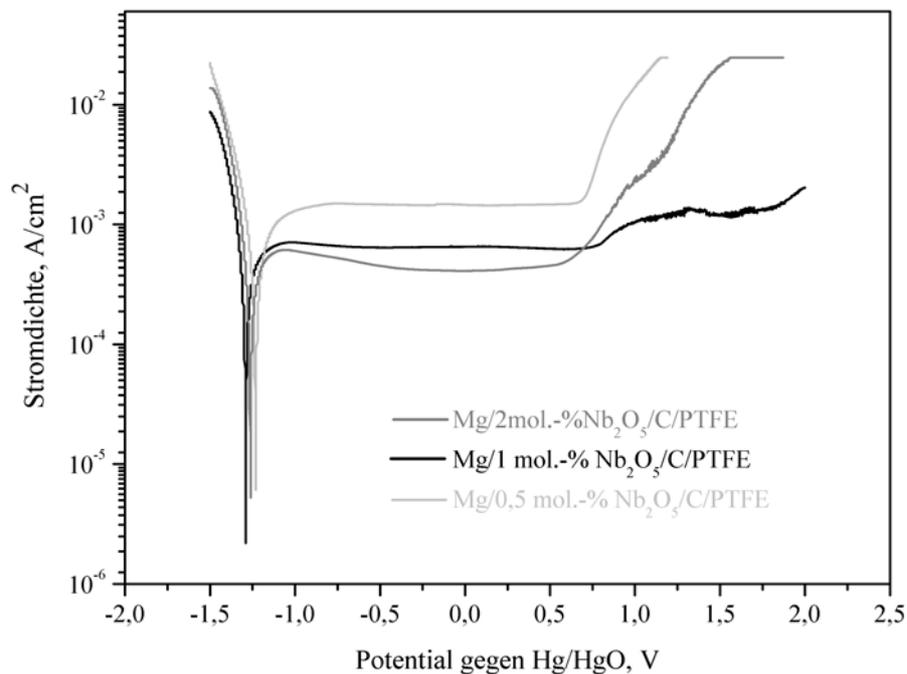


Abbildung 23: Stromdichte-Potentialkurven von Mg-Elektroden (mit einem Druck von 6,2 N/mm² komprimiert) mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen in einem 6 M KOH Elektrolyt bei Raumtemperatur.

Die Abbildung 23 zeigt die Stromdichte-Potentialkurven der Elektroden mit 0,5, 1 und 2 mol.-% Nb₂O₅. Aus dem kathodischen Zweig der Kurven wurde die Wasserstoffüberspannung bei 20 mA/cm² ermittelt. Bei dieser Stromdichte weist das Material die beste Wasserstoffkapazität auf. Die folgende Tabelle 12 enthält unter anderem die Wasserstoffüberspannungen.

Elektrodenmaterial	Austauschstromdichte, A/cm ²	Passive Reststromdichte, A/cm ²	Wasserstoffüberspannung bei 20 mA/g, η_{20} [mV]
Mg	$7,54 \cdot 10^{-5}$	$17,04 \cdot 10^{-5}$	170
Mg/C/PTFE	$7,79 \cdot 10^{-5}$	$17,76 \cdot 10^{-5}$	130
Mg/2 mol. % Nb ₂ O ₅ homogen	$40,64 \cdot 10^{-5}$	$40,86 \cdot 10^{-5}$	51
Mg/2 mol. % Nb ₂ O ₅ homogen/C/PTFE	$41,39 \cdot 10^{-5}$	$41,71 \cdot 10^{-5}$	61
Mg/1 mol. % Nb ₂ O ₅ homogen/C/PTFE	$49,51 \cdot 10^{-5}$	$63,60 \cdot 10^{-5}$	60
Mg/0,5 mol. % Nb ₂ O ₅ homogen/C/PTFE	$57,35 \cdot 10^{-5}$	$143,27 \cdot 10^{-5}$	60

Tabelle 12: Wasserstoffüberspannungen, passive Reststromdichten und Austauschstromdichten (über die Auftragung der Tafel-Geraden ermittelt).

Die Ergebnisse für nanokristallines Mg mit Katalysator zeigen deutlich niedrigere Werte für die Wasserstoffüberspannungen im Vergleich zu den Elektroden ohne Nb₂O₅. Die Werte für die Proben mit 2, 1 und 0,5 mol. % Katalysator unterscheiden sich kaum von einander; die Abweichungen liegen im Bereich des Messfehlers.

4.2.7 Einfluss der Mg-Partikelgröße auf die Wasserstoffspeicherung

Im Hinblick auf den starken Einfluss der Grenzflächen auf die elektrochemische Wasserstoffspeicherung wurden weitere Korrosionsuntersuchungen an Elektroden mit unterschiedlicher Partikelgröße im Vergleich zu polykristallinem Magnesium durchgeführt. Abbildung 24 zeigt potentiodynamische Polarisationsmessung an polykristallinem Mg sowie an nanokristallinen Mg-Pulvern mit einer Partikelgröße von 5-10 μm bzw. 30 nm. Die Versuche wurden in einem 6 M KOH Elektrolyt bei 25°C durchgeführt.

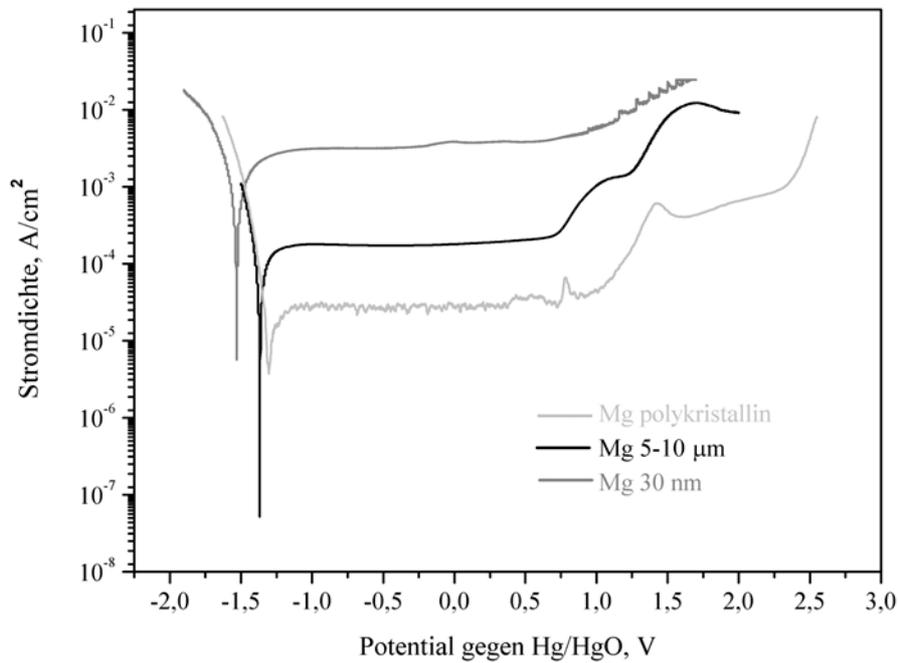


Abbildung 24: Stromdichte-Potentialkurven von Mg-Elektroden (mit einem Druck von 6,2 N/mm² komprimiert) mit verschiedenen Partikelgrößen in einem 6 M KOH Elektrolyt bei Raumtemperatur.

Elektrodenmaterial	Austauschstromdichte, [A/cm ²]	Wasserstoffüberspannung bei 20 mA/g, η_{20} [mV]
Mg polykristallin	$0,93 \cdot 10^{-5}$	226
Mg/C/PTFE, 5-10 μm	$7,79 \cdot 10^{-5}$	130
Mg/C/PTFE, 30 nm ¹	$97,14 \cdot 10^{-5}$	58

Tabelle 13: Wasserstoffüberspannungen und Austauschstromdichten (über die Auftragung der Tafel-Geraden ermittelt).

¹ Die verwendete Mg-Pulverprobe wurde von O. Friedrichs am Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Spanien, mittels Gasphasenkondensation hergestellt.

Tabelle 13 zeigt, dass die Wasserstoffüberspannung mit der Partikelgröße abnimmt. Bei sehr feinem Pulver (30 nm Partikelgröße) werden sogar vergleichbare Wasserstoffüberspannungen erreicht wie für die Mg-Elektroden mit Nb₂O₅-Katalysator. Möglicherweise könnte durch die Reduzierung der Partikelgröße ein ähnlich gutes Wasserstoffspeicherverhalten eingestellt werden wie für die nanokristallinen Mg-Pulver mit Nb₂O₅. Andererseits muss dabei berücksichtigt werden, dass die passive Reststromdichte mit der Abnahme der Partikelgröße ansteigt.

4.3 Phasenstabilität quasikristalliner Zr-Basis Legierungen

4.3.1 Charakterisierung quasikristalliner Zr-Basis Legierungen

Zr-Basis Legierungen mit einer Zusammensetzung in den Nähe von Zr₆₅Cu_{17,5}Ni₁₀Al_{7,5} [70] gehören zu den so genannten "bulk" oder massive Gläser. Die Glasübergangstemperatur und der Beginn der Kristallisation liegen für diese Materialien sehr weit auseinander. Diese Gläser, insbesondere Zr_{69,5}Cu₁₂Ni₁₁Al_{7,5}, können als "precursor" oder Vorläufermaterial für die Kristallisation ikosaedrischer Quasikristalle [52, 71, 72] benutzt werden.

Ausgehend von Zr_{69,5}Cu₁₂Ni₁₁Al_{7,5} wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss des Zr- bzw. Al-Gehaltes sowie geringer Ag-Zusätze untersucht, um eine optimale Zusammensetzung für die Bildung möglichst großer Quasikristalle (mindestens 100 nm) zu finden. Es wird angenommen, dass die Größe der sich unter gleichen Bedingungen bildenden Quasikristalle als Maß für ihre Stabilität gegenüber einer Amorphisierung durch Wasserstoffbeladung dienen kann.

Alle im Rahmen dieser Arbeit nach dem Schmelzspinnverfahren hergestellten Zr-Basis Legierungen (Tabelle 14) waren röntgenamorph. Auch elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) gaben keinen Hinweis auf eine kristalline Phase. Die nach typischer Wärmebehandlung sich einstellenden Gefüge sind ebenfalls aufgelistet. Die über EDX bestimmten Zr-Gehalte der amorphen Bänder entsprach im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 0,5$ At.-%) der Einwaage.

Zusammensetzung (Einwaage)	Wärmebehandlung	Gefüge nach der Wärmebehandlung
Zr ₆₀ Ni ₃₅ Al ₁₅	450°C, 12 min	amorph
Zr ₇₀ Cu _{9,5} Ni ₈ Al _{12,5}	420°C, 12 min	Zr ₂ Al, amorph
Zr ₇₀ Cu ₁₁ Ni ₉ Al ₁₀	420°C, 12 min	Zr ₆ NiAl ₂ , amorph
Zr ₇₀ Cu ₁₁ Ni ₉ Al ₁₀	420°C, 30 min	i-Phase (200 nm), Zr ₆ NiAl ₂ , Zr
Zr ₆₆ Cu ₁₃ Ni ₁₁ Al ₁₀	420°C, 12 min	amorph
Zr ₆₆ Cu ₁₃ Ni ₁₁ Al ₁₀	450°C, 12 min	Zr ₂ Cu, Zr ₂ Ni, Zr ₆ NiAl ₂
Zr _{69,5} Cu ₁₂ Ni ₁₁ Al _{7,5}	420°C, 12 min	i-Phase 200 nm
Zr _{74,5} Cu ₁₀ Ni ₈ Al _{7,5}	400°C, 12 min	i-Phase, ω Zr
Zr _{72,5} Cu ₁₁ Ni ₉ Al _{7,5}	400°C, 12 min	i-Phase (200 nm), β Zr
Zr ₇₂ Cu _{11,5} Ni ₉ Al _{7,5}	420°C, 12 min	i-Phase (700 nm), Zr ₂ Cu
Zr ₇₁ Cu _{11,5} Ni ₁₀ Al _{7,5}	420°C, 12 min	i-Phase (300 nm)
Zr _{70,5} Cu _{11,5} Ni _{10,5} Al _{7,5}	420°C, 12 min	i-Phase (400 nm)
Zr ₇₀ Cu ₁₂ Ni _{10,5} Al _{7,5}	420°C, 12 min	i-Phase (200nm), Zr ₆ NiAl ₂
Zr _{63,5} Cu ₁₆ Ni ₁₃ Al _{7,5}	420°C, 30 min	amorph, nanokristalline Phase
Zr _{69,5} Cu ₆ Ni ₁₁ Al _{7,5} Ag ₆	400°C, 12 min	i-Phase (20-30 nm) 70 Vol.%
Zr _{69,5} Cu ₈ Ni ₁₁ Al _{7,5} Ag ₄	400°C, 12 min	i-Phase- nanokristallin
Zr _{68,5} Cu ₁₁ Ni ₁₁ Al _{7,5} Ag ₂	420°C, 5 min	i-Phase (300 nm)
Zr _{68,5} Cu ₁₂ Ni ₁₁ Al _{7,5} Ag ₁	420°C, 12 min	i-Phase (300 nm), nanokrist. Phase
Zr ₆₉ Cu ₁₂ Ni ₁₁ Al _{7,5} Ag _{0,5}	420°C, 12 min	i-Phase (150-200 nm), Zr ₆ NiAl ₂ , Zr ₂ Ni

Tabelle 14: Auflistung der untersuchten Legierungen.

Größere Quasikristalle lassen sich grundsätzlich durch sehr kurzes Anlassen bei deutlich höheren Temperaturen erhalten [73], derartige Wärmebehandlungen sind allerdings nur schwer zu reproduzieren. Oft beginnt dabei bereits der Zerfall der Quasikristalle in die stabileren kristallinen Phasen.

Bei genaueren Untersuchungen zeigte sich, dass Quasikristallbildung bei einem Al-Gehalt von mehr als 10 At.-% nicht mehr auftritt, auch nicht bei anderen Anlasstemperaturen; der amorphe Zustand wird im Vergleich zu Legierungen mit 7,5 At.-% Al stabilisiert. Die Zusammensetzung der quasikristallinen Phase liegt nach EDX-Untersuchungen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [52] nahe $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$. In Gläsern dieser oder sehr ähnlicher Zusammensetzung erfolgt die Quasikristallbildung als polymorphe Reaktion. In Gläsern mit davon abweichendem Zr-Gehalt wird die quasikristalline Phase über eine Primärreaktion gebildet; Keimbildungs- und Wachstumsraten sind deutlich kleiner. Die Abbildung 26 zeigt ein typisches Beispiel der Quasikristallbildung in einem Glas mit höherem Zr-Gehalt ($Zr_{74,5}Cu_{10}Ni_8Al_{7,5}$). Relativ große Quasikristalle sind in einer nanokristallinen Matrix aus β - und ω -Zr eingebettet.

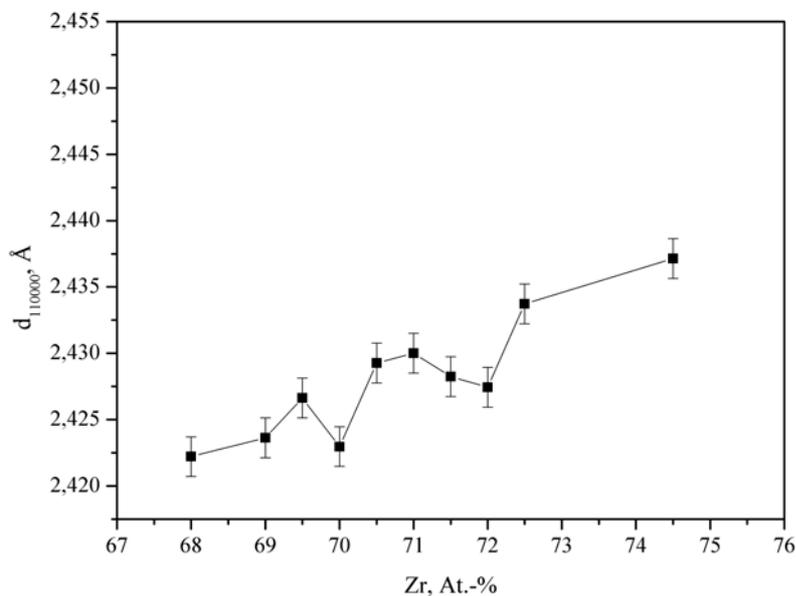


Abbildung 25: Einfluss des Zr-Gehalts auf die "Quasigitter"-Konstante quasikristalliner Zr-Cu-Ni-Al Legierungen (Zr-Gehalt entsprechend der Einwaage).

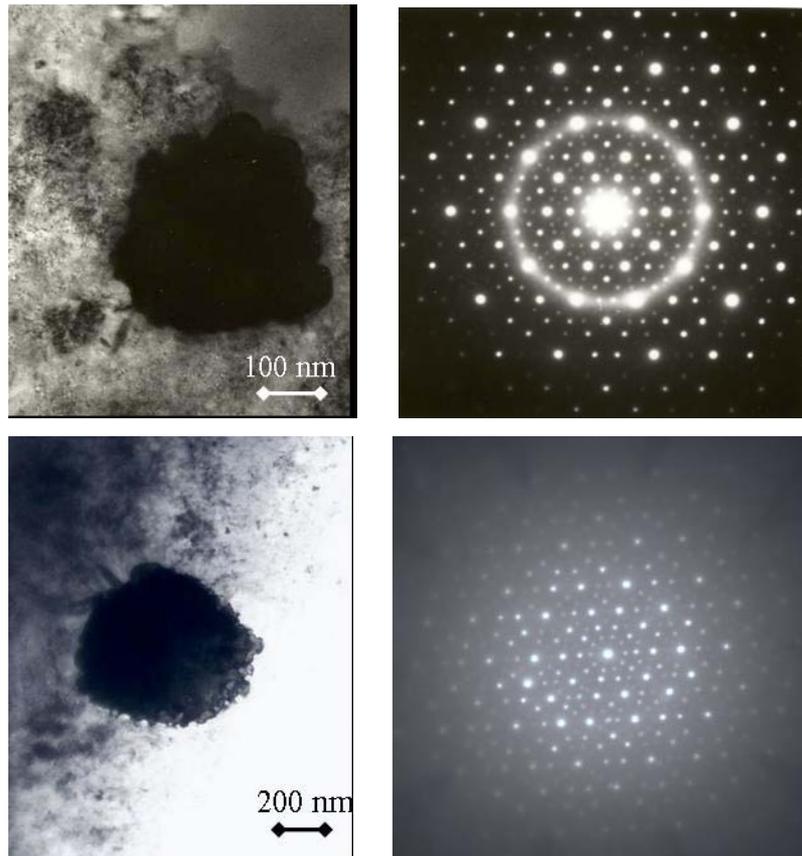


Abbildung 26: Einfluss des Zr-Gehaltes (> 70 At.-%) auf die Mikrostruktur angelassener Zr-Basis Gläser: a) $Zr_{74,5}Cu_{10}Ni_8Al_{7,5}$ (12 min an $400^\circ C$): Quasikristalle eingebettet in einer nanokristallinen Matrix aus β -/ ω -Zr; (b) $Zr_{72}Cu_{11,5}Ni_9Al_{7,5}$ (12 min an $420^\circ C$): Quasikristalle und Zr_2Cu .

Es ist bekannt, dass bereits kleine Zugaben weiterer Legierungselemente die Phasenselektion in Zr-Basis Legierungen stark verändern. Ein partieller Austausch von Cu durch Ag [60, 74] hat einen positiven Einfluss auf die Quasikristallbildung. Um zu klären, ob eine leichtere Quasikristallbildung auch zu einer größeren Stabilität gegenüber einer Amorphisierung durch Wasserstoff führt, wurden quasikristalline Gefüge in Zr-Cu-Ni-Al-Ag Gläsern mit unterschiedlichem Ag-Gehalt hergestellt.

In Abbildung 29 ist Einfluss des Ag-Gehaltes auf die "Quasigitter"-Konstante der in Zr-Cu-Ni-Al-Ag Gläsern gebildeten Quasikristalle dargestellt. Abb. 27a zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM) des Gefüges eines $Zr_{68,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_1$ Glases nach isothermer Wärmebehandlung (12 min bei $420^\circ C$). Die Probe ist teil-quasikristallin (Kristalldurchmesser ca. 300 nm); es wird auch ein geringer Anteil einer nanokristallinen Phase, vermutlich Zr_6NiAl_2 , gefunden. Gläser mit 0,5 At.-% zeigen ein ähnliches Gefüge.

In Legierungen mit 4 At.-% Ag bildet sich bereits bei 400°C ein nanoquasikristallines Gefüge (Abb. 27b). Ähnlich sehen die Gefüge von $Zr_{69,5}Cu_6Ni_{11}Al_{7,5}Ag_6$ Gläsern nach einer Auslagerung von 12 min bei 400°C aus (Abb.27c).

Das für die geplanten Untersuchungen zur Wasserstoffbeladung am besten geeignete Gefüge lässt sich in einem Glas der Zusammensetzung $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ einstellen. Nach einer Auslagerung von 10 min bei 420°C findet man ein fast vollständig (90%) quasikristallines Gefüge mit Quasikristallgrößen bis zu 400 nm (Abb. 27d). Um einen quasikristallinen Anteil von etwa 50% einzustellen, wurde die Auslagerungszeit auf 5 min reduziert (Abb. 28). Eine quantitative Analyse des Gefüges ergibt die in Abb. 28b dargestellte Kristallgrößenverteilung und einen Volumenanteil der quasikristallinen Phase von 40 Vol.-%.).

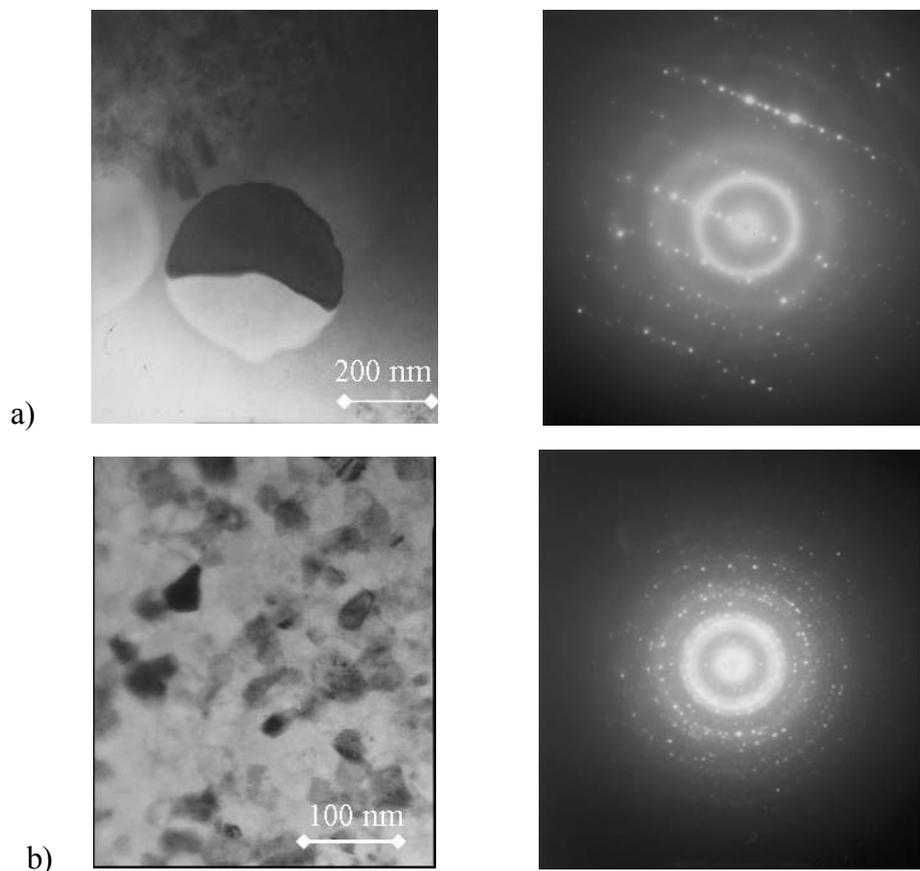


Abbildung 27: Einfluss des Ag-Gehaltes auf die Quasikristall-Bildung in Zr-Cu-Ni-Al-Ag Gläsern: a) $Zr_{68,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_1$: 12 min bei 420°C; b) $Zr_{69,5}Cu_8Ni_{11}Al_{7,5}Ag_4$: 12 min bei 400°C;

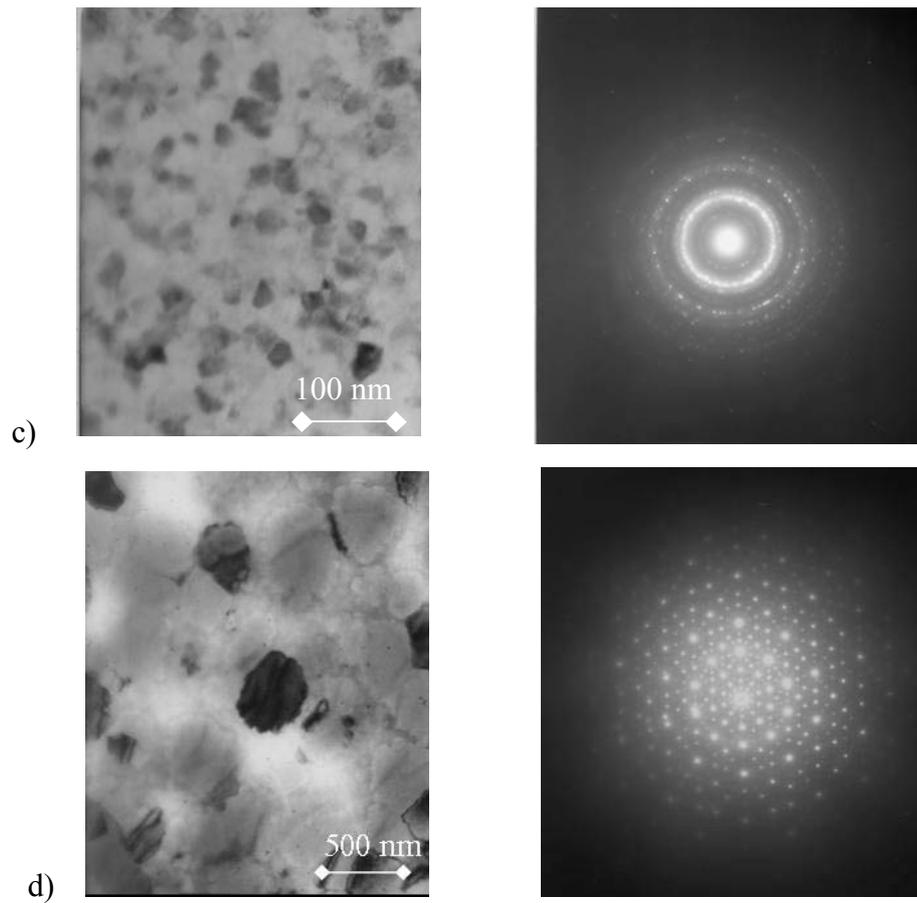


Abbildung 27: Einfluss des Ag-Gehaltes auf die Quasikristall-Bildung in Zr-Cu-Ni-Al-Ag Gläsern: c) $Zr_{69,5}Cu_6Ni_{11}Al_{7,5}Ag_6$: 12 min bei 400°C;
d) $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$: 10 min bei 420°C.

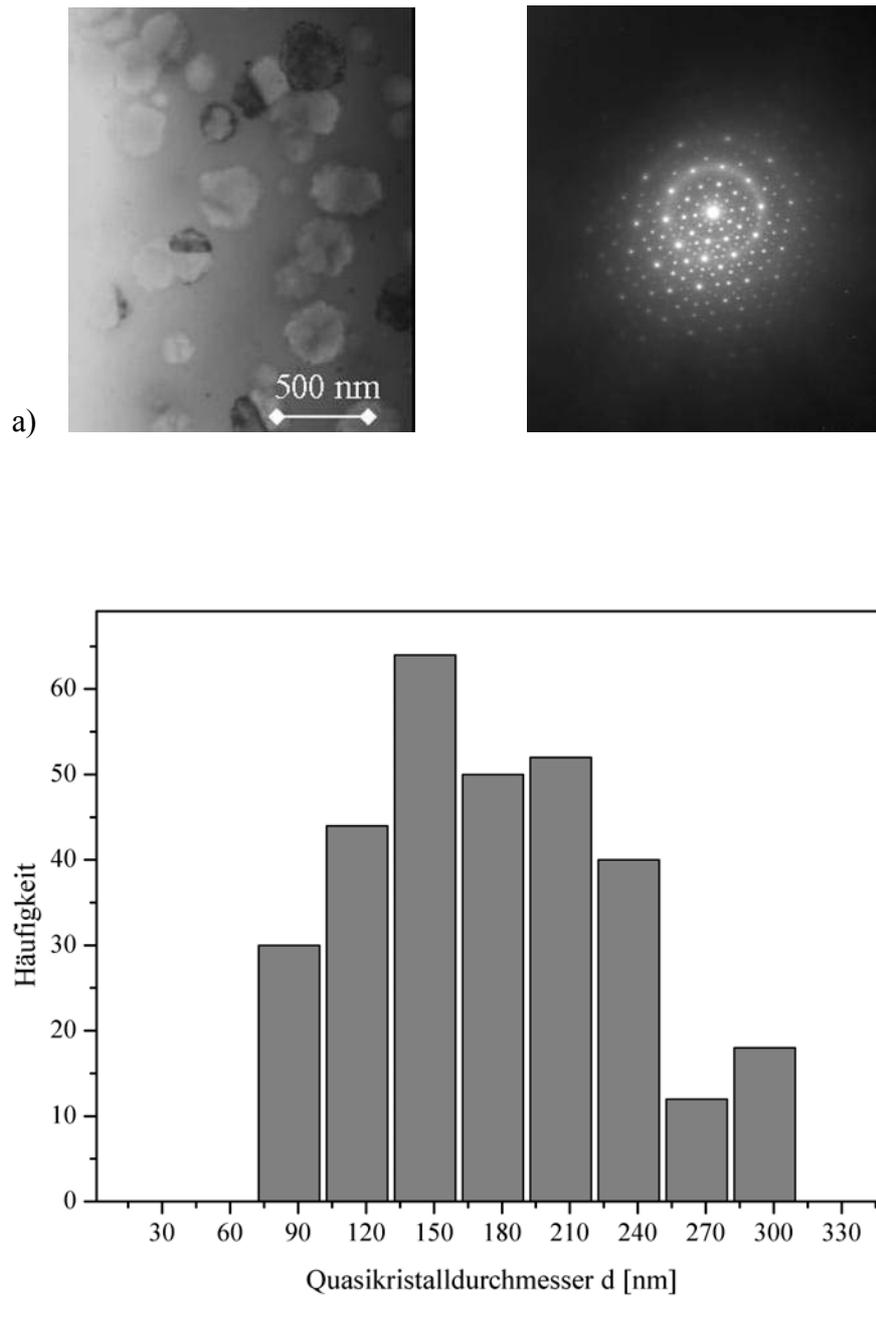


Abbildung 28: Teilquasikristallines Gefüge in $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ Gläsern nach einer Anlassbehandlung von 5 min bei 420°C : (a) elektronenmikroskopische Gefügaufnahme (TEM) und Elektronenbeugung; (b) Quasikristallgrößenverteilung.

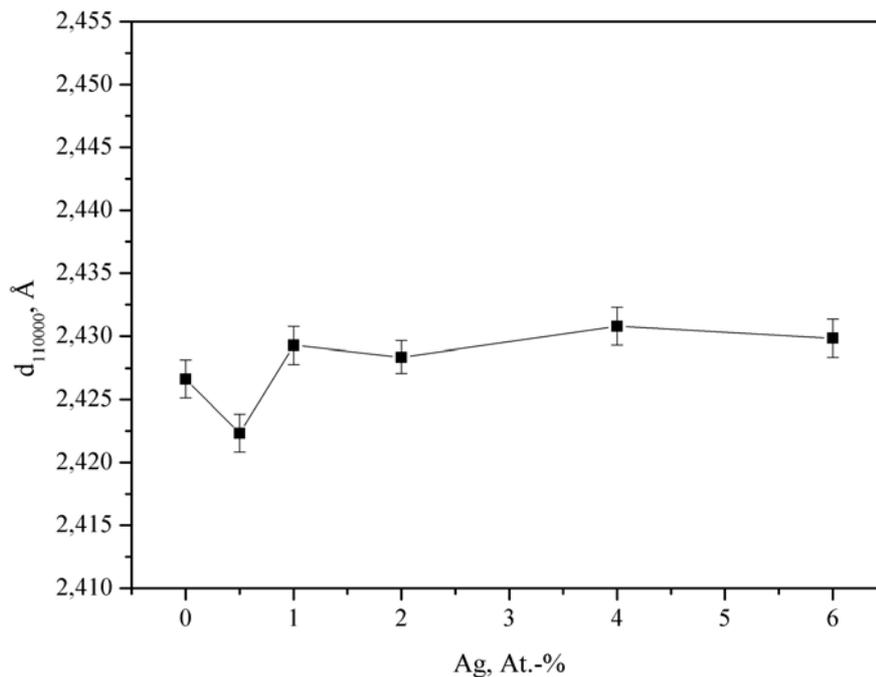


Abbildung 29: "Quasigitter"-Konstante quasikristalliner Zr-Cu-Ni-Al-Ag Legierungen in Abhängigkeit der Ag-Gehalt (Ag-Gehalt entsprechend der Einwaage).

4.3.2 Einfluss der Schmelztemperatur vor dem Schmelzspinnen auf das Anlassverhalten metallener $\text{Zr}_{68,5}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7,5}\text{Ag}_2$ Gläser

Es gab Hinweise darauf, dass die Temperatur der Schmelze vor dem Schmelzspinnen einen Einfluss auf die Quasikristallbildung hat [75]. Um zu klären, ob ein solcher Einfluss auch in den Ag-haltigen Zr-Basis Gläsern auftritt, wurden Legierungen der Zusammensetzung $\text{Zr}_{68,5}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7,5}\text{Ag}_2$ bei zwei verschiedenen Temperaturen vor dem Abschrecken erschmolzen. Es zeigte sich, dass die Schmelztemperatur einen sehr deutlichen Einfluss auf die thermische Stabilität besitzt. Die Abbildung 30 zeigt das Ergebnis der DSC-Messungen. Das von der höheren Schmelztemperatur abgeschreckte Glas besitzt sowohl eine höhere Glasübergangs- als auch eine höhere Kristallisationstemperatur; es ist also deutlich stabiler. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) bestätigen dies Ergebnis: der nach einer Wärmebehandlung bei 420°C quasikristalline Anteil ist in dem von der höheren Schmelztemperatur abgeschreckten Glas deutlich niedriger (Abb. 31).

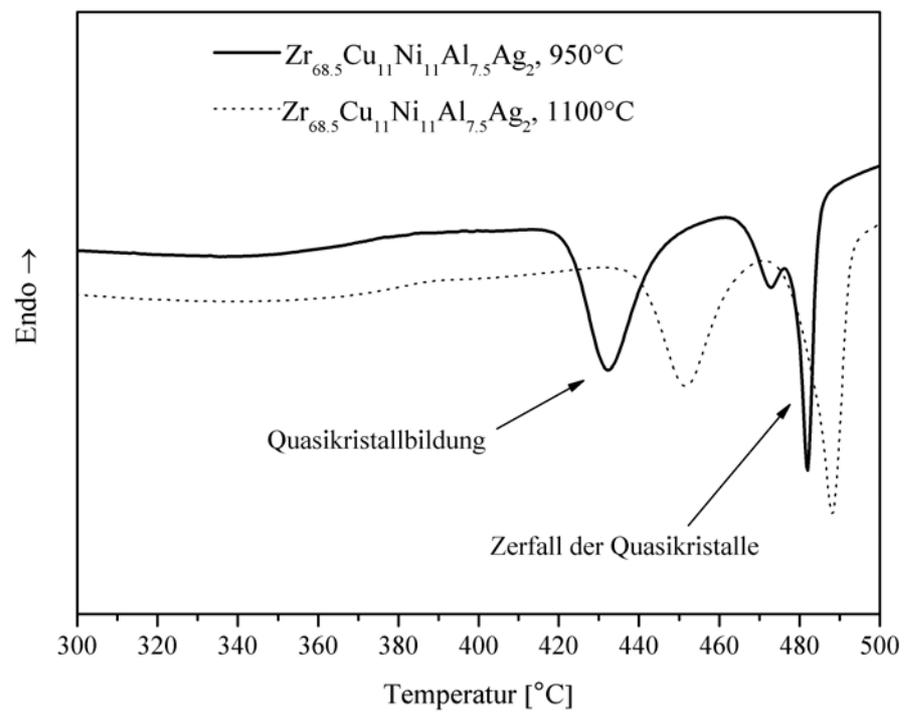


Abbildung 30: Einfluss der Schmelztemperatur auf das Anlassverhalten metallener Zr-Cu-Ni-Al-Ag Gläser.

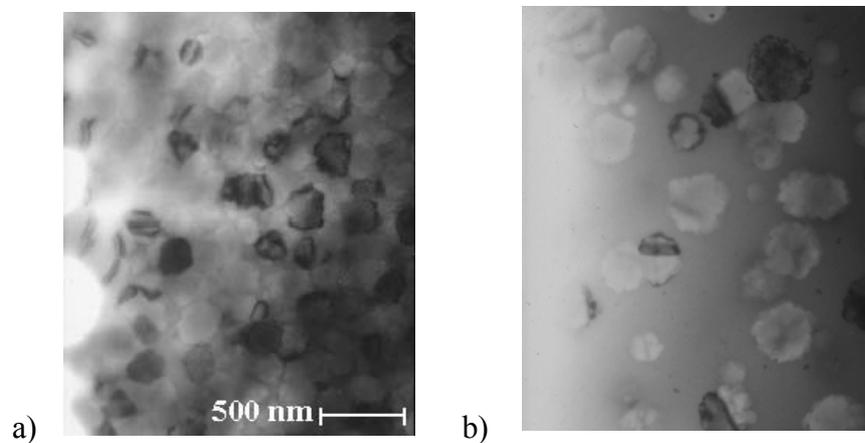


Abbildung 31: Einfluss der Schmelztemperatur auf das Anlassverhalten metallener $\text{Zr}_{68.5}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7.5}\text{Ag}_2$ Gläser: (a) $T_m = 950^\circ\text{C}$, 5 min bei 420°C ; (b) $T_m = 1100^\circ\text{C}$, 5 min bei 420°C .

4.3.3 Einfluss von Wasserstoff auf die Phasenstabilität teilquasikristalliner Zr-Basis Legierungen

Die Untersuchungen über den Einfluss von Wasserstoff nach elektrochemischer Wasserstoffbeladung auf die Phasenstabilität wurden an teilquasikristallinen $Zr_{71}Cu_{11,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ und $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ Proben durchgeführt, deren Anteil an quasikristalliner Phase zwischen 40 und 50 Vol.-% lag. Die Abbildung 28 bzw. Abb. 33a zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen der jeweiligen Mikrostruktur.

Die Abbildung 32 zeigt die Röntgendiffraktogramme nicht beladener und beladener teilquasikristalliner $Zr_{71}Cu_{11,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ -Legierungen. Nach einer Beladungsdauer von 24 h wurde eine Wasserstoffkonzentration von 0,53 H/M gemessen; die "Quasigitter"-Konstante erhöht sich von 2,430 Å auf 2,456 Å. Die Intensitätsabnahme und damit verbunden starke Verbreiterung der quasikristallinen Reflexe deutet auf einen beginnenden Zerfall der Quasikristalle.

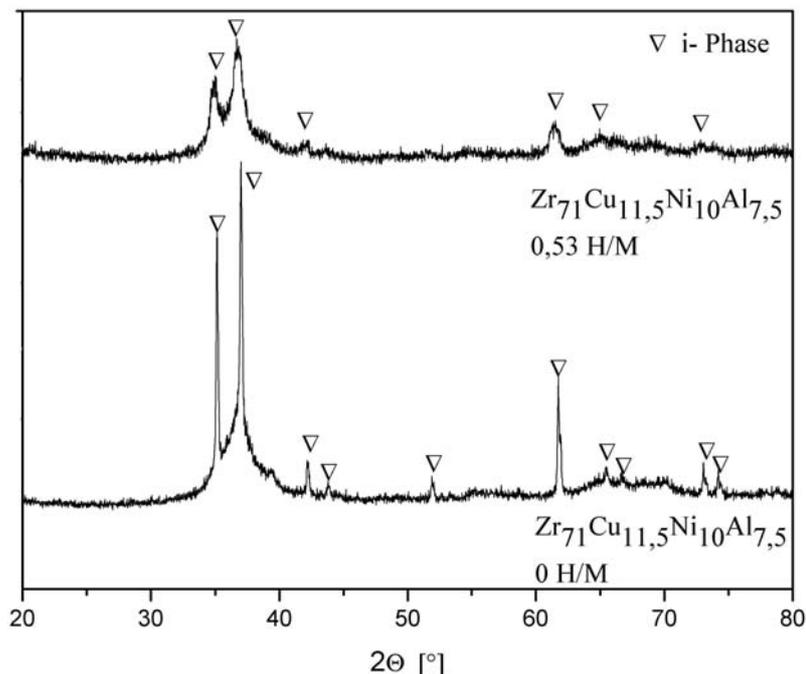


Abbildung 32: Röntgendiffraktogramme von teil-quasikristallinem $Zr_{71}Cu_{11,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ ($V_{\text{qk}} = 50\%$) vor und nach elektrochemischer Wasserstoffbeladung (24 h; Beladestromdichte 10 A/m^2).

Die elektronenmikroskopischen Gefügeaufnahmen (TEM) und Elektronenbeugung vor und nach elektrochemischer Beladung (Abb. 33) verdeutlichen den Einfluss von Wasserstoff auf

die Phasenstabilität der Quasikristalle. Wie bereits das Röntgendiffraktogramm gezeigt hat, beginnt die Amorphisierung schon bei einer Wasserstoffkonzentration von 0,53 M/H. Man erkennt die Bildung einer amorphen Phase an der Grenzfläche Quasikristall/Matrix. Die schwächsten Reflexe im Beugungsbild (Abb. 33b) sind verschwunden und die verbleibenden verschmiert.

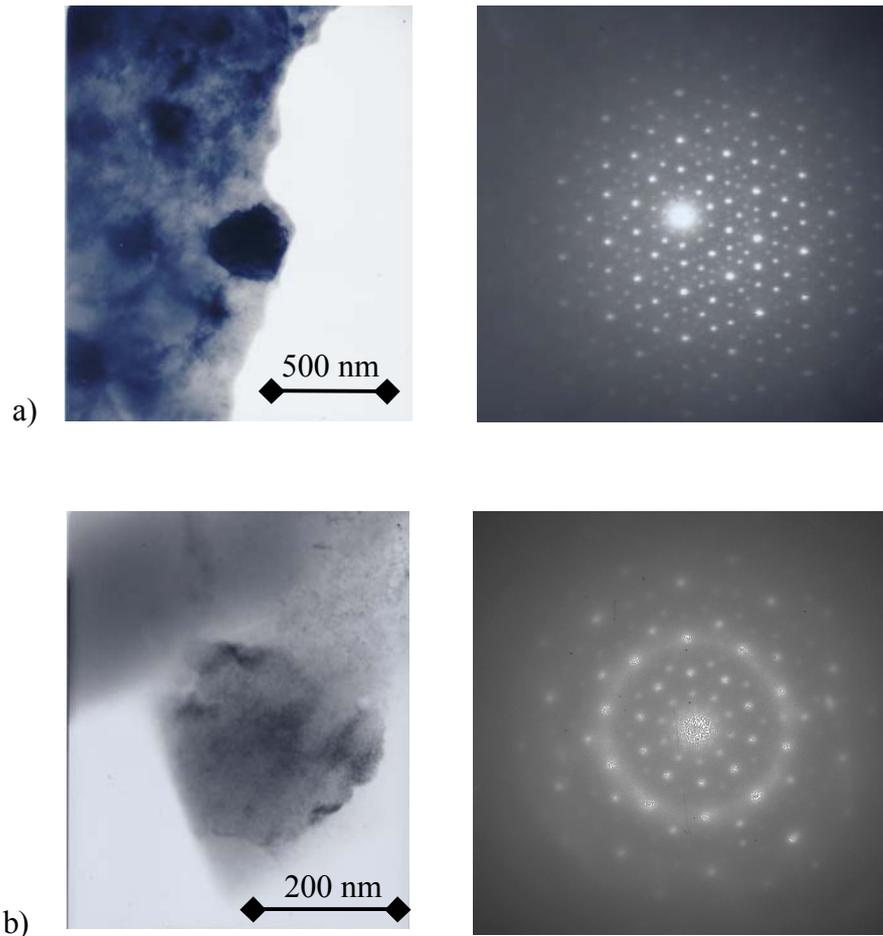


Abbildung 33: Mikrostruktur einer teilquasikristallinen $Zr_{71}Cu_{11,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ - Legierung vor und nach einer elektrochemischen Beladung ($H/M= 0,53$).

Da Ag die Bildung der quasikristallinen Phase in Zr-Cu-Ni-Al Legierungen erleichtert, wurde die Untersuchungen über den Einfluss von Wasserstoff auf die Phasenstabilität auf teilquasikristallines $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ (\varnothing : 250- 300 nm, $V_{qk} = 40$ Vol.-%) ausgeweitet. Die Abbildung 34 zeigt die Beladungskinetik dieser Legierung im Vergleich zu einer teilquasikristallinen bzw. noch vollständig amorphen $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ - Legierung.

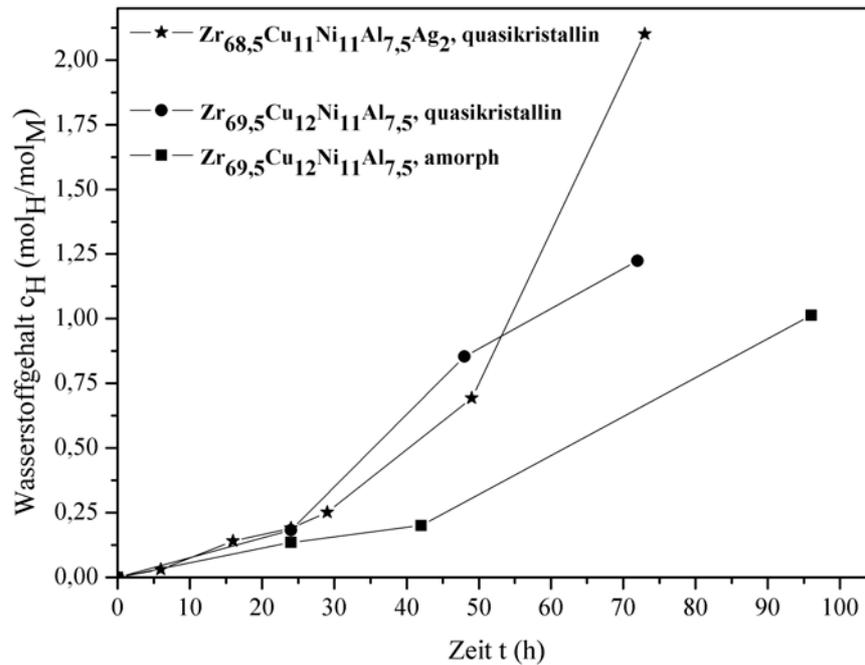


Abbildung 34: Einfluss von Ag auf die Kinetik der elektrochemischen Wasserstoffbeladung einer teilquasikristallinen Zr-Cu-Ni-Al Legierung (Beladestromdichte: 10 A/m²).

Das Zulegieren mit 2 At.-% Ag beeinflusst die Kinetik der elektrochemischen Wasserstoffaufnahme zunächst nicht; nach einer Beladung über 73 h zeigt sich dagegen ein deutlicher Unterschied; das Röntgendiffraktogramm nach dieser Beladung (Abb. 35) weist auf eine vollständige Amorphisierung. Im Vergleich mit amorphem bzw. teilquasikristallinem Zr_{69,5}Cu₁₂Ni₁₁Al_{7,5} erreicht teilquasikristallines Zr_{68,5}Cu₁₁Ni₁₁Al_{7,5}Ag₂ den bei weitem höchsten Wasserstoffgehalt mit 2,1 H/M. Der d-Wert für das erste Maximum im Beugungsbild der amorphen Phase erhöht sich von 2,374 Å für das unbeladene Material auf 2,575 Å.

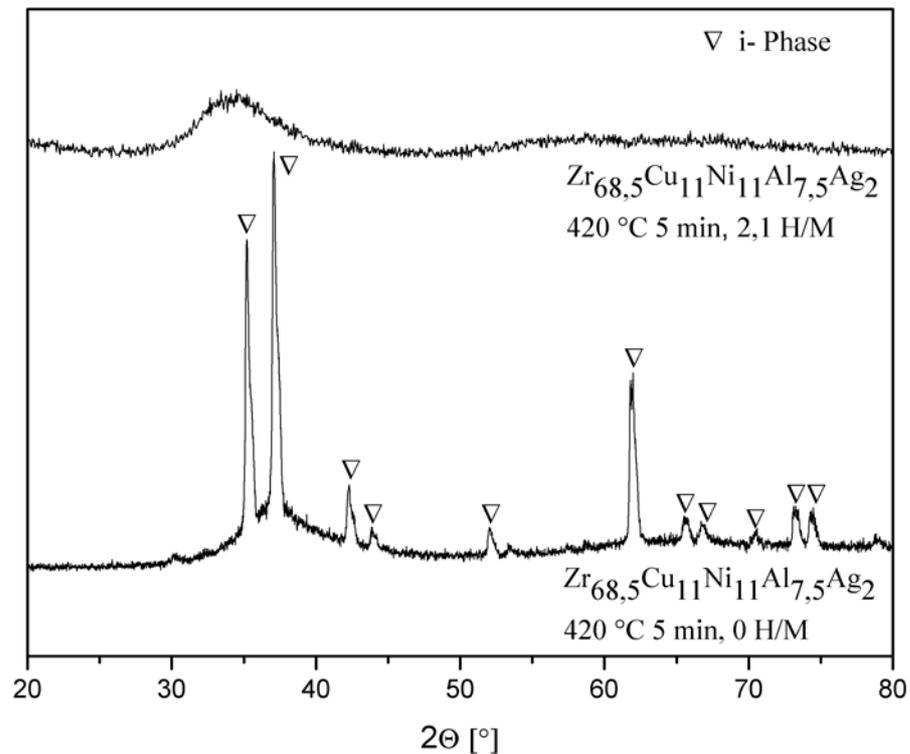


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramme einer teilquasikristallinen ($V_{\text{qk}} = 40\%$)

$Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ -Legierung vor und nach elektrochemischer Wasserstoffbeladung.

Elektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen wurden vor und nach der Wasserstoffbeladung durchgeführt, um den Einfluss auf das Gefüge von teilquasikristallinem $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ zu analysieren. Die Abbildung 36a zeigt das teilquasikristalline Gefüge (quasikristalline Phase in amorpher Matrix) der Ausgangsprobe. Der Kristalldurchmesser liegt im Bereich von 200 bis 300 nm und der Anteil der quasikristallinen Phase beträgt ca. 40 Vol.-%. In dem zugehörigen Beugungsbild erkennt man typische 5-zählige Symmetrie eines ikosaedrischen Quasikristalls.

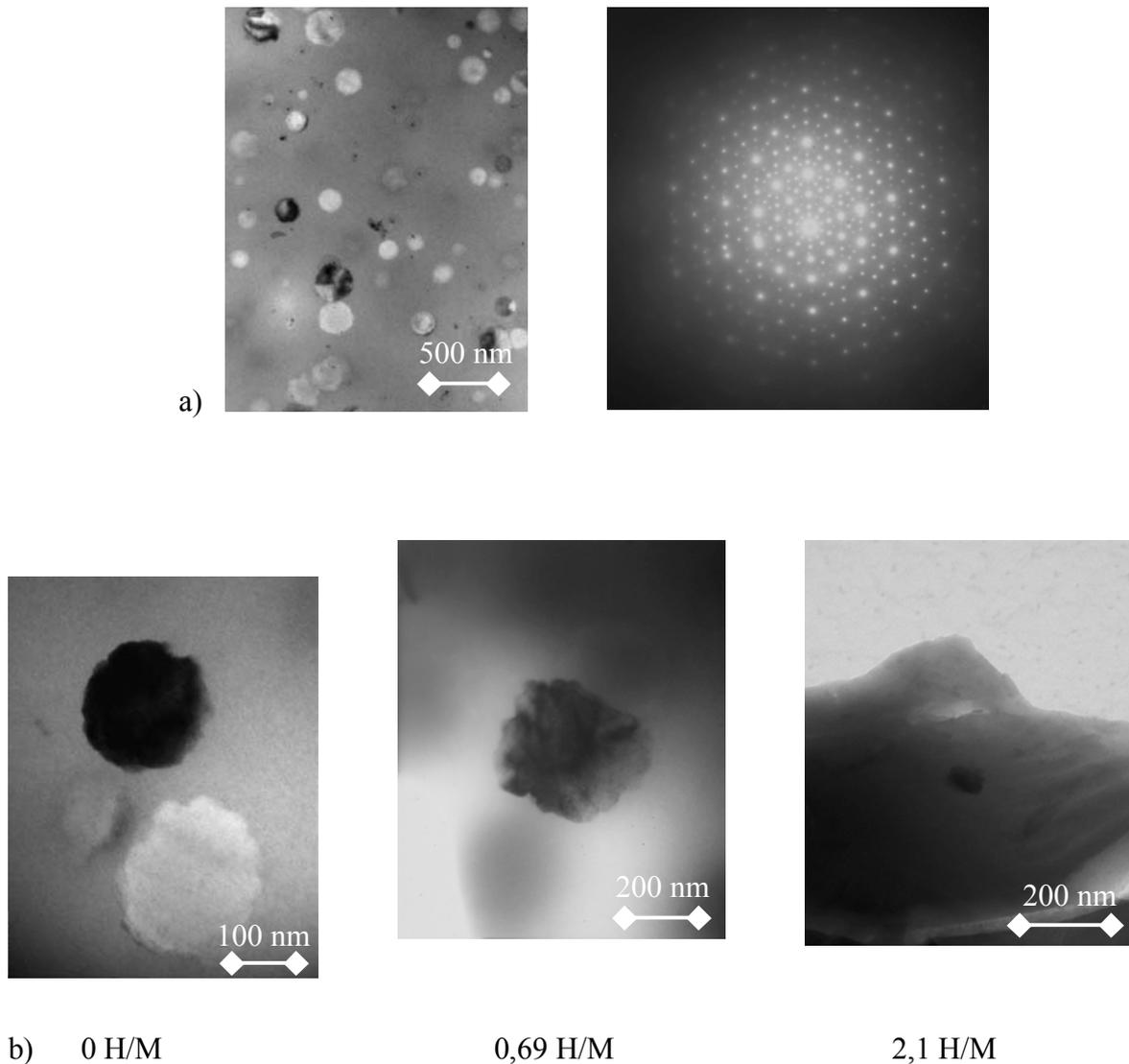


Abbildung 36: Mikrostruktur einer teilquasikristallinen $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ -Legierung (elektronenmikroskopische Aufnahmen):(a) vor einer elektrochemischen Beladung; (b) nach Beladungen auf verschiedene Wasserstoffgehalten

Die Abbildung 36b zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen zur Veränderung einzelner Quasikristalle mit steigendem Wasserstoffgehalt. Nach einer Beladung auf 0,69 H/M haben sich im Grenzflächenbereich amorphe Inseln gebildet, nach einer Beladung auf 2,1 H/M ist die Probe nahezu vollständig amorph. Bei einer detaillierten elektronenmikroskopischen Untersuchungen dieser Probe findet man Stellen mit stäbchenförmigen Kristallen unbekannter Zusammensetzung, deren Beugungsdiagramme sich noch nicht auswerten ließen (Abb. 37).

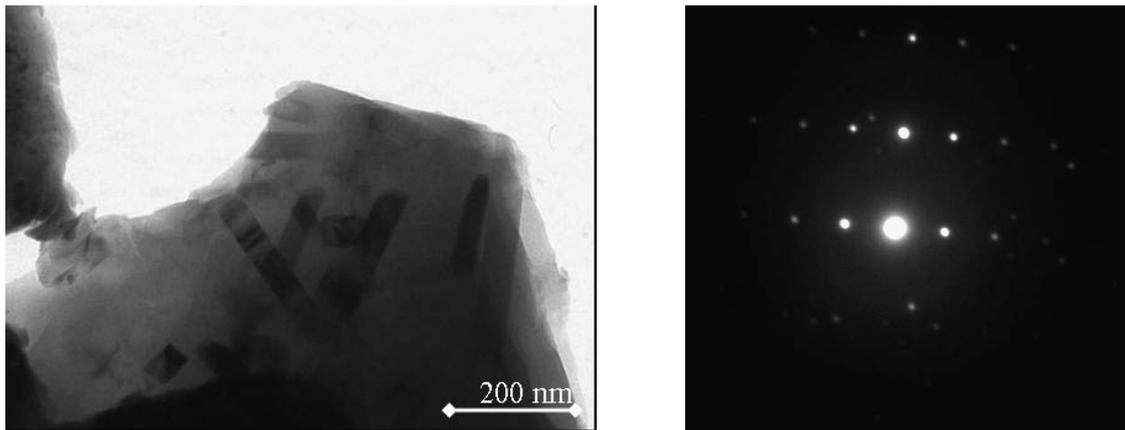


Abbildung 37: Teilkristalliner Gefügebereich (Elektronenbeugung und TEM) in einer $\text{Zr}_{68,5}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7,5}\text{Ag}_2$ Probe nach elektrochemischer Wasserstoffbeladung auf 2,1 H/M.

5. Diskussion

5.1 Einfluss der elektrochemischen Oberflächenreaktionen auf die Wasserstoffspeicherung von nanokristallinem Mg und Nb₂O₅

Abhängig von der *Wasserstoffüberspannung* und der *Stromdichte* können drei konkurrierende Reaktionen an der elektrochemischen Oberfläche auftreten:



Dabei kann davon ausgegangen werden, dass niedrigere Wasserstoffüberspannungen die Dissoziation zu adsorbiertem Wasserstoff an der Elektrodenoberfläche beschleunigt und somit niedrigere Stromdichten zur Wasserstoffspeicherung erforderlich macht. Mit zunehmender Stromdichte treten verstärkt konkurrierende Rekombinationsreaktionen auf. Bei sehr niedrigen Stromdichten wird das elektrochemische Gleichgewicht verstärkt in Richtung der anodischen Teilreaktion verschoben und kann unter Umständen zu einer verlangsamten Speicherkinetik wegen einer erhöhten Oxidationsneigung in dem 6 M KOH-Elektrolyten führen.

Möglicherweise führen die hohen Wasserstoffüberspannungen der Mg-Elektroden ohne Nb₂O₅ sowie die niedrige passive Reststromdichten, die auf eine dichte Mg(OH)₂-Passivschicht unter anodischen Bedingungen hindeuten, zu einer langsameren Absorptionskinetik, die nicht wesentlich durch die Stromdichte zu beeinflussen ist. Die potentiodynamische Polarisationsmessungen zeigten eine weiterhin reduzierte Wasserstoffüberspannung für die nanokristallinen Mg-Elektroden mit Nb₂O₅ im Vergleich zu Elektroden ohne Katalysator. Diese führt zu einem starken Einfluss der gewählten Stromdichte auf die elektrochemischen Oberflächenreaktionen. Besonders deutlich waren

dabei die Wechsel zwischen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten anodische Reaktion → Volmer Reaktion → Rekombinationsreaktion zu beobachten.

Die Fähigkeit eines Metalls, die Wasserstoffentwicklungsreaktion zu katalysieren wird neben der Wasserstoffüberspannung durch die Austauschstromdichte bestimmt. Die Austauschstromdichte gibt die Wasserstoffentwicklung pro Fläche am Ruhepotential wieder und somit ein weiterer wichtiger Parameter für die Absorptions- und Desorptionsreaktionen. Eine Erhöhung der Austauschstromdichte hat eine Erhöhung der Auflade- und Entladefähigkeit des Wasserstoffspeichermaterials zur Folge und wird unter anderem bei Ni-MH-Batterien genutzt [13, 76].

Die Zugabe von Nb_2O_5 als Katalysator zu nanokristallinem Mg-Pulver erhöht die Austauschstromdichte, was auf einen positiven Effekt des Katalysators auf die Absorptions- und Desorptionsreaktionen hindeutet.

Auf Grund der erhöhten Austauschstromdichte und der verringerten Wasserstoffüberspannung η_{20} durch die katalytischen Eigenschaften von Nb_2O_5 kommt es zu verbesserten Absorptions- und Desorptionsprozessen.

Ähnliche elektrochemische Effekte, wie der Katalysator gezeigt hat, wurden für nanokristalline Mg-Elektroden ohne Zugabe von Nb_2O_5 aber mit reduzierter Partikelgröße beobachtet (Abb. 24).

Einige Studien haben gezeigt, dass das mechanische Mahlen die Korrosionsbeständigkeit von nanokristallinen passivierbaren Materialien verbessert [77, 78, 79]. Dazu gehört auch nanokristallines Magnesium, dessen Korrosionseigenschaften in KOH von Grosjean et al. [78] an dicht gesintertem nanokristallinem Mg untersucht wurde. Es wäre angenommen, dass die Zunahme der Oberflächendefekte und der Korngrenzen durch das Kugelmahlen die Zahl der Keimbildungsstellen für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zusätzlich erhöhen und das Wachstum der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Passivschicht beschleunigen. Dies erleichtert möglicherweise die schnelle Bildung einer dichten schützenden Passivschicht. Das nanokristalline Mg-Pulver, das im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurde, wurde bei relativ niedrigen Drücken kompaktiert, um die Oberfläche für kathodische Reaktion zu erhöhen. Allerdings führt dies trotz nanokristalliner Mikrostruktur auch zu einer erhöhten Korrosionsrate, höheren passiven Reststromdichten und somit zu einer Verschlechterung der anodischen Korrosionseigenschaften. Neben dem negativen Einfluss der Elektrodenkompaktierung auf die Korrosion zeigt sich auch ein deutlich schlechteres Korrosionsverhalten auf Grund des Zusatzes von Nb_2O_5 als Katalysator (Abb. 18).

Der Gegenwart von Nb_2O_5 in dem Material resultierte in einem nobleren Ruhepotential für die Mg-Elektroden sowie einer höheren passiven Reststromdichte. Der Aktiv-Passiv-Übergang hängt dabei von der Katalysatorkonzentration ab und mit zunehmender Katalysatorkonzentration verstärkt sich der Übergang von dem Aktiv- in den Passivbereich. Die verschlechterte Korrosionsbeständigkeit von komprimiertem nanokristallinen Mg-Pulver mit Nb_2O_5 ist sicherlich bei der weiteren Diskussion des Einflusses des Katalysators auf die elektrochemische Wasserstoffspeicherung zu berücksichtigen.

5.2 Einfluss der Elektrodenherstellungsparameter auf die elektrochemische Wasserstoffspeicherung

Um zu überprüfen ob der Nb_2O_5 als Katalysator bei der elektrochemischen Wasserstoffbeladung wirkt und Hinweise auf den katalytischen Effekt zu bekommen, wurden Elektroden aus nanokristallinem Mg-Pulver ohne und mit Nb_2O_5 hergestellt. Dabei wurden Mg-Pulver, die mittels Hochenergiemahlen im Rahmen des RTN Projektes „Hydrogen Sorbtion in Mg“ von der Forschungsgruppe der GKSS (Geehstacht) hergestellt waren, genutzt. Änderung in dem Kugel/Pulvergewicht bei gleich bleibendem Massenverhältnis und Mahldauer sowie die Verwendung von verschiedenen Kugelmaterialien, wie z.B. Stahl oder Keramik [69] führten allerdings zu Abweichungen in dem Agglomerationsverhalten der Mg-Pulver sowie der Homogenität der Katalysatorsverteilung. Diese zusätzlichen Einflussgrößen in Bezug auf die Mikrostruktur werden insbesondere im folgenden Kapitel 5.2 näher diskutiert.

Weitere wesentliche Elektrodenparameter, welche die kathodische Beladung beeinflussen, sind durch Kompaktierung, Zusätze, wie z.B. Graphit und PTFE, elektrochemische Oberflächenreaktionen und den gewählten Katalysator gegeben. Untersuchungen des Elektrodenmaterials für die elektrochemische Wasserstoffbeladung haben gezeigt, dass die Kompaktierung des Mg-Pulvers gute mechanische Stabilität und gute Leitfähigkeit liefert, um die Dissoziation des Wasserstoffs an der Oberfläche sowie die Diffusion in das Material zu gewährleisten.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass verschiedene Kompressionsdrücke zu unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen bei einer gleich bleibenden Stromdichte von 50 mA/g und einer Beladungszeit von 3 Stunden führen. Ein geringerer Kompressionsdruck führt in der Regel zu einem höheren Wasserstoffgehalt. Vermutlich ist

dies auf den erhöhten Lückengrades des Materials zurückzuführen, der den Kontakt Elektrolyt/Elektrode und damit die elektrochemischen Reaktionen an der Oberfläche erhöht. Über einer kritischen Porosität begannen die Elektroden nach einigen Minuten auf Grund der hohen Reaktivität zwischen Mg und Sauerstoff zu brennen.

Die Elektroden aus nanokristallinem Mg-Pulver mit 2 mol.- % Nb_2O_5 zeigten man keinen Einfluss des Katalysators auf die elektrochemische Wasserstoffbeladung bei einer Stromdichte von 50 mA/g und einer Beladungsdauer von 3 h. Zwei Faktoren können für diese Beobachtung verantwortlich sein: Einerseits kann eine ähnliche Oxidationskinetik an der Oberfläche der nanokristallinen Mg-Elektroden ohne und mit Nb_2O_5 zu einer einheitlichen Adsorptionskinetik und damit gleichen Wasserstoffgehalten nach einer Beladungsdauer von 3 h führen, andererseits deutet die niedrigere Wasserstoffüberspannung durch den Zusatz von Nb_2O_5 auf eine Verschiebung der erwünschten Volmer-Reaktion als geschwindigkeitsbestimmender Adsorptionsschritt in Richtung Tafel- bzw. Heyrovsky-Reaktion (Rekombination zu molekularem Wasserstoff) hin. Möglicherweise führt auch die Kombination beider Prozesse dazu, dass kein Einfluss des Katalysators bei hohen Stromdichten zu beobachten ist.

Im diesen Zusammenhang näher diskutieren zu können, wurde der Einfluss von Zusätzen wie PTFE und Graphit auf die elektrochemische Wasserstoffspeicherung untersucht. Der Zusatz von PTFE erhöht zum einen den theoretischen Lückengrad zwischen den Mg-Partikel und ermöglicht somit mehr und leichtere Diffusionswege für Wasserstoff; zum anderen wird die Reaktivität und somit die Oxidationsneigung trotz des theoretisch erhöhten Lückengrades vermindert. Die Zugabe von Graphit erhöht die Leitfähigkeit der Elektroden und kann somit unter anderem die Dissoziation von Wasserstoff an der Oberfläche stark beeinflussen.

Die Zugabe von PTFE und Graphit zu nanokristallinem Mg-Pulver mit Nb_2O_5 führen zu einer höheren Wasserstoffkonzentration bis zu 1 Gew. % bei einer Stromdichte von 50 mA/g und einer Beladungsdauer von 3 h sowie zu einer beschleunigten Kinetik der Wasserstoffaufnahme (Abb. 16). Zunächst deuten die Beladungsergebnisse darauf hin, dass PTFE und Graphit einen wesentlichen Einfluss auf die Wasserstoffspeicherung von nanokristallinem Mg-Pulver mit Nb_2O_5 haben. Die Ergebnisse der kathodischen Polarisationsuntersuchungen zeigen aber deutlich, dass keine signifikante Änderung der Wasserstoffüberspannung durch den Zusatz von PTFE und Graphit zu den Mg/ Nb_2O_5 -Elektroden auftritt. Dies deutet daraufhin, dass die Dissoziationsprozesse von Wasserstoff

sehr ähnlich verlaufen und ein wesentlicher Faktor die veränderte Oxidationsneigung sowie der höhere theoretische Lückengrad und damit der erleichterte Wasserstofftransport an die Mg-Partikel für die Wasserstoffspeicherung ist. Des Weiteren zeigt sich aber auch ein verbessertes Wasserstoffspeicherverhalten auf Grund des Nb₂O₅-Katalysators nach dem Zusatz von PTFE und Graphit bei niedrigen Kompressionsdrücken von 6,2 N/mm² im Vergleich zu Magnesiumpulver ohne Katalysator. Es ist anzunehmen, dass die Zugabe von PTFE und Graphit eine verstärkte Wirkung des Nb₂O₅-Katalysators ermöglicht, da mehr Oberfläche mit Nb₂O₅ für die Wasserstoffspeicherung zur Verfügung steht. Mögliche katalytische Mechanismen an der Mg-Partikeloberfläche bzw. in dem Mg-Partikel werden im Folgenden diskutiert.

5.3 Einfluss des Nb₂O₅-Katalysators auf die elektrochemische Wasserstoffspeicherung

Wie bereits beschrieben, konnte im Rahmen dieser Arbeit ein wesentlicher Einfluss des Nb₂O₅-Katalysators nach Zugabe von PTFE und Graphit abhängig von der gewählten Stromdichte beobachtet werden.

Bisher wurden verschiedene Modellvorstellungen bezüglich des katalytischen Effektes von Metallen und Metalloxiden insbesondere auf die Gasphasenwasserstoffspeicherung veröffentlicht. Zaluski et. al. [28] haben unter anderem den Einfluss von Pd auf nanokristallinen Mg-, Mg₂Ni-, LaNi₅- und FeTi- Pulvers untersucht und diskutiert. Es wird angenommen, dass Palladium die Dissoziation von H₂ katalysiert und somit die absorbierten Wasserstoffatome auf der Oberfläche des Pulvers verteilt sind. Insbesondere eine homogene Verteilung des Palladium-Katalysators an der Oberfläche des adsorbierenden Materials kann wirkungsvoll sein, und macht somit z.B. das teurere Aufdampfen einer Palladiumschicht nicht mehr notwendig.

Huot et. al. [80] untersuchte das System MgH₂/Nb und stellte fest, dass durch die reversible Bildung der metastabilen Phase des Niobiumhydrids, Wasserstoff katalysiert wird.

Barkhondarian et al. [6] zeigten, dass das vermahlen von MgH₂ mit 1 mol.-% verschiedener Übergangsmetalloxide, wie z.B. TiO₂, V₂O₅ oder Nb₂O₅, ähnlich wie bei den Untersuchungen von Huot et al. [81] bezüglich des Einflusses von reinen Übergangsmetallen auf die Wasserstoffspeicherung, die Kinetik wesentlich verbessert. Neben der katalysierten Dissoziation von Wasserstoff durch Metalloxide scheint auch die

Oxidpartikelgröße sowie die Verteilung einen entschiedenen Einfluss auf die Adsorption an der Mg-Partikeloberfläche zu haben. Unklar ist bisher ob eine Oxidation der Mg-Oberfläche während des Hochenergiemahlens durch die entsprechenden Metalloxide stattfindet. Dies könnte unter Umständen einen positiven Einfluss auf die Dissoziation von Wasserstoff haben oder die Diffusion von Wasserstoff beeinflussen. XPS-Untersuchungen von O. Friedrichs [82] an gemahlene Mg mit Nb_2O_5 deuten auf die Bildung eines Mischoxides hin, müssen aber noch weiter verifiziert werden.

Eigene mikrostrukturelle Untersuchungen an nanokristallinem Mg mit 2 mol % Nb_2O_5 zeigten, dass die Nb_2O_5 -Partikel sowohl an der Oberfläche als auch zwischen den Mg-Partikeln zu finden sind. Es konnten kein NbH oder Nb in dem thermisch desorbierten Ausgangsmaterial identifiziert werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Nb_2O_5 nicht direkt durch reversible Phasenumwandlung an der Reaktion beteiligt ist. Vielmehr scheint die Belegung der Mg-Oberfläche mit Nb_2O_5 einen wesentlichen Einfluss auf die Wasserstoffspeicherung zu haben. Im Gegensatz zu der gesamten freien Oberfläche während der Gasphasenabsorption und -desorption steht durch die Herstellung der Elektroden im Fall der elektrochemischen Wasserstoffspeicherung nur ein Bruchteil dieser Oberfläche zur Verfügung. Erst nach der Zugabe von PTFE und Graphit konnte ein Einfluss des Katalysators beobachtet werden. Dies wird auf die für Wasserstoff zusätzlich geschaffene freie Oberfläche zurückgeführt. Durch den Zusatz von gasdurchlässigem PTFE ist es für Wasserstoff, der z.B. durch Rekombinationsreaktionen entsteht, möglich innerhalb der Elektrode unterstützt durch den dort vorhandenen Katalysator wieder zu dissoziieren und zu adsorbieren (Abb. 38). Dadurch wird neben der Dissoziation an der äußeren Elektrodenoberfläche auch die entsprechende Reaktion im inneren der Elektrode ermöglicht und die Kinetik entsprechend beschleunigt.

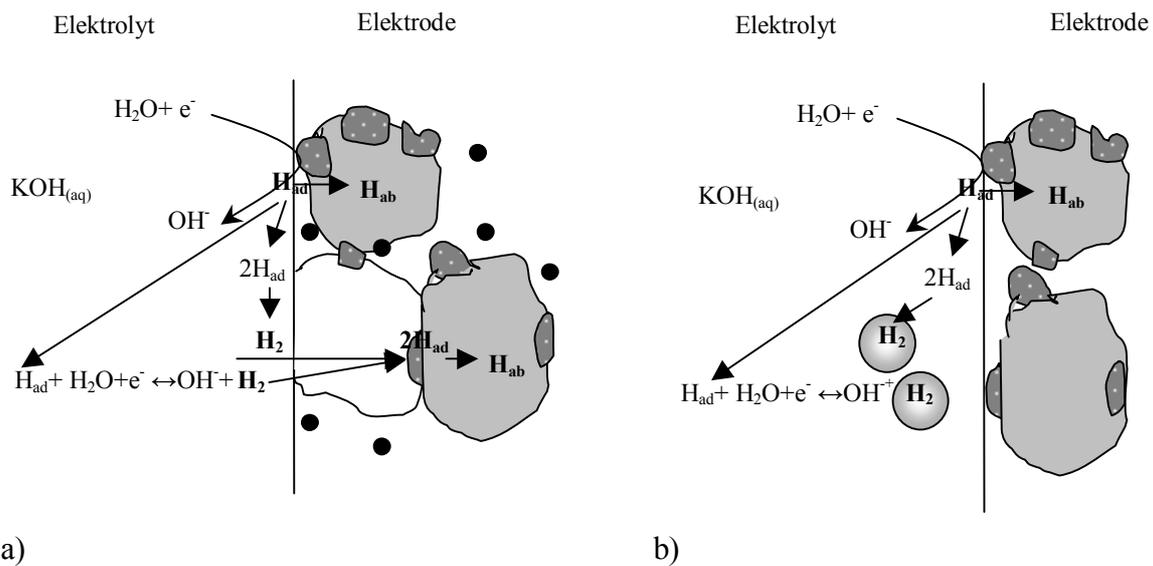


Abbildung 38 : Schematische Darstellung eines möglichen Mechanismus des Effektes von PTFE, Graphit und Nb_2O_5 auf die elektrochemische Wasserstoffspeicherung: a) mit Zugabe von PTFE und Graphit; b) ohne Zugabe von PTFE und Graphit.

Wie bereits im Rahmen dieser Arbeit beschrieben konnte auch ein wesentlicher Einfluss der Katalysatorverteilung auf die Absorptionskinetik beobachtet werden. Überraschenderweise führte eine homogene Nb_2O_5 -Verteilung im Vergleich zu einer inhomogenen Verteilung zu einer verzögerten Speicherkinetik bei gleicher maximaler Speicherkapazität von 1 Gew.-% H_2 . Möglicherweise ist dies durch eine erhöhte Wasserstoffüberspannung η der Mg-Elektroden mit homogener Nb_2O_5 -Verteilung zu erklären. Diese führt auch zu einer verzögerten Dissoziation von Wasserstoff und damit zu einem verlangsamten Antransport und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von adsorbiertem Wasserstoff. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass niedrigere Katalysatorkonzentrationen von 0,5 mol.% bei homogener Verteilung sowohl in Bezug auf die Wasserstoffüberspannung als auch bezüglich der Kinetik und Speicherkapazität gleiche Ergebnisse liefern.

5.4 Design teilkristalliner Gefüge mit möglichst großen Quasikristallen in Zr-Basis Legierungen

Es wird angenommen, dass die Größe der sich unter gleichen Bedingungen bildenden Quasikristalle als Maß für ihre Stabilität dienen könnte. Besonders große Quasikristalle sollten daher während elektrochemischer Wasserstoffbeladung deutlich langsamer in den amorphen Zustand umwandeln, vielleicht sogar quasikristallin bleiben. Große Quasikristalle bilden sich, wenn die Keimbildungsrate klein, die Wachstumsgeschwindigkeit aber groß ist. Erstes Ziel der Untersuchungen war daher eine Analyse verschiedener Parameter, die die Keimbildungsrate bzw. die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflussen. Im Folgenden wird der Einfluss der verschiedenen Parameter im Einzelnen diskutiert:

Schmelztemperatur und Abschreckgeschwindigkeit

Aus einer älteren Arbeit über die Bildung von Quasikristallen in Zr-Cu-Ni-Al Gläsern ist bekannt, dass die Temperatur der Schmelze vor dem Abschrecken einen wesentlichen Einfluss auf die Quasikristallbildung Gläser besitzt [75]. Und zwar wird bei Temperaturen von 1400°C noch die Bildung von Quasikristallen beobachtet, bei 1500°C kommt es dagegen zur Bildung von α -Zr. In den eigenen Experimenten lagen die Abschrecktemperaturen zwischen 950°C und 1100°C. Bei beiden Temperaturen wurde die Bildung von Quasikristallen beobachtet, allerdings ist die Keimbildungsrate nach dem Abschrecken von 950°C deutlich größer als nach dem Abschrecken von der höheren Temperatur (Abb. 31). Durch die geringere Keimbildungsrate bei der höheren Temperatur wird der Umwandelungspeak in der DSC deutlich zu höheren Anlasstemperaturen verschoben; das von der höheren Schmelztemperatur abgeschreckte Glas ist also deutlich stabiler (Abb. 30). Für die Bildung großer Quasikristalle sollte die Keimbildungsrate allerdings möglichst klein sein, andererseits ist aber auch die gleichzeitige Primärkristallisation von α -Zr zu vermeiden. Daher wurden für die Bandherstellung Schmelztemperaturen um 1200°C gewählt. Die beobachtete Abhängigkeit der Keimbildung von der Schmelztemperatur deutet darauf hin, dass in der Schmelze mit abnehmender Temperatur verstärkt eine Nahordnung vorliegt, die beim Schmelzspinnen eingeschreckt wird und die spätere Quasikristallbildung bei den niedrigen Temperaturen begünstigt. Diese Beobachtung stimmt mit Ergebnissen von Kelton et al. überein, die über eine sich mit abnehmender Temperatur verstärkende ikosaedrische Nahordnung in $Ti_{39,5}Zr_{39,5}Ni_{21}$ -

Schmelze berichten [83]. Die Abschreckgeschwindigkeit von den verschiedenen Schmelztemperaturen hat nach den eigenen Untersuchungen keinen signifikanten Einfluss, es sei denn bei sehr niedrigen Radgeschwindigkeiten beim Schmelzspinnen; bei 10 m/s kommt es auf Grund eingeschreckter Keime zur Bildung eines nanokristallinen Gefüges, bei noch kleineren Geschwindigkeiten kann kein amorphes Band mehr hergestellt werden.

Anlasstemperaturen

Janlewing [73] hat in einer Arbeit kürzlich gezeigt, dass die sich in Zr-Cu-Ni-Al Gläsern beim Anlassen einstellende Größe der Quasikristalle mit steigender Temperatur zunimmt. Dies wurde auf komplexe Zusammenhänge zwischen der Anlasstemperatur und der Inkubationszeit und der stationären Keimbildungsrate zurückgeführt. Da es sich bei diesen Quasikristallen allerdings um eine metastabile Phase handelt, die oberhalb von etwa 470°C schnell in die Gleichgewichtsphasen ($Zr_2Ni + Zr_6NiAl_2 + Zr_2Cu$) zerfällt, müssen die Anlasstemperaturen für die isotherme Auslagerung zur Einstellung des teil-quasikristallinen Gefüges deutlich niedriger liegen. Um diesen beiden einschränkenden Bedingungen gerecht zu werden, wurde eine Auslagerungstemperatur von 420°C gewählt.

Zr- bzw. Al-Gehalt

Der Zr-Gehalt beeinflusst stark die Bildung von Quasikristallen. Es ist bekannt, dass Gläser mit 65 At.% Zr [52] über eine Primärkristallisation in ein teil-quasikristallines Gefüge übergehen. Gläser mit 69,5 At.% Zr kristallisieren über einen polymorphen Mechanismus. Bei einer Primärkristallisation ist die Keimbildung zwar deutlich langsamer, für das Wachstum ist aber eine langreichweitige Diffusion erforderlich, so dass auch die Wachstumsgeschwindigkeit niedriger ist. Es wurde außerdem beobachtet, dass konkurrierend die eutektische Kristallisation der Gleichgewichtsphasen erfolgt. Nach Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit kann festgestellt werden, dass reine Quasikristallbildung mehr als 68 At.-% Zr erfordert; die Bildung erfolgt über die polymorphe Reaktion. Die "Quasigitter"-Konstante steigt mit zunehmendem Zr-Gehalt in der Legierung; größere Atomabstände könnten zur Schwächung der Bindungskräfte führen und die Stabilität der quasikristallinen Phase reduzieren. Oberhalb von etwa 72 At.-% Zr wird eine zur polymorphen Quasikristallbildung konkurrierende Kristallisationsreaktion der stabilen Phasen beobachtet. Ein optimales teilquasikristallines Gefüge lässt sich in einer Legierung mit 71 At.% einstellen.

In einer früheren Untersuchung von Keimbildung und Wachstumsraten in den Zr-Cu-Ni-Al Legierungen [84] wurde es beobachtet, dass die Quasikristallbildung bei Al-Gehalten zwischen 7 und 15 At. % Al erfolgt; über die sich maximal einstellenden Durchmesser der Quasikristalle in Abhängigkeit vom Al-Gehalt ist nichts bekannt. Mit Zunahme des Al-Gehalts wird die Bildung der Quasikristalle zu höheren Temperaturen verschoben. Die eigenen Untersuchungen zur Einstellung möglichst großer Quasikristalle in einer amorphen Matrix bei Al-Gehalten von 10 At.-% oder mehr blieben erfolglos (Tabelle 14). Interessant ist, dass in $Zr_{70}Cu_{11}Ni_9Al_{10}$ die Quasikristallbildung als zweite Reaktion nach einer Primärkristallisation von Zr_6NiAl_2 [85] erfolgt. Dies deutet daraufhin, dass die Quasikristallbildung auf einen sehr engen Al-Konzentrationsbereich beschränkt ist.

Ag-Gehalt

In Arbeiten von Inoue et al. [60, 86] konnten die Autoren zeigen, dass ein partieller Austausch von Cu durch Ag (5 bzw. 10 At.-%) in $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ Gläsern einen positiven Effekt auf die Quasikristallbildung hat. Nanoquasikristalle bilden sich bereits bei deutlich niedrigeren Anlasstemperaturen. Dies wird auf eine entsprechende Änderung der Nahordnung in der unterkühlten Schmelze zurückgeführt.

Die eigenen Untersuchungen an $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$, bei denen Cu partiell durch 1 bis 6 At.-% Ag bei gleichzeitiger Reduktion des Zr-Gehaltes um 1 At.-% ausgetauscht wurde, bestätigen im Wesentlichen diese Ergebnisse. Allerdings wird in einer Legierung mit 2 At.-% Ag aber eine deutliche höhere Wachstumsgeschwindigkeit. Eine ähnliche Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit wurde in Zr-Cu-Ni-Al Quasikristallen auch nach Zulegieren mit 2 At.-% Y beobachtet [73]. Höhere Ag-Gehalte (≥ 4 At.-% Ag) führen - wie von Inoue bereits beobachtet - zum Anstieg der Keimbildungsrate in Zr-Cu-Ni-Al-Ag Gläser. Durch die erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit bei Ag-Gehalten von 2 At.-% können in einer solchen Legierung teilkristalline Gefüge mit erheblich größeren Quasikristallen als in der Ausgangslegierung eingestellt werden; dies wird sehr deutlich bei einem Vergleich der Quasikristalldurchmesser in Abbildung 40 und 28. Die "Quasigitter"-Konstante wird durch die Ag-Zusätze nicht beeinflusst. Dies überrascht, da Ag einen deutlich größeren Atom- bzw. Ionendurchmesser besitzt.

5.5 Stabilität von Quasikristallen in Zr-Basis Legierungen bei elektrochemischer Wasserstoffbeladung

Für die ablaufenden Mikromechanismen während elektrochemischer Wasserstoffbeladung teilquasikristalliner Zr-Basis Legierungen wurde von Zander [8] das folgende Modell entwickelt (Abb. 39). Mit steigendem Wasserstoffgehalt wird zunächst das Quasikristallgitter aufgeweitet [8, 87], ab etwa 0,2 H/M beobachtet man eine kontinuierliche Umwandlung der Quasikristalle in eine vom Wasserstoffgehalt abhängige Sequenz verschiedener Approximanten. Konkurrierend kommt es an der Grenzfläche Quasikristall/amorphe Matrix zur Bildung amorpher Inseln. In einer Legierung mit etwa 50 Vol.-% quasikristalliner Phase wird ist Amorphisierung ab einem Wasserstoffgehalt von mehr als 1 H/M zu beobachten. Bei einem kleineren Volumenanteil der quasikristallinen Phase (mit kleineren Quasikristallen) tritt eine Amorphisierung bereits bei 0,8 H/M.

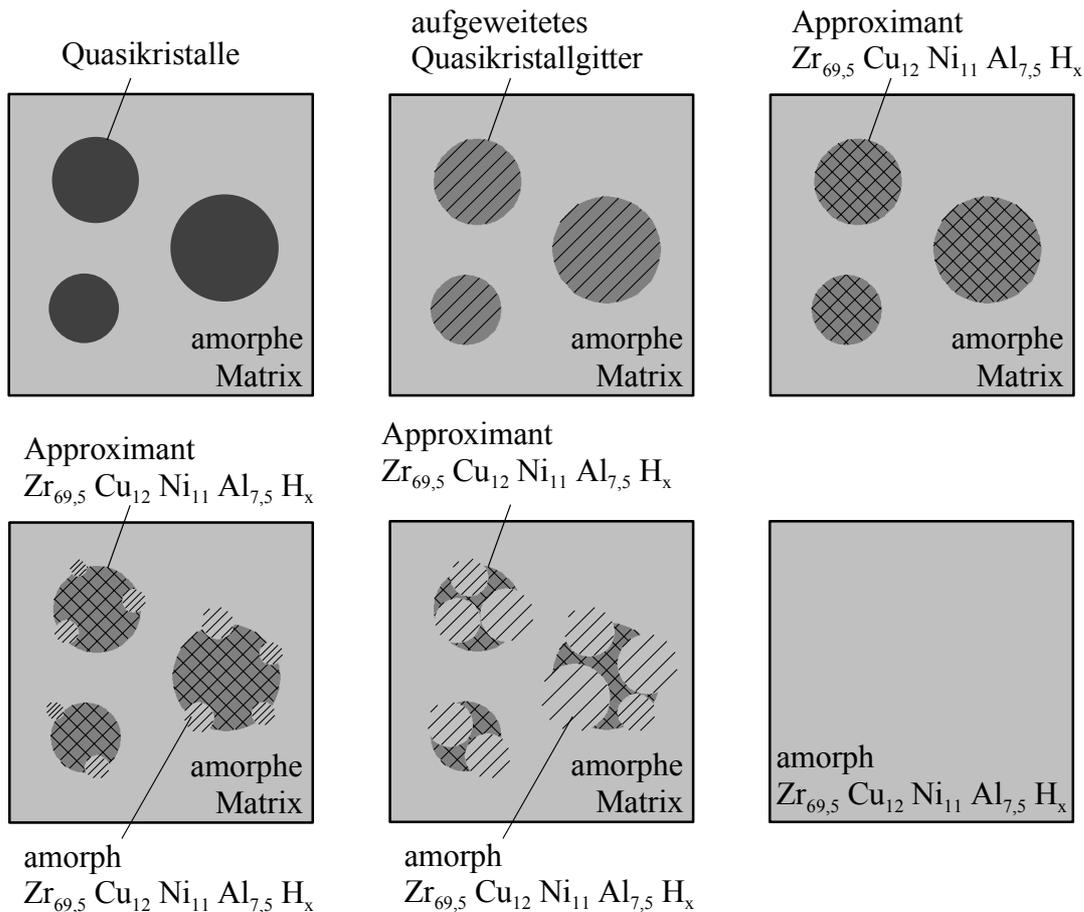


Abbildung 39: Schematische Darstellung eines möglichen Mechanismus der Amorphisierung durch Wasserstoffadsorption [8].

In den beiden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten teilquasikristallinen Gefügen wird weitgehend das gleiche Verhalten beobachtet. Aber für die quasikristalline Phase in $Zr_{71}Cu_{11,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ beginnt dieses Mechanismus schon bei geringeren Wasserstoffkonzentrationen. Die Gitteraufweitung bei 0,53 H/M liegt in der gleichen Größenordnung. Der Vergleich der Elektronenbeugungsaufnahme des beladenen mit der eines unbeladenen Quasikristalls (Abb. 33) deutet ebenfalls auf die Umwandlung in einen Approximanten. Obwohl der Durchmesser der Quasikristalle in der $Zr_{71}Cu_{11,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ deutlich größer ist, beginnt die Amorphisierung signifikant früher.

Die deutlich schnellere Beladung der teilquasikristallinen $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ mit Quasikristalldurchmesser bis zu 300 nm gegenüber der $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ -Probe und die vollständige Amorphisierung der Quasikristalle bei 2,1 H/M deuten ebenfalls auf eine Destabilisierung der quasikristallinen Phase hin. Die Abbildung 40 zeigt die Größenverteilung der Quasikristalle in der $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ -Probe; die Durchmesser liegen bei 40-90 nm, gegenüber 150-250 nm in der $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ (Abb. 28b). Während ein Zunahme der Durchmesser von 30-70 nm (30 Vol.-%) auf 40-90 nm (50 Vol.-%) in $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ -Probe eine Erhöhung der Phasenstabilität bewirkt, findet man bei den erheblich größeren Quasikristallen in $Zr_{71}Cu_{11,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ und $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ eine signifikante Abnahme der Stabilität.

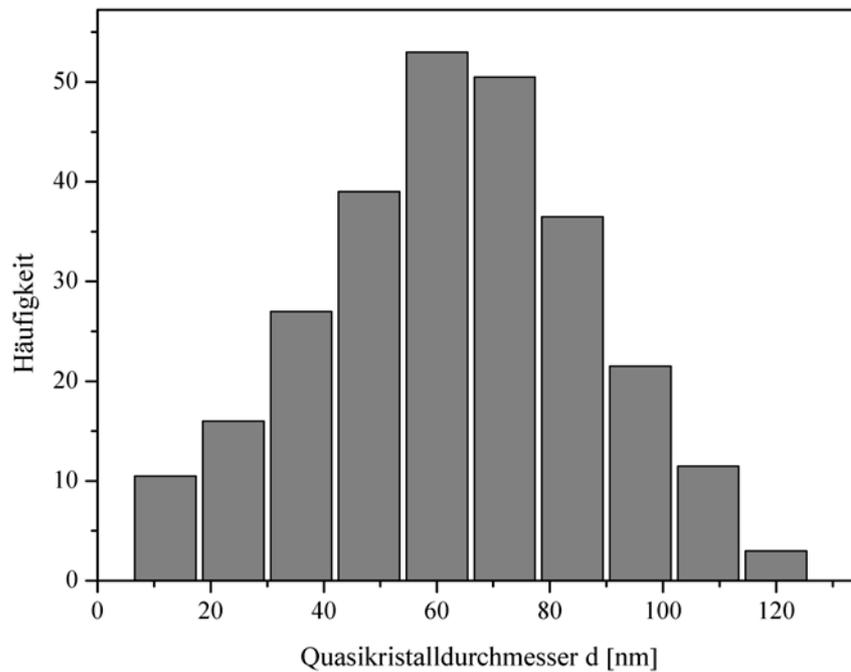


Abbildung 40: Quasikristallgrößenverteilung in $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ Gläsern nach einer Anlassbehandlung von 10 min bei $420^{\circ}C$ [8].

Die Annahme [8], dass bei einer Keimbildung der Amorphisierung an der Grenzfläche in größeren Quasikristallen für die Umwandlung eine längere Zeit benötigt wird, scheint also bei noch größeren Quasikristallen nicht mehr gültig zu sein. Dies könnte zum einen damit zusammenhängen, dass die Bindungskräfte sowohl in $Zr_{71}Cu_{11,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ als auch in $Zr_{68,5}Cu_{11}Ni_{11}Al_{7,5}Ag_2$ schwächer sind (größere Quasigitterkonstante). Dies würde auch die schnellere Wasserstoffbeladung erklären. Man könnte auch vermuten, dass es bei der Bildung der größeren Quasikristalle vermehrt zur Bildung von Spannungsfeldern und damit verbunden zum Einbau von Phasonen kommt.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine systematische Untersuchung der verschiedenen Parameter durchgeführt, die die elektrochemische Wasserstoffbeladung nanokristalliner Mg-Elektroden bzw. der Phasenstabilität von teil-quasikristallinen Zr-Basis Legierungen bei elektrochemischer Wasserstoffbeladung beeinflussen. Dabei konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

Die Zugabe von Nb_2O_5 reduzierte die Wasserstoffüberspannung für nanokristalline Mg-Elektroden im Vergleich zu Elektroden ohne Katalysator. Dies führt zu einem starken Einfluss der gewählten Stromdichte auf die elektrochemischen Oberflächenreaktionen. Die hohen Wasserstoffüberspannungen der Mg-Elektroden ohne Nb_2O_5 sowie die niedrige passive Reststromdichten führen zu einer langsameren Absorptionskinetik, die nicht wesentlich durch die Stromdichte zu beeinflussen ist.

Die Zugabe von Nb_2O_5 als Katalysator zu nanokristallinem Mg-Pulver erhöht die Austauschstromdichte. Auf Grund der verringerten Wasserstoffüberspannung η_{20} und der erhöhten Austauschstromdichte durch die katalytischen Eigenschaften von Nb_2O_5 kommt es zu verbesserten Absorption- und Desorptionsprozessen. Ähnliche elektrochemische Effekte, wurden für nanokristalline Mg-Elektroden ohne Zugabe von Nb_2O_5 aber mit reduzierter Partikelgröße beobachtet.

Verschiedene Kompressionsdrücke führen zu unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen bei einer gleich bleibenden Stromdichte von 50 mA/g und einer Beladungszeit von 3 Stunden. Ein geringerer Kompressionsdruck führt in der Regel zu einem höheren Wasserstoffgehalt.

Die Zugabe von PTFE und Graphit zu nanokristallinem Mg-Pulver mit Nb_2O_5 führt bei einer Stromdichte von 50 mA/g und einer Beladungsdauer von 3 h zu einem höheren Wasserstoffgehalt (bis zu 1 Gew. %), also zu einer beschleunigten Kinetik der Wasserstoffaufnahme. Da es keine signifikante Änderung der Wasserstoffüberspannung durch den Zusatz von PTFE und Graphit zu den Mg/ Nb_2O_5 -Elektroden beobachten konnte, wurde also angenommen, dass der wesentliche Faktor für die bessere Wasserstoffspeicherung die veränderte Oxidationsneigung sowie der höhere Lückengrad und der damit erleichterte Wasserstofftransport an die Mg-Partikel ist.

Nb_2O_5 ist vermutlich nicht direkt durch reversible Phasenumwandlung an der Reaktion beteiligt. Einen wesentlichen Einfluss auf die Wasserstoffspeicherung scheint die Belegung der Mg-Oberfläche mit Nb_2O_5 zu haben.

Erst nach der Zugabe von PTFE und Graphit konnte ein Einfluss des Katalysators beobachtet werden. Dies wird auf die für Wasserstoff zusätzlich geschaffene freie Oberfläche zurückgeführt. Dadurch wird neben der Dissoziation an der äußeren Elektrodenoberfläche auch die entsprechende Reaktion im Inneren der Elektrode ermöglicht und die Kinetik entsprechend beschleunigt.

Eine homogene Nb_2O_5 -Verteilung führte im Vergleich zu einer inhomogenen Verteilung zu einer verzögerten Speicherkinetik bei gleicher Speicherkapazität von 1 Gew.-% H_2 .) Möglicherweise ist dies durch eine erhöhte Wasserstoffüberspannung η der Mg-Elektroden mit homogener Nb_2O_5 -Verteilung zu erklären.

Polymorphe Quasikristallbildung in Zr-Cu-Ni-Al-Gläser erfordert mehr als 68 At.-% Zr. Die "Quasigitter"-Konstante steigt mit zunehmendem Zr-Gehalt. Oberhalb von etwa 72 At.-% Zr wird eine konkurrierende Kristallisationsreaktion der stabilen Phasen beobachtet. Optimal teil-quasikristalline Gefüge lassen sich in Legierungen mit 71 At.% einstellen. Die polymorphe Quasikristallbildung ist aber auf einen sehr engen Al-Konzentrationsbereich beschränkt.

Die beobachtete Abhängigkeit der Keimbildung von der Temperatur der Schmelze vor dem Schmelzspinnen deutet darauf hin, dass mit abnehmender Temperatur verstärkt eine Nahordnung vorliegt, die beim Schmelzspinnen eingeschreckt wird und die spätere Quasikristallbildung begünstigt. Ein Zusatz von 2 At.-% Ag erhöht die Wachstumsgeschwindigkeit, so dass teil-quasikristalline Gefüge mit erheblich größeren Quasikristallen als in der Ausgangslegierung $\text{Zr}_{69,5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7,5}$ eingestellt werden können.

Eine Zunahme der Quasikristall-Durchmesser von 30-70 nm (30 Vol.-%) auf 40-90 nm (50 Vol.-%) in $\text{Zr}_{69,5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7,5}$ -Probe bewirkt eine Erhöhung der Phasenstabilität bei elektrochemischer Wasserstoffbeladung. Die erheblich größeren Quasikristallen in $\text{Zr}_{71}\text{Cu}_{11,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ und $\text{Zr}_{68,5}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7,5}\text{Ag}_2$ zeigen dagegen eine signifikante Abnahme der Stabilität. Die frühere, rein geometrische Annahme, dass bei einer Keimbildung der Amorphisierung an der Grenzfläche in größeren Quasikristallen für die Umwandlung eine längere Zeit benötigt wird, scheint für diesen Fall nicht mehr gültig zu sein. Vielmehr scheint die Schwächung der Bindung (größere Gitterkonstante) bzw. leichtere Bildung von Phasonen eine wesentliche Rolle zu spielen.

7. Literatur

- [1] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Ström-Olsen, R. Schulz: Mater. Sci. Forum 225 (1996), 853;
- [2] A. Zaluska; L. Zaluski; J. O. Ström-Olsen, Appl. Phys. A 72 (2001), 157-165
- [3] Z. Dehouche, T. Klassen, W. Oelerich, J. Goyette, T.K. Bose, R. Schulz, J. Alloys Compd. 347 (2002), 319;
- [4] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, J. Alloys Compd. 315 (2001), 2372;
- [5] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, Scripta Mat. 49 (2003), 213;
- [6] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, J. Alloys Compd. 364 (2004), 242;
- [7] A.M. Viano, R.M. Stround, P.C. Gibson, A. F. McDowell, M.S. Conradi, K.F. Kelton, Phys. Rev. B 51 (1995) 12026;
- [8] D. Zander, *Wasserstoff in metastabilen Zr-Cu-Ni-Al Legierungen*, Logos, Berlin 2001;
- [9] D. Zander, U. Köster, V. Khare, J. Non-Cryst.Sol. 334&335 (2004) 247;
- [10] V.T. Huett, D. Zander, L. Jastrow, E.H. Majzoub, K.F. Kelton, U. Köster, J. Alloys Compd. 379 (2004), 16
- [11] F.A. Lewis, *The palladium hydrogen system*, Academic Press, New York 1967;
- [12] T-H.Yang, S.I. Pyun Electrochem. Acta 41 (1996), 843;
- [13] B.N.Popov, G. Zheng, R.E. White, J. Appl. Electrochem. 26:603, (1996);
- [14] H. Buchner, *Energiespeicherung in Metallhydriden*, Springer Verlag (1982);
- [15] D. G. Westlake, J. Less-Common Metals 91 (1983), 1;
- [16] A.C. Switendick, Z. Phys. Chem. NF 117 (1979), 89;
- [17] J.H. Harris, W.A. Curtin, M. Tenhover, Phys. Rev. B 36 (1997) , 5984;
- [18] G. G. Libowitz, *Materials Science in Energy Technology*, Herausg. G.G. Libowitz, M.S. Whittingham, Academic Press, New York 1979, S. 427;
- [19] M. Enyo, Electrochim. Acta 39 (1994),1715;
- [20] J. Balej, Int J Hydrogen Energy 10 (1985), 365;
- [21] N. Cui, B. Luan, H. J. Zhao, H. K. Lin, S. X. Dou, J. Alloys Compd. 240 (1996) 229;
- [22] Q.D. Wang, C.P. Chen, Y.Q. Lei , J Alloys Compd. 253 (1997) 6294;
- [23] L. Schlapbach, A. Züttel, Nature 414 (2001), 353;

-
- [24] L. Zaluski, S. Hosatte, P. Tessier, D.H. Ryan, J.O. Ström-Olsen, M.L. Trudeau, R. Schulz: *Metal-Hydrogen Systems*, (M.R. Oldenbourg Verlag, Uppsala 1992) S. 1067;
- [25] L. Zaluski, P. Tessier, D.H. Ryan, C.B. Doner, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen, M.L. Trudeau, R. Schulz: *J. Mater. Res.* 8 (1993) 3059;
- [26] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Ström-Olsen, R. Schulz, *J. Mater. Sci.* 31 (1996), 695;
- [27] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* 253 (1997), 70;
- [28] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Ström-Olsen, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* 217 (1995), 295;
- [29] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* 217 (1995), 245;
- [30] J. Huot, G. Liang, R. Schulz, *J Alloys Compd.* 353 (2003), L12;
- [31] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* 288 (1999), 217;
- [32] H.W. Schroeder, *Wasserstofflöslichkeit und -Versprödung in metallischen Gläser*, Fortschr. Ber. VDI Reihe 5 Nr. 94 VDI- Verlag Düsseldorf 1985;
- [33] D. Menzel, *Wasserstoff in Titan-Basis-Gläser*, Fortschr. Ber. VDI Reihe 5 Nr. 207 VDI- Verlag Düsseldorf 1990;
- [34] R. Schulz, S. Boily, L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J. Ström-Olsen, *Nanocrystalline Materials for Hydrogen Storage*, *Innovations in Metallic Materials* (1995), 529;
- [35] T. Klassen, W. Oelerich und R. Bormann, *Materials Science Forum* 360-362 (2001), 603-608;
- [36] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *Adv. Eng. Mat.* 3 (2001) 487;
- [37] T. Sakai, M. Matsuoka, C. Iwakura: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 21, Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1995;
- [38] D. G. Ivey; D. O. Northwood, *Z. Physik. Chem.* 147 (1986), 191;
- [39] C. Lenain , *J. Alloys Compds.* 292 (1999), 84;
- [40] T. Abe, *J. Alloys Compds.* 330-332 (2002), 792;
- [41] T. Kuji, H. Nakano, T. Aizawa, *J. Alloys Compd.* 330-336 (2002), 590;
- [42] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), 1951;
- [43] D. Levine, P.J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), 2477;
- [44] P.A. Banzel, P.A. Heinwy, *Phys. Rev. B* 33 (1986), 7917;
- [45] A. Katz, M. Duneau, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 2688;

-
- [46] A. Katz, M. Duneau, J. Physique 47 (1986), 181;
- [47] A.L. Mackay, Sov. Phys. Crystallogr. 26 (1981), 517;
- [48] P. Kramer, R.Neri, Acta Cryst. A40 (1984), 580;
- [49] D. Levine, T. C. Lubensky, S. Ostlund, S. Ramaswamy, P. J. Steinhardt, J. Toner, Phys. Rev. Lett. 54 (1985), 1520;
- [50] J.E.S. Socolar, T. C. Lubensky, P. Steinhardt, Phys. Rev. B 34 (1986), 3345;
- [51] V. Elser, C. L. Henley, Phys. Rev. Lett. 55 (1985), 2883;
- [52] U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos, H. Liebertz, Appl.Phys.Lett. 69 (1996), 179;
- [53] U. Köster, R. Janlewing, D. Zander, *Influence of Alloying on the Formation of Quasicrystals in Zr-Cu-Ni-Al Metallic Glasses*, Proc. Int. Symp. Amorphous and Nanocrystalline Materials, Akiu Spring (Japan) 2000, ed. A. Inoue, Japan Soc. Prom. Sci. (2001), S.69ff ;
- [54] R.M. Stroud, K.F. Kelton, Proc. 5th Int. Conf. Quasicrystals, eds. Ch. Janot, R. Mosseri, World Scientific Publ. Co., Singapore 1995, S.253ff;
- [55] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park (Ohio) 1985;
- [56] X. L. Yeh, K. Samwer, W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 242;
- [57] K. Aoki, T. Masumoto, J. Alloys Compd. 194 (1993), 251;
- [58] J. Saida, A. Inoue, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2002), L73 ;
- [59] C. Li, A. Inoue, Phys.Rev. B63 (2001), 172201;
- [60] J. Saida, M. Matsushita, T. Zhang, A. Inoue, M.W. Cheng, T. Sakurai, Appl.Phys.Lett. 75 (1999), 3497;
- [61] J.K. Lee, G. Choi, D.H. Kim, W.T. Kim, Appl.Phys.Lett. 77 (2000), 978;
- [62] J. Saida, M. Matsushita, A. Inoue, Mater.Sci. Forum 360-362 (2001), 73;
- [63] A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M.W. Chen, T. Sakurai, Mater. Trans., JIM 40 (1999), 1181 ;
- [64] M. Breiter, *Electrochemical processes in Fuel Cells*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg- New York 1969;
- [65] K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961;
- [66] R. Kirchheim, R.B. McLellan, J. Electrochem. Soc. 127 (1980), 2419;
- [67] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 2. Aufl., National Association of Corrosion Engineers, 1974;

-
- [68] K.-F. Aguey, T. Nicolaisen, J.R. Ares Fernandes, T. Klassen, R. Bormann, Proc. ISMANAM-2005 (Paris), submitted;
- [69] J.R. Ares, K.-F. Aguey-Zinsou, T. Klassen, R. Bormann, Proc. ISMANAM-2005 (Paris), submitted;
- [70] A. Inoue, T. Zhang, M.W. Chen, T. Sakurai, J. Saida, M. Matsushita, App. Phys. Lett. 76/8 (2000) 967;
- [71] U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos, A. Rüdiger, Mat. Sci. Forum 225-227 (1996), 311;
- [72] U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos, R. Busch, Mater. Sci. Eng. A226-228 (1997), 995;
- [73] R. Janlewing, *Simulation der Quasikristallbildung in metallenen Zr-Basis-Gläser*, Shaker Aachen 2002;
- [74] M. Chen, T. Zhang, A. Inoue, A. Sakai, T. Sakurai, App. Phys. Lett 75 (1999), 1697;
- [75] U. Köster, A. Rüdiger, J. Meinhardt, Proc. ICQ6, Tokyo 1997, World Scientific Publ., Singapore 1998, S.317;
- [76] Q.M. Yang, M. Ciureanu, D.H. Ryan, J.O. Ström-Olsen, Electrochim. Acta (1995) 1921;
- [77] O. Elkedim, E. Gaffet, Eur. Fed. Corros. 20 (1997) 267;
- [78] M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roue, J. Huot, R. Schulz, Electrochimica Acta 49 (2004), 2461;
- [79] H. Niu, D.O. Northwood, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002), 69;
- [80] J. Huot, J.F. Pelletier, L.B. Lurio, M. Sutton, R. Schulz, J. Alloys Compd. 348 (2003), 319;
- [81] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulze, J. Alloys Compd. 292 (1999), 247;
- [82] O. Friedrichs, A. Fernández, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, Sevilla (Spain), persönliche Mitteilung;
- [83] K.F. Kelton, G.W. Lee, A.K. Gangopadhyay, R.W. Heyers, T.J. Rathz, J.R. Rogers, M.B. Robinson, D.S. Robinson, Phys. Rev. Lett. 90 (2003), 195504;
- [84] U. Köster, D. Zander, R. Janlewing, Mater.Sci.Forum 386-388 (2002), 89;

-
- [85] U. Köster, D. Zander, L. Lyubenova, L. Jastrow, *On the Formation of Quasicrystals in Zr-based Metallic*, H.R. Trebin, Quasicrystals, Wiley-VCH, Weinheim 2003;
- [86] M. Chen, T. Zhang, A. Inoue, A. Sakai, T. Sakurai, *Appl. Phys. Lett* 75 (1999), 1697;
- [87] J.-Y. Lee, W.-C. Choi, Y.-G. Kim, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991), 1693;

Lebenslauf

Personalien

Name: Lyudmila Lyubenova
Geburtsdatum: 21. Februar 1977
Geburtsort: Dupnitsa, Bulgarien

Schulausbildung

1984 – 1991 Grundschole in Dupnitsa, Bulgarien
1991 – 1996 „L. Stoianov“- Fremdsprachiges Gymnasium
in Blagoevgrad, Bulgarien

Studium

1996 – 2001 Studium der Chemie an der St. Kliment-
Ohridski-Universität, Sofia, Bulgarien
2000 - 2001 Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. T. Spassov
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der
St. Kliment-Ohridski-Universität
Juni 2001 Abschluss des Studiums als Diplom-
Chemikerin

Berufliche Tätigkeit

seit Januar 2002 wissenschaftliche Angestellte in der
Arbeitsgruppe Werkstoffe & Korrosion FB
Bio-und Chemieingenieurwesen bei
Herrn Prof. Dr. U. Köster an der Universität
Dortmund

Dortmund, den 17. November 2005