Parallele Infrarotspektroskopie und Gravimetrie zur Entwicklung eines optischen Füllstandssensors für Metallhydrid-Wasserstofftanks mit $NaAlH_4$

Parallel infrared spectroscopy and gravimetry for the development of an optical filling level sensor for metal hydride hydrogen tanks with $NaAlH_4$

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des Grades Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
Dissertation von M. Sc. Matthias Enders

Erstgutachter: Prof. Dr. Christian Hess
Zweitgutachter: Prof. Dr. Hans-Dieter Bauer

Darmstadt 2023

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie

Parallele Infrarotspektroskopie und Gravimetrie zur Entwicklung eines optischen Füllstandssensors für Metallhydrid-Wasserstofftanks mit $NaAlH_4$

Parallel infrared spectroscopy and gravimetry for the development of an optical filling level sensor for metal hydride hydrogen tanks with $NaAlH_4$

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

in Kooperation mit

dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften der Hochschule RheinMain

Dissertation von M. Sc. Matthias Enders

1. Gutachten:	Prof. Dr. Christian Hess
2. Gutachten:	Prof. Dr. Hans-Dieter Bauer

Tag der Einreichung:	19. Dezember 2022
Tag der mündlichen Prüfung:	06. Februar 2023

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2023

Veröffentlicht unter CC BY 4.0 International

https://creativecommons.org/licenses/

„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“

JULES VERNE, FRANZÖSISCHER AUTOR

Vorwort

Aus Gründen der besseren Lesbarkeit und für ein höheres Textverständnis wird in dieser Arbeit auf die gleichzeitige Verwendung der Sprachformen männlich, weiblich und divers (m/w/d) verzichtet. Sämtliche Formulierungen gelten gleichermaßen für alle Geschlechter.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Projekts „HYLEVEL“ (2016 – 2020) gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen 13FH063PX5) sowie den Firmen HUBER+SUHNER Cube Optics AG und Anleg GmbH. Teile dieser Arbeit wurden bereits vorgetragen, veröffentlicht oder zur Patentierung angemeldet:

- M. Enders et al., „Effects of surface morphology changes on FTIR-ATR spectroscopy with compacted Sodium Alanate ($NaAlH_4$) during cycling“, International Journal of Hydrogen Energy (in press) 2022.
- Patentantrag: 2022-515 DE - HRM Wasserstoffsensor (Sensorsonde), Anmeldetag: 30.09.2022; Aktenzeichen: DE 10 2022 125 315; Titel: Sensorsonde zum Eintauchen in ein Medienreservoir und zum Detektieren einer Probe in dem Medienreservoir.
- M. Enders et al., „Parallele FTIR-ATR-Spektroskopie und Gravimetrie zur in-situ Charakterisierung der Reaktionskinetik wasserstoffspeichernder Metallhydrid-Pulver“, Poster auf der 122. Jahrestagung der DGaO – Deutsche Gesellschaft für angewandte Optik, 21-23.09.2022 in Bremen.
- Patentantrag: 2021-518 DE - HRM Gasspeicher (3D-gedruckter-Tank), Anmeldetag: 17.05.2022; Aktenzeichen: DE10 2022 112 356; Titel: Gasspeicher und Verfahren zur Herstellung eines Gasspeichers.
- M. Enders et al., „Parallel FTIR-ATR spectroscopy and gravimetry for the in situ hydrogen desorption measurement of $NaAlH_4$ powder compacts“, Applied optics, 59(30), 9510–9519, 2020.
- „Analyse der Desorptionskinetik von $NaAlH_4$ für den Einsatz als Füllstandssensor für Festkörper-Wasserstofftanks“, Vortrag im Rahmen des REGWA Energiesymposiums der Hochschule Stralsund, 06-09.11.2019.
- „Transfer eines FTIR-ATR-Messprinzips in einen kommerziellen Füllstandssensor für Festkörper-Wasserstofftanks“, Vortrag im Rahmen des REGWA Energiesymposiums der Hochschule Stralsund, 06-09.11.2019.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 10.04.2017 bis zum 19.12.2022 an der Hochschule RheinMain im Labor für Wasserstofftechnologie und Energiespeicher Rüsselsheim unter Leitung von Prof. Dr. Birgit Scheppat durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Birgit Scheppat für die hervorragende Projektleitung, tatkräftige Unterstützung und konstruktiven Ideen, die maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit geführt haben.

Den Professoren Dr. Christian Hess und Dr. Hans-Dieter Bauer für ihre allseitige Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Anregungen.

Dem gesamten Laborteam für die allseitige Hilfestellung bei Belangen jeglicher Art. Besonders Georg Derscheid und Max Kleber danke ich für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau und der Durchführung der Versuche sowie den stets motivierenden Gesprächen.

Herrn Andreas Meyer für die Unterstützung bei den Rasterelektronenaufnahmen.

Den Mitarbeitern der Werkstätten für die vielen Fertigungen und besonders Herrn Hans-Jürgen Beck für die filigranen Bauteile der Messküvetten.

Dem BMBF sowie den Firmen HUBER+SUHNER Cube Optics AG und Anleg GmbH für die finanzielle Unterstützung und Förderung des Projekts.

Darüber hinaus danke ich der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Klaus Taube vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht für die Bereitstellung des Alanatmaterials und den konstruktiven Debatten zur Auswertung der Materialanalysen.

Der ART Photonics GmbH für die Bereitstellung der ATR-Sonde sowie den Firmen Heimann Sensor GmbH, InfraTec GmbH und Laser Components GmbH für die zur Verfügung gestellten Detektoren.

Frau Dr. Kathrin Hofmann von der Technischen Universität Darmstadt für die Röntgenbeugungsmessungen sowie Herrn Prof. Dr. Karl Klein der Technischen Hochschule Mittelhessen für die Bereitstellung der Hohlfaser.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Rüdiger Berger und Herrn Chao Zhu vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz für die tatkräftige Unterstützung bei den AFM-Messungen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen bedanken, die mir diese Arbeit ermöglicht haben:

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern, die mir das Studium im Bereich der angewandten Physik ermöglicht haben und ohne die ich heute nicht die Person wäre, die ich bin.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich von ganzem Herzen für die Ausdauer, Ruhe und Geduld, womit sie mir stets zur Seite standen und mich auch in schwierigeren Zeiten immer wieder gestützt haben.

Kurzzusammenfassung

Die Nutzung von Metallhydridspeichern verlangt nach einer Möglichkeit zur Erfassung der Wasserstoffbeladung. Die Herausforderung besteht u. a. darin, dass der Wasserstoff im Material absorbiert vorliegt und nicht direkt messbar ist. Hierzu wurde für Natriumaluminiumhydrid ($NaAlH_4$) ein nutzbarer optischer Effekt gefunden, bei dem der Wasserstoffbeladungsgrad durch die Intensitätsänderung der materialspezifischen Schwingungsbanden mittels Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektroskopie verfolgt werden kann. Aufgrund der hohen Absorption des Materials erfolgt die Messung auf Basis der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) an kompaktierten Pelletproben. Die Labormethode ist durch die komplexe Messung und den hohen apparativen Aufwand jedoch kostenintensiv und nicht für den breiten Einsatz geeignet.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit liegt daher in der Entwicklung eines kompakten, einfachen und möglichst kostengünstigen optischen Füllstandssensors für Metallhydridspeicher. Dazu muss der Transfer der aufwändigen FTIR-Spektroskopie hin zu einer einfachen Absorptionsmessung erfolgen. Der Füllgrad im Speichermaterial eines Tanks wird über die Messung des Beladungszustandes eines im Sensor verbauten Referenzpellets ermittelt. Die Erprobung des umgesetzten Sensor-Prototyps erfolgt durch ein Testtanksystem auf Basis von Natriumalanat. Für die Sensorentwicklung sind Problemstellungen betreffend der technischen Umsetzung und des Materialverhaltens zu lösen. Dies betrifft insbesondere die Aufbau- und Verbindungstechnik sowie die Unterschiede bei den spektralen und sorptiven Materialeigenschaften zwischen dem Referenzmaterial im Sensorvolumen und dem Speichermaterial im Testtank.

Zunächst mussten die zur Sensor- und Tankkonzeptionierung notwendigen materialspezifischen Fragestellungen beantwortet werden. Über die parallele Erfassung (*in-situ*) der gravimetrischen Wasserstoffmenge und des FTIR-ATR-Spektrums wurden die einzelnen Umwandlungsreaktionen ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6 => NaH) während der Desorption untersucht. Für den ersten Reaktionsschritt zeigte sich eine zeitlich annähernd lineare Wasserstofffreisetzung, wohingegen der zweite Reaktionsschritt einen nichtlinearen Desorptionsprozess aufwies. Röntgenbeugungsmessungen unterstützten die optischen und gravimetrischen Messungen. Aus der Analyse des optischen Messsignals wurden geeignete IR-Spektralbereiche für die Füllstandserfassung bestimmt. Weiterhin konnten stoff- und messspezifische Einflussfaktoren auf die Spektrenform identifiziert werden. Durch wiederholte Ab-/Desorption des Sensor- und Tankmaterials wurden deren Zyklierеigenschaften betrachtet. Auf optischer Seite zeigte sich mit zunehmender Zyklenzahl eine Signalverschlechterung. Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie offenbarten eine veränderte Oberflächenmorphologie der Pelletproben als Ursache. Zudem erwiesen sich Maßänderungen in der Oberflächenebenheit als dominierender Faktor für die Signalqualität. Diesbezüglich wurden verschiedene Ansätze zur Gewährleistung einer langfristig stabilen Signalkopplung erprobt und deren Vorteile miteinander verglichen. Hinsichtlich der Sorptionseigenschaften zeigten sich Abweichungen von Sensor- zu Tankmaterial, was eine Angleichung der Desorptionsraten über die Anpassung des Katalysatorgehalts erforderlich machte. Hierzu wurden die kinetischen Materialparameter und die ratenlimitierenden Mechanismen bestimmt. Für die Analyse wurden sowohl eine modellbasierte (lnln-Methode) als auch eine modellfreie (isokonversional) Methode angewandt und deren Ergebnisse miteinander verglichen. Abschließend wurden aus den Kenndaten der verschiedenen Materialien geeignete Betriebsparameter für die Testläufe zur Sensorerprobung bestimmt.

Auf Grundlage der materialspezifischen Untersuchungsergebnisse erfolgte die Sensorkonzeptionierung. Daher wurde die Füllstandserfassung auf den ersten Reaktionsschritt der Umwandlungsreaktion eingegrenzt. Versuche zur Signalbereitstellung, -leitung und -aufnahme führten zu einer sondenbasierten Lösungsvariante mit thermischer Strahlungsquelle, reflektiven Hohlleitern und einem nicht-dispersiven IR-Detektor. Anschließend wurde der eigens entwickelte Testtank mit dem Sensorsystem bestückt und das optische Messsignal auf Abweichungen gegenüber den zuvor erarbeiteten Laborergebnissen überprüft. Hierbei wurde für den Absorptionsprozess ein leichter Zeitversatz zwischen Sensor- und Tanksignal, sowie für den Desorptionsprozess eine Abweichung in der Kurvenform, beobachtet. Dessen Entstehungsursache wurde eingegrenzt, erfordert zur finalen Klärung des Phänomens jedoch eine Überarbeitung des Sensorkopfdesigns.

Durch die im Rahmen der Sensorrealisierung erarbeiteten Forschungsergebnisse können wesentliche Konzepte und Aspekte zur Planung und Auslegung sensorischer Anwendungen für zukünftige Speichersysteme mit komplexen Metallhydriden abgeleitet werden. Speziell die Erkenntnisse zur anspruchsvolleren Handhabung der ATR-Methode an Proben mit Gassorptionsmechanismen und Temperaturwechseln sind hervorzuheben.

Darüber hinaus sind Anwendungen im Bereich der Prozessüberwachung und Materialforschung, also außerhalb des Feldes der Wasserstoffspeichersubstanzen, auf Basis des realisierten Sensorkonzepts denkbar.

Abstract

For the practical use of metal hydrides, the exact monitoring of the hydrogen filling level is required. One of the challenges is that the hydrogen is absorbed in the material and is not directly measurable. For this purpose, a viable optical effect has been found for sodium aluminum hydride ($NaAlH_4$), in which the hydrogen loading level can be tracked by the intensity change of the material-specific vibrational bands using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Due to the high absorption of the material, the measurement is based on the attenuated total reflection (ATR) on compacted pellet samples. However, the laboratory method is costly and not suitable for widespread use because of the complex measurement and high equipment requirements.

Therefore, the overall objective of this work is to develop a compact, simple and inexpensive optical filling level sensor for metal hydride storage tanks. This requires the transfer of the complex FTIR-based method to a simple absorption measurement. The filling level in the storage material of a tank is determined by measuring the loading degree of a reference pellet installed in the sensor. Experiments on the sensor prototype were carried out by using a test tank system based on sodium alanate. For the sensor development, problems concerning the technical implementation and the material behavior have to be solved. This applies in particular to the construction and assembly technology as well as the spectral and sorptive material properties between the reference material in the sensor volume and the storage material in the test tank.

First, material-specific questions regarding the sensor and test tank design had to be answered. By parallel acquisition (*in-situ*) of the gravimetric hydrogen quantity and the FTIR-ATR spectrum, the individual reactions ($NaAlH_4 => Na_3AlH_6 => NaH$) were investigated during desorption. For the first reaction step, the amount of hydrogen released was found to be approximately linear in time, whereas the second reaction step showed a nonlinear desorption process. X-ray diffraction measurements supported the optical and gravimetric measurements. Suitable spectral IR regions for monitoring the filling level were determined from the analysis of the optical measurement signal. Furthermore, substance- and measurement-specific influencing factors on the spectral shape could be identified. By repeated ab-/desorption of the sensor and tank material, their cycling properties were investigated. On the optical scale, signal degradation was observed with increasing number of cycles. As a cause, scanning electron microscopy and scanning force microscopy revealed an altered surface morphology of the pellet samples. In addition, dimensional changes in surface flatness were found to be a dominant factor affecting optical signal quality. In this regard, different approaches to ensure long-term signal coupling were tried and their benefits compared. Regarding the sorption properties, variations from sensor to tank material were observed, which required an adjustment of desorption rates by varying the catalyst content. For this purpose, the kinetic material parameters and the rate-limiting mechanisms were determined. For the analysis, a model-based (lnln-method) and a model-free (isoconversional) method were applied and their results compared. Finally, suitable operating conditions were selected from the specifications of the different materials for the sensor trials. Based on the material-specific results, the sensor configuration was developed. Therefore, the monitoring of the filling level was limited to the first reaction step of the overall reaction. Experiments on signal supply, guidance and acquisition led to a probe-based solution with a thermal radiation source, reflective hollow guides and a non-dispersive IR detector. Subsequently, the self-developed test tank was equipped with the sensor system and the optical measurement signal was examined regarding discrepancies to the previously obtained laboratory results. A slight time offset between sensor and tank signal was observed for the absorption process, while for the desorption process a deviating curve shape was observed. Possible causes of this phenomenon were narrowed down, but a revision of the design of the sensor head is necessary for final clarification.

The experimental results obtained in the framework of the sensor development can be used to derive essential concepts and aspects for the planning and design of sensor solutions for future storage systems with complex metal hydrides. Of particular note are the findings that address the more challenging handling of the ATR method for samples with gas sorption and temperature changes. Furthermore, applications in the field of process monitoring and materials research, i.e. beyond the field of hydrogen storage substances, are feasible on the basis of the realized sensor concept.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Motivation ... 1

2 Grundlagen ... 5

2.1 Methoden zur Wasserstoffspeicherung ... 5

2.2 Technologie der Metallhydride ... 7

2.2.1 Metallhydridbildung (Physi- und Chemisorption) ... 8

2.2.2 Thermodynamik der Metallhydride ... 9

2.2.3 Strukturelle Form (Pellet vs. Pulver) ... 11

2.2.4 $NaAlH_4$ als komplexes Metallhydrid ... 12

2.2.4.1 Thermodynamik ... 13

2.2.4.2 Zyklierung und nutzbare Speicherkapazität ... 14

2.2.4.3 Herstellungsprozess ... 15

2.2.4.4 Katalysator und Reaktionskinetik ... 16

2.3 Reaktionskinetik ... 20

2.3.1 Kinetische Parameter, Temperaturabhängigkeit und Katalyse ... 20

2.3.2 Modelle und Mechanismen für Festkörperreaktionen ... 21

2.3.3 Modellfreie Methode (isokonversional) und weitere Betrachtungen ... 24

2.3.4 Intrinsische vs. technische Reaktionskinetik und erweitere Aspekte ... 25

2.4 Infrarotspektroskopie ... 27

2.4.1 Molekülschwingungen ... 27

2.4.1.1 Klassische und quantenmechanische Betrachtung ... 27

2.4.1.2 Wechselwirkungsprinzip, Auswahlregeln und Schwingungsarten ... 30

2.4.2 Technik der Schwingungsspektroskopie ... 33

2.4.2.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) ... 33

2.4.2.2 Abgeschwächte Totalreflexion als spektroskopische Methode ... 35

2.4.2.3 Einfluss der Dispersion ... 38

2.4.3 IR-Schwingungsbanden von Natriumalanat ... 42

3 Experimentelle Methodik ... 45

3.1 Materialsynthese und Probenpräparation ... 45

3.2 Apparative Aufbauten ... 48

3.2.1 Parallelmessplatz zur FTIR-ATR-Spektroskopie und Gravimetrie ... 48

3.2.2 Zyklierstand zur Wasserstoffabsorption und -desorption ... 50

3.2.3 Weitere Messverfahren ... 53

4 Materialcharakterisierung ... 55

4.1 Desorptionsmessung mittels paralleler FTIR-ATR-Spektroskopie und Gravimetrie ... 55

4.1.1 Desorptionsmessung von $NaAlH_4$ (1. Schritt) ... 55

4.1.2 Desorptionsmessungen von $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 (1. + 2. Schritt) ... 56

4.1.3 Zusammenfassung ... 59

4.2 Optisches Signalverhalten ... 61

4.2.1 Betrachtung der charakteristischen Signalverläufe ... 61

4.2.1.1 Einfluss der Materialzusammensetzung ... 62

4.2.1.2 Variation des Einfallswinkels ... 65

4.2.1.3 Zusammenfassung ... 68

4.2.2 Zyklierbedingter Einfluss der thermischen Behandlung und optischer Signalverlust ... 70

4.2.2.1 Einfluss der thermischen Behandlung während der Zyklierung ... 71

4.2.2.2 Oberflächencharakterisierung von $NaAlH_4$-Pellets ... 73

4.2.2.3 Maßnahmen zur Signalerhaltung zyklierter $NaAlH_4$–Pellets ... 77

4.2.2.4 Zusammenfassung ... 80

4.3 Aktivierungsprozess ... 81

4.3.1 Material aus Kleinvermahlung (HSRM) ... 81

4.3.2 Material aus Batch-Prozess (HZG) ... 81

4.3.3 Zusammenfassung ... 83

4.4 Kinetische Analyse und Modellbestimmung ... 84

4.4.1 Untersuchung von Pelletproben mittels lnln-Methode ... 84

4.4.1.1 HSRM-Material – Variation der Katalysatormenge und Art ... 84

4.4.1.2 HZG-Material ... 92

4.4.1.3 Zusammenfassung und Diskussion ... 93

4.4.2 Untersuchung von Pelletproben mittels isokonversionaler Methode 96
4.4.2.1 HSRM-Material 96
4.4.2.2 HZG-Material 99
4.4.2.3 Zusammenfassung 100
4.4.3 Untersuchung pulverförmiger Proben 101

5 Konzeption des Tanksystems mit Sensoreinheit 103
5.1 Voruntersuchungen 103
5.1.1 Optische Druckkammer 103
5.1.2 Fasermessung mittels Küvette 104
5.1.3 Messung mittels flacher ATR-Sonde 107
5.1.4 Zusammenfassung 109
5.2 Tanksystem 110
5.2.1 Planung des Gesamtsystems 110
5.2.2 Tankaufbau 112
5.2.3 Tankbefüllung mit Speichermaterial 113
5.3 Sensoreinheit 114
5.3.1 Auswahl von Quelle und Detektor 115
5.3.2 Signalanalyse von Quelle und Detektor mittels ATR-Küvette 119
5.3.3 ATR-Einheit 120
5.3.4 Umgesetzte Signalleitung und Sensoraufbau 121
5.3.5 Sensorbestückung mit Referenzpellet 124

6 Betriebsverhalten 127
6.1 Tanksystem: Be-/Entladung und thermisches Verhalten 127
6.2 Sensoreinheit: Signalverläufe der Ab-/Desorption 129
6.2.1 Testmessungen zum optischen Signalverhalten 129
6.2.2 Anpassung der Sorptionsraten zwischen Sensor- und Speichermaterial 132

7 Zusammenfassung und Ausblick 135

8 Verzeichnisse 140
8.1 Literatur 140
8.2 Abkürzungen, Formelzeichen, Einheiten 151
8.3 Erklärung laut Promotionsordnung 154

9 Anhang 155
9.1 Ergänzende Grundlagen 155
9.2 Materialsynthese 155
9.2.1 Einwaage zur Materialsynthese 155
9.2.2 Pressmatrizen zur Herstellung von Ø 5 mm und Ø 20 mm Pellets 156
9.2.3 Pulveranalyse 156
9.3 Weiterführende Betrachtungen zur Messmethodik 159
9.3.1 FTIR-Messplatz und ATR-Küvette 159
9.3.2 Datenauswertung und Fehlerbetrachtung 164
9.4 Ergänzende Untersuchungen zur Materialcharakterisierung 167
9.4.1 Desorptionsmessungen von $NaAlH_4$ => Na_3AlH_6 => NaH 167
9.4.2 Spektrale Charakteristiken 169
9.4.3 Optisches Signalverhalten 175
9.4.4 Kinetische Untersuchungen 181
9.5 Begleituntersuchungen zur Tank- und Sensorkonzeptionierung 184
9.5.1 Fasermessungen 184
9.5.2 ATR-Element der Sensoreinheit 186
9.5.3 Optimierte Signalführung mittels reflektiver Rohrleitungen 192
9.5.4 Abschätzung zur Auslegung von Tankvolumen und Temperierung 195
9.5.5 Wasserstoffspeichermenge und Tankbefüllung 196
9.5.6 Auswahl von Quelle, Detektor und optischer Filter 197
9.6 Sensorverhalten im Testtank 202
9.6.1 Testmessungen mittels HSRM-Pellet 202
9.6.2 Testmessungen mittels HZG-Pellet 202

1 Einleitung und Motivation

Der Klimaschutz mit der zugehörigen Energiewende ist eine der größten Herausforderungen unserer Zeit. Auch der Begriff Klimakrise im Zusammenhang mit dem unumstritten anthropogenen Treibhauseffekt findet immer häufiger Verwendung und bestärkt die Notwendigkeit einer vollumfänglichen Umstrukturierung bestehender Energieträger und Versorgernetze hin zu einer klimaneutralen Energieversorgung [1, 2]. Ebenso macht die anhaltende Ressourcenverknappung, speziell die in absehbarer Zeit erschöpften fossilen Energieträger, ein Handeln zwingend erforderlich.

Wasserstoff als sicherer, nachhaltiger und effizienter Energieträger ist eine weithin erwartete Option für den Aufbau einer sauberen Energiewirtschaft [3, 4]. Dies spiegelt sich auch in den langfristigen Bestrebungen des European Green Deal (EGD) zur Einhaltung der Klimaziele 2050, erweiterten Eckpunkten der EU-Vorgaben zu Ressourceneffizienz und Kreislaufwirtschaft, der Clean-Vehicle-Directive [5] und speziell der nationalen Wasserstoffstrategie wider [6].

Der Aufbau einer regenerativen Energiewirtschaft ist auch von erheblichen Schwierigkeiten, wie z. B. der Verteilung der im windreichen Norden produzierten Windenergie in südliche Landregionen, sowie der Speicherung von temporären Überproduktionen, begleitet. An diesen Stellen kann der Aufbau einer Wasserstoffwirtschaft einen beträchtlichen Beitrag zur Energieverteilung[A] leisten. Nicht zuletzt wird die Dekarbonisierung intensiv CO_2 erzeugender Industriezweige (Metall, Glass, Beton…) enorme Mengen an Wasserstoff erfordern [7].

Wasserstoffspeicherung – Warum Feststoffspeicher? Eines der relevantesten Probleme besteht in der kompakten und effektiven Speicherung von Wasserstoff. Dessen gravimetrische Energiedichte ist der von Diesel oder Benzin überlegen, jedoch sind die volumetrischen Speicherdichten herkömmlicher Speichermethoden (Hochdruckspeicherung und Verflüssigung) vergleichsweise gering [8]. Bislang können diese Techniken die gewünschten Anforderungen, wie sie beispielsweise vom United Staates Department of Energy (DoE) definiert werden [9], noch nicht erfüllen.

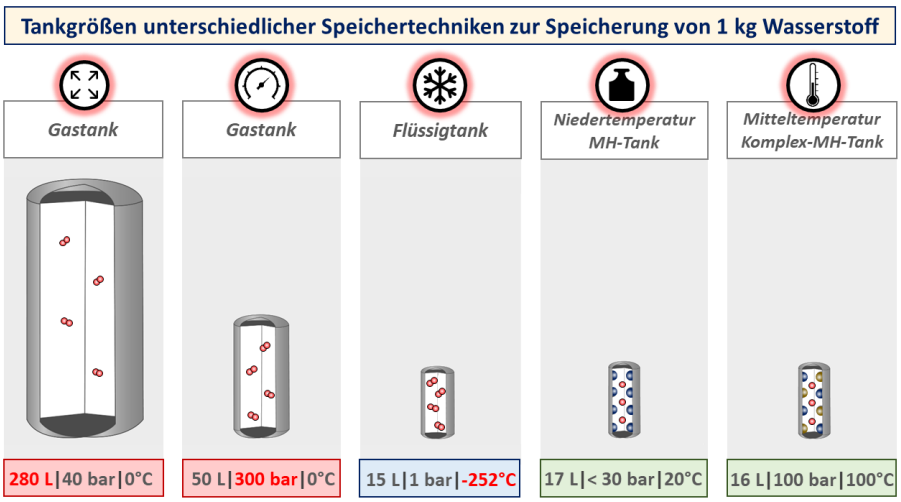


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Tankgrößenunterschiede verschiedener H_2-Speichertechniken nach [10] (modifiziert) – Werte bezogen auf das Speichervolumen ohne Tanksystem; MH = Metallhydrid.

Am Beispiel des Automobils wird dies schnell deutlich. Kommerziell verfügbare Brennstoffzellenfahrzeuge verbrauchen auf einer Strecke von 500 km zwar nur etwa 5 – 7 kg Wasserstoff, jedoch würde diese Menge an Wasserstoff unter atmosphärischem Druck etwa 60000 – 85000 L einnehmen und selbst in verflüssigter Form umfasst 1 kg Wasserstoff noch über 14 L. Um dieses Volumen signifikant zu verkleinern, wird daher seit einigen Jahren neben den klassischen Speichermethoden, die Speicherung mittels Festkörpern in Form von Hydriden, besonders Metallhydriden, zunehmend verfolgt (siehe auch Abb. 1.1). Klassische Metallhydride

[A] Eine Wasserstoff-Gaspipeline kann bis zu zwölf große Überlandhochspannungsleitungen ersetzen und gleichermaßen einen enormen Energiespeicher bereitstellen.

bieten eine hohe volumetrische Speicherkapazität, jedoch bei hohem Eigengewicht. Die Verwendung von deutlich leichteren komplexen Metallhydriden kann hier Abhilfe schaffen, erfordert allerdings erhöhte Betriebstemperaturen.

Natriumtetrahydridoaluminat, kurz Natriumalanat ($NaAlH_4$), ist einer der am besten erforschten Vertreter dieser chemischen Hydride. Nach Jahrzehnten intensiver Forschung erfüllt das System dadurch eine Vielzahl an Anforderungen, die an ein solches Speichermaterial gestellt werden (Be-/Entladungskinetik, Zyklenstabilität, günstiger Preis, vergleichsweise hohe Sicherheit etc.). Letztlich gilt es hierbei zu beachten, dass die theoretischen Systemgrenzen des Materials nicht beliebig verschiebbar sind. Ein breiter Einsatz von $NaAlH_4$ als Wasserstoffspeicher in zukünftigen mobilen Anwendungen ist bislang nicht zu erwarten, da die maximal erreichbare Speicherkapazität von 5,6 Gew.% (theoretischer Materialwert) aus heutiger Sicht nicht ausreicht. Dennoch hat das Material ein erhebliches Potenzial für stationäre Anwendungen unter Nutzung synergetischer Effekte der Wärmespeicherung und stellt zudem ein ideales Modellsystem zur Entwicklung zukünftiger Speichermaterialien dar.

Eine elementare Anforderung, die an Wasserstoffspeicher gestellt wird, ist u. a. eine gut regelbare Systemsteuerung. Für eine breite Markteinführung muss dazu beispielsweise das Problem überwunden werden Wasserstoff in absorbierenden Pulvern bei gezielt wählbaren Parametern (Temperatur, Druck und v. a. Geschwindigkeit) zu speichern. Ein wichtiger Beitrag zur Lösung dieser Problematik liegt in der Bereitstellung eines kommerziell relevanten Füllstandssensors für derartige Tanks.

Sensorprinzipien zur Wasserstoffmessung: Zur Wasserstoffmessung werden zumeist Sensoren und Messprinzipien verwendet, bei denen eine stoffspezifische bzw. stofferkennende Eigenschaft genutzt wird, um diese in eine leichter messbare Größe zu überführen (häufig elektrisch, über Spannungsänderung). Daraus haben sich eine Vielzahl von gängigen und auch teils kommerziell verfügbaren Sensortypen mit unterschiedlichen physikalischen Messprinzipien ergeben – als Überblick zusammengefasst in Tabelle 1.1.

Tabelle 1.1: Übersicht der Messprinzipien gängiger Wasserstoffsensoren nach [11].

Art	Sensor	Messprinzip
Optisch	Dräger-Röhrchen	Farbumschlag von chemischer Substanz (hydrochrom) bei H_2-Kontakt.
	Elektrochromatischer Sensor	Änderung des Absorptions- bzw. Reflexionsverhaltens an einer H_2-sensitiven Wolframoxidschicht.
	Glasfasersensoren	Änderung des Reflexions- /Absorptionsverhaltens an auf Faser befindlichen H_2-sensitiven Schicht (auch Prinzip des „Switchable Mirror“ am Faserende).
	(Local) Surface Plasmon Resonance Sensor (LSPR)	Änderung des Reflexionsverhaltens einer gassensitiven Schicht (z. B. Palladium) unter Ausnutzung von Totalreflexion oder Verschiebung der Resonanzfrequenz.
Mechanisch	Mikrogravimetrischer Sensor	Frequenzänderung/-differenz eines Schwingers (z. B. Quarz) durch Massenänderung über H_2-Adsorption an einer gassensitiven Schicht.
	Sorption Switch Sensor	Aufnahme der Volumenänderung eines Materials bei der Absorption von H_2.
Thermisch	Pellistoren, katalytische Sensoren	Kalorimetrische Messung durch Temperaturänderung bei exothermer Reaktion mit einem katalytischen Stoff (z. B. Edelmetalle). Isotherme und nicht-isotherme Betriebsweise möglich (Änderung der Heizleistung / Temperatur als Messgröße).
Dielektrisch	Metal-Insulator-Semiconductor (MIS)	Erfassung der Kapazitätsänderung bei Wasserstoffaufnahme an einer reaktiven Halbleiterschicht.
Leitfähigkeit	Wärmeleitfähigkeits-sensor	Temperaturänderung eines beheizten Drahtes durch Anwesenheit eines Fremdgases (z. B. Wasserstoff => abweichende thermische Leitfähigkeit).
	Schottky Dioden	H_2-Absorption => änderliche Potentialbarrierenhöhe an Metall-Halbleiter-Kontakt. Messgröße => geänderter Stromfluss / modifizierte Kapazität in Raumladungszone.
	Metalloxidsensor	Änderung der Leitfähigkeit einer Metalloxidschicht (z. B. ZnO) bei H_2-Aufnahme. Selektivität über Dotierung und/oder Anpassung der Betriebstemperatur.
	Varistor	Messung, der sich ändernden Durchbruchspannung durch Beeinflussung von Wasserstoff an einer Widerstandsstrecke (z. B. ZnO oder Halbleiter).
Potential	Elektrochemische Zellen	Chemische Potentialänderung zwischen Mess- und Referenzelektrode innerhalb eines Elektrolyten in Abhängigkeit zur H_2-Konzentration (Ionenstromtransport).
	Ionenleitende Sensoren	Verwendung eines ionenleitenden Festkörpers als Elektrolyt (meist Halbleiter).
	Feldeffekt Transistor (FET) Sensoren	Transistor-Gate aus katalytisch aktivem Material (z. B. Palladium) => veränderte Austrittsarbeit => angepasste Transistorlinie bzw. Strom zwischen Drain/Source.

Grundlegend sollen die Sensoren dabei Ansprüchen, wie einer hohen Sensitivität, Stabilität und Selektivität bei möglichst großem Signal-zu-Rausch Verhältnis, für eine optimale Signalauflösung gerecht werden. Zudem sollen die Sensoren idealerweise möglichst kompakt mit geringem Energieverbrauch und robust ausgeführt werden. Hier zeigt sich eine Problematik von Sensortypen mit halbeitenden Bauelementen, da diese zur Messung meist dauerhaft eine erhöhte Temperatur und somit Heizleistung erfordern.

Die weitaus größere Problematik ergibt sich aus der Überführbarkeit einer einfachen Wasserstoffdetektion oder Konzentrationsmessung hin zu einer Füllstandsmessung innerhalb eines Metallhydridtanks, da der Wasserstoff im Kristallgitter des Materials gebunden und nicht direkt messbar ist. Hierzu sind die meisten Messsysteme prinzipbedingt schlicht nicht in der Lage. Gängige Verfahren zur Füllstandserfassung basieren auf volumetrischen oder gravimetrischen Messmethoden[A]. Anhand des Messprinzips sind für die Füllstandsmessung an Metallhydriden naheliegende Sensortypen der mikrogravimetrische Sensor und der Sorption Switch Sensor. Letzterer wurde von Forschern des Fraunhofer-Institutes für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung (IFAM) in Dresden erfolgreich zu einem Füllstandssensor für klassische Metallhydride umgesetzt (skaliert auf eine über Volumenänderung hervorgehende mechanische Kraft) [12]. Solche Sensortypen erfordern einen präzisen mechanischen Aufbau und sind unter Umständen empfindlich gegenüber Einwirkung von Stößen und Schwingungen. Zudem erfordert die Messung eine elektrische Durchführung innerhalb des Tanksystems. Diese kann lediglich durch eine optische Messmethode umgangen werden, was den Sicherheitsaspekten zusätzlich entgegenkommt. Ein optischer Füllstandssensor ist derzeit jedoch nicht kommerziell vorzufinden.

Ziel der Arbeit: Im Rahmen des vorangegangenen Projekts „HYDEMON“ (Förderkennzeichen 1775X09, PT-AIF. Laufzeit 2011-2014) wurde bei Natriumalanatpulvern ein für einen Füllstandssensor nutzbarer optischer Effekt gefunden. Grundlage sind merkliche Intensitätsveränderungen der Absorption des Materials im mittleren Infrarotbereich (MIR) während der Wasserstoffaufnahme/-abgabe, die anhand der Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) in Kombination mit der abgeschwächten Totalreflexion (engl.: Attenuated Total Reflection, ATR) nachgewiesen wurden. Detailliert berichtet wird über dieses Vorgängerprojekt in Ref. [13, 14].

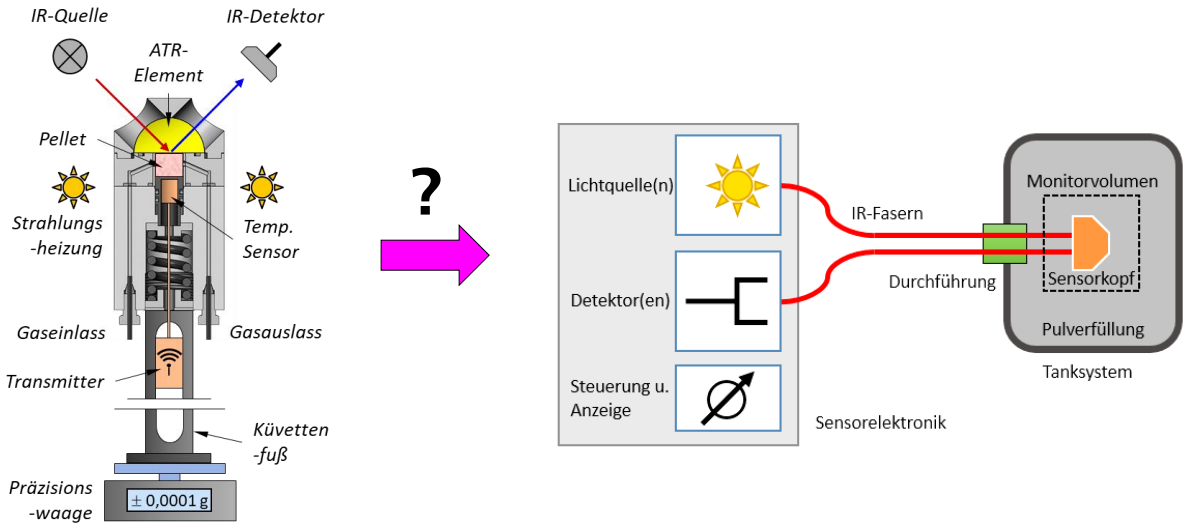


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der Messprinzipien des Labormessplatzes mit Messküvette und angestrebtes Gesamtkonzept des Füllstandssensors.

Das verwendete Messprinzip beruht auf der gleichzeitigen Erfassung der Wasserstoffmenge in der Probe und eines FTIR-ATR-Spektrums während der Desorption (*in-situ*). Dadurch konnte eine reproduzierbare Skalierung der Intensität der Schwingungsbanden mit dem Gewichtsanteil des gespeicherten Wasserstoffs demonstriert werden. Der Füllstand kann somit anhand der Bandenintensitäten ermittelt werden. Der Laboraufbau basiert

[A] Eine Flussmessung erfordert eine vorherige Erfassung der zugegebenen Wasserstoffmenge und eine Wägung benötigt aufgrund der hohen Grundlast des Tanksystems eine hohe Genauigkeit und ist zudem stoßempfindlich.

auf einem kommerziellen FTIR-Spektrometer, einer Hochpräzisionswaage und der an der Hochschule Rhein-Main (HSRM) entwickelten ATR-Messzelle mit Befüll- und Heizmöglichkeit.

Das Ziel der Arbeit liegt in der Entwicklung eines sondenbasierten optischen Füllstandssensors durch den Transfer der bisher verwendeten aufwändigen FTIR-Spektroskopie hin zu einer einfachen Absorptionsmessung an ausgewählten Spektralbereichen mit kommerziell gut verfügbaren Emitter-Detektor-Systemen (Abb. 1.2). Dabei sollen deutliche, rauscharme und in hinreichend kurzer Zeit gemessene elektrische Signale aus möglichst geringen Lichtintensitäten resultieren. Durch die starke Absorption von Natriumalanat basiert der Sensor, analog zu den Messküvetten, weiterhin auf dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion. Die Bestimmung des Füllgrads eines Tanks erfolgt anhand der Messung des Beladungszustandes einer im Sensor verbauten Referenzprobe. Um den Sensor klein, einfach und kostengünstig auszuführen, sind Fragen bezüglich der richtigen Wahl bzw. Anpassung von Lichtquellen und Detektoren zu lösen und Probleme der Aufbau- und Verbindungstechnik zu bewältigen. Grundsätzlich hat eine Anpassung der erfolgreich nachgewiesenen Labormessmethode an wesentlich einfachere Sensorkomponenten zu erfolgen. Die Modifikation und Übertragung der bestehenden Parallel-Messmethode auf einen Sensor-Prototyp umfasst wissenschaftliche und technische Arbeitsziele unterschiedlicher Kategorien:

- Übertragung einer (breit angelegten, vielseitigen, aufwändigen, teuren) Labormethode auf ein miniaturisiertes, kommerzialisierbares System;
- möglichst einfache und reproduzierbare Materialpräparation (Kontakt Speicherpulver-Messkopf);
- Entwicklung einer geeigneten Aufbau- und Verbindungstechnik;
- Konstruktion möglichst miniaturisierter, neuartiger Komponenten;
- Entwicklung einer gasdichten Tankeinkopplung des Sensors in einen (realen) Metallhydridtank;
- Entwicklung zugehöriger Elektronik.

Als Speichermaterial wird Natriumaluminiumhydrid verwendet. Es sei hier herausgestellt, dass die Arbeit nicht auf die Optimierung der chemischen Synthese des Speichermaterials oder dessen Verbesserung als Speichersubstanz abzielt. Zudem verlangt die Handhabung des Materials einen erheblichen instrumentellen Aufwand, da die Pulver nicht mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit der Luft in Verbindung kommen dürfen (Gefahr der Entzündung). Durch den mehrstufigen Zersetzungsprozess müssen gezielte Messungen zur jeweiligen Umwandlungsreaktion durchgeführt werden, um die Wasserstoffabgabe und -aufnahme als skalierbare Größe für den Sensor nutzen zu können.

2 Grundlagen

Im Folgenden werden zunächst kurz die verschiedenen Methoden zur Wasserstoffspeicherung verglichen. Anschließend folgt die Darstellung der technologischen Aspekte zu Metallhydriden, speziell $NaAlH_4$, sowie der für Sorptionsprozesse relevanten Reaktionsmodelle. Zuletzt werden die Messprinzipien der zur optischen Füllstandserfassung des Speichermaterials verwendeten Infrarotspektroskopie näher erläutert.

2.1 Methoden zur Wasserstoffspeicherung

Durch die geringe Dichte von reinem Wasserstoff stellt dessen Speicherung in Tanksystemen mit hinreichender Energiedichte eine technische und ökonomische Herausforderung dar [15]. Die konventionellen Speicher bestehen aus Druckflaschen und Flüssigtanks. Eine weitere Variante der Volumenverringerung besteht in der Interaktion bzw. Einbindung zu anderen Materialien. Die Methoden können nach vielerlei Kriterien (Aggregatzustand, Speicherdichte, Bindungsart…) in verschiedene reversible Wasserstoffspeicherformen eingeteilt werden. Die hier gewählte Einteilung erfolgt nach den konventionellen Methoden der molekularen Speicherung – also Wasserstoff in reiner Form – und nach der Speicherung mittels Trägermaterialien, mit denen Wasserstoff zur Speicherung in Interaktion tritt (siehe Abb. 2.1).

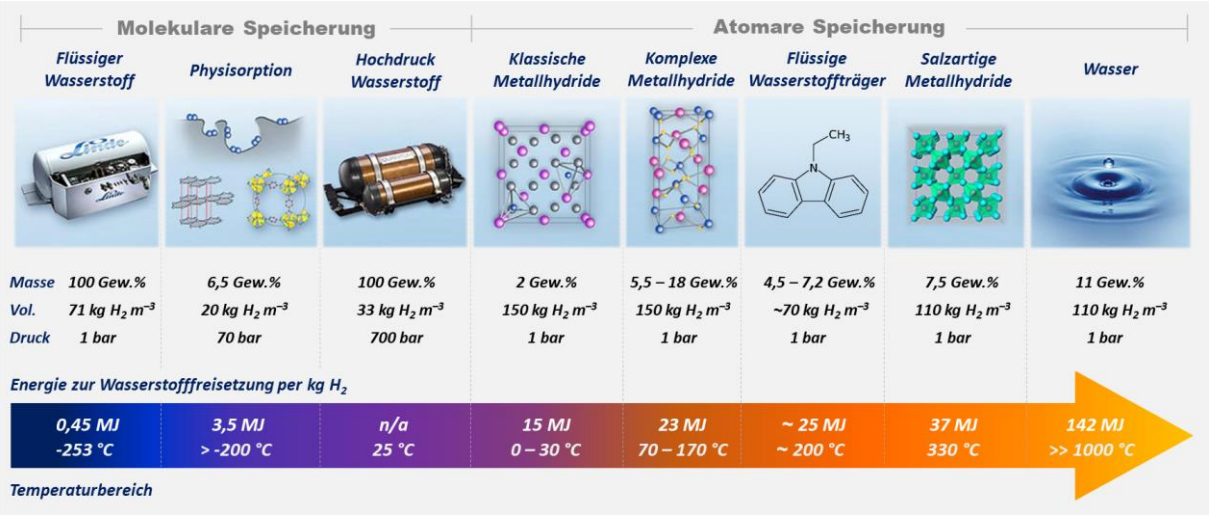


Abb. 2.1: Übersicht verschiedener Speichermethoden mit den zugehörigen Speicherdichten und deren Arbeitsbereichen nach [16] (modifiziert) unter Berücksichtigung von [12, 17, 18]. Aufgeführt sind vorwiegend theoretische und angenommene Werte, die zu realen Tanksystemen, je nach Optimierungsgrad, erheblich abweichen. Die Druckbereiche zur Rehydrierung der chemischen Speicher liegen deutlich über 1 bar. Durch den hohen Energiebedarf dient Wasser lediglich als Vergleichswert.

Molekulare Wasserstoffspeicherung: Die molekuleare Wasserstoffspeicherung umfasst die Methoden[A] der Druck- und Flüssigspeicherung. Heutige Drucktanks für den Betrieb von Kraftfahrzeugen mit einer Brennstoffzelle sind auf 700 – 800 bar ausgelegt und auch Druckbereiche bis 1000 bar erscheinen technisch umsetzbar [19]. Trotz des hohen Druckbereichs ist die volumetrische Speicherdichte eher moderat. Bei 700 bar beträgt diese ca. 63 kg m^{-3}, was zur Speicherung von 1 kg H_2 ein Volumen von ca. 16 L beinhaltet. Bezogen auf den spezifischen Heizwert erscheint die volumetrische Energiedichte von 7,55 MJ L^{-1} im Vergleich zu Benzin mit etwa 31 MJ L^{-1} eher gering. Hinzu kommt der Energieaufwand zur Kompression des Wasserstoffs, der für 800 bar ca. 17 MJ kg^{-1} und somit etwa 14 % des Heizwerts des komprimierten Wasserstoffs ausmacht. Weiterhin ist das Überströmen von 700 bar beim Tankprozess mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung im Tank verbunden. Abhilfe schafft die Vorkühlung des Wasserstoffs (Cold Filling), was ebenfalls mit weiterem Energieaufwand verbunden ist [20, 21].

[A] Auch Adsorptionsspeicher arbeiten nach dem Prinzip der molekularen Speicherung, erfordern allerdings ein Trägermaterial. Daher werden diese im Zusammenhang der Wasserstoffträger erläutert.

Eine gesteigerte Speicherdichte mit erheblich reduziertem Druck ermöglicht die Speicherung von verflüssigtem Wasserstoff (−253 °C). Auch hier liegt die Dichte mit 70,8 kg m^{-3} und einer Energiedichte von 8,5 MJ L^{-1} bezüglich des Heizwerts deutlich unterhalb des Werts für Benzin (ca. ⅓). Die Verflüssigung des Wasserstoffs ist mit einem beträchtlichen Energieaufwand verbunden (ca. ¼ – ⅕ des Heizwerts). Ein solcher Tank benötigt eine exzellente Wärmedämmung in Form von vakuumisolierten Behältern oder schlecht wärmeleitenden Trennschichten, wobei ein geringer Wärmestrom nicht zu vermeiden ist (Boil-Off, um Druckanstieg zu kompensieren). Da der Energieaufwand zur Verflüssigung nur einmalig anfällt, ist ein späteres Umfüllen mit relativ geringen Ausgasungsverlusten verbunden.

Speicherung in Wasserstoffträgern: Ein vielversprechender Ansatz zur effizienten Wasserstoffspeicherung liegt in der Verwendung diverser flüssiger und fester Wasserstoffträger. Die chemische Einbindung in flüssige Wasserstoffträger entspricht im eigentlichen Sinne keinem Tanksystem. Da aber das Trägermaterial in einen Kreislauf zur H_2-Zugabe und -Entnahme geführt wird, werden flüssige Wasserstoffträger im Rahmen der Wasserstoffwirtschaft mit einbezogen (großtechnisch z. B. Ammoniak [NH_3] und Methanol [CH_3OH]). Hierzu zählen auch die in der Grundlagenforschung betrachteten LOHCs (engl.: Liquid Organic Hydrogen Carriers) [22]. Dabei wird Wasserstoff an ungesättigten Verbindungen gebunden und zur Freisetzung wieder dehydriert, wobei der ungesättigte Teil zurückbleibt. Nach dem Wasserstoffverbrauch müssen die entleerten LOHCs jedoch abgesaugt/ausgetauscht werden.

Tabelle 2.1: Einteilung der Feststoff-Wasserstoffspeichermethoden und typische Kenndaten nach [23].

Materialien mit hoher Oberfläche	Klassische Metallhydride	Komplexe Metallhydride
- Hohe Speicherdichte (> 5 Gew.%) - Schlechte Thermodynamik (77 – 300 K; 80 – 150 bar)	- Geringe Speicherdichte (< 2 Gew.%) - Gute Thermodynamik (300 – 550 K; 1 – 10 bar)	- Hohe Speicherdichte (> 5 Gew.%) - Schlechte Thermodynamik (> 400 K; > 60 bar)

Die Wasserstoffspeicherung mittels Feststoffen wird nach der physikalischen Anlagerung in Adsorptionsspeichern und der chemischen Einbindung in Metallhydriden unterschieden (Tabelle 2.1). Erstere Methode nutzt hochporöse Materialien bei niedrigen Temperaturen zur Oberflächenanlagerung von Wasserstoff ohne Änderung der chemischen Bindungen. Hierzu können Zeolithe, metallorganische Gerüstverbindungen (engl.: Metal Organic Frameworks; MOF), Kohlenstoff-Nanoröhrchen oder Aktivkohle verwendet werden [23–27]. Die allgemein erreichbaren Speicherdichten bei moderaten Bedingungen sind mit ca. 2 Gew.% eher gering, auch wenn von Werten oberhalb der 5 Gew.% berichtet wird [23]. Zudem ist die technische Reife nicht sonderlich hoch und viele Entwicklungen befinden sich noch in der Grundlagenforschung.

Höhere Speicherdichten sind über die chemische Wasserstoffeinbindung in Metallhydriden erreichbar. Entsprechend der Eigenschaften können diese in klassische und komplexe Metallhydride eingeteilt werden. Die klassischen Metallhydride haben durch das hohe Eigengewicht eine geringere gravimetrische Speicherkapazität[A] im Vergleich zu den komplexen Metallhydriden[B]. Umgekehrt bieten klassische Metallhydride überlegene thermodynamische Arbeitsbedingungen (vgl. Tabelle 2.1). Für eine detaillierte Beschreibung zu den typischen Materialeigenschaften von Metallhydriden und besonders $NaAlH_4$ als komplexes Metallhydrid sei auf die nachfolgenden Kapitel verwiesen.

Neben den etablierten Speichermethoden existieren noch Sondervarianten, die für kommerzielle Anwendung aber keine Rolle spielen. Diese sind die transkritische Speicherung [30], der Metallhydrid-Hochdrucktank [31] sowie die Wasserstoffspeicherung in Glasmikrokugeln [32, 33] und Eishydraten [34][35].

[A] Bei den Speicherkapazitäten handelt es sich um materialbezogene Werte. Die Zielsetzungen des DOE (engl.: Department of Energy; 4,5 – 6,5 Gew.%, je nach Meilenstein) sind hingegen systembezogene Speicherkapazitäten (Speichermaterial mit Tankhülle, Thermomanagement…) [28]. Systembezogene Speicherdichten bleiben meist unter der Hälfte des Materialwerts.

[B] Einige komplexe Hydridsysteme (z. B. Mg_2FeH_6 und $Al[BH_4]_3$) haben extrem hohe volumetrische Wasserstoffdichten (bis zu 150 kg m^{-3}; Vergleich: $H_{2\,flüssig} \approx 70$ kg m^{-3}) [29].

2.2 Technologie der Metallhydride

Im Allgemeinen nehmen die Metalle Wasserstoff bei bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen auf und setzen diesen bei leicht erhöhter Temperatur oder abgesenktem Druck wieder frei. Die Reaktion zur Bildung eines Metallhydrids (MeH) findet nach dem Prinzip von Le Chatelier statt und wird durch Gl. 2.1 beschrieben. Die Reaktion verläuft reversibel[A], wobei während der Hinreaktion (Absorption, Hydrierung) anfallende Reaktionswärme abgeführt und bei der Rückreaktion (Desorption, Dehydrierung, Zersetzung) Reaktionswärme hinzugefügt werden muss [36–38]. Das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich entsprechend unterer Gleichung bei Temperaturerhöhung nach links und durch eine Druckerhöhung nach rechts.

$$x\,\mathbf{Me} + \frac{y}{2}\mathbf{H_2} \rightleftharpoons \mathbf{Me}_x\mathbf{H}_y + \Delta H_R \tag{2.1}$$

Obwohl nahezu alle elementaren Metalle zur Hydridbildung in der Lage sind [39, 40], können durch die benötigten Temperaturen nicht alle zur technischen Nutzung herangezogen werden. Solche, bei denen die Hydrierung unter technisch relevanten Temperaturen abläuft, werden A-Metalle genannt und solche mit zu hohen Temperaturen B-Metalle. Dennoch bilden die A-Metalle sehr stabile Hydride mit hohen Zersetzungstemperaturen. Durch die Mischung von A- und B-Metallen entstehen zur Hydridbildung geeignete Legierungen mittlerer Stabilität, deren Gleichgewichtszustände gezielt beeinflusst werden können [41, 42].

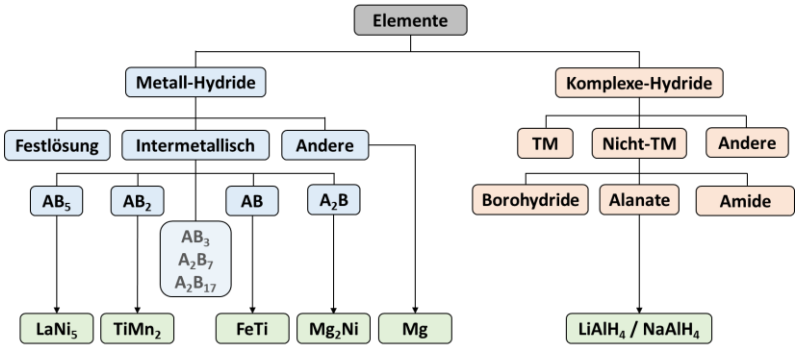


Abb. 2.2: Einteilung der Metallhydride entsprechend der Art der Wasserstoffbindung nach SANDROCK [43] mit gängigen Materialbeispielen (TM = engl. transition metal).

Die Metallhydride können nach der Art der Wasserstoffbindung in Klassen[B] eingeteilt werden (Abb. 2.2). Ionische oder salzartige Hydride bestehen aus Metall-Kationen mit negativen Wasserstoff-Ionen (z. B. LiH). Bei kovalenten Hydriden erfolgt die Bindung über ein gemeinsames Elektronenpaar (z. B. BeH_2). Bei metallischen Hydriden wird die Bindung durch die Metallvalenzelektronen realisiert, die an einer Bindung mit Wasserstoff und einer metallischen Bindung beteiligt sind (z. B. TiH_2). Hierbei kann es sich um elementare Metalle, intermetallische Verbindungen oder Metalllegierungen handeln.

Von den klassischen Metallhydriden unterscheiden sich die komplexen Hydride in vielerlei Hinsicht und sind daher getrennt zu betrachten. Komplexe Hydride sind salzartige Materialien, die nach der chemischen Formel $\mathbf{A_xMe_yH_z}$ aufgebaut sind. Der Wasserstoff ist dabei kovalent an die Zentralatome (Me) gebunden, wodurch eine Kristallstruktur aus „komplexen Anionen“ entsteht. Die A-Komponente wird bevorzugt mit Elementen der ersten und zweiten Hauptgruppe und die Me-Komponente mit Bor oder Aluminium besetzt. Alternativ können Übergangsmetallkationen zur Bildung komplexer Hydride verwendet werden.

[A] Es gibt auch nicht-reversible Metallhydride, die erst durch Zugabe eines Katalysators eine reversible Reaktion erlauben. Zudem werden Hydride mit technisch nicht nutzbarer Thermodynamik meist ebenfalls als nicht-reversibel bezeichnet.

[B] Die Unterteilung hilft der Übersicht, entspricht jedoch nicht der Realität, da die Bindungsverhältnisse nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich ineinander übergehen. Diese Thematik wurde detailliert von GROCHALA und EDWARDS diskutiert [44]. Eine weitere Unterscheidung kann anhand der Stöchiometrie vorgenommen werden. Metallische Hydride bilden nicht-stöchiometrische Verbindungen mit schwankendem Wasserstoffgehalt. Dabei besetzen die Wasserstoffatome Zwischengitterplätze des Wirtkristalls und können als Einlagerungsverbindung angesehen werden. Die restlichen Gruppen, insbesondere die komplexen Metallhydride, sind weitestgehend stöchiometrisch bestimmt.

2.2.1 Metallhydridbildung (Physi- und Chemisorption)

Die Anlagerung von Gasmolekülen an bzw. in Feststoffen wird nach dem Prozess der Physi- und Chemisorption unterschieden und kann mit Hilfe einer vereinfachten, eindimensionalen Potentialkurve erläutert werden (Abb. 2.3) [15, 45, 46].

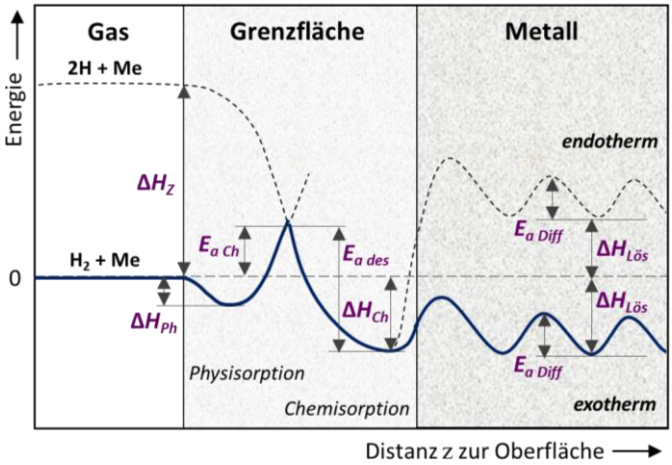


Abb. 2.3: Potentialverlauf der Physi- und Chemisorption als Funktion des Abstandes z zur Metalloberfläche nach [15, 45, 46] (vgl. [41, 47] für weitere Betrachtungen).

Bei der **Physisorption** adsorbieren die Gasmoleküle auf der Oberfläche des Adsorbents und werden durch schwache Van-der-Waals-Kräfte festgehalten. Zwischen Gas und Substrat besteht die Wechselwirkung[A] bei Oberflächenannäherung aus einem anziehenden Term (z. B. Abnahme mit 6ter-Potenz) und einem abstoßenden Term (z. B. Abnahme mit 12ter-Potenz). Durch die Termüberlagerung heben sich bei bestimmten Abstand z ($\approx$ 0,2 nm, ein Molekülradius) die repulsiven und attraktiven Kräfte auf und es entsteht ein Minimum der potentiellen Energie – der physisorbierte Zustand ($E_{ph} \approx 10$ kJ mol^{-1} H_2). Der Verlauf wird über das Lennard-Jones-Potential (Gl. 2.2) beschrieben.

$$V(z) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{6}\right] \tag{2.2}$$

Dabei beschreibt z die Distanz zwischen Adsorbent und Atom bzw. Molekül. Als stoff- und oberflächenspezifische Potentialparameter sind σ (Teilchenabstand, bei dem eine Nullstelle liegt) und ε (Tiefe der Potentialmulde) gegeben. Die geringe Enthalpieänderung der Adsorption[B] ist zu schwach um die Bindung aufzubrechen, wodurch das Gas in molekularer Form und durch die schwache Wechselwirkung zumeist nur bei geringen Temperaturen dauerhaft adsorbiert (ca. 77 K).

Demgegenüber erfolgt bei der **Chemisorption** eine Dissoziation der zuvor an der Oberfläche physisorbierten Gasmoleküle in zwei Atome. Anschließend werden diese in das Material chemisch eingebunden. Bei großem Abstand zur Metalloberfläche sind die Potentiale von molekularem und atomarem Wasserstoff durch die Dissoziationsenergie getrennt ($H_2 => 2$ H: $E_D \approx 435{,}99$ kJ mol^{-1}), die nahe der Grenzfläche stark abnimmt. Nach Überschreiten der ersten Potentialmulde (Physisorption) wird bei weiterer Annäherung unterhalb des Molekülradius durch den repulsiven Term eine Potentialzunahme bis zu einem Energiemaximum erreicht. Bei Überschreitung der Energiebarriere dissoziiert das Gas und wird atomar an die Oberfläche gebunden, was dem zweiten Potentialminimum aus Abb. 2.3 entspricht. Zur Überwindung der Energiebarriere muss die notwendige Aktivierungsenergie aufgebracht werden, z. B. durch thermische Energiezufuhr. Die Höhe der Barriere ist stoffspezifisch und hängt von den beteiligten Substratatomen ab[C].

Gas-Feststoff-Reaktionen entsprechen zumeist heterogenen Systemen, die im Gegensatz zu homogenen Systemen in mehrere Teilschritte bezüglich der Gesamtreaktion unterteilt werden können (vgl. Abb. 2.4) [45, 48–50]. Bei der **Wasserstoffabsorption** in einem Metall werden die H_2-Moleküle zunächst an der Oberfläche adsorbiert/physisorbiert (1). Anschließend werden die H_2-Moleküle mittels thermischer Aktivierung chemisorbiert und dissoziieren zu atomarem Wasserstoff (2). Im nächsten Schritt durchdringen die Wasserstoffatome

[A] Die anziehenden Kräfte entstehen über größere Distanzen anhand von Bildladungen durch die Fluktuation der Ladungsverteilung. Verringert sich der Abstand zwischen Adsorbent und Atom/Molekül weiter, dominieren zunehmend die repulsiven Kräfte durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen.

[B] Da keine Energiebarriere überwunden werden muss, benötigt der Prozess keine Aktivierung und hat eine schnelle Kinetik. Die höchste volumetrische Dichte und der kleinste molekulare Abstand sind durch die Wasserstoffflüssigphase vorgegeben.

[C] Die Enthalpie zur chemischen Adsorption ist wesentlich größer als die der Physisorption und liegt im Bereich von ca. 100 kJ mol^{-1}. Auch zur Desorption von chemisch gebundenem Wasserstoff muss die Energiebarriere durch Zugabe der notwendigen Aktivierungsenergie überwunden werden, was für eine schnelle Kinetik hohe Temperaturen erfordert.

die Oberfläche und diffundieren ins Metall (3). Dies wird als feste Lösung, Lösungs- oder α-Phase bezeichnet. Bei niedriger Konzentration findet eine vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen statt, dafür eine starke Wechselwirkung mit dem Metallgitter. Erhöht sich die Wasserstoffkonzentration, treten die Atome auch untereinander in Wechselwirkung und es kommt zur Keimbildung der Hydrid- bzw. β-Phase (4). Die Bezeichnung Hydrid gilt für alle Phasenanteile, die eine nicht zufällige Verteilung der Wasserstoffatome in der Lösungsphase zeigen. In der Hydridphase nimmt somit das Verhältnis von Wasserstoff zu Metall einen festen Wert an (Sättigung). Um ein Wachstum entlang der Phasengrenze zu ermöglichen, muss der aus der Gasphase nachströmende Wasserstoff zunächst durch die Hydridphase diffundieren und in die α-Phase übergehen (5). Dort wird bei steigender Konzentration ein Teil des Wasserstoffs zur Erweiterung der Hydridphase entlang der Phasenfront genutzt. Ein anderer Teil diffundiert tiefer in die α-Phase und verteilt sich. Ist die vollständige Ausbildung der Hydridphase realisiert, kann weiterer Wasserstoff in dieser gelöst werden. Bei der **Wasserstoffdesorption** aus dem Metallhydrid findet zunächst eine Keimbildung der α-Phase an der Oberfläche statt, bis sich durch die Phasenumwandlung eine geschlossene Schicht gebildet hat (I). Darauf folgt die Wasserstoffdiffusion durch die α-Phase (II) mit anschließendem Übergang zur Metalloberfläche. Dort rekombinieren die Wasserstoffatome zu H_2-Molekülen (IV) und gehen in die Gasphase über (V).

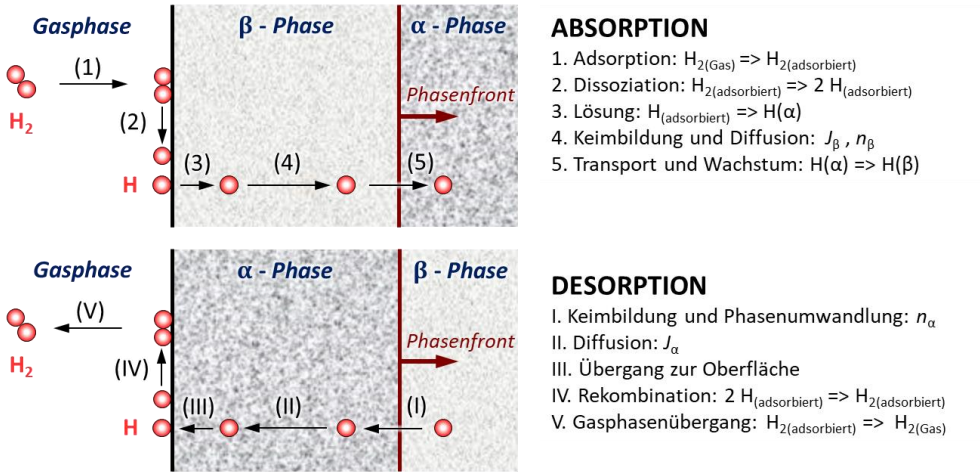


Abb. 2.4: Schematischer Ablauf der Reaktionsschritte zur Metallhydridbildung/-zersetzung nach [45, 50].

Die hier aufgeführten Teilschritte sind nur als Idealvorstellung anzusehen und laufen real mitunter wesentlich komplexer ab. Zudem sind Metalloberflächen häufig mit Oxidlagen oder anderen Verunreinigungen bedeckt, wodurch diese Barriereschichten zunächst durchdrungen werden müssen. Dies erfolgt durch mehrmaliges Zyklieren der Hydridmaterialien unter speziellen Betriebsbedingungen, z. B. unter Vakuum bei erhöhter Temperatur [36]. Hierbei spricht man von dem Prozess der Aktivierung der Hydride oder dem Aktivierungsprozess. Die Hydridpartikel können durch die Volumenexpansion und -kontraktion bei der H_2-absorption/-desorption zerfallen und neue Oberflächen bilden [51]. In Bezug auf kompaktiertes Material (z. B. in Form von Pellets) bilden sich zudem neue Diffusionswege und Strömungskanäle aus. Die einhergehenden Materialumformungen führen dadurch auch zu abgeänderten kinetischen Parametern. Haben sich die Parameter stabilisiert, ist das Material aktiviert [36, 37, 52].

2.2.2 Thermodynamik der Metallhydride

Die Thermodynamik zum Vorgang der Hydridbildung/-zersetzung bei gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen kann anschaulich anhand einer Konzentrations-Druck-Isotherme (KDI) dargestellt werden. Der Wasserstoffgleichgewichtsdruck p_{H2} wird dabei logarithmisch als Funktion der Wasserstoffkonzentration c_H im Metall bei einer konstanten Temperatur T aufgetragen. Die Kurvenverläufe zu den jeweiligen Temperaturen werden experimentell ermittelt (z. B. Sievert-Apparatur), wobei zwischen statisch und dynamisch aufgenommenen KDI-Kurven unterscheiden wird [53–55]. Die Form einer idealen KDI-Kurve ist in Abb. 2.5a gezeigt, wobei für die Desorption die gleichen Drücke wie bei der Absorption erreicht werden.

Die Phasenumwandlung (α => β) verläuft isotherm und isobar. Die Plateaus, also der Bereich mit konstantem Gleichgewichtsdruck, verkürzen sich mit steigender Temperatur und verschwinden bei der kritischen Temperatur. Oberhalb der kritischen Temperatur erfolgt der Phasenübergang fließend.

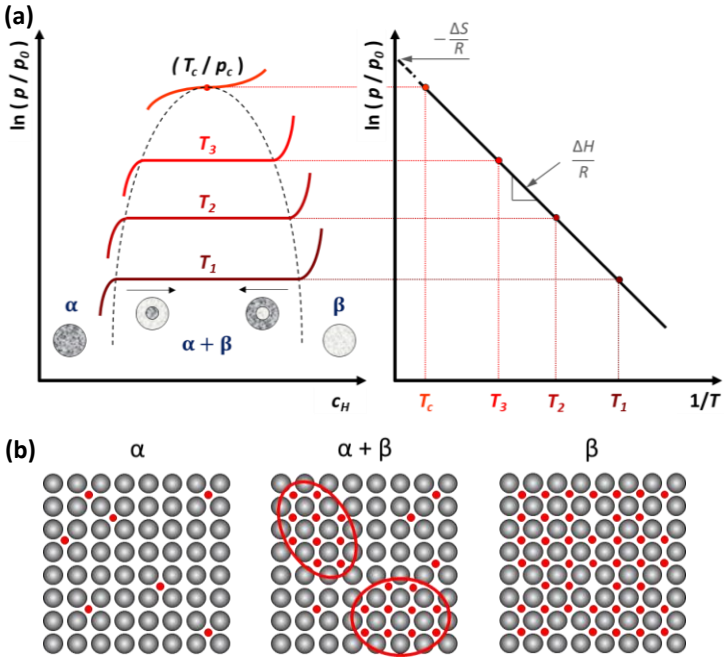


Abb. 2.5: a) Ideale KDI-Kurve und Van't-Hoff-Diagramm und b) schematische Phasenzusammensetzung bei der Hydridbildung nach [46, 56] (α => H-Festlösungsphase; β => Hydridphase).

Wie zuvor erläutert, chemisorbiert der Wasserstoff an der Grenzfläche, wird im Material gelöst und bildet eine Festlösungs-α-Phase (Abb. 2.5b) [46]. Die Sättigung der α-Phase wird durch die Expansion des Metallgitters erreicht (2 – 3 Å³ pro H-Atom) [57]. Das Wasserstoff-zu-Metall Verhältnis ist dabei gering (H/M < 0,1) und Die Wasserstoffkonzentration im Metall folgt bei Druckzunahme dem Sieverts-Gesetz ($C_H \propto \sqrt{p_{H_2}}$). Bei steigendem Druck und steigender Wasserstoffkonzentration (H/M > 0,1) beginnt die H–H-Wechselwirkung durch die Gitterexpansion zu dominieren [58]. Mit diesem Punkt bildet sich die β-Hydridphase über Keimbildung und Wachstum (Abb. 2.5b). Das System aus zwei Komponenten (Metall + H_2) bildet somit drei Phasen (α, β und Wasserstoff) und kann über die Gibbs'sche Phasenregel (Gl. 2.3) mit C als Komponentenanzahl und P als Phasenanzahl beschrieben werden.

$$f = C - P + 2 \tag{2.3}$$

Für die Systembeschreibung bleibt folglich ein Freiheitsgrad f offen. Da der Druck bei gegebener Temperatur im Dreiphasengebiet konstant ist, muss sich die Wasserstoffkonzentration im Metall als offener Freiheitsgrad anpassen. Wird der jeweilige Plateaudruck zur aufgenommenen KDI bei verschiedenen Temperaturen logarithmisch über der reziproken Temperatur dargestellt, erhält man eine Gerade, die durch die sogenannte van't-Hoff-Gleichung (Gl. 2.4) beschrieben ist.

$$\ln(p_{eq}) = \frac{\Delta H_R^0}{TR} - \frac{\Delta S_R^0}{R} \tag{2.4}$$

Darin beschreiben ΔH_R^0 und ΔS_R^0 die Enthalpie- und Entropieänderung[A] für den Phasenübergang von α => β und R entspricht der allgemeinen Gaskonstante. Die Geradengleichung sagt aus, dass die Neigung proportional zu ΔH und der Ordinatenabschnitt proportional zu ΔS verlaufen. Der Enthalpieterm beschreibt die Stabilität der Metall-Wasserstoffbindung und die Entropie zur Hydridbildung bildet eine bedeutsame Wärmeentwicklung ($\Delta Q = T\,\Delta S$). Nur wenige Ausnahmen der Metallhydride zeigen im realen Verhalten ein vergleichbares Bild zu dem des idealen Kurvenverlaufs (Abb. 2.5a). Die wesentlichen Abweichungen machen sich in Form eines Hystereseeffekts[B] (speziell beim Druck) und einer Plateausteigung bemerkbar. Phänomenologisch kann die Hysterese anhand der Gitterdehnungsenergie erklärt werden. Bei der Absorption muss eine Gitterdehnungsbarriere überwunden werden, woraus ein höherer Absorptionsdruck resultiert. Umgekehrt erfolgt die Desorption aus dem gedehnten Gitter ohne oder mit kleinerer Dehnungsbarriere und dadurch bei geringerem

[A] Da sich die Entropieänderung auf die Standardentropie von Wasserstoff beim Übergang ins Metall bezieht, beträgt diese $\Delta S_R^o \approx -130$ JK⁻¹ mol⁻¹ [51]. Für einen Gleichgewichtsdruck von 1 bar bei 300 K sollte ΔH_R^0 = 39,2 kJ mol⁻¹ entsprechen [46].

[B] Die Hysterese kennzeichnet die Abweichungen des Plateaudrucks von Desorption und Absorption. Bei isothermen Bedingungen liegen die Adsorptions-KDI über den Desorptions-KDI (Druckhysterese) und auch die Löslichkeitsgrenzen sind verschoben (Lösungshysterese). Bei konstantem Druck liegt die Temperatur der Absorptions-KDI unter der Temperatur der zugehörigen Desorptions-KDI (Temperaturhysterese).

Druck. Da komplexe Metallhydride stöchiometrisch bestimmte Verbindungen darstellen und die Einlagerung nicht über Zwischengitterplätze stattfindet, sind bei diesen Materialien auch kaum Hystereseeffekte beinhaltet.

Die Betriebsbedingungen zur Ab-/Desorption von Metallhydriden können mittels der Van't-Hoff-Diagramme bestimmt werden. Abb. 2.6 zeigt diese für einige der wichtigsten komplexen Metallhydride, auch Natriumalanat, sowie gängige intermetallische und elementare Hydride. Für die technische Nutzung kann eine Einteilung nach der benötigten Desorptionstemperatur bei einem Druck von 1 bar sinnvoll sein. Daraus folgt für die Gleichgewichtstemperaturen die Einteilung nach Niedertemperaturhydriden (LT: $T < 50$ °C), Mitteltemperaturhydriden (MT: $T = 50 - 200$ °C) und Hochtemperaturhydriden (HT: $T > 200$ °C). Die Klassencharakteristika sind in [36] gelistet.

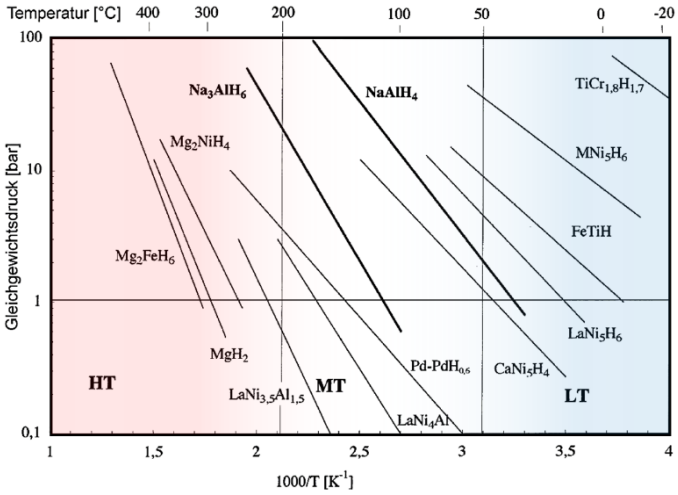


Abb. 2.6: Van't-Hoff-Geraden von $NaAlH_4$, Na_3AlH_6 und gängiger intermetallischer und elementarer Hydride [59, 60].

2.2.3 Strukturelle Form (Pellet vs. Pulver)

Ein weiterer Aspekt, der für die technische Nutzung von Metallhydriden zu berücksichtigen ist, ergibt sich aus der strukturellen Form bzw. Konfiguration der verwendeten Speichermaterialien. Je nach Art der Herstellung ergeben sich Unterscheidungen nach Granulaten (grobe Haufwerke – agglomerierte Pulver), Pulvern (feine Haufwerke bis feine Puder $< 100\,\mu$m oder auch sub–μm => Nanopulver), dünnen Bändern (über Melt-Spinning-Verfahren $< 100\,\mu$m [61]) und Flakes (z. B. gehäckselte Bänder). Die jeweiligen Korngrößen zeigen einen bedeutsamen Einfluss auf die Reaktionsraten bzw. Reaktionsfähigkeit.

Tabelle 2.2: Gegenüberstellung typischer Eigenschaften von pulverförmigem und kompaktiertem Material.

Pulver	Pellet
+ *Kinetik*	– *reduzierte spezifische Oberfläche*
+ *Granularität*	– *komplexeres Sorptionsverhalten (Aktivierung)*
– *thermische Leitfähigkeit*	+ *thermische Leitfähigkeit*
– *Handhabung*	+ *einfache Handhabung*
	+ *weniger pyrophor (gehemmte Selbstentzündung)*
	+ *erhöhte volumetrische Speicherkapazität*

Für den praktischen Einsatz bieten Pellets im Vergleich zum Pulvermaterial einige Vorteile wie die Gegenüberstellung aus Tabelle 2.2 zeigt [62–66]. Durch die reduzierte spezifische Oberfläche bei Pellets können jedoch die Sorptionsprozesse beeinflusst werden und sich während der Zyklierung des Materials durch neu entstehende Gas- und Diffusionswege weitreichend verändern. Die Granularität des Ausgangspulvers, der Verdichtungsdruck und die daraus resultierende Porosität können so einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionskinetik haben [65]. Die Kenntnis dieses kinetischen Verhaltens ist wichtig für die Entwicklung eines effektiven thermischen Managements für Feststoffspeichersysteme.

2.2.4 $NaAlH_4$ als komplexes Metallhydrid

Natriumalanat gehört zur Gruppe der komplexen Mitteltemperatur-Hydride. Erst mit der Entdeckung zur reversiblen Speicherung mittels Zugabe eines Ti-basierten Katalysators von BOGDANOVIĆ und SCHWICKARDI [67] wurde dessen technischen Nutzung erschlossen, obwohl es schon Jahrzehnte zuvor von DYMOVA *et al.* [68] hergestellt wurde. Die Hydridbildung verläuft über chemische Komplex-Reaktionen und nicht über die Besetzung von Zwischengitterplätzen. Die Wasserstoffbindung zu Aluminium erfolgt kovalent. Zwischen dem $[AlH4]^-$-Tetraeder und Na^+ liegt eine ionische Bindung vor [69]. Der Desorptionsprozess erfolgt nach Gl. 2.5 – 2.7 über eine dreistufige Zersetzungsreaktion mit einer theoretischen Wasserstoffkapazität von 7,4 Gew.% (reines Material) [29, 70].

1. Schritt:	$3\,NaAlH_4 \Leftrightarrow Na_3AlH_6 + 2\,Al + 3\,H_2$	(3,7 Gew.%)	(2.5)
2. Schritt:	$Na_3AlH_6 \Leftrightarrow 3\,NaH + Al + 3/2\,H_2$	(1,9 Gew.%)	(2.6)
3. Schritt:	$NaH \Leftrightarrow Na + 1/2\,H_2$	(1,8 Gew.%)	(2.7)

Innerhalb des ersten Schritts bildet sich unter einer Wasserstoffdesorption von 3,7 Gew.% die Hexahydridphase (Na_3AlH_6). Der verbleibende Wasserstoff ist weiterhin kovalent an Aluminium gebunden, der $[AlH_6]^{3-}$-Oktaeder ionisch an Na^{3+} [71]. Im zweiten Desorptionsschritt zerfällt die Hexahydridphase weiter zu Natriumhydrid (NaH) unter Freisetzung von 1,9 Gew.% H_2. Theoretisch ermöglicht der letzte Zersetzungsschritt die Desorption weiterer 1,8 Gew.% H_2, die durch ionische Bindung allerdings erst oberhalb von 400 °C desorbieren. Für technische Anwendungen wird die letzte Desorptionsstufe daher nicht genutzt.

Bei der Zersetzung von direkt synthetisiertem Na_3AlH_6 tritt eine erhöhte Speicherkapazität von 3 Gew.% im Vergleich zur zweiten Zersetzungsstufe auf (ausgehend von $NaAlH_4$). Dies ist auf das Fehlen von überschüssigem Aluminium aus der ersten Zersetzungsreaktion zurückzuführen [37]. Die Arbeit von GROSS *et al.* verdeutlicht den Zusammenhang, wobei die normierten Phasenentwicklungen während der Zersetzungsreaktion von $NaAlH_4$ aufgezeigt wurden (Abb. 2.7). Zudem stellten sie fest, dass die beiden Zersetzungsschritte voneinander abhängig sind. Die Reaktion von Na_3AlH_6 zu NaH und Al setzt erst dann ein, wenn die Reaktion von $NaAlH_4$ zu Na_3AlH_6 nahezu abgeschlossen ist. Für die ersten beiden Reaktionsschritte aus Gl. 2.5 und Gl. 2.6 sind Temperaturen im Bereich von 100 – 150 °C erforderlich, die z. B. die Abwärme einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (HT-PEM) bereitstellen kann [73, 74]. Dies gilt jedoch nur für dotiertes Material, bei dem durch Zugabe eines geeigneten Katalysators die Aktivierungsenergie reduziert und die Reaktionskinetik beschleunigt wird (siehe Kapitel 2.2.4.3). Strenggenommen ist der Begriff „Dotiermittel“ treffender als „Katalysator“, da die zugesetzten Verbindungen mit dem Speichermaterial reagieren. Der katalytische Mechanismus und die verantwortlichen Spezies sind noch immer nicht gänzlich bekannt und werden weiterhin diskutiert. Da der Fokus der vorliegenden Arbeit nicht primär auf Fragestellungen zum Reaktionsmechanismus ausgelegt ist, wird hier bezogen auf den katalytischen Effekt keine Trennung zwischen Dotiermittel und Katalysator vorgenommen.

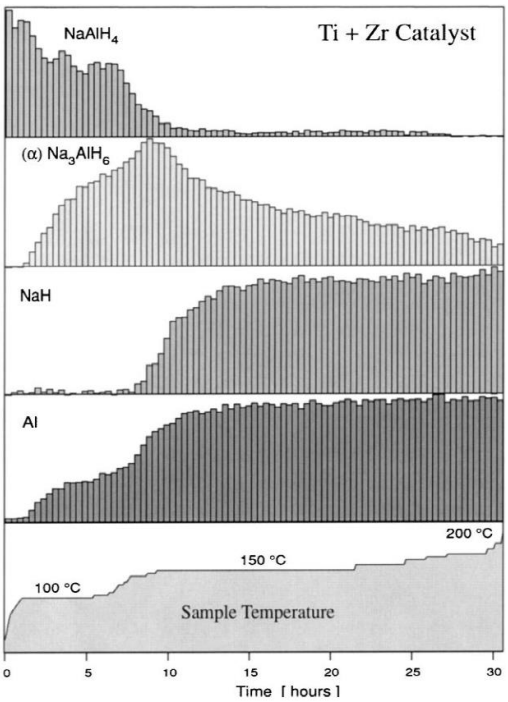
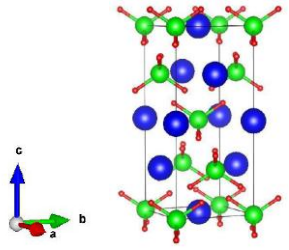
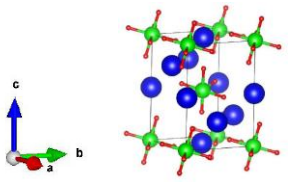


Abb. 2.7: Komponenten bei der Zersetzung von dotiertem (Ti+Zr) Natriumalanat aus [72].

Tabelle 2.3: Kristallstrukturen für $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 [69, 71, 75–78].

Phase	Raumgruppe und Gitterparameter [Å]	Eigenschaften	Schema (blau = Na; grün = Al; rot = H)
$NaAlH_4$	**$I4_1/a$ (tetragonal)** a = 5,021 b = 5,021 c = 11,346	Schmelzpunkt bei ca. 180 °C Zersetzung in Na_3AlH_6 aus der Schmelze bei über 207 °C (undotiert)	
α-Na_3AlH_6	**$P2_1/n$ (monoklin)** a = 5,408 b = 5,538 c = 7,757 β = 89,83°	Phasentransformation in β-Na_3AlH_6 (endotherme Reaktion) bei 252 °C	
β-Na_3AlH_6	**Fm-3m (kubisch)** a = 7,755	Zersetzung in NaH bei über 270 °C (undotiert)	–

Die relevanten Informationen zur Kristallstruktur von reinem $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. $NaAlH_4$ hat eine tetragonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe $I4_1/a$ [69, 75] und einem Schmelzpunkt von ca. 180 °C. Na_3AlH_6 beinhaltet zwei mögliche Kristallstrukturen – bei geringerer Temperatur α-Na_3AlH_6 und bei erhöhter β-Na_3AlH_6. Die α-Phase hat eine monokline (Raumgruppe $P2_1/n$) und die β-Phase eine kubische (Raumgruppe Fm-3m) Kristallstruktur [71, 76–78]. Mit der Kristallstrukturumformung ist für den ersten Schritt ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) eine Volumenkontraktion von 30,3 % und mit dem zweiten Schritt (Na_3AlH_6 => NaH) eine Volumenexpansion von 13,8 % beinhaltet. Die theoretische Gesamtvolumenänderung liegt bei –16,5 %, was experimentell mit –14,7 % beziffert wurde [79, 80].

2.2.4.1 Thermodynamik

Zur Wasserstoffspeicherung mittels $NaAlH_4$ ist die Kenntnis der temperaturabhängigen Gleichgewichtsdrücke erforderlich. BOGDANOVIĆ *et al.* haben vollständige KDI-Kurven von $NaAlH_4$ aufgenommen [60]. Die einzelnen Reaktionsschritte ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6 => NaH) sind in den Plateaulagen wiederzufinden (Abb. 2.8a). Die Verläufe zeigen eine minimale Plateausteigung und quasi keine Hystereseeffekte.

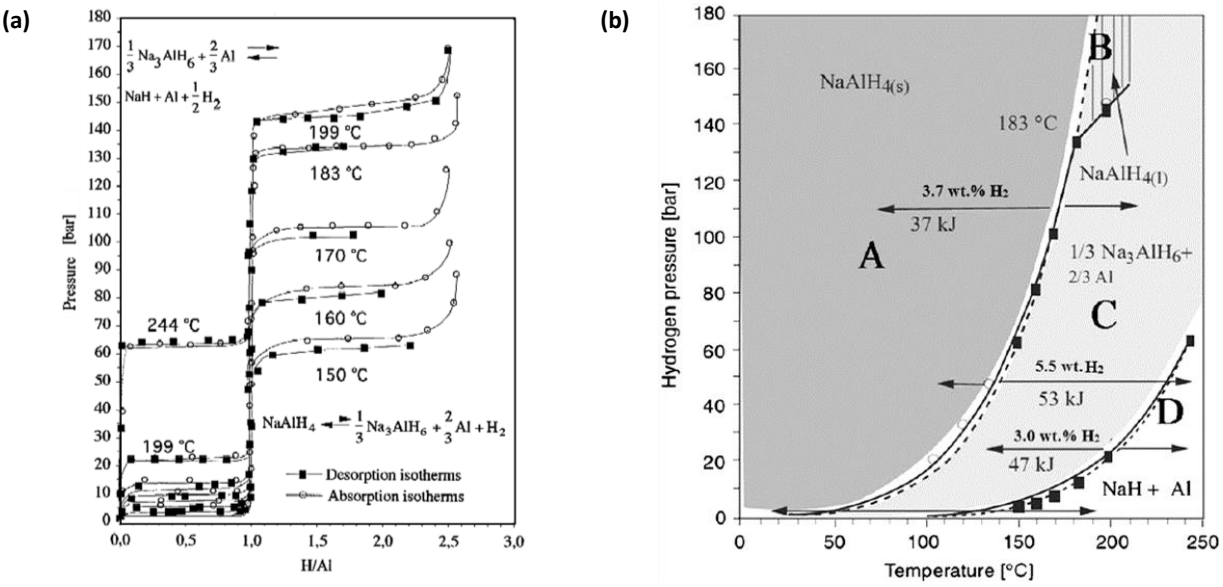


Abb. 2.8: a) KDI-Kurven von $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 dotiert mit 2 mol% $Ti(OBu)_4$ von BOGDANOVIĆ *et al.* und b) entsprechendes P-T-Diagramm für $TiCl_3$ dotiertes $NaAlH_4$ aus [60].

Die Gleichgewichtsdrücke der $NaAlH_4$- und Na_3AlH_6-Phase können mittels Gl. 2.4 berechnet werden. Die Reaktionsenthalpien/-entropien für $TiCl_3$-dotiertes $NaAlH_4$ sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Darüber berechnet sich für die $NaAlH_4$-Phase ein Gleichgewichtsdruck von 1 bar bei einer Temperatur von ca. 30 °C. Ebenso ergibt sich für die Na_3AlH_6-Phase ein Gleichgewichtsdruck von 1 bar bei einer Temperatur von ca. 100 °C. Der Gleichgewichtsdruck der $NaAlH_4$-Phase liegt somit im Bereich von klassischen Niedertemperaturhydriden und die Na_3AlH_6-Phase im Bereich der Mitteltemperaturhydride (vgl. Abb. 2.6). Die für stabile Reaktionszustände notwendigen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen sind in Abb. 2.8b in Form eines Phasendiagramms in Abhängigkeit zu Druck und Temperatur aufgeführt [60].

Tabelle 2.4: Experimentell ermittelte Reaktionsenthalpie und -entropie für $TiCl_3$ dotiertes $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 ($T \approx 150 - 211$ °C, $p \approx 0 - 154$ bar) [60].

Reaktionsschritt	ΔH_R [kJ mol^{-1}]	ΔS_R [J mol^{-1} K^{-1}]
$3\ NaAlH_4 \Leftrightarrow Na_3AlH_6 + 2\ Al + 3\ H_2$	– 47	– 126
$Na_3AlH_6 \Leftrightarrow 3\ NaH + Al + 3/2\ H_2$	– 37	– 122

2.2.4.2 Zyklierung und nutzbare Speicherkapazität

Das Materialverhalten von $NaAlH_4$ während der Zyklierung ist von grundlegender Bedeutung zur Anwendung als Speichersystem. Ein Zyklus umfasst eine Beladung und eine Entnahme von Wasserstoff in bzw. aus dem Speichermaterial. SRINIVASAN *et al.* zeigten, dass Ti-dotiertes $NaAlH_4$ während der Zyklierung die Speicherkapazität von mehr als 3 Gew.% über 100 Zyklen aufrechterhält [81]. Ein ähnliches Resultat ohne größere Kapazitätsverluste wurde von BOGDANOVIĆund SCHWICKARDI auch für Na_3AlH_6 über 100 Zyklen beobachtet [67]. Auch für andere Katalysatoren wie $CeCl_3$ zeigt das Material eine hohe Zyklenbeständigkeit ohne Auftreten eines Memory-Effekts bei Variation der Temperatur- und Druckbedingungen [82].

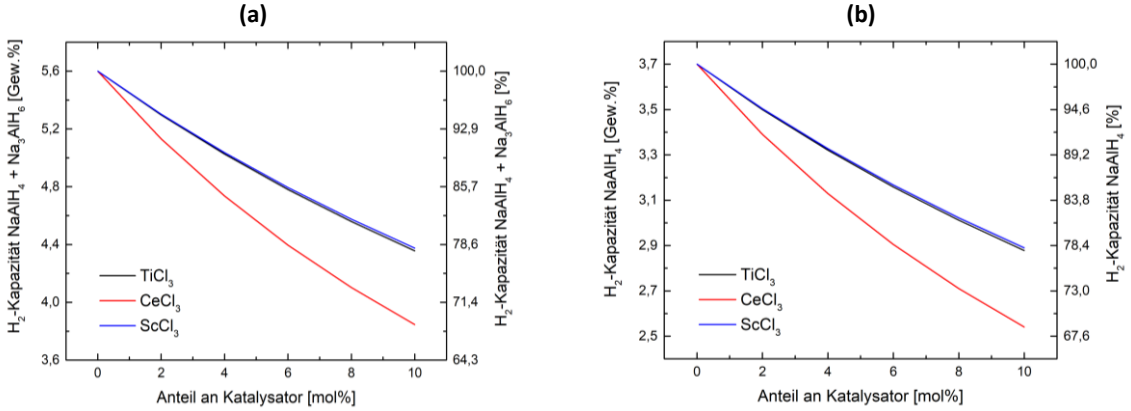


Abb. 2.9: a) Theoretische Speicherkapazität der ersten beiden Zersetzungsreaktionen ($NaAlH_4$ => NaH) und b) der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) als Funktion der zugegebenen Katalysatormenge an $TiCl_3$, $CeCl_3$ und $ScCl_3$.

Die theoretische Speicherkapazität von 7,4 Gew.% reduziert sich durch die zu hohen Temperaturen der letzten Zerfallsstufe auf 5,6 Gew.%. Durch die notwendige Zugabe eines Katalysators verringert sich die Kapazität weiter, da dieser nicht am Speicherprozess beteiligt ist (Abb. 2.9). Zudem können Komponenten der zugesetzten Verbindungen mit dem Speichermaterial reagieren und bei der Materialumformung teils irreversible Phasenausscheidungen entstehen, z. B. Bereiche mit erhöhter Aluminiumkonzentration [81]. Diese leisten zur Wasserstoffspeicherung ebenfalls keinen Beitrag mehr und verringern die Kapazität weiter. Durch die Entstehung einer Aluminium-Kristallitphase (vgl. Abb. 2.7) wurde auf einen weiträumigen Transport von Metallspezies für die Zersetzungsreaktion geschlossen, der bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, unterhalb der Schmelztemperatur, auftritt ($T < 100$ °C $< T_{MP}$) [67]. Da die Diffusion von Na durch Al-Bereiche bei den gegebenen Temperaturen vernachlässigbar ist, erfolgt der Massentransport entweder durch $NaAlH_4$ oder Na_3AlH_6 [83]. Ein gehemmter oder unterbundener Massentransport kann innerhalb der Partikel zu ungleichmäßigen Phasenverteilungen und somit zu einer unvollständigen Rehydrierung führen. Größere Aluminium-

bereiche werden durch entstehende $NaAlH_4$- und Na_3AlH_6-Schichten eingeschlossen, was diese von der Reaktion abgrenzen[A] [85, 86]. Die in der Fachliteratur berichteten Werte der Speicherkapazität sind in einem Bereich von 3 – 5 Gew.% wiederzufinden, je nach Art und Menge des Katalysators und der Syntheseroute. In der volumetrischen Betrachtung hat $NaAlH_4$ mit ca. 90 kg H_2 m^{-3} gegenüber anderen TTH- und HTH-Materialien mit ca. 150 kg H_2 m^{-3} eine vergleichsweise geringe Speicherdichte [17, 79]. Trotz der Einschränkungen bietet $NaAlH_4$ weiterhin die höchste Speicherkapazität in Bezug auf geringes Eigengewicht, moderate Thermodynamik und schnelle Kinetik.

2.2.4.3 Herstellungsprozess

$NaAlH_4$ kann über verschiedenste Syntheserouten hergestellt werden, die einen merklichen Einfluss auf die Materialperformance zeigen. BOGDANOVIĆ und TÖLLE geben eine Einteilung nach drei Verfahren [60, 87]:

1. <u>Synthesen von Natriumhydrid + Aluminiumhalogeniden</u>
   z. B.: $3NaAlH_4 + AlCl_3 + 4NaH \Longrightarrow 4NaAlH_4 + 3NaCl$
2. <u>Synthesen mit Alkalimetallfluoriden</u> (unter *Toluene*, $[C_2H_5]_3Al$, 150 °C, 150 bar)
   z. B.: $6NaF + 4Al + 6H_2 \Longrightarrow 3NaAlH_4 + Na_3AlF_6$
3. <u>Direktsynthesen</u> (unter Lösemittel, erhöhtem H_2-Druck ≈ 150 bar, 140 °C)
   z. B.: $NaH + Al + 3/2H_2 \Longrightarrow NaAlH_4$

Hierbei stellen die ersteren Verfahren mehrstufige und aufwendige Prozesse dar und kommen kaum noch zur Anwendung. Die Direktsynthese stellt demgegenüber eine wesentlich einfachere Methode mit verbesserter Materialperformance dar. Bei erhöhtem Wasserstoffdruck kann $NaAlH_4$ aus NaH, Al und einem Lösemittel (z. B. THF: Tetrahydrofuran) gewonnen werden [88, 89]. Zudem besteht die Möglichkeit zur Aufschmelzung der Elemente nach Gl. 2.8 (lösemittelfreie Direktsynthese, erstmalig von DYMOVA *et al.* [68]).

$$Na + Al + 2H_2 \Longrightarrow NaAlH_4 \qquad (T < 270 - 280\ °C;\ p > 17{,}5\ MPa) \qquad (2.8)$$

Heutige Synthesen werden durch nasschemische oder Trockenmahlprozesse in Kugel- oder Trommelmühlen realisiert, wobei NaH mit Al unter Wasserstoffatmosphäre vermahlen wird [90–92]. Die Direktsynthese von Alanat mit Katalysator kann gegenüber der getrennten Synthese mit nachfolgender Vermahlung des Katalysators eine beschleunigte Kinetik aufweisen [82]. BELLOSTA VON COLBE *et al.* gelang die Direktsynthese von dotiertem $NaAlH_4$ mit NaH, Al und $TiCl_3$ unter 80 bar H_2-Druck bei hoher Speicherkapazität von ca. 4 Gew.% [90]. Allgemein bietet der Mahlprozess eine deutliche Verbesserung in der Dotierung [70, 93–98]. Die Vermahlung führt zu einer Verkleinerung der Körner und Partikelgrößen, was kürzere Reaktionswege mit erleichterter Diffusion schafft. Zudem zeigten Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (SEM und TEM) nach dem Mahlprozess eine homogene Verteilung des Katalysators im Pulver[B] [84, 99]. Eine ungleichmäßige Verteilung kann wiederum zur unvollständigen Reaktion im Partikelinneren führen [85].

Letztlich hängt die die Synthese von der Wahl der Parameter des mechanisch-chemischen Dotiervorgangs ab: Mühlenart, Mahlbecher- und Kugelmaterial, Größe und Anzahl der Mahlkugeln, Rotationsfrequenz der Mühle, Mahldauer usw. zeigen einen Einfluss. Idealerweise empfiehlt sich zur Optimierung des Herstellungsprozesses eine Analyse der Einflussfaktoren der Mahlparameter anhand von Mahlversuchen [100]. Tabelle 2.5 gibt einen Überblick der genutzten Parameter verschiedener Arbeiten[C] zur Materialsynthese. Die betrachteten Mahlparameter treten in einem weiten Feld auf. Sofern keine hochenergetische Vermahlung verwendet wurde, sind die Drehzahlbereiche etwa bei 350 rpm. Für Ti-basierte Katalysatoren liegen die Vermahlzeiten im Bereich weniger und für Ce-basierte Katalysatoren im Bereich mehrerer Stunden. ANTON schlussfolgerte über ein breites Screening verschiedener Dotiermittel auf eine optimale Vermahlzeit von 15 min [101]. EIGEN *et al.* zeigten,

[A] Die Reaktion konnte unter Zugabe von zusätzlichem Aluminium fortgeführt werden. LÉON *et al.* [84] zeigten, dass auch sehr kleine Partikel (nm-Bereich) mitunter nicht an der Reaktion teilnehmen, was die Speicherkapazität weiter reduziert.

[B] Ebenso zeigten die desorbierten Partikel eine hohe Porosität, ohne die für intermetallische Hydride (z. B. MgH_2) typischen Oberflächenrisse und den Zerfall zu kleineren Partikeln.

[C] Zur Vermeidung einer Mahlgutüberhitzung wird häufig ein Intervallbetrieb genutzt, wozu keine Beschreibungen vorlagen.

dass mit einer erhöhten Vermahlzeit bis ca. 5 h eine verbesserte Materialaktivierung durch verringerte Kristallitgrößen und einer homogeneren Materialzusammensetzung auftrat [102]. Die optimalen Sorptionsbedingungen wurden bereits nach 1 h erreicht. Längere Vermahlungen (> 5 h) führten hingegen zu keiner nennenswerten Änderung bzw. reduzierten die Speicherkapazität, was einer ungünstigen Morphologie zugeschrieben wurde.

Tabelle 2.5: Beispielhafte Übersicht ausgewählter Mahlparameter für die Dotierung von $NaAlH_4$.

Quelle	Menge [g]	Drehzahl [rpm]	Mahldauer [h]	Dotiermittel	BPR (Gewicht)
[102]	/	350	~ 0,2 – 60	$TiCl_4$, $TiCl_3$	10:1
[103, 104]	/	1000 (H.E.)	2 – 6,5	$TiCl_4$	140:1
[105]	0,5 – 1,0	H.E.	2	$TiCl_3$	~ 10:1
[106]	/	H.E.	2	$TiCl_3$	10:1
[107]	4,0	H.E.	3	$TiCl_3$	~ 3:1
[108]	/	H.E.	3	$TiCl_3$	/
[13]	1,5	360	2	$TiCl_3$	/
[95]	1,0	300	0,5	$TiCl_3$	/
[109]	/	300	0,5	$TiCl_3$	200:1
[110]	/	/	0,5	Ti-Cluster	20:1
[62]	/	200	20	$CeCl_3$	90:1
[111]	2,0	600	15	$CeCl_3$	50:1
[14]	1,5	360	15	$CeCl_3$	/
[112]	/	600	4	$TiCl_3$, $CeCl_3$, $ScCl_3$	20:1
[101]	/	H.E.	~ 0,1 – 2	diverse Cl_x	/

H.E. => High Energy Ball Mill (Hochleistungskugelmühle); typischer Drehzahlbereich ~ 800 – 2000 rpm
BPR => Ball-Powder Ratio (Kugel-zu-Pulver-Verhältnis; Gewichtswerte)

2.2.4.4 Katalysator und Reaktionskinetik

Wie bei der Herstellung des eigentlichen Hydridmaterials, können auch die Dotierungsverfahren mit dem Katalysator nach verschiedenen Methoden eingeteilt werden. Unter die indirekte Synthese fällt die Vermahlung von vorsynthetisiertem $NaAlH_4$ mit einem Katalysator in einem Mahlprozess (trocken oder nass) sowie die nasschemische Reaktion von vorsynthetisiertem Material mit einem Katalysator [60, 93, 98, 108]. Demgegenüber steht die Direktsynthese von NaH/Al Pulvern mit dem Dotiermittel über einen Mahlprozess oder einer nasschemischen Reaktion bei gleichzeitiger oder folgender Hydrierung [90, 113].

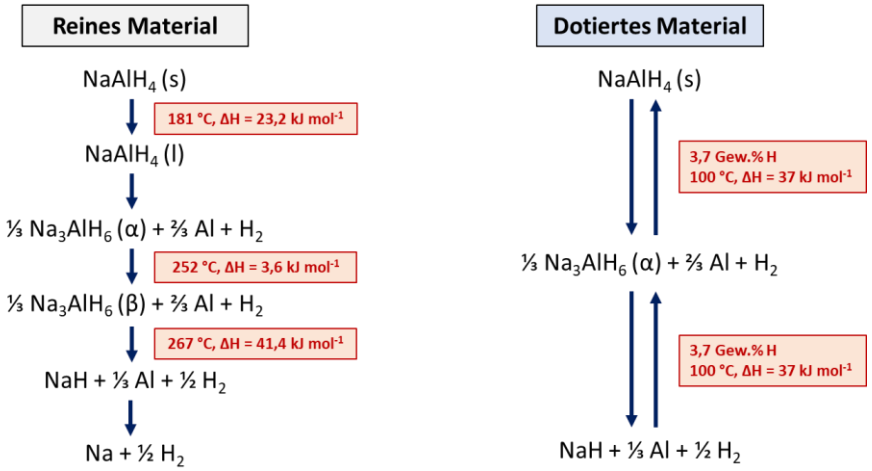


Abb. 2.10: Schema zur thermischen Zersetzungsreaktion von reinem und Ti-dotiertem $NaAlH_4$ nach [114]. Für weitere energetische Betrachtungen sei auf [107] verwiesen.

Auch wenn die Menge des gespeicherten Wasserstoffs nicht durch die Zugabe eines Katalysators verbessert wird, hat dieser einen erheblichen Einfluss auf den Speicherprozess. Der Wasserstoffaustausch mit reinem Natriumalanat ist kinetisch stark gehemmt. Erst durch die Dotierung werden die kinetischen Barrieren für $NaAlH_4$ so weit herabgesetzt, dass der Speicherprozess bei moderaten Temperatur- und Druckbedingungen reversibel abläuft. Ebenso wird die Reaktionskinetik erheblich beschleunigt. Abb. 2.10 zeigt den schematischen

Vergleich der thermischen Zersetzungsreaktionen von reinem und dotiertem Natriumalanat [114]. Für das reine Material ergibt sich dabei eine wesentlich komplexere Abfolge der einzelnen Reaktionsschritte mit wechselnden Aggregatszuständen und Strukturumwandlungen.

Um die kinetischen Barrieren von $NaAlH_4$ zu verringern, wurden eine Vielzahl von Dotiermittel (Übergangsmetalle und seltene Erden) und deren katalytische Wirkweise untersucht. Anfänglich kamen Ti- und Zr-Alkoholate zum Einsatz (z. B. $Ti[OBu]_4$), wodurch jedoch die Speicherkapazität durch das Eigengewicht der Alkoholate reduziert wurde. Zudem kam es durch Zersetzungsreaktionen zur Kontamination mit Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff [80]. Daher wurden die Alkoholate zunehmend durch Chloride ersetzt. Eine große Aufmerksamkeit bekam $TiCl_3$ durch die Untersuchungen von BOGDANOVIĆ und SCHWICKARDI [67] und folgend von SANDROCK *et al.* [80]. Die Vermahlung von $NaAlH_4$ mit $TiCl_3$ kann bis heute als die „Standardmethode" angesehen werden und $TiCl_3$ ist immer noch eines der besten Dotiermittel. ANTON führte ein breites Screening der Desorptionsraten von $NaAlH_4$ mit verschiedensten vermahlenen Chloridverbindungen durch (MCl_x: M = größtenteils Übergangsmetalle, x = 2, 3 oder 4) und unterteilte diese der Wirkweise nach in Typ I (hochaktive Chloride), Typ II (moderate Chloride) und Typ III (inaktive Chloride) [101]. Die höchsten Raten wurden für Ti^{3+}- und Ti^{4+}-Kationen beobachtet, wobei die Anionenspezies keinen Einfluss auf die Desorption zu haben schien (ähnliche Desorptionsraten für $TiCl_3$ und TiF_3).

Bezüglich einer möglichst hohen Speicherkapazität gilt es die zusätzliche Masse durch das Dotiermittel so gering wie möglich zu halten und/oder eine Reduktion des Alanats (z. B. zu NaCl) zu umgehen. MAJZOUB und GROSS bestätigten, dass TiF_3 gegenüber $TiCl_3$ keinen negativen Einfluss auf die Kinetik zeigt und somit ein geeigneteres Dotiermittel darstellen könnte [115]. Lee *et al.* untersuchten die Wirkung von Lanthanoidoxiden (z. B. CeO_2), da diese nicht mit dem Alanat reagieren und zu inerten Verbindungen führen [116]. Trotz reduzierter Desorptionstemperaturen und verbesserter Kinetik zeigten diese jedoch eine Kapazitätsabnahme im Laufe der Zyklen, wie auch andere Dotiermittel. Auch der Zusatz von metallischem Ti oder TiAl-Legierungen zur Vermeidung von Nebenprodukten bei einer höheren gravimetrischen Speicherkapazität führte durch die moderate Kinetik zu keiner Verbesserung [117, 118].

Vergleichbare und höhere Raten zu $TiCl_3$ wurden durch Ti-Nanocluster erzielt, bei denen jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb weniger Zyklen deutlich abnahm [119, 120]. BALDÉ *et al.* konnten eine partikelgrößenabhängige Desorptionstemperatur nachweisen [121]. Partikelgrößen von 2 – 10 nm zeigten schon eine merkliche Desorption der $NaAlH_4$-Phase bei 50 °C gegenüber Partikelgrößen von 1 – 10 μm bei oberhalb von 100 °C. Jedoch bleibt die Stabilisierung der $NaAlH_4$-Nanopartikel, wie auch bei den Ti-Nanoclustern, während der Zyklierung eine ungeklärte Problemstellung. Weitere Methoden zur Senkung der Desorptionstemperaturen und Verbesserung der Reaktionskinetik von reinem $NaAlH_4$ werden in der Literatur unter den Begriffen des Nanoconfinement und Nanoscaffolding geführt. Dabei werden die $NaAlH_4$-Partikel auf und/oder in nanoskalierte Kohlenstoffmaterialien oder mesoporösen Silikaten eingebracht [122]. Der zusätzliche Materialeintrag verringert jedoch die Speicherkapazität auf 2 – 3 Gew.% [123–125].

Die zuletzt durch ihre gegenüber $TiCl_3$ besseren kinetischen Eigenschaften und dadurch attraktivsten Kandidaten wurden mit $ScCl_3$, $CeCl_3$ und $PrCl_3$ von BOGDANOVIĆ *et al.* gefunden [126]. Deren Hydrierung zeigte höhere Raten und zudem Speicherkapazitäten nahe der theoretischen Werte, wobei das schwerere Cer niedriger liegt (vgl. Kapitel 2.2.4.2). Cer wurde bereits vorher schon von ANTON [101] untersucht, aber vermutlich durch eine unzureichende Synthese nicht als geeigneter Kandidat ersichtlich. $ScCl_3$ verhält sich ähnlich zu $TiCl_3$ bezüglich der Desorptionstemperaturen, zeigt aber eine bessere Kinetik und Speicherkapazität bei konstanten Zyklierbedingungen. Bei variierenden Prozessparametern trat jedoch ein Memoryeffekt auf (abnehmende Kapazität, unvollständige Ab-/Desorption). Dieser konnte für $CeCl_3$ nicht vorgefunden werden, was dieses als geeigneteren Zusatz erscheinen lässt [126]. Dennoch sind Dotiermittel mit Cer und Scandium mit hohen Materialkosten verbunden. Ebenfalls zeigten PUKAZHSELVAN *et al.* eine bessere Wirksamkeit eines Mischmetalls mit Ce, La, Nd und Pr als Ti-basierte Dotiermittel [127]. Zuletzt demonstrierte WANG *et al.* die sehr gute Wirksamkeit mit CoB als Dotiermittel [128].

Die Verwendung von Codopants (Nebendotiermittel, z. B. Zr [98, 129–132], $HfCl_4$ [133], KH [134] und Fe [60, 129, 130, 135]) als Ergänzung zu Ti hat sich durch die bessere Systemkinetik ebenfalls als wirksam erwiesen. Über die Synthese mittels Kugelvermahlung kann besonders Fe in vielen Experimenten (unbeabsichtigt) anwesend sein. Die Wirkung von Codopants bezieht sich auf eine unterschiedliche Verstärkung des ersten und zweiten Reaktionsschritts durch die jeweilige Spezies [81, 98].

Für weitere Ausführungen und einer detaillierten Übersicht verschiedenster Dotiermittel und deren Auswirkungen auf das Sorptionsverhalten von $NaAlH_4$ sei auf den Review von LIU *et al.* [136] verwiesen.

Katalytische Mechanismen: Der katalytische Mechanismus und die Rolle von Ti ist immer noch Bestandteil vieler Diskussionen und bis heute ungeklärt. Eine der wenigen Übereinkünfte besteht bei der Reduzierung zu metallischem Titan (Ti^{3+} zu Ti^0) während der Vermahlung nach Gl. 2.9 [84, 137]. Die Reaktion verbraucht Na und Al, was die Speicherkapazität reduziert (Zyklierung => zusätzliche Verringerung).

$$3NaAlH_4 + TiCl_3 \Longrightarrow 3\mathrm{NaCl} + 3\mathrm{Al}^0 + Ti^0 + 6H_2 \qquad (2.9)$$

Durch den Kapazitätsverlust gilt es die zugegebene Menge an Dotiermittel auf ein optimales Prozessfenster zu beschränken (ca. 2 – 4 mol%). Zudem wurde mit steigenden Ti-Mengen ein langsamerer Anstieg der Ab-/Desorptionsraten beobachtet [108]. Über die Analyse der Arrhenius-Parameter der Desorptionsreaktion konnte ein deutlicher Abfall der Aktivierungsenergie bei Zugabe von Ti nachgewiesen werden, der allerdings auch bei höheren Zugabemengen annähernd konstant blieb [85, 108]. Lediglich der Präexponentialfaktor zeigte eine Abhängigkeit von der Ti-Konzentration. Der Annahme nach führt die Dotierung zu einem anderen Reaktionsweg bei dem nur kleine Mengen einer aktiven Spezies zum katalytischen Prozess beitragen. Vereinfacht ausgedrückt: Ti ist aktiv, solange Ti anwesend ist.

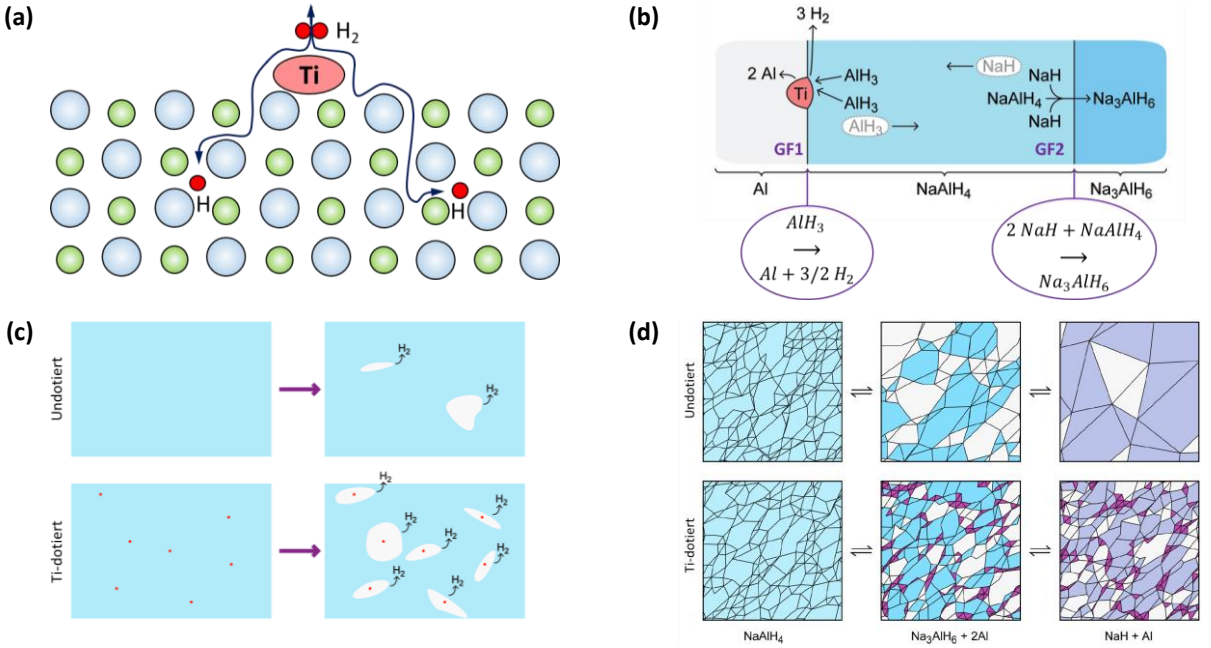


Abb. 2.11: a) Schematische Darstellung des Mechanismus der „Wasserstoffpumpe" (H_2 Leitkanäle) aus [138]. Oberflächen-Ti-Spezies ermöglichen einen energiearmen Weg für die $H_2 \leftrightarrow 2H$ Reaktion und die H-Atome diffundieren unabhängig von und zum Reaktionszentrum. b) Schema der Zersetzungsreaktion von $NaAlH_4$ durch Leerstellendiffusion von AlH_3 und NaH nach [138] (vgl. GUNAYDIN *et al.* [139] und BORGSCHULTE *et al.* [140]). c) Schematische Darstellung von Nukleation und Kornwachstum (hellgrau: Al-reiche Bereiche) durch Partikel des Dotiermittels bei der Zersetzungsreaktion aus [138] nach KANG *et al.* [141]. d) Vorgeschlagener Mechanismus von SINGH *et al.* [142] zum Korngrößen-Effekt aus [138]. Von dem Dotiermittel hervorgerufene „Verunreinigungsphasen" (kleine dunkle Bereiche bei Ti-dotiertem Material) verhindern das Korngrößenwachstum, was eine schnellere Diffusion zwischen den Körnern ermöglicht.

Durch die intensive Untersuchung von $NaAlH_4$ in Verbindung mit Ti-basierten Dotiermitteln kam eine Vielzahl an vorgeschlagenen Mechanismen und Wirkprinzipien zustande. FRANKCOMBE hat hierzu einen umfangreichen Review veröffentlicht [138], aus dem folgend kurz die wichtigsten Mechanismen und Schlussfolgerungen dargestellt werden. Den einfachsten Ansatz für einen Mechanismus von Ti liefert die „Wasserstoffpumpe" [143]. Titan, wie auch viele andere Übergangsmetalle, kann H_2 mit einer geringen Energiebarriere adsorbieren und so zwei chemisorbierte Wasserstoffatome dissoziieren (Abb. 2.11a). Ti agiert dabei gewissermaßen als Leitkanal zur Formung und Lösung der H–H-Bindung, sofern der Wasserstoff ohne große Hindernisse zum und vom Ti migrieren kann. Jedoch sollten nach dieser Vorstellung auch viele andere Metalle eine ähnliche Wirkweise zeigen, was nicht der Fall ist. Der Mechanismus der „Wasserstoffpumpe" ist zwar aktiv, kann aber allein

den katalytischen Effekt nicht hinreichend erklären (vgl. [84, 144–146]). Speziell für die Rehydrierung werden weitere Effekte des Massentransports benötigt um die Reaktion zwischen dem nach der Desorption im Material segregierten NaH und Al zu ermöglichen. Daraus entstand die Überlegung, dass Ti die Rolle zur Förderung mobiler Spezies übernimmt. Die wichtigste scheint eine AlH_3–Spezies (oder ähnliche) zu sein [147]. Dadurch können die Reaktionsschritte in einfacher Weise erklärt werden (z. B.: 3 NaH + AlH_3 → Na_3AlH_6). Ti würde die Wasserstoffsorption dabei über die Formung und Dissoziation von Aluminiumhydrid (Alan: $[AlH_3]_x$) mittels Ti-Al-Verbindungen fördern. Zusätzlich wurde die Rolle mobiler Leerstellen diskutiert und ein durch AlH_3- und NaH-Leerstellen vermittelter Mechanismus von GUNAYDIN *et al.* vorgeschlagen (vgl. Abb. 2.11b) [139]. BORGSCHULTE *et al.* unterstützten den Grenzflächenmechanismus [140], wobei die Zersetzung und Bewegung von Feststoffen durch die Diffusion von AlH_3- und NaH-Leerstellen vorgegeben wird. An Grenzfläche 1 (GF1) wird Al und H_2 gebildet, wodurch AlH_3-Leerstellen entstehen. An Grenzfläche 2 (GF2) entsteht Na_3AlH_6 durch Kombination von $NaAlH_4$ mit zwei NaH, was wiederum zwei NaH-Leerstellen erzeugt. Die Rolle von Ti ist dabei nicht eindeutig definiert, wirkt vermutlich aber an der Al – $NaAlH_4$-Grenzfläche (GF1) durch die Zersetzung von AlH_3. Für die Gesamtreaktion bei der Wasserstoffdesorption sind dann die Grenzflächenreaktionen 1 und 2 (Abb. 2.11b) sowie die Leerstellendiffusion im Festkörper geschwindigkeitsbestimmend. Die Zersetzung von Na_3AlH_6 wird hingegen nicht explizit behandelt.

Ein anderer Ansatz stützt sich auf die Entstehung von (Kristall-)Defekten, welche die Diffusionsprozesse und dadurch die kinetischen Eigenschaften beeinflussen [141, 148]. SUN *et al.* schlugen einen Keimbildungsmechanismus vor, bei dem durch die Nukleation von Aluminiumphasen an den Phasengrenzen Wasserstoff freigesetzt wird (vgl. Abb. 2.11c) [149]. Das Ti-basierte Dotiermittel erleichtert dabei die Keimbildung der Aluminiumphasen. Eine alternative Interpretation der Wirkweise wurde von SINGH *et al.* vorgebracht [142]. Während bei undotiertem Material die Partikelgrößen der Kristallite bei der Desorption zunahmen, blieben die Partikelgrößen bei $TiCl_3$-dotiertem Material gleichmäßig klein (Abb. 2.11d). Dies wurde mit einer durch $TiAl_3$ abgeänderten „Gefrierdynamik“ und einem geförderten NaH-Kristallwachstum durch NaCl begründet. Als Folge entsteht eine größere Anzahl kleiner NaH-Partikel.

Neben den vorgestellten Mechanismen gibt es noch eine Vielzahl weiterer Modelle, die allesamt über eine experimentelle oder rechnerische Stütze verfügen, aber auch teilweise miteinander konkurrieren. Zwei Aspekte werden dabei häufig ausgeklammert:

I. Wie erklärt die Anwesenheit von Ti die Zersetzung beider Phasen und ermöglicht aus den Zersetzungsprodukten die Rehydrierung?
II. Was ist so besonders an Ti, dass die vorgeschlagenen Mechanismen für andere Übergangsmetalle keine katalytische Wirkung zeigen?

Dennoch können auch einige Mechanismen durch ihre Nachweise als gut unterstützt gewertet werden:

1. Es gibt mobile Leerstellen, die zumindest teilweise Wasserstoff mit einbeziehen.
2. Alane $(AlH_3)_x$ sind bis zu einem gewissen Grad im teilhydrierten Material mobil.
3. Ti akkumuliert in Al-reichen Phasen, wobei Ti–Al-Phasen keine relevanten Katalyserouten öffnen.
4. Oberflächenprozesse an Al-reichen Körnern werden als wichtig für die Sorption betrachtet.
5. Ti wirkt sich auf die Korn- und Partikelgröße der Zersetzungsprodukte aus (physikalischer Effekt).

Natürlich können auch mehrere Mechanismen gleichzeitig (und unabhängig voneinander) greifen und für unterschiedliche Reaktionsschritte wirksam sein, als auch Synergieeffekte mit sich bringen. So zeigten PELES und VAN DE WALLE über DFT-Berechnungen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Dotiermittel, dem Fermi-Niveau und der Dichte an geladenen Defekten [150]. Zudem zeigte deren Analyse eine weitgehend von der Dotiermittelmenge unabhängige Aktivierungsenergie der Dehydrierung, sobald ausreichend Ti im Material vorhanden ist (experimentell bestätigt in Ref. [108, 151]). Zudem liefert der Ansatz, als einer der wenigen, über die Defektbildungsenergie eine Erklärung warum Ti eine effektivere Katalyse als andere Übergangsmetalle erreicht (z. B. Zr). Dennoch ist auch nach Jahrzehnten der Forschungsarbeit weiterhin kein Konsens zum katalytischen Mechanismus gefunden.

2.3 Reaktionskinetik

Anhand der Reaktionsgeschwindigkeit ist es möglich die Zusammensetzung von Reaktionsgemischen zu jedem beliebigen Zeitpunkt vorauszusagen. Zudem liefert sie Hinweise über den Ablauf der einzelnen Reaktionsschritte. Die Thermodynamik beschreibt hierbei Richtung und Ausmaß einer Reaktion über die Anfangs- und Endzustände eines Vorgangs (Energetik). Der Weg dazwischen, d. h. der Ablauf der einzelnen Reaktionsschritte und Reaktionsmechanismen, wird von der Reaktionskinetik beschrieben. Dadurch können Aussagen zu Reaktionsabläufen auf atomarer und makroskopischer Ebene getroffen werden. Erstere liefert Erkenntnisse zu dem Charakter und den Mechanismen chemischer Reaktionen, wohingegen letztere Informationen zur Modellentwicklung komplexerer Systeme bereitstellt.

2.3.1 Kinetische Parameter, Temperaturabhängigkeit und Katalyse

Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktionsrate): Die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Reaktionsrate v_r ist über das Geschwindigkeitsgesetz (Gl. 2.10) definiert und beschreibt die Ab-/Zunahme der Konzentration eines Reaktanden oder eines Reaktionsproduktes pro Zeiteinheit. Die Reaktionsrichtung ist anhand der Vorzeichen berücksichtigt. Da die meisten Reaktionen eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration vorweisen, gilt es zwischen der durchschnittlichen und momentanen Geschwindigkeit zu unterscheiden. Die Proportionalitätskonstante k ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Diese ist unabhängig von der Konzentration der Ausgangsstoffe, zeigt jedoch eine Abhängigkeit von der Temperatur. Die Gesamtordnung ergibt sich aus der Summe der Potenzen $a + b + c \ldots$, die wiederum die Abhängigkeit der Reaktanden zur Konzentration beschreibt (Gl. 2.11) [152, 153].

$$v_r = -\frac{dc(A)}{dt} = k\, c(A) \tag{2.10}$$

$$v_r = k\, c(A)^a\, c(B)^b\, c(C)^c \ldots \tag{2.11}$$

Da das Geschwindigkeitsgesetz eine empirisch ermittelte Größe darstellt, kann die Reaktionsordnung nicht über die Stöchiometrie der Reaktionsgleichung abgeleitet werden, sondern muss experimentell ermittelt werden. Durch Umformung und Integration des Geschwindigkeitsgesetzes kann die Konzentration in Bezug zur abgelaufenen Zeit gestellt werden. Man spricht von dem integrierten Geschwindigkeitsgesetz. Tabelle 2.6 zeigt die mathematischen Beziehungen für Reaktionen verschiedener Ordnung. Aus dem Vergleich der experimentellen Messdaten mit den linearen Beziehungen der Reaktionstypen wird die Ordnung ermittelt.

Tabelle 2.6: Mathematische Beziehungen von Reaktionstypen unterschiedlicher Ordnung [152].

Ordnung	Geschwindigkeitsgesetz	Zeitabhängigkeit der Konzentration	Lineare Beziehung
0.	$v = k$	$c(A) = - k \cdot t + c_0$	$c(A) \sim t$
1.	$v = k \cdot c(A)$	$\ln [c_0(A) / c(A)] = k \cdot t$	$\ln c(A) \sim t$
2.	$v = k \cdot c^2(A)$	$1/c(A) = k \cdot t + 1/c_0$	$1/c(A) \sim t$

Anhand der Geschwindigkeitsgesetze ergeben sich charakteristische Reaktionsverläufe zur jeweiligen Ordnung. Reaktionen nullter Ordnung haben eine von der Konzentration unabhängige und somit konstante Reaktionsgeschwindigkeit. Die Konzentrationsabnahme verläuft linear. Reaktionen erster Ordnung zeigen eine exponentielle Konzentrationsabnahme des Ausgangsstoffes. Bei Reaktionen zweiter Ordnung ist auch nach langen Reaktionszeiten noch eine niedrige Konzentration des Reaktanden vorhanden.

Temperaturabhängigkeit, Aktivierungsenergie und Katalyse: Neben der Konzentrationsabhängigkeit sind die Geschwindigkeitsgesetze von der Temperatur abhängig. Eine Anhebung der Temperatur um 10 °C verdoppelt typischerweise die Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei steckt die Temperaturabhängigkeit in den Geschwindigkeitskonstanten. Die grafische Auftragung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur führt zu einer Geraden. Daraus formuliert sich die empirische Arrhenius-Gleichung [152, 153]:

$$k(T) = A * \exp\left(\frac{-E_a}{R\,T}\right) \quad => \quad \ln k(T) = \ln A * -\frac{E_a}{R\,T} \tag{2.12}$$

Der Präexponentialfaktor A und die Aktivierungsenergie E_a werden als Arrhenius-Parameter experimentell bestimmt. Diese sind in der Theorie nahezu unabhängig von der Temperatur, zeigen in der Realität jedoch durchaus Abhängigkeiten. Nach der Bestimmung der Arrhenius-Parameter kann die Geschwindigkeitskonstante für beliebige Temperaturen innerhalb des Messbereiches vorhergesagt werden.

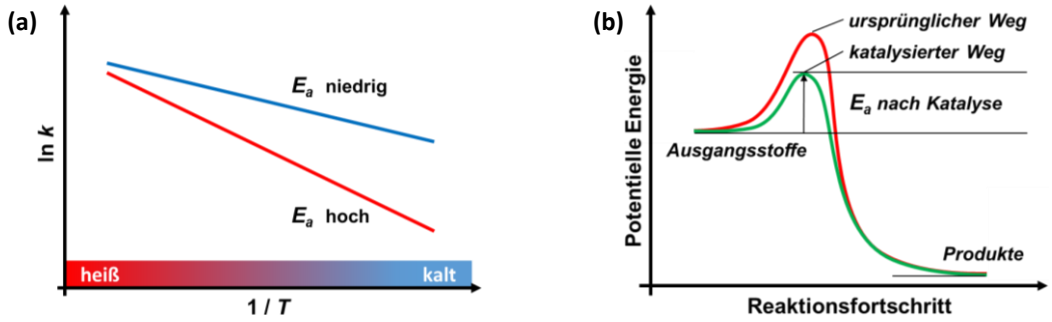


Abb. 2.12: a) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur für hohe und niedrige Aktivierungsenergie und b) schematische Darstellung des katalytischen Reaktionsweges mit reduzierter Aktivierungsenergie nach [153].

Aus der Herleitung der kinetischen Stoßtheorie für Gase ergibt sich A als ein Maß für die Frequenz der Zusammenstöße von Molekülen und E_a als die minimale kinetische Energie, damit ein Stoß zur Reaktion führt. Daher wird A auch als Frequenzfaktor bezeichnet. Allgemein betrachtet beschreibt A die Häufigkeit zur Reaktionsmöglichkeit und E_a die Reaktionsfähigkeit eines Materials. Die Form der Arrhenius-Gleichung ergibt eine steigende Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante mit wachsender Aktivierungsenergie E_a (Abb. 2.12a). Reaktionen mit geringen Aktivierungsenergien (<30 kJ mol^{-1}) und flachen Arrhenius-Kurven zeigen nur einen geringfügigen Geschwindigkeitsanstieg mit der Temperatur, wohingegen hohe Aktivierungsenergien (>60 kJ mol^{-1}) mit steilen Arrhenius-Kurven eine starke Geschwindigkeitserhöhung aufweisen. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich neben der Temperatur- oder Konzentrationserhöhung auch durch eine Oberflächenvergrößerung des Ausgangsstoffes erzielen. Umgekehrt kann durch eine reduzierte Oberfläche auch eine Verlangsamung stattfinden. Eine weitere Möglichkeit zur Reaktionsbeschleunigung besteht in dem Einsatz eines Katalysators, der einen alternativen Reaktionsweg (bzw. Reaktionsmechanismus) mit verringerter Aktivierungsenergie eröffnet (Abb. 2.12b).

Fast alle Reaktionen sind das Resultat mehrerer Elementarreaktionen. Die Summe aller Elementarreaktionen wird durch den Reaktionsmechanismus beschrieben. Die Zuordnung des wahrscheinlichsten Mechanismus erfolgt anhand der gemessenen Reaktionsraten. Jedoch können auch voneinander abweichende Mechanismen zum gleichen Geschwindigkeitsgesetz führen. Der langsamste Schritt wird als geschwindigkeitsbestimmend zur Produktbildung angesehen. Bei mehreren möglichen Reaktionswegen kann dieser durch einen alternativen Weg umgangen werden. Die kinetischen Messdaten können daher einen Mechanismus niemals beweisen, sondern nur unterstützen. Die plausible Darlegung sollte daher durch chemische und physikalische Messtechniken zur Untersuchung der Einzelschritte ergänzt werden.

2.3.2 Modelle und Mechanismen für Festkörperreaktionen

Gegenüber Reaktionen in der Flüssig- oder Gasphase kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei Festkörperreaktionen nicht durch Konzentrationen beschrieben werden. Daher wird der umgewandelte Produktanteil α als Reaktionsvariable gewählt, woraus das Geschwindigkeitsgesetz nach Gl. 2.13 folgt [50]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha) * f(p) \tag{2.13}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ bildet eine Funktion der Temperatur $k(T)$, des Drucks $f(p)$ und der intrinsischen und morphologischen Veränderungen des Materials $f(\alpha)$. Die Abhängigkeiten von $k(T)$, $f(p)$ und $f(\alpha)$ können unabhängig voneinander untersucht werden, indem zwei von ihnen konstant gehalten werden. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten bei konstanten Druckbedingungen mit geringfügigem Gegendruck von 7 kPa. Für isobare Messungen kann das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht werden, woraus dessen Lösung $g(\alpha)$, also das Reaktionsmodel dem α unterliegt, folgt:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha) \tag{2.14}$$

$$g(\alpha) \equiv \int_0^{\alpha} [f(\alpha)]^{-1}\, d\alpha \; = k(T) * t \tag{2.15}$$

In diesem Fall gilt es die Messungen der De-/Rehydrierungsraten weit entfernt von den Gleichgewichtsdrücken zu erfassen, um Auswirkungen der treibenden Kraft, d. h. von $f(p)$, zu vermeiden. Andernfalls gilt es $k(T)$ durch die Bestimmung von $f(p)$ zu korrigieren. Zum Vorgehen bei einer druckabhängigen kinetischen Betrachtung sei auf die Arbeiten von LOZANO *et al.* [104, 154] verwiesen.

Tabelle 2.7: Übersicht möglicher Reaktionsmodelle mit Reaktionsgleichungen für Festkörper [155–157, 157].

Modell	***m***	**Differentielle Form** $f(\alpha) = 1/k\ d\alpha/dt$	**Integrale Form** $g(\alpha) = kt$
Diffusion:			
(D1) 1-D Diffusion	***0,62***	$1/(2\alpha)$	α^2
(D2) 2-D Diffusion	***0,57***	$-[1/\ln(1-\alpha)]$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
(D3) 3-D Diffusion–Jander	***0,54***	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
(D4) Ginstling–Brounshtein	***0,57***	$3/[2((1-\alpha)^{-1/3}-1)]$	$1-(2/3)\,\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
Reaktionsordnung:			
(F0/ZO) zero–order	***1,24***	1	α
(F1) first–order	***1***	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
(F2) second–order	-	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)]-1$
(F3) third–order	-	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$
Geometrische Kontraktion:			
(2D-PB) contracting area (Zylinder)	***1,11***	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
(3D-PB) contracting volume (Kugel)	***1,07***	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Nukleation:			
(P2) power law	-	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
(P3) power law	-	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
(P4) power law	-	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
(A2) Avrami–Erofeev	***2***	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
(A3) Avrami–Erofeev	***3***	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
(A4) Avrami–Erofeev	***4***	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
(B1) Prout–Tompkins	-	$\alpha\,(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + c^{a}$

[a] Konstante der Integration; m = Steigung der Geraden

Die Herleitung der Reaktionsmodelle $g(\alpha)$ beruht auf Grundlage vereinfachter Annahmen für die Partikelgeometrie sowie der Diffusions- und Wachstumsprozesse und kann vielfältige Formen[A] annehmen (Tabelle 2.7). Da Festkörperreaktionen eine Ansammlung verschiedenster physikalischer und chemischer Prozesse[B] bilden, entspricht die Gesamtaktivierungsenergie einer Zusammensetzung vieler Einzelprozesse und deren relativer Beiträge zur Gesamtreaktion. Daraus können starke Abhängigkeiten zur Temperatur und zu den bereits umgewandelten Produkten entstehen. Die kinetischen Parameter einiger Teilreaktionen der Hydridbildung sind bis heute experimentell nicht zugänglich. Als Näherung wird daher der langsamste und somit für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt betrachtet [45, 49]. Der reagierte Produktanteil kann durch die Massenänderung (TGA) oder Gasdruckerhöhung bei der Zersetzung detektiert werden. Auch Wärmeflussmessungen (DTA, DSC) oder stoffselektive Methoden (XRD, XANES, FTIR, Raman) sind möglich. Bei mehrstufigen Reaktionsabläufen werden separate Kurven bei entsprechenden Druck- und Temperaturbereichen aufgenommen. Aus den charakteristischen Kurvenverläufen der Modelle können folgende Parameter und Aussagen zur Beschreibung des Umformungsprozesses getroffen werden:

1. Geschwindigkeitskonstante $\boldsymbol{k}$ als Funktion von Temperatur, Druck und Wasserstoffkonzentration, woraus die Aktivierungsenergie $\boldsymbol{E_a}$ der Wasserstoffdesorption berechnet werden kann.
2. Aussagen über den **dominierenden Reaktionsmechanismus** während der Wasserstoffdesorption durch das Anwenden bestimmter Reaktionsmodelle.

[A] Die charakteristischen Kurvenverläufe der jeweiligen Modelle sind in Anhang 9.1 dargestellt.

[B] Zersetzung, Gas-Festkörper-Reaktion, Adsorption, Diffusion, Ab-/Desorption, Schmelzen etc.

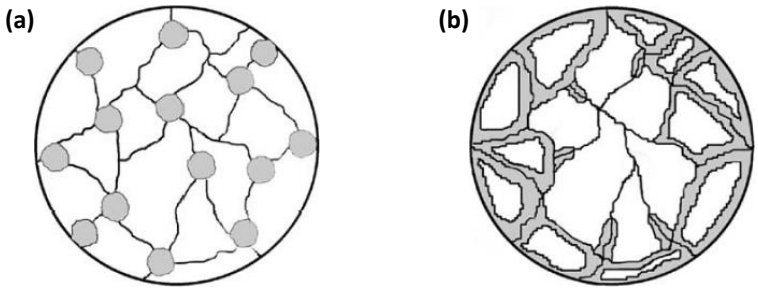


Abb. 2.13: Schematische Darstellung eines Partikels zur Veranschaulichung der Modelle nach [158]: a) Zufällige Keimbildung mit Wachstum nach JMAK (graue Punkte: Keimbildungszentren an Korngrenzen). b) Keimbildung mit Wachstum ausgehend von der Partikeloberfläche nach dem Modell der geometrischen Kontraktion (graue Bereiche: Hydridphase).

Die Modelle werden nach den zugrundeliegenden Annahmen klassifiziert. Eine detaillierte Herleitung des kann diverser Literatur [155, 159–161] entnommen werden.

I. Keimbildung: Der Prozess von Keimbildung und Wachstum der Hydridphase werden als ratenlimitierend angesehen. Die Keimbildungs- und Wachstumsrate unterscheiden sich, werden aber beide berücksichtigt. Hierzu zählt das Modell von Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow (JMAK) bzw. Avrami-Erofeev. Die Keimbildung erfolgt zufällig auf der Oberfläche und innerhalb des Partikels (vgl. Abb. 2.13a) [162]. Es gelten folgende Annahmen: Die H-Diffusion durch die Hydridschicht ist gegenüber dem Keimwachstum groß und daher vernachlässigbar. Die Nukleationsraten bleiben für die gesamte Hydridbildung konstant.

II. Geometrische Kontraktion: Die Keimbildung mit Wachstum findet kontinuierlich von der Oberfläche zum Inneren des Partikels statt und wirkt ratenlimitierend (Abb. 2.13b) [163]. Daraus folgt die Bezeichnung nach dem Modell des abnehmenden Volumens (PB). Das Fortschreiten der Produktschicht ergibt sich aus der Kristallmorphologie (z. B. zylindrisch, kugelförmig etc.). Es gelten die gleichen Annahmen wie bei JMAK.

III. Diffusion: Die Diffusion des Reaktanden oder des Produkts wird als ratenlimitierend angesehen und beschränkt beispielsweise das Fortschreiten einer Reaktionsfront.

IV. Reaktionsordnung: Das Geschwindigkeitsgesetz basiert auf Überlegungen zur homogenen (molekularen) Kinetik. Für das Modell Nullter-Ordnung entsteht im zeitlichen Verlauf eine lineare Produktumwandlung. Die Chemisorption wirkt ratenlimitierend – daher auch die Bezeichnung des Oberflächenmodells (ZO).

Alternativ können die Modelle auch entsprechend der Reaktionsverläufe eingeteilt werden: a) Beschleunigung: Potenzgesetz, b) Konstant: Nullte-Ordnung, c) Verzögernd: Diffusion, Reaktionsordnung und geometrische Kontraktion, d) Sigmoidal: JMAK bzw. Avrami-Erofeev. Für Hydride kommen meist nur Modelle nach JMAK, geometrischer Kontraktion und Oberflächenlimitierung in Betracht [158].

<u>Parameterberechnung und Modellüberprüfung:</u>

Für die kinetische Analyse isotherm gemessener $\alpha(t)$-Kurven gibt es zwei gängige Methoden zur Überprüfung, welches Modell für die Beschreibung der Hydridbildung verwendet werden kann:

1. Die gemessenen $\alpha(t)$-Werte werden gegen $t/t_{0,5}$ aufgetragen und dann mit Tabellenwerten theoretisch berechneter Modelldaten verglichen [50, 163].
2. Die gemessenen $\alpha(t)$-Daten werden in das Modell eingesetzt und die Geschwindigkeitskonstanten als Steigungswert entnommen.

Für letzteren Ansatz zeigten HANCOCK *et al.* [156], dass jedes Modell für Werte von $0{,}15 \leq \alpha \leq 0{,}5$ durch die logarithmierte JMAK-Gleichung [159, 164] genähert werden kann (lnln-Methode nach Sharp-Hancock):

$$\alpha = 1 - \exp(-[k(T)\,t]^{m}) \tag{2.16}$$

$$-\ln[\ln(1-\alpha)] = m\,\ln(k(T)) + m\,\ln(t) \tag{2.17}$$

Dabei entspricht m dem zugeordneten Wert für ein bestimmtes Reaktionsmodell, $k(T)$ der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zur jeweiligen Temperatur und α dem zur Zeit t umgesetzten Produktanteil. Bei

Auftragung der normierten Messdaten (Abb. 2.14a) in ein Diagramm von $ln(-ln(\alpha-1))$ gegen $ln(t)$ ergeben Teile der Reaktion, die dem gleichen Mechanismus folgen, einen annähernd geraden Verlauf (Abb. 2.14b). Durch Anwendung eines linearen Fits auf die experimentell ermittelten Daten werden der Parameter m aus der Steigung und die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ aus dem Ordinatenschnittpunkt bestimmt.

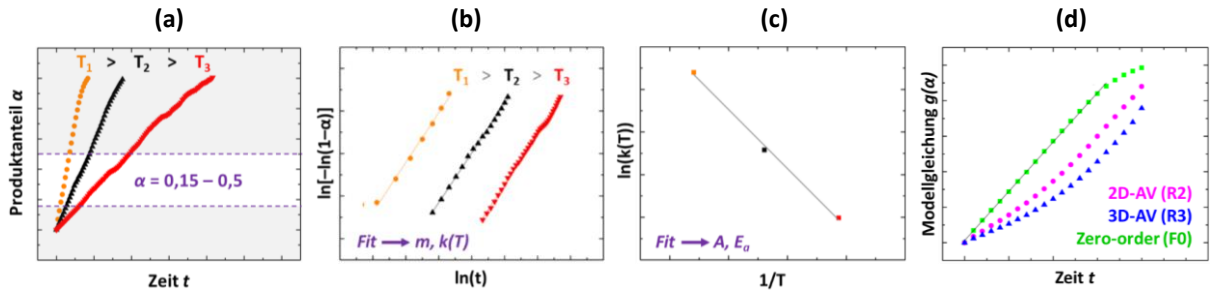


Abb. 2.14: a) Normierte Messdaten verschiedener Temperaturen. b) Sharp-Hancock-Plot der Messdaten und c) zugehöriger Arrhenius-Plot zur Bestimmung des Präexponentialfaktors A und der Aktivierungsenergie E_a. d) Zeitlicher Verlauf für verschiedene kinetische Modellierungsgleichungen $g(\alpha)$. Stimmt der experimentelle Verlauf mit dem zugrundeliegenden Modell überein, entsteht eine Gerade.

Mit den zur jeweiligen Temperatur ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ werden folgend die Arrhenius-Parameter bestimmt. Dazu wird $ln(k(T))$ über die reziproke Temperatur $1/T$ im Arrhenius-Plot aufgetragen (Abb. 2.14c). Durch den erneuten Fit wird anhand der Fitparameter die Aktivierungsenergie E_a und der Präexponentialfaktor A der Arrhenius-Gleichung (Gl. 2.12) berechnet. Zur Modellüberprüfung und Identifizierung des Reaktionsmechanismus können anhand des Parameters m passende Modelle eingegrenzt werden. Die experimentell ermittelten Daten werden in die theoretischen Gleichungen $g(\alpha)$ eingesetzt. Wenn der zugrundeliegende Mechanismus die Raten steuert, sollte $g(\alpha)$ gegenüber der Zeit einen linearen Verlauf ergeben wie in Abb. 2.14d dargestellt (siehe auch [165]). Der für die Anpassung zu berücksichtigende Bereich sollte den Fokus auf Werte zwischen $0{,}1 \leq \alpha \leq 0{,}9$ legen, da die Messpunkte zu Beginn meist mit einer hohen Unsicherheit behaftet sind (besonders bei hohen Raten) und im Endstadium eine Reaktionssättigung (abflachende Reaktion) im Material auftritt.

2.3.3 Modellfreie Methode (isokonversional) und weitere Betrachtungen

Durch die mitunter hohe Komplexität von Festkörperreaktionen besteht eine entsprechende Kontroverse zur Messmethodik und zu den Auswerteverfahren. Isotherme und nicht-isotherme Messungen zur Bestimmung der Arrhenius-Parameter zeigen beispielsweise oft Abweichungen zueinander. VYAZOVKIN und WIGHT benennen hierzu zwei wesentliche Gründe [166]:

1. Bei nicht-isothermen Messungen variieren Temperatur T und Produktanteil α gleichzeitig mit der Zeit, was keine saubere Trennung zwischen dem Reaktionsmodell $f(\alpha)$ und der Temperaturabhängigkeit $k(T)$ ermöglicht. Dadurch kann quasi jedes Reaktionsmodell auf Kosten hoher Varianzen der Arrhenius-Parameter angefittet werden.
2. Die Temperaturbereiche von isothermen und nicht-isothermen Messungen unterscheiden sich zwangsweise durch das Messprinzip, wodurch Abhängigkeiten zum bereits umgesetzten Produktanteil variieren können. Die Bestimmung der Arrhenius-Parameter über modellgestützte Fitmethoden liefert allerdings simultan einzelne (quasi gemittelte) Werte für den gesamten Messprozess[A].

Eine weitere Problematik modellbasierter Methoden liegt in der teils hohen Ähnlichkeit der charakteristischen Kurvenverläufe, was zu fehlerhaften Modellannahmen führen kann[B].

[A] Konstantes kinetisches Triplet: A, E_a und *Modell*, wodurch die Gesamtheit der Einzelschritte nicht berücksichtigt wird.

[B] Beispielsweise nehmen Nukleations- und Keimwachstumsmodelle mit Avrami-Exponenten von etwa 0,6 und 1,1 fast die gleichen Verläufe zu diffusionsgesteuerten und grenzflächengesteuerten Modellen der geometrischen Kontraktion an oder die jeweiligen Modellverläufe liegen nahe aneinander [160].

Die benannten Problematiken können durch die Anwendung der modellfreien Methode (isokonversional) umgangen werden. Die Methode erlaubt die Bestimmung der Aktivierungsenergie als Funktion des Umwandlungsproduktes α und/oder der Temperatur T ohne Annahme eines unterliegenden Modells [167–169]. Die Methode bietet die Möglichkeit konsistente Ergebnisse zwischen isotherm und nicht-isotherm erfassten Messdaten zu liefern, doch ohne Erkenntnisgewinn zum Reaktionsmechanismus.

Für isotherme Messungen können zwei Ansätze verfolgt werden – die differentielle Methode nach Friedman [170] oder die integrale Standardmethode [171]. Die numerische Differenzierung der experimentellen α-T-Kurven führt allerdings häufig zu verrauschten Geschwindigkeitsdaten und schwankenden Werten der Aktivierungsenergie. Dies kann über die Umformung der integralen Form des Reaktionsmodells aus Gl. 2.15 vermieden werden:

$$-\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left[\frac{A_\alpha}{g(\alpha)}\right] - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_i} \tag{2.18}$$

$$-\ln(t_{\alpha,i}) = \ln[A_\alpha] - \ln[g(\alpha)] - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_i} \tag{2.19}$$

Der Index α kennzeichnet die jeweiligen Größen für einen festgelegten α-Wert und i die unterschiedlichen Messtemperaturen. Durch das isokonversionale Prinzip ist der Zeitpunkt zum Erreichen eines spezifischen Umsatzes α nur von der Temperatur abhängig ($g(\alpha)$ = konstant, da α = konstant). Unabhängig vom Term $\ln[A_\alpha/g(\alpha)]$ kann somit aus verschiedenen isothermen Messreihen bei gleichem α-Wert durch die Darstellung von $\ln(t_{\alpha,i})$ gegen $1/T_i$ die Aktivierungsenergie aus der Geradensteigung $m = E_{a,\alpha}/R$ berechnet werden (Abb. **2.15**a,b). Da der Wert von $g(\alpha)$ gegenüber den restlichen Termen sehr klein ist, kann dieser für die Bestimmung von A_α vernachlässigt werden [172].

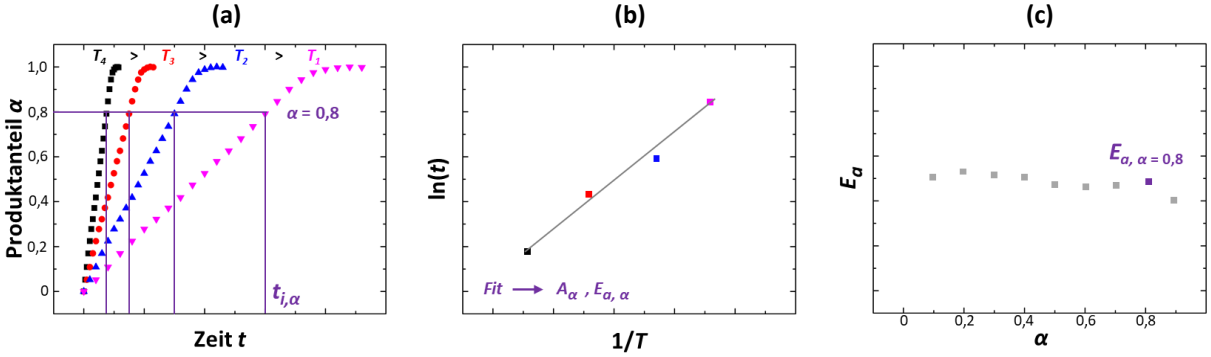


Abb. 2.15: a) Normierte Messdaten verschiedener Temperaturen. b) Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie (ein Diagramm pro α-Wert). c) Diagramm der Aktivierungsenergien zum jeweiligen α-Wert.

Klassisch wird angenommen, dass A und E_a nahezu konstant bleiben. Dennoch kann bei Festkörperreaktionen eine Variation der kinetischen Kenngrößen mit dem Reaktionsfortschritt von α auftreten. Isokonversionale Methoden liefern zu jedem Wert von α eine zugehörige Aktivierungsenergie $E_{a,\alpha}$ (Abb. 2.15c). Eine signifikante Variation von $E_{a,\alpha}$ mit α deutet auf einen veränderlichen Reaktionsmechanismus hin und kann helfen mehrstufige Prozesse zu identifizieren.

2.3.4 Intrinsische vs. technische Reaktionskinetik und erweitere Aspekte

Unabhängig von der Messmethodik gilt es die Reproduzierbarkeit der experimentellen Messbedingungen zu diskutieren. Zudem sind die bisherigen Betrachtungen weitestgehend auf die intrinsische bzw. mikroskopische Reaktionskinetik von kleinen Probenmengen oder gar eines einzelnen Hydridkorns beschränkt. Diese unterscheidet sich erheblich zu der technischen bzw. makroskopischen Reaktionskinetik bei einer Hydridschüttung oder gestapelten Hydridpellets innerhalb eines Tankbehältnisses.

Die **intrinsische Reaktionskinetik** untersucht die physikalischen und chemischen Vorgänge zu Reaktionsabläufen sowie deren zugrundeliegenden Mechanismen (vgl. Kapitel 2.3.2). Die wesentlichen Problematiken der

Modellierung entstehen hierbei durch die üblicherweise idealen Annahmen für die Wärmeleitung, den Stofftransport und die Oberflächenbeschaffenheit. Gleichermaßen stellen die hohen Anforderungen an die Temperaturregulierung, z. B. eine hohe Isothermie bei endo-/exothermen Reaktionsverhalten mit Abkühlung bzw. Selbsterwärmung der Probe, eine erhebliche Hürde bei der Identifizierung des limitierenden Reaktionsschrittes dar (vgl. [104, 154]). Bei Pellets können die zuvor aufgeführten $\alpha(t)$-Gesetze durch die Vielzahl an Einflussfaktoren (Porengröße/-form, Teilchengrößenverteilung etc.) mitunter nicht mehr zur Anwendung kommen. Abb. 2.16 verdeutlicht den Zusammenhang über einen schrittweise von außen nach innen verlaufenden Reaktionsfortschritt. Die einzelnen Körner unterliegen den $\alpha(t)$-Gesetzen, die jedoch zeitversetzt zueinander ablaufen und somit für das gesamte Pellet einen zum Einzelkorn abweichenden Reaktionsverlauf abbilden. Als Folge ergibt sich eine wesentlich komplexere formelle Kinetik. Neben den modellbasierten und modellfreien Methoden besteht daher noch der Ansatz zur verallgemeinerten oder generalisierten Methode [161]. Diese erlaubt die Gesamtreaktion simultan aus der Kombination mehrerer Reaktionsschritte zu beschreiben. Zum Vergleich: Die $\alpha(t)$-Gesetze werden unter der Annahme verwendet, dass der jeweilige Mechanismus für den gesamten Reaktionsablauf als limitierender Faktor dominiert (z. B. diffusionslimitiert => Ablauf nach Diffusionsgesetzen). Der verallgemeinerte Ansatz erlaubt hingegen wechselnde Mechanismen und erfasst Massen- und Wärmeübertragungseffekte über ein einzelnes Modell. Solche Modelle sind dafür aufwendig zu implementieren und beinhalten einen hohen Rechenbedarf. Die Modelle basieren im Wesentlichen auf den zuvor genannten Parametern (Porosität, Korngröße etc.), woraus auch erweiterte Modelle folgen (z. B. Porenmodelle, Solid Core...). Die größte Herausforderung besteht jedoch nicht in der höheren Komplexität der Modelle, sondern in der Bestimmung der jeweiligen Einflussfaktoren durch deren messtechnisch begrenzte Zugänglichkeit. Die umfängliche Erfassung aller Faktoren ist in der Realität kaum durchführbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde sich daher auf die Anwendung der lnln-Methode ($\alpha(t)$-Gesetze, Tabelle 2.7) oder der modellfreien isokonversionalen Methode beschränkt.

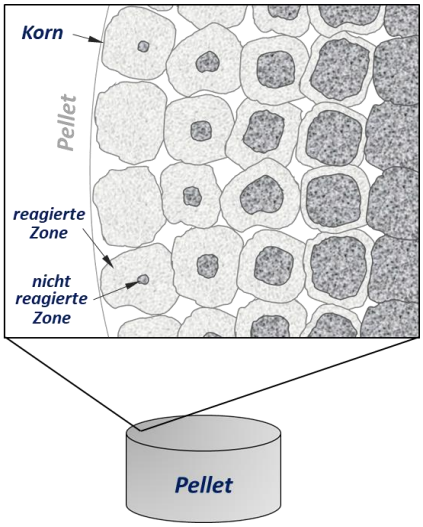


Abb. 2.16: Schematische Darstellung zur Gas-Feststoff-Reaktion bei Pellets.

Die **technische Reaktionskinetik** ergibt sich aus systembedingten Randbedingungen und beinhaltet die intrinsische Reaktionskinetik sowie makroskopische Parameter[A]. Die intrinsische Reaktionskinetik ist meist um Größenordnungen schneller und somit aus technischer Sicht nur von untergeordneter Bedeutung. Allgemein haben Metallhydride als Pulver eine niedrige Wärmeleitfähigkeit (< 1 W m^{-1} K^{-1}, [66, 173]) und einen großen thermischen Kontaktwiderstand zum Reaktionsbett, wodurch der Wärmetransport häufig den maßgeblich begrenzenden Faktor der technischen Reaktionskinetik bildet. Die Wärmeleitfähigkeit der Pulverschüttungen kann über verschiedenste Ansätze gezielt beeinflusst werden. Konstruktiv sind optimierte Geometrien zur Distanzverringerung der Wärmeübertragung und vergrößerte Wärmeübergangsflächen zu nennen. Zudem können Wärmeleitstrukturen (passiv: Rippen, Gitter etc.; aktiv: Kanäle mit Thermofluid) [174–176] oder metallische Schäume [177] in das Hydridpulver eingebettet werden. Alternativ kann die Wärmeleitung durch die gezielte Beimischung von Kohlenstoff oder metallischen Pulvern (z. B. Al, Cu) [36], sowie der Materialverdichtung zu Pellets, positiv beeinflusst werden. Neuere Ansätze[B] beschäftigen sich mit der Beimischung und Verpressung von natürlich expandiertem Graphit (ENG) [62]. Zumeist erreichen verpresste Materialien oder Schäume die besten Resultate, da hier der Kontaktwiderstand durch die direkte Verbindung deutlich herabgesetzt wird. Der Stoff- bzw. Gastransport ist vergleichsweise von geringer Bedeutung für den direkten Wärmetransport [178]. Gleichwohl zeigt dieser indirekt anhand der Wasserstoffpermeabilität einen erheblichen Einfluss auf die Materialkinetik. So zeigen verpresste Pellets gegenüber dem Pulvermaterial zwar eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit (positiv für Kinetik), haben hingegen eine gehemmte Wasserstoffleitung durch die geringere Porosität (negativ für Kinetik).

[A] Dabei sind Wärme-/Stoffaustausch, sowie ein zeitlicher und örtlicher Wechsel der Materialeigenschaften, berücksichtigt.

[B] Durch das jeweilige Mischverhältnis und dem Pressdruck können Wärmeleitfähigkeiten von 38 W m^{-1} K^{-1} mit anisotropem Charakter (radial zur Pressrichtung) realisiert werden.

2.4 Infrarotspektroskopie

Im folgenden Kapitel werden die relevanten Grundlagen zur Infrarotspektroskopie aufgezeigt. Dabei wird zunächst die Entstehung der Molekülschwingungen auf klassischer und quantenmechanischer Ebene behandelt sowie deren Auswahlregeln anhand der Molekülsymmetrie und Charaktertafeln. Zudem werden die typischen Schwingungsformen des Natriumalanats aufgezeigt. Anschließend wird die technische und methodische Seite der FTIR-ATR-Spektroskopie erläutert, bevor auf die Effekte der anomalen Dispersion und deren Einfluss auf die Messmethode eingegangen wird.

Einführung: Die Analyse mittels IR-Schwingungsspektroskopie richtet sich auf Atomgruppierungen mit kovalenten Bindungen, konkret Moleküle und komplexe Ionen, da Atome und einfache Ionen keinen Effekt hervorrufen. Durch die spezifischen Frequenzlagen und Intensitäten der Absorptionsbanden einer Substanz, kann eine präzise Stoffidentifizierung erfolgen. Die Lage der Absorptionsbanden wird über die Frequenz f oder Wellenlänge λ definiert – beides reziproke Größen der Lichtgeschwindigkeit c. Üblicherweise werden diese jedoch über die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ angegeben [179]:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{c} \cdot f = \frac{1}{\lambda} \qquad \text{mit} \qquad c = f \cdot \lambda \tag{2.20}$$

Aus apparativen Gründen ist es sinnvoll den Infrarotbereich in drei Teilbereiche einzuordnen – das kurzwellige nahe Infrarot (NIR), das mittlere Infrarot (MIR) und das langwellige ferne Infrarot (FIR), wie in Tabelle 2.8 gezeigt. Die molekularen Schwingungsübergänge sind hauptsächlich im MIR zu beobachten und deren Obertöne im NIR. Der FIR-Bereich beinhaltet Molekülrotationen und Gitterschwingungen in Festkörpern.

Tabelle 2.8: Unterteilung des infraroten Spektralbereiches [179, 180].

IR-Bereich	Wellenlänge λ [µm]	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Schwingungstyp
Nahes Infrarot (NIR)	0,8 – 2,5	12500 – 4000	Obertöne
Mittleres Infrarot (MIR)	2,5 – 25	4000 – 400	Grundschwingungen (intramolekular)
Fernes Infrarot (FIR)	25 – 1000	400 – 10	Rotationsgebiet (inter-/ intramolekular)

2.4.1 Molekülschwingungen

2.4.1.1 Klassische und quantenmechanische Betrachtung

Die Ansätze zur Erklärung der Wechselwirkung von Materie mit Strahlung sind von vielfältiger Natur. Da die quantenmechanische Beschreibung von molekularen Vorgängen oft unanschaulich ist, können Modelle der klassischen Mechanik zur Beschreibung einfacher spektroskopischer Zusammenhänge herangezogen werden [179]. Vereinfacht bilden Moleküle eine Ansammlung von Massenpunkten, die von masselosen elastischen Federn auf ihren Gleichgewichtslagen zusammengehalten werden (Abb. 2.17a).

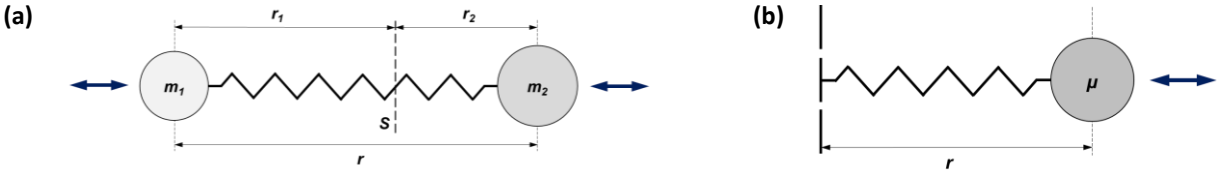


Abb. 2.17: a) Hantelmodell des harmonischen Oszillators eines zweiatomigen Moleküls. b) Modell zur Schwingung bzw. Rotation der reduzierten Masse μ gegen eine feste Achse.

Die Annahme ermöglicht für den einfachsten Fall eines zweiatomigen Moleküls und dem Modell des *harmonischen Oszillators* die Aufstellung der Schwingungsgleichung über die klassische Mechanik. Für die Rückstellkraft F mit der Federkonstanten k gilt das Hooke'sche Gesetz. Dabei beschreibt $V(\Delta r)$ die potentielle Energie und Δr die Auslenkung zur Gleichgewichtslage. Durch Integration erhält man:

$$F(\Delta r) = -\frac{\mathrm{d}V(\Delta r)}{\mathrm{d}\Delta r} = -k\Delta r \quad \xrightarrow{\text{Integration}} \quad V(\Delta r) = \frac{1}{2}\, k(\Delta r)^2 \tag{2.21}$$

Zur vereinfachten mathematischen Beschreibung wird der Ursprung des Molekülkoordinatensystems in den Schwerpunkt des Zwei-Teilchen-Systems mit der Schwerpunktkoordinate s gelegt. Mit der Bedingung $s = 0$ ergeben sich die Abstände r_1 und r_2, deren Betrag den Abstand r der Atome zueinander als interne Koordinate beschreiben. Da sich die beiden Massen m_1 und m_2 gegeneinander um den Schwerpunkt bewegen, resultiert daraus die reduzierte Masse μ:

$$s = \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2} \quad \xrightarrow{s=0} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.22}$$

Die reduzierte Masse repräsentiert die Eigenschaften der zwei Einzelmassen und ermöglicht anhand einer einzelnen fiktiven Masse deren Relativbewegung zu beschreiben (Abb. 2.17b). Für die zugehörige Schwingung ergibt sich die Differentialgleichung nach Gl. 2.23:

$$\mu \frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} + \mathrm{k}\,\Delta\mathrm{r} = 0 \tag{2.23}$$

Die resultierende Schwingungsfrequenz für den Oszillator berechnet sich zu:

$$v = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.24}$$

Die Gesamtenergie des harmonischen Oszillators setzt sich aus der potentiellen Energie V und der kinetischen Energie T zusammen, die bei dem Schwingungsvorgang fließend ineinander umgewandelt werden. Für die Beschreibung des atomaren Schwingungsvorgangs reicht die klassische Mechanik nicht mehr aus, da die Schwingungszustände gequantelt sind. Es sind immer nur bestimmte Auslenkungen möglich. Für den Übergang zur quantenmechanischen Betrachtung werden die mechanischen Größen sogenannten Operatoren zugeordnet. Die Gesamtenergie wird über den Hamilton-Operator beschrieben:

$$H = T + V \tag{2.25}$$

Für ein quantenmechanisches System ergeben sich die stationären Energiezustände als Lösung der Eigenwertgleichung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung. Darin ist ψ die Eigenfunktion und E der zugehörige Energieeigenwert des Systems. Für ein 1D-Einteilchensystem lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$H\psi = E\psi \quad \Longrightarrow \quad -\frac{\hbar}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\,\psi = E\psi \tag{2.26}$$

Dabei gilt für $\hbar = h/2\pi$ mit dem Planck`schen Wirkungsquantum h. Durch die komplexe Zustandsfunktion eines Systems, ist die reelle Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im Koordinatenelement dx durch das Produkt der Eigenfunktion mit der konjugiert komplexen Funktion ψ^* gegeben. Sind die Funktionen normiert, ergibt sich bei Aufsummierung bzw. Integration der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten über den Raum der Wert 1 (vgl. Abb. 2.18a):

$$\psi\psi^*\mathrm{d}x = \mathrm{d}W \tag{2.27}$$

$$\int \psi\psi^*\mathrm{d}x = \int \mathrm{d}W = 1 \tag{2.28}$$

Die daraus folgenden diskreten Energiezustände (Energieeigenwerte des Oszillators) bzw. Schwingungsenergien entsprechen Gl. 2.29.

$$E_\mathrm{v} = hv\left(\mathrm{v} + \tfrac{1}{2}\right) \quad \text{mit} \quad \mathrm{v} \in \mathbb{Z}_0^+ \tag{2.29}$$

Dabei ist v die zuvor definierte klassische Oszillatorfrequenz und v die Schwingungsquantenzahl mit ganzzahligen positiven Werten und Null als Grundzustand des Systems. Als Energieübergänge sind nur $\Delta\mathrm{v} = \pm 1$ erlaubt, was der sogenannten (speziellen) Auswahlregel entspricht und die Wechselwirkung zwischen dem Oszillator und der elektromagnetischen Strahlung abbildet (Herleitung über zeitabhängige Schrödinger-Gleichung). Unter Betrachtung von Gl. 2.24 ergibt dies für die Schwingungsfrequenz eine Abhängigkeit von den Atommassen und den wirkenden Bindungskräften bei gleicher Molekülgeometrie. Im molekularen Modell wird die Konstante k als Kraftkonstante bezeichnet.

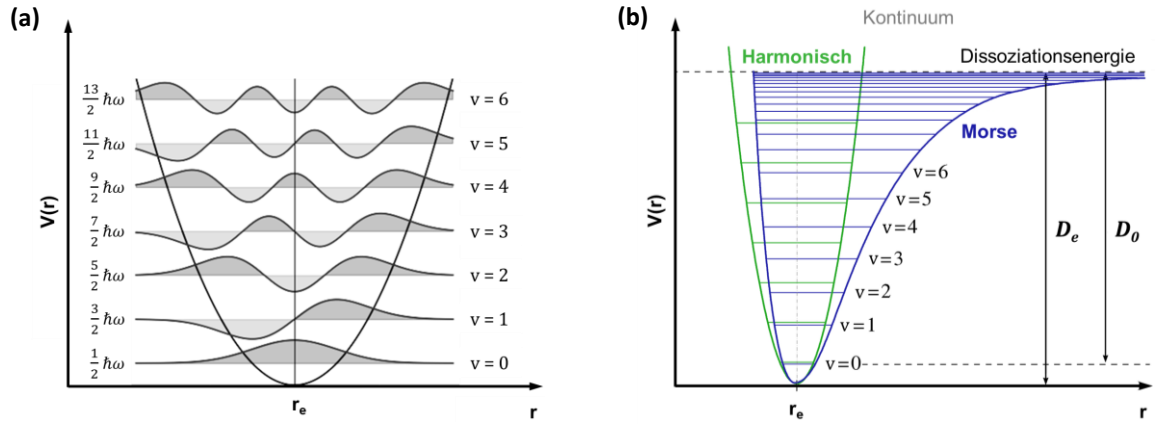


Abb. 2.18: a) Potentielle Energie der ersten diskreten Energiezustände der Wellenfunktionen (Eigenfunktionen) des eindimensionalen harmonischen Oszillators. b) Vergleich des harmonischen Oszillators gegenüber dem empirischen anharmonischen Oszillator (Morse-Potential) – r_e = Gleichgewichtslage; r = Atomabstand; D_0 = chemische Dissoziationsenergie; D_e = spektroskopische Dissoziationsenergie.

Analog zur Schwingungsenergie E_v kann auch die Rotationsenergie E_r eines Moleküls mit I als Trägheitsmoment und ω als Kreisfrequenz über die klassische Mechanik beschrieben werden:

$$E_r = \frac{1}{2} I\omega^2 \qquad \text{mit} \qquad \omega = 2\pi v_{rot} \tag{2.30}$$

Zur quantenmechanischen Beschreibung liefert wieder die Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung diskrete Energiewerte nach Gl. 2.31. Hierbei ist J die Rotationsquantenzahl mit positiven ganzzahligen Werten und Null. Im Gegensatz zur Schwingungsenergie hat das Molekül für $J = 0$ keine Rotationsenergie, die mit steigendem Trägheitsmoment abnimmt.

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \qquad \text{mit} \qquad J \in \mathbb{Z}_0^+ \tag{2.31}$$

Wie zuvor erläutert, erfolgt die Energieaufnahme durch den Übergang der entsprechenden Atomgruppe aus dem Energiezustand E“ in den Zustand E‘ mit höherer Quantenzahl (Gl. 2.29 und Gl. 2.31). Zudem muss die Frequenzbedingung ($\Delta E = h \cdot v$) erfüllt sein. Die jeweiligen Quotienten werden als Term bezeichnet. Durch die Termdifferenz eines Energieüberganges erhält man die Wellenzahl der absorbierten Strahlung:

$$E' - E'' = h \cdot v = h \cdot \tilde{v} \cdot c \qquad \Longrightarrow \qquad \tilde{v} = \frac{E'}{h \cdot c} - \frac{E''}{h \cdot c} \tag{2.32}$$

Für einen Schwingungsterm eines harmonischen Oszillators gilt Gl. 2.33 (nach Gl. 2.29 und Gl. 2.32), wobei die Differenz zweier benachbarter Terme ($\Delta \mathrm{v} = 1$) über $\tilde{v}$ gegeben ist (äquidistantes Termschema).

$$G(\mathrm{v}) = \frac{E_\mathrm{v}}{h \cdot c} = \tilde{v}\left(\mathrm{v} + \frac{1}{2}\right) \tag{2.33}$$

Da für die Auswahlregel des harmonischen Oszillators $\Delta \mathrm{v} = \pm 1$ gilt, sollte nur eine Absorptionsbande im Spektrum bei der Wellenzahl $\tilde{v}$ zu finden sein – real ist dies nicht der Fall. Das Modell des harmonischen Oszillators setzt voraus, dass die Anziehungskräfte der Atome proportional zu deren Auslenkung aus der Ruhelage sind. Dementsprechend würden die Anziehungskräfte bzw. potentielle Energie der Atome mit wachsendem Abstand unbegrenzt zunehmen. Erfahrungsgemäß werden die Anziehungskräfte zwischen zwei Atomen bei genügend großem Abstand gleich null. Es wird ein Grenzwert erreicht bei dem die Bindung aufbricht – die *Dissoziationsenergie*. Demgegenüber treten abstoßende Kräfte der Atome zueinander bei Annäherung über die Ruhelage des Grundzustandes auf. Die Bindung kann nicht beliebig zusammengestaucht werden. In Wirklichkeit handelt es sich um einen *anharmonischen Oszillator* (vgl. Potentialkurve $V(r)$ aus Abb. 2.18b) [180]. Die Oszillation erfolgt weiter periodisch, jedoch nicht sinusförmig, wodurch die Termdifferenzen mit steigender Quantenzahl abnehmen (Energieniveaus rücken zusammen). Als Folge der Anharmonizität sind auch höhere Schwingungsübergänge erlaubt:

$$\Delta \mathrm{v} = \pm 1, 2, 3, \ldots \tag{2.34}$$

Diese Art von Übergängen in höhere Terme werden *Oberschwingungen* genannt, da deren Frequenz beim vielfachen Wert (nicht exakt, leicht darunter) der Grundschwingung (auch Fundamentalschwingung) liegt. Durch die abfallende Übergangswahrscheinlichkeit in höhere Terme weisen Oberschwingungen nur einen Bruchteil der Intensität der Grundschwingung vor. Die potentielle Energie wird annähernd durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung für das empirische Morse-Potential beschrieben [181]:

$$E_{\mathrm{v}} = h\,v\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right) - h\,v\,x_e\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)^2 \qquad \text{mit} \qquad x_e = \frac{h^2{\omega_0}^2}{4D_e}\ ;\ \omega_0 = \frac{a}{2\pi}\sqrt{\frac{2D_e}{m}} \tag{2.35}$$

Die Anharmonizitätskonstante x_e kennzeichnet den Gleichgewichtsbindungsabstand im Potentialminimum, D_e die spektroskopische Dissoziationsenergie und ω_0 die Frequenz, mit der die Teilchenmasse m und die Konstante a (molekülspezifische Größe) des Morsepotentials verknüpft sind.

Analog zu dem Schwingungsterm gilt für den Rotationsterm nach Gl. 2.31 und Gl. 2.32:

$$F(J) = \frac{E_r}{h\,c} = \frac{h}{8\pi^2\,c\,I}\,J(J+1) \tag{2.36}$$

Die Frequenzen reiner Rotationsanregungen liegen im Mikrowellenbereich, der nicht genügend Energie zur Anregung von Schwingungen bereitstellt. Neben und gemeinsam zu den Schwingungen können im IR-Bereich gleichzeitig niederenergetische Rotationen angeregt werden. Dies hat ein vielbandiges Spektrum zur Folge – ein Rotations-Schwingungs-Spektrum[A]. Die Energie des *rotierenden Oszillators*, auch *oszillierenden Rotators*, setzt sich dabei aus den Energieanteilen des anharmonischen Oszillators und des nicht-starren Rotators zusammen. Der Atomabstand unterliegt dabei sowohl dem Schwingungszustand, als auch dem Einfluss der Zentrifugalkraft aus der Rotation. Eine detaillierte Betrachtung der Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung kann Ref. [179–181] entnommen werden.

2.4.1.2 Wechselwirkungsprinzip, Auswahlregeln und Schwingungsarten

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen kann vereinfacht anhand eines Dipols, also eines Moleküls mit unsymmetrischer Ladungsverteilung, beschrieben werden (Abb. 2.19a). Die Atome sind mechanisch betrachtet durch eine masselose Feder verbunden. Bei Einwirkung einer äußeren elektrischen Feldkraft wird der Dipol in Feldrichtung ausgerichtet und die Ladungen erfahren eine Bindungsvergrößerung (Abb. 2.19b). Analog zur Mechanik lassen sich Ladung und Atomabstand gegenüber der Feldkraft zum Moment des Dipols zusammenfassen – dem Dipolmoment[B]. Wird das Molekül durch ein Wechselfeld angeregt, fängt dieses an zu rotieren und in der Bindungslänge entsprechend dem Modell des harmonischen Oszillators zu schwingen.

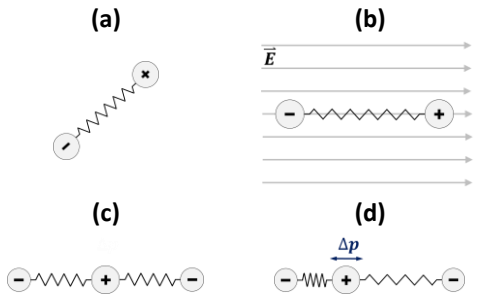


Abb. 2.19: a) Unsymmetrisches Molekül im feldfreien Raum und b) Ausrichtung im *E*-Feld (gestreckt). c) Symmetrisches Molekül und d) induziertes dynamisches Dipolmoment.

Voraussetzung zur Anregung eines Schwingungsübergangs durch eine elektromagnetische Welle ist aber nicht die anfängliche Polarisation eines Moleküls, sondern die Dipolmomentänderung anhand einer Schwingungsanregung [179]. Ein lineares Molekül (z. B. CO_2 aus Abb. 2.19c) besitzt symmetriebedingt kein anfängliches Dipolmoment. Dennoch kann das Molekül zur asymmetrischen Streckschwingung mit dem dynamischen Dipolmoment angeregt werden (Abb. 2.19d). Dieses muss sich während der Schwingungsanregung ändern. Es kann vor der Anregung vorhanden sein oder durch die Anregung erst entstehen. Homonukleare zweiatomige Moleküle (z. B. H_2) können nicht durch IR-Strahlung zur Schwingung angeregt werden, da diese kein elektrisches Dipolmoment besitzen. Wie schon zuvor liefert das klassische Modell eine einfache Veranschaulichung

[A] Rotations-Schwingungs-Spektren sind nur dann sichtbar, wenn die Moleküle frei rotieren können, wie z. B. in der Gasphase. In Flüssigkeiten und Festkörpern werden die Rotationen unterdrückt.

[B] Da der betrachtete Dipol als Ganzes elektrisch neutral ist, erfolgt durch das Feld keine translatorische Bewegung.

und kann die Realität nicht exakt wiedergeben. Aus der quantenmechanischen Betrachtung folgen diskrete Energiezustände, wodurch auch nur diskrete Energiebeträge aufgenommen werden können. Zur Anregung von Molekülschwingungen/Rotationen kommt es nur, wenn die Frequenz der anregenden Strahlung mit der Frequenz des (temporären) Dipolmoments übereinstimmen.

Die Existenz des Übergangsdipolmoments $\mathbf{R_v}$ wird durch Gl. 2.37 beschrieben, wobei die Intensität des Übergangs proportional zum Quadrat des Betrags $|\mathbf{R_v}|^2$ ist [180].

$$\mathbf{R_v} = \int \psi_v'^{*}\, \hat{\boldsymbol{\mu}}\, \psi_n''\, d\tau \quad \text{mit} \quad \hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i q_i \hat{r}_i \tag{2.37}$$

Dabei entspricht ψ_n'' der Wellenfunktion des Ausgangszustandes, $\psi_v'^{*}$ der Wellenfunktion des angeregten Schwingungszustandes und $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ dem Dipolmomentoperator, der den Übergang bewirkt. Daraus ergeben sich die folgenden Bedingungen bzw. Auswahlregeln[A] für das Übergangsdipolmoment:

$\mathbf{R_v} = 0$ für einen **verbotenen** Übergang, IR-inaktiv (2.38)

$\mathbf{R_v} \neq 0$ für einen **erlaubten** Übergang, IR-aktiv (2.39)

Naturgemäß können zweiatomige Moleküle nur eine Schwingungsbewegung ausführen. Für N-atomige Moleküle lässt sich die Anzahl der Schwingungsformen über die Freiheitsgrade[B] beschreiben [179, 180]:

beliebiges Molekül: $Z = 3N - 6$ (2.40)

lineares Molekül: $Z = 3N - 5$ (2.41)

Die auf diese Weise erhaltene Schwingungsanzahl nennt man die *Normalschwingungen* eines Moleküls und können unabhängig voneinander angeregt werden. Die beteiligten Atome schwingen mit fester Phase und gleicher Frequenz zueinander und können einer bestimmten Schwingungsfrequenz[C] zugeordnet werden.

Die Klassifizierung der Freiheitsgrade vielatomiger Moleküle wird durch deren komplexen Aufbau anhand von Symmetriebetrachtungen erfasst. Grundlage bildet die mathematische Gruppen- und Darstellungstheorie (Punktgruppe, irreduzible Darstellung, Charaktere und Charaktertafeln). Zur Charakterisierung werden die Moleküle auf die mögliche Anwendung von Symmetrieoperationen (z. B. Spiegelung, Drehung) überprüft ohne deren Massenschwerpunkt zu verschieben. Vereinfacht gesagt wird analysiert, wie ein Molekül mit seiner Ausgangslage in Deckung gebracht werden kann. Dadurch kann jedem Molekül eine bestimmte Anzahl an *Symmetrieelementen* zugeteilt werden. Anhand der Symmetrieelemente wird ein Molekül auf eine der 32 *Punktgruppen* zugeteilt [180]. Gegenüber freien Molekülen (Gasphase) haben Kristalle zusätzliche Symmetrieoperationen, bezogen auf die Position unterschiedlicher Moleküle in der Einheitszelle. Durch Erweiterung um Translation, Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen folgen die 230 *Raumgruppen* der Kristalle [183]. Die Einteilung der Punktgruppen erfolgt nach *nicht-entartet* und *entartet*. Moleküle einer entarteten Punktgruppe haben auch entartete Eigenschaften, wodurch für einen bestimmten Energiewert mehrere elektronische oder vibronische Wellenfunktionen existieren.

Die Zuteilung zu den Punktgruppen betrachtet nur den statischen Fall (Molekülkerne in Gleichgewichtsposition). Die Symmetrieelemente müssen aber nicht für alle Eigenschaften der Wellenfunktionen im statischen Fall zutreffen. Die Klassifizierung der Symmetrie dieser Eigenschaften kann mittels *Charaktertafeln*[D] durchgeführt werden. Mit Kenntnis der Punktgruppe werden anhand der Charaktertafel die IR-aktiven (und/oder Raman-aktiven) Schwingungen bestimmt.

[A] Für Gl. 2.37 ist $\mathbf{R_v} \neq 0$ erfüllt, wenn der Integrand einen positiven Wert besitzt. Die Überprüfung erfolgt mittels einfacher Symmetrieüberlegungen und Betrachtung der Charaktertafeln.

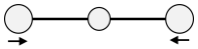
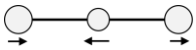
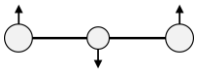
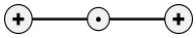
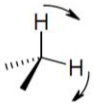
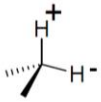
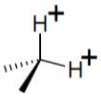
[B] Bei Festkörpern reduziert sich die Anzahl der Freiheitsgrade gegenüber Flüssigkeiten und Gasen, da die Moleküle an bestimmten Positionen (Sites) in der Einheitszelle im Festkörper fixiert sind. Durch den statischen und dynamischen Einfluss des Kristallgitters kann zudem eine Aufsplittung des Energieniveauschemas eines Moleküls hervorgerufen werden und dieses durch die Anregung akustischer Gitterschwingungen weiter beeinflussen [182].

[C] Die Ausnahme gilt bei Entartung. Zudem gibt es auch Ober- und Kombinationsschwingungen und Fermiresonanzen.

[D] Symmetrieoperationen können als Matrizen dargestellt werden. Die Transformation einer Symmetrieoperation ist eine Matrix-Multiplikation. Ist eine Matrix durch Ähnlichkeitstransformationen nicht weiter reduzierbar, wird diese als *irreduzible Darstellung* bezeichnet. In den Charaktertafeln ist die Anzahl der irreduziblen Darstellungen (Zeilen: auch Symmetrierasse/-spezies) zur jeweiligen Symmetrieoperation (Spalten: jede Operation bildet eine Klasse) der Punktgruppe angegeben

Die Arten der Normalschwingungen beliebiger Moleküle lassen sich aus den zuvor beschriebenen gruppentheoretischen Überlegungen ableiten. Allgemein werden Molekülschwingungen nach *Valenzschwingungen* und *Deformationsschwingungen* unterschieden. Die Betrachtung einer Feder zeigt, dass es leichter ist diese zu verbiegen als auseinander zu ziehen. Dieser Zusammenhang gilt auch für Molekülschwingungen, wodurch Biegeschwingungen bei einer tieferen Wellenzahl als die entsprechende Streckschwingung auftreten. Zur Beschreibung der Schwingungsformen werden Abkürzungen und Kürzel verwendet (Tabelle 2.9) [179]. Für ein lineares dreiatomiges Molekül führt die symmetrische Valenzschwingung bei identischen äußeren Atomen zu keiner Dipolmomentänderung (Schwingung => IR-inaktiv). Bei den Deformationsschwingungen sind die gezeigten Beispiele in ihrer Art gleichwertig (lediglich um 90° gedreht). Da die Schwingungen durch unterschiedliche Raumkoordinaten beschrieben sind, ergeben diese zwei verschiedene Normalschwingungen, jedoch mit gleicher Schwingungsfrequenz. Solche Schwingungen werden *entartet* genannt und mit dem *Entartungsgrad* angegeben (hier *zweifach entartete* Schwingung).

Tabelle 2.9: Übersicht der Schwingungsformen und deren Kürzel.

Symbol	Typ	Beispiel	Schwingung (Nr.)	
	Valenzschwingung (*Streckschwingung*)			
ν_s	Symmetrische Valenzschwingung		1	→ ν_1
ν_{as}	Asymmetrische Valenzschwingung		2	→ ν_2
	Deformationsschwingung (*Biege-/Beugeschwingung*)			
δ	Beugeschwingung in Molekülebene; **IP** = **i**n **p**lane		3	→ ν_3
γ	Beugeschwingung aus der Molekülebene heraus; **OOP** = **o**ut **o**f **p**lane; auch $\delta_{(OOP)}$)		4	
δ ϱ t w	**Unterkategorien**	Spreizschwingung „bending“  Pendelschwingung „rocking“  Torsionsschwingung „twist“  Kippschwingung „wagging“		

Neben der Grundschwingung erlaubt die Auswahlregel aus Gl. 2.34 Quantensprünge in höhere Terme, die zu Oberschwingungen führen. Zusätzlich können intensitätsarme Banden aus der Addition zweier oder mehrerer Normalschwingungen oder Differenzbanden noch geringerer Intensität als *Kombinationsschwingungen* auftreten. Haben Normal-, Ober- und Kombinationsschwingungen näherungsweise zufällig gleiche Energien (*zufällige Entartung*) [179], kann es zur Schwingungskopplung (*Fermiresonanz*) kommen, bei der die Oberschwingung der Grundschwingung einen gewissen Energiebetrag entzieht und selbst an Intensität zunimmt. Gleichzeitig rücken die Frequenzen von Ober- und Grundschwingung auseinander. Als Folge der energetischen Aufspaltung entstehen zwei Schwingungsbanden mit ähnlicher Intensität.

Abschließend lässt sich festhalten, dass Anhand der Gruppentheorie die grundsätzlich möglichen Schwingungsanregungen eines Moleküls vorhersagbar sind (IR-aktiv bzw. Raman-aktiv). Dies liefert jedoch keine Aussage zur tatsächlichen Lage, Breite und Intensität der Energieniveaus (erfordert Experiment). Zudem ergibt die gruppentheoretische Betrachtung keine Aussage über die Natur und Anzahl der tatsächlich realisierten Normalschwingungen eines Moleküls. Dafür bedarf es einer detaillierten Schwingungsanalyse. Auch muss nicht jede Schwingung einer bestimmten Bindung im IR-Spektrum vorgefunden werden, da diese zu schwach/klein ausfällt und/oder von anderen Schwingungen überlagert wird. Ferner kann die Anregung der $3N$–5 bzw. $3N$–6 Normalschwingungen außerhalb des IR-Bereichs liegen.

2.4.2 Technik der Schwingungsspektroskopie

2.4.2.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Der Aufbau eines FTIR-Spektrometers besteht im Wesentlichen aus einer IR-Strahlungsquelle, einem Michelson-Interferometer und einem Detektor [179]. Dies wird ergänzt durch mehrere strahlführende und formende Spiegeloptiken, Lochblenden und Chopper. Die Art der Strahlungsquelle ist abhängig von der benötigten Wellenlänge der IR-Strahlung. Für den mittleren IR-Bereich kann z. B. ein Widerstandsheizelement aus Siliziumcarbid, ein sogenannter Globar (200 – 10000 cm^{-1}), verwendet werden. Die Emission ähnelt der eines schwarzen Strahlers. Für den nahen IR-Bereich werden Quarz-Halogen-Lampen (2000 – 25000 cm^{-1}) genutzt. Der ferne IR-Bereich wird mittels Hg-Hochdrucklampen (3 – 200 cm^{-1}) abgedeckt. Zur Signalwandlung (optisch => elektrisch) werden je nach Strahlungsbereich thermische und Fotodetektoren verwendet. Die Detektoren für den mittleren IR-Bereich bestehen zumeist aus Lithiumtantalat ($LiTaO_3$) oder deuteriertem Triglycinsulfat (DTGS) und nutzen zum Strahlungsnachweis den pyroelektrischen Effekt.

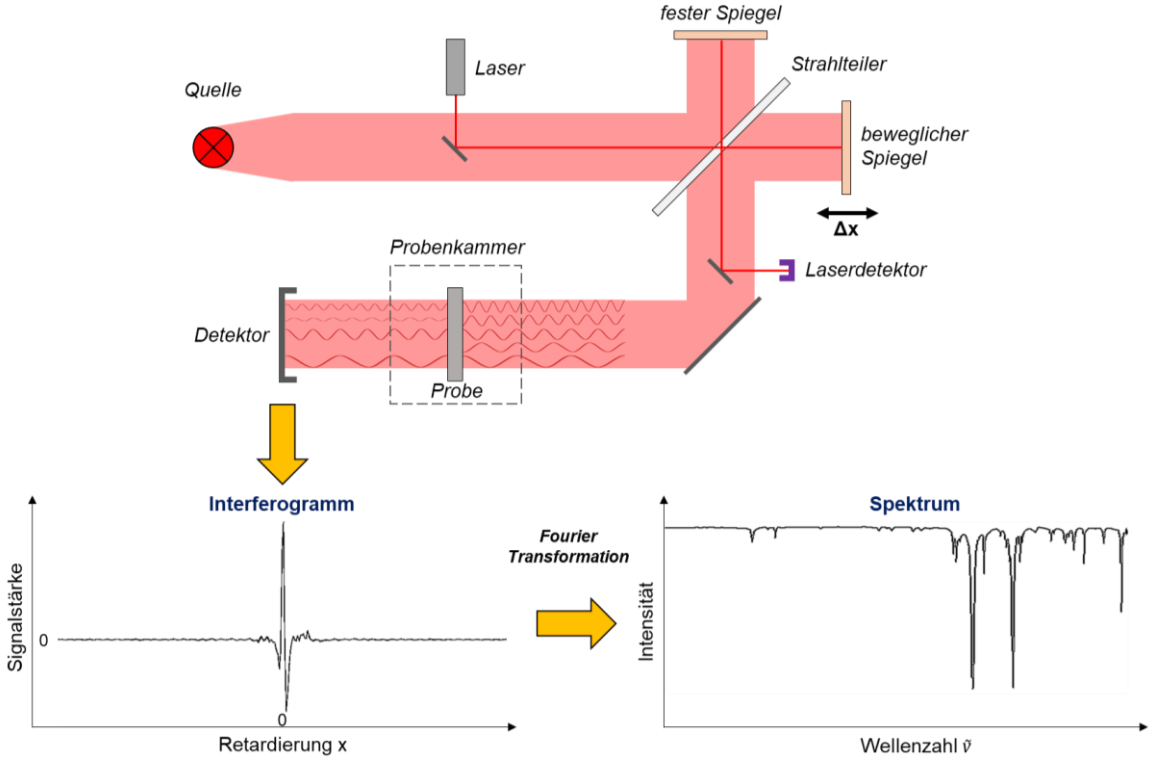


Abb. 2.20: Schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbaus eines FTIR-Spektrometers und Entstehung des Spektrums anhand des Interferogramms. Anmerkung: Die Probenkammer kann auch vor dem Interferometer liegen.

Der grundlegende Aufbau eines FTIR-Spektrometers ist schematisch in Abb. 2.20 dargestellt. Die IR-Strahlung trifft von der Quelle auf den Strahlteiler, wo der Strahl auf zwei Pfade aufgeteilt wird. Ein Pfad führt zu einem festen Referenzspiegel, während der andere Pfad zu einem verstellbaren Spiegel läuft. An den Spiegeln werden die Strahlen zurück zum Strahlteiler reflektiert und erneut zusammengeführt. Anschließend verläuft der zusammengeführte Strahl über die Probenkammer zur Probe und weiter zum Detektor zur Signalerfassung. Die Verschiebung Δx des beweglichen Spiegels bewirkt bei gleichen Frequenzen eine konstruktive oder destruktive Interferenz für entsprechenden Gangunterschied δ wie in Gl. 2.42 aufgeführt. Aus $\delta = 2 \cdot \Delta x$ und $n_z \in \mathbb{Z}$ folgt weiter Gl. 2.43.

$$\delta_{kons} = n_z \cdot \lambda \qquad \delta_{des} = \frac{n_z}{2} \cdot \lambda \tag{2.42}$$

$$\Delta x_{kons} = \frac{n_z}{2} \cdot \lambda \qquad \Delta x_{des} = \frac{n_z}{4} \cdot \lambda \tag{2.43}$$

Sind die Abstände der Spiegel zum Strahlteiler identisch, beträgt der Gangunterschied $\delta = 0$. Dadurch interferieren alle Frequenzen des Strahls konstruktiv und es kommt am Detektor zur maximalen Signalstärke. Dies entspricht dem Ausgangspunkt zur Erfassung der Verschiebung Δx des verstellbaren Spiegels. Durch die

Verschiebung des Spiegels in beide Richtungen entsteht eine polychromatische Interferenz, wodurch die Strahlung mit unterschiedlichen Intensitäten gegenüber der Verstellung am Detektor, im sogenannten Interferogramm, aufgenommen wird. Über einen zum IR-Strahl parallel eingekoppelten Laserstrahl wird die Verschiebung erfasst. Der Laser (zumeist HeNe) erzeugt eine monochromatische Interferenz, die durch die gute Definiertheit und Konstanz der Wellenlänge eine sehr genaue Bestimmung der Spiegelposition ermöglicht. Der vom Detektor erfasste Intensitätsverlauf lässt sich durch Gl. 2.44 beschreiben [184]. Dabei entspricht $I(\Delta x)$ der Intensität in Abhängigkeit des verstellten Weges des Spiegels, $I(\tilde{\nu})$ der Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und B der Bandbreite des aufnahmefähigen Signals. Es handelt sich bei Gl. 2.44 gerade um die Fouriertransformierte, wenn nur der Bandbreitenbereich einen Einfluss auf die Intensität hat und außerhalb des Bereiches die Fourier-Transformation null ergibt. Da die Funktion des Interferogramms achsensymmetrisch verläuft (Abb. 2.20), verschwinden die Sinusanteile der Fourier-Transformation.

$$I(\Delta x) = \int_B I(\tilde{\nu})\, cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)\, \mathrm{d}\tilde{\nu} \qquad (2.44)$$

Durch die Fourier-Transformation wird das wegabhängige Signal $I(\Delta x)$ in einen frequenz- bzw. wellenzahlabhängigen Zusammenhang $I(\tilde{\nu})$ – das Spektrum – überführt (Gl. 2.45).

$$I(\tilde{\nu}) = \int_B I(\Delta x)\, cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)\, \mathrm{d}\Delta x \qquad (2.45)$$

Im Spektrum wird die gemessene Signalstärke am Detektor in Abhängigkeit zur Wellenzahl dargestellt. Im Vergleich zu klassischen IR-Messgeräten bietet ein FTIR-Spektrometer eine wesentlich kürzere Messzeit (wenige Sekunden) durch die gleichzeitige Messung aller Wellenlängen und ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis über die Nutzung der gesamten Strahlungsintensität. Typischerweise sind FTIR-Spektrometer als Einstrahlsysteme (ohne Referenzstrahl) zur Messung von Einkanalspektren ausgelegt. In diesen ist der Untergrund, d. h. der spektrale Fingerabdruck der verwendeten Lichtquelle und optischen Elemente (z. B. ATR-Element) enthalten. Um das eigentliche Transmissions- oder Reflexionsspektrum einer Probe zu erhalten, müssen das jeweils getrennt aufgenommene Einkanalspektrum der Probe und das Untergrundspektrum voneinander abgezogen werden. Das Untergrundspektrum entspricht der Messapparatur ohne Probe oder falls erforderlich mit einem geeigneten Ersatz. Üblicherweise wird die Transmission oder Reflexion entsprechend Gl. 2.46 in Prozent angegeben. Da es bei Einstrahlsystemen mitunter schwierig ist die exakten Messbedingungen für Einkanal- und Untergrundspektrum zu reproduzieren, kann dies zu Werten > 100 % führen (z. B. durch Abweichungen der Messpositionierung und Justage). Die Messung kann als Relativmessung aufgefasst werden, wodurch sich die Angabe in beliebigen Einheiten (b. E.) empfiehlt.

$$R(\tilde{\nu}) = \frac{I_{Probe}(\tilde{\nu})}{I_{Untergrund}(\tilde{\nu})} \cdot 100\ \% \qquad (2.46)$$

Prinzipbedingt wird bei der spektralen Messung nicht direkt die Absorption, sondern eine komplementäre Größe gemessen (hier $R(\tilde{\nu})$), die nach Gl. 2.47 in ein Absorptionsspektrum umgerechnet wird.

$$A(\tilde{\nu}) = 1 - R(\tilde{\nu}) \qquad (2.47)$$

Da die Bandenintensität von der Anzahl an absorbierenden Teilchen im Lichtpfad abhängt (z. B. Schichtdicke einer Probe oder bei Flüssigkeiten deren Konzentration), kann ein quantitativer Zusammenhang über das Bourguer-Lambert-Beer'sche Gesetz nach Gl. 2.48 beschrieben werden.

$$E(\tilde{\nu}) = -\log\big(R(\tilde{\nu})\big) = -\log\left(\frac{I_{Probe}(\tilde{\nu})}{I_{Untergrund}(\tilde{\nu})}\right) \qquad (2.48)$$

Daraus ergibt sich die Extinktion $E(\tilde{\nu})$ aus dem in der Praxis verwendeten dekadischen Logarithmus der Transmission bzw. Reflexion. Bei der Abschwächung sind allgemein viele Prozesse (Absorption, Streuung, Beugung und Reflexion) beteiligt. Dominiert die Absorption, spricht man von der Absorbanz[A] (engl. absorbance).

[A] Da in dieser Arbeit die Umrechnung der Spektren nach Gl. 2.48 angewendet wurde, ist mit Absorption immer die Absorbanz gemeint, außer es wird explizit darauf hingewiesen.

Das Reflexions- und Absorptionsspektrum ist qualitativ zu bewerten und liefert keine quantitative Aussage über die absorbierte Energie einer Probe. Dennoch können anhand der Spektren präzise Angaben zur Zusammensetzung und des Zustands der betrachteten Probe über den charakteristischen Verlauf oder die relative Intensitätsverschiebung der Absorptionsbanden getroffen werden.

2.4.2.2 Abgeschwächte Totalreflexion als spektroskopische Methode

Die Infrarotspektroskopie ist zugänglich für vielfältige Probenarten, mikroskopische Stoffmengen und einen breiten Bereich an Temperaturen und physikalischen Zuständen. Allgemein kann zwischen der Messung in Transmission und Reflexion unterschieden werden. Für schwach absorbierende Materialien werden zumeist Transmissionsmessungen eingesetzt, während die Reflexionstechniken eher bei nur schwer oder gar nicht mittels Transmission messbaren Proben (z. B. Lacke, Holz, Fasern) Verwendung finden. Die Reflexionstechniken lassen sich nach interner und externer Reflexion einteilen.

Die *externe Reflexions-Spektroskopie* (ERS) entsteht durch die an der Probenoberfläche reflektierten Strahlung und umfasst die spiegelnde (gerichtete) und diffuse Reflexion. Erstere entsteht mit der Reflexion an glatten Oberflächen (z. B. Spiegel) und Letztere mit der Reflexion an rauen Oberflächen und Pulvern.

Die *interne Reflexions-Spektroskopie* (IRS) begründet sich auf den ersten Arbeiten von FAHRENFORT und HARRICK [185, 186], die unabhängig voneinander die Theorien der IRS-Spektroskopie erarbeiteten. Bei absorbierenden Proben wird diese als ATR-Spektroskopie bezeichnet (engl.: Attenuated Total Reflexion; dt.: Abgeschwächte Totalreflexion). Gegenüber der ERS wird bei der IRS die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung an der Grenzfläche zwischen der Probe und einem Medium mit einem höheren Brechungsindex untersucht.

ATR-Methode: Allgemein treten beim Übergang elektromagnetischer Wellen von einem optisch dichteren Medium (n_1) zu einem weniger dichten Medium (n_2) Brechungs- und/oder Reflexionseffekte auf. Der Anteil des intern reflektierten Strahls nimmt mit steigendem Einfallswinkel θ zu. Der Lichtstrahl im optisch dünneren Medium (n_2) wird gleichzeitig von der Normalen mit steigendem θ weggebrochen. Bei einem definierten Grenzwinkel θ_G (auch kritischer Winkel) tritt das Licht parallel (streifend) zur Grenzfläche aus. Für größere Winkel ($\theta > \theta_G$) wird die gesamte einfallende Strahlung an der Grenzfläche vollständig reflektiert und es kommt zum Phänomen der Totalreflexion. Aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz folgt der kritische Winkel nach Gl. 2.49 [187]:

$$\sin(\theta_G) = \frac{n_2}{n_1} \qquad => \qquad \theta_G = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \tag{2.49}$$

Die ATR-Methode nutzt den Effekt der Totalreflexion über ein hochbrechendes ATR-Element aus – einem kristallinen oder amorphen Material mit ausgezeichneter IR-Transmission. Das ATR-Element wird dazu in einen innigen Kontakt mit der Probe gebracht (Abb. 2.21). Wenn der Einfallswinkel des im ATR-Element verlaufenden Strahlenbündels an der Grenzfläche zur Probe den Grenzwinkel θ_G überschreitet, erfährt dieses eine innere Totalreflexion. Dadurch entsteht entlang der Grenzfläche eine Oberflächenwelle die auch als quergedämpfte oder *evaneszente Welle* bezeichnet wird und in das Probenmedium mit niedrigerem Brechungsindex eindringt. Beim Eintritt der Strahlung in die Probe werden die Frequenzanteile absorbiert, die zur Anregung von Molekülschwingungen geeignet sind. Die übrigen Anteile werden quasi zurückreflektiert und vom Spektrometer aufgenommen. Auf diesem Weg erhält man ein ATR-Spektrum. Mittels Korrekturfaktoren kann dieses zur Vergleichbarkeit an Transmissionsspektren angepasst werden [188]. Die Signalgüte bzw. die Ausprägung der spektralen Signatur ist von einer Vielzahl an Faktoren abhängig, die im weiteren Verlauf noch erläutert werden. Ein Faktor liegt in der geometrischen Beschaffenheit des ATR-Elements [186]. Der Wechselwirkungsbereich, also der Ort an dem die evaneszente Welle entsteht, wird auch „hot spot" genannt. Dieser kann durch die Mehrfachreflexion

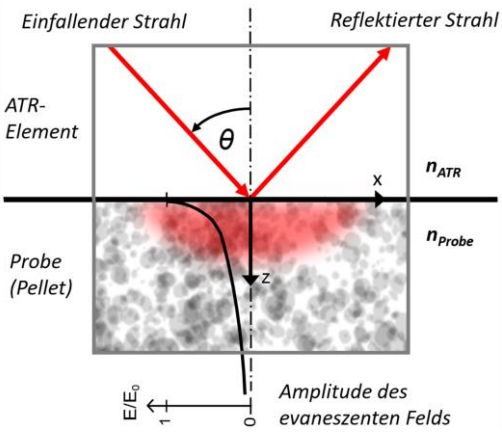


Abb. 2.21: Schematische Darstellung des Prinzips der abgeschwächten Totalreflexion.

in einem länglichen Kristall erhöht werden (von „single bounce“ zu „multi bounce“), um bei schlecht kontaktierbaren Proben (z. B. Fasern) eine ausreichende Signalqualität zu erhalten. Die ATR-Methode ist gegenüber der Transmissionsmessung vorteilhaft, wenn die Probenpräparation nicht einfach zu realisieren ist. Dies gilt bei stark absorbierenden Proben, deren Untersuchungen nur mittels sehr dünner Schichten möglich wären oder erst in eine Trägermatrix eingebracht werden müssen (z. B. Kaliumbromid – KBr). Letzteres kann die Reaktionsfähigkeit einer Probe erheblich einschränken [189]. Zudem können mittels der ATR-Methode störende Interferenzeffekte vermieden werden. Ein besonderes Merkmal der Methode ist die Oberflächensensitivität [186]. Die Eindringtiefe der evaneszenten Welle liegt im Größenbereich einiger Wellenlängen (ca. 5 – 20 μm). Dadurch ist eine adäquate Probendicke gegeben und die Messung entspricht in der Tat keiner reinen Oberflächenmessung. Allerdings kann dies zu abweichenden Ergebnissen bezüglich der Volumeneigenschaften (Bulk) von Proben führen bei denen ein unterschiedliches Verhalten zwischen Volumen und Oberfläche erwartet wird. Absorbieren die Proben zu schwach, ist die ATR-Methode ebenfalls ungeeignet, da selbst bei Mehrfachreflexion (Multibounce innerhalb des ATR-Elements) die Intensität des Messsignals um Größenordnungen unter der einer Transmissionsmessung liegt.

Die evaneszente Welle: Anhand der Maxwell‘schen Gleichungen kann gezeigt werden, dass eine stehende Welle senkrecht zu einer totalreflektierenden Oberfläche durch die Superposition der einfallenden und reflektierten Wellen entsteht[A]. Durch die hohe Leitfähigkeit von Metall ergibt sich an der Metalloberfläche ein Knotenpunkt der interferierenden Wellen mit der Feldstärke $E = 0$ und es dringt eine stark gedämpfte Welle mit nur wenigen Nanometern in das Metall ein [186]. Bei interner Totalreflexion an nichtmetallischen Oberflächen ergibt sich ein abweichender Sachverhalt und durch die richtige Wahl des Einfallswinkels können hohe Feldamplituden mit größerer Eindringtiefe erreicht werden (ca. das Vierfache der Wellenlänge). Die ATR-Methode nutzt die Existenz dieser gedämpften Welle zur Signaleinkopplung in eine Probe. Die eindringende Welle ist nicht transversal und besitzt elektrische Feldkomponenten in allen drei Raumrichtungen, wobei sie sich im Medium in z-Richtung fortpflanzt und exponentiell abfällt (vgl. Abb. 2.22). Für den Feldamplitudenabfall im Abstand zur Oberfläche gilt [186]:

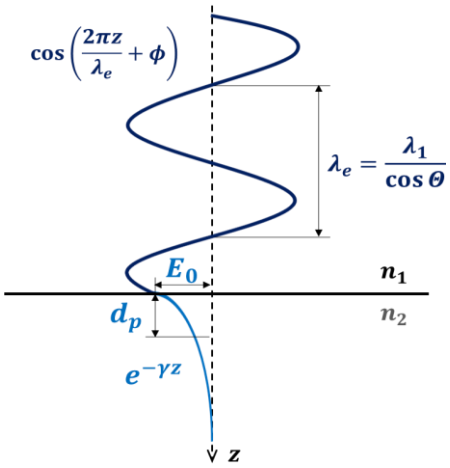


Abb. 2.22: Feldamplitude der stehenden Welle bei interner Totalreflexion nahe der Grenzfläche und exponentiell abfallende evaneszente Welle nach [210].

$$E(z) = E_0\, e^{-\gamma z} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{2\pi\sqrt{(\sin^2\theta - n_{21}{}^2)}}{\lambda_1}\ ;\ n_{21} = \frac{n_2}{n_1}\ ;\ \lambda_1 = \frac{\lambda}{n_1} \qquad (2.50)$$

Dabei entspricht n_{21} dem Brechzahlverhältnis von optisch dichterem zu dünnerem Medium, λ_1 der Wellenlänge im optisch dichteren Medium, E_0 der Feldstärke in der Grenzfläche und $E(z)$ der Feldstärke im Abstand z. Entsprechend Gl. 2.50 ist die Eindringtiefe abhängig von der Feldamplitude E_0 an der Grenzfläche. Diese ist wiederum abhängig von der Polarisationsrichtung und dem Einfallswinkel der Strahlung sowie dem Brechzahlunterschied von Medium n_1 und n_2. Auf eine detaillierte Beschreibung zum Verhalten der Feldamplituden wird an dieser Stelle abgesehen und es sei auf Ref. [186] verwiesen.

Die evaneszente Welle beinhaltet keinen Energietransport in x-Richtung (Ausbreitungsrichtung der Strahlung) und entspricht somit einer Oberflächenwelle, die sich parallel zur Einfallsebene fortpflanzt. Andernfalls ginge bei jeder Reflexion Intensität verloren und es käme zu keiner Totalreflexion. Der Energieabzug erfolgt durch die Ausbreitung in einem absorbierenden Medium, was zur Abschwächung der Reflexion führt. Ist dieser Effekt vernachlässigbar (keine Absorption) spricht man auch von frustrierter Totalreflexion (z. B. bei der Strahlaufteilung in einem Strahlteiler-Prisma). Der Prozess des Eindringens und der Reflexion ist mit einem geringfügigen lateralen Strahlversatz in der Einfallsebene verbunden (Goos-Hänchen-Effekt) [192], ist jedoch für die innerhalb der Arbeit durchgeführten Untersuchungen von keiner Relevanz.

[A] Der experimentelle Nachweis gelang 1890 Otto Wiener über die Beobachtung stehender Wellen durch die Interferenz einfallender und reflektierter Strahlung an einer Spiegeloberfläche [190, 191].

Eindringtiefe d_p der evaneszenten Welle: Ein besonders wichtiger Parameter der ATR-Methode ist die Eindringtiefe d_p des evaneszenten Feldes in die Probe. Der Begriff „depth of penetration“ wurde von HARRICK [190] geprägt und definiert die Eindringtiefe auf den Wert[A] bei dem die Feldamplitude auf e^{-1} abgefallen ist. Nach Gl. 2.50 ergibt sich für die Eindringtiefe $z = d_\mathrm{p} = 1/\gamma$ und somit:

$$d_\mathrm{p} = \frac{\lambda_1}{2\pi\sqrt{\sin^2\theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} = \frac{\lambda}{2\pi n_1\sqrt{\sin^2\theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{{n_1}^2\sin^2\theta - {n_2}^2}} \qquad (2.51)$$

Entsprechend Gl. 2.51 ist die Eindringtiefe vom Brechungsindexverhältnis, dem Einfallswinkel θ und der Wellenlänge λ abhängig. Die Eindringtiefe wird umso höher, je näher die Brechungsindizes zusammenrücken und je näher der Einfallswinkel am Grenzwinkel liegt. Der Grenzwinkel folgt wiederum aus den Brechzahlen (Gl. 2.49). Zudem sind durch die Berücksichtigung der chemischen und mechanischen Stabilität nicht beliebige ATR-Materialien und somit Brechzahlen verwendbar.

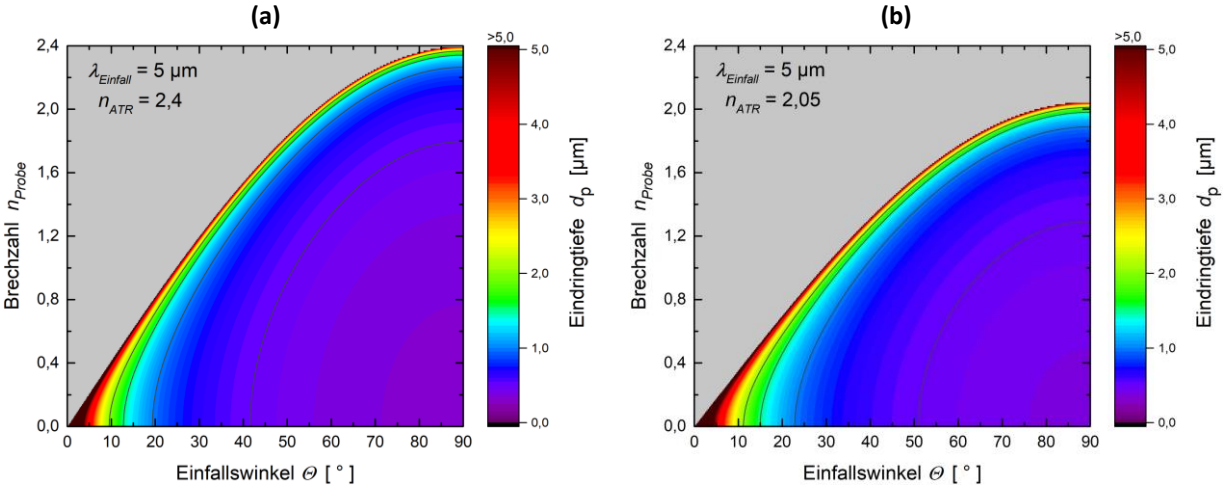


Abb. 2.23: Verteilung der Eindringtiefe bei einer festen Wellenlänge von λ = 5 µm in Abhängigkeit zur Probenbrechzahl und des Einfallswinkels für a) Zinkselenid bzw. Diamant mit n_{ATR} = 2,4 und b) Zirkonoxid mit n_{ATR} = 2,05 als ATR-Element.

Abb. 2.23 zeigt die Eindringtiefe für Zinkselenid (ZnSe) bzw. Diamant und Zirkonoxid (ZrO_2) als ATR-Element in Abhängigkeit zum Brechungsindex der Probe und des Einfallswinkels bei fester Wellenlänge. Die graue Fläche kennzeichnet den Bereich, wo die Bedingung zur Totalreflexion nicht mehr erfüllt ist. Für die Brechzahl der Probe sind auch Werte von 0 – 1 angegeben, was zunächst abwegig erscheinen mag. Durch den Einfluss der anomalen Dispersion um eine Absorptionsbande können jedoch auch Werte $n < 1$ auftreten (siehe Kapitel 2.4.2.3). Die Eindringtiefe zeigt nahe dem Grenzwinkel besonders hohe Werte und flacht mit steigendem Abstand vom Grenzwinkel schnell ab. Für $\theta \rightarrow \theta_G$ zeigt Gl. 2.51 eine Polstelle, wodurch die Eindringtiefe (mathematisch) ins Unendliche wächst. Im realen Fall wird die eindringende Welle durch das Probenmaterial absorbiert und es bleibt bei Eindringtiefen im Bereich einiger Wellenlängen. Insgesamt zeigen weite Bereiche des Feldes eine ähnliche Größenordnung für die Eindringtiefe – schon bei geringem Abstand zum Grenzwinkel (blau – lila). Neben dem Einfluss der beschriebenen Größen steigt die Eindringtiefe nach Gl. 2.51 proportional zur Wellenlänge (Abb. 2.24a). Der Einfluss erscheint trivial, führt jedoch bei der Darstellung in Wellenzahlen durch den reziproken Charakter gegenüber der Wellenlänge zu einem deutlich anderen Bild (Abb. 2.24b). Ab einem Bereich von ca. 2000 cm^{-1} entsteht eine merkliche Zunahme der Eindringtiefe für kleine Wellenzahlen. Im Verglich zu Transmissionsspektren werden daher Banden bei großen Wellenlängen bzw. kleiner Wellenzahl verstärkt dargestellt.

[A] Die Amplitude des Feldes beträgt bei dieser Tiefe noch ca. 37 %. MIRABELLA ermittelte die tatsächliche Eindringtiefe auf einen Wert von maximal 3 d_p [193]. Der wesentliche Informationsgehalt stammt aber aus dem grenzflächennahen Bereich.

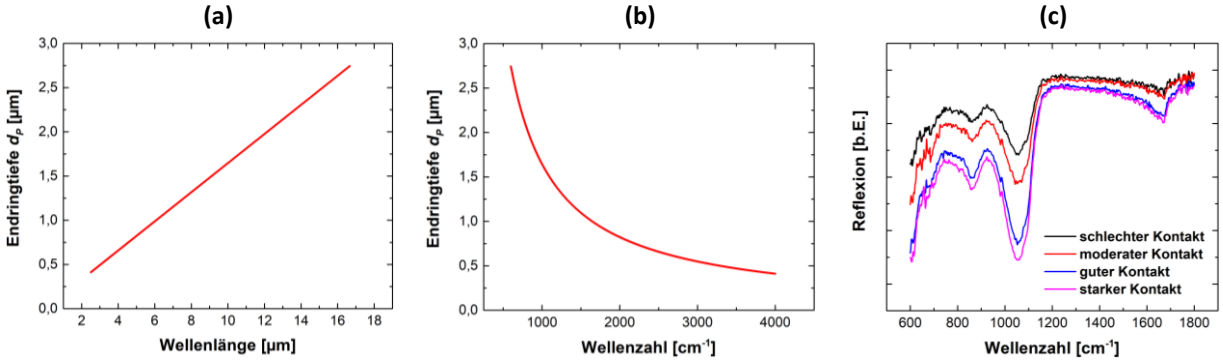


Abb. 2.24: Gegenüberstellung der Eindringtiefe d_p in Abhängigkeit zur a) Wellenlänge und b) Wellenzahl bei sonst konstanten Parametern (n_{ATR} = 2,4; n_{Probe} = 1,84; θ = 60°). c) Spektrale Signatur mittels ATR-Fasersondenmessung bei steigendem Anpressdruck der Probe an das ATR-Element – Probe: Kupfersulfat ($CuSO_4$).

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich im Wesentlichen auf den allgemeinen Fall der Totalreflexion. Für absorbierende Medien ist der Zusammenhang komplexer. Dies soll qualitativ anhand der effektiven Eindringtiefe d_e erläutert werden. Diese entspricht jener Probendicke, welche die gleiche Absorbanz bei einer Probe mittels Transmissionsmessung liefern würde. Häufig werden d_e und d_p einfach miteinander gleichgesetzt bzw. verwechselt, da die Werte eine ähnliche Größenordnung annehmen. Für dicke Proben ($d >> d_p$; bulk) ergibt sich die effektive Probendicke unter Berücksichtigung von Gl. 2.50 zu:

$$d_e = \frac{n_{21}}{\cos\theta}\int_0^\infty E^2 dz \quad => \quad d_e = \frac{n_{21}\,{E_0}^2 d_p}{2\cos\theta} \qquad (2.52)$$

Für dünne Schichten ($d << d_p$) entsteht ein gesondert zu diskutierender Fall, der hier nicht weiter behandelt wird [186]. Gl. 2.52 zeigt vier Faktoren, welche die Größe und Stärke der Einkopplung der evaneszenten Welle in das optisch dünnere Probenmedium vorgeben:

I. Elektrische Feldstärke: Stärke der stehenden Welle an der Reflexionsgrenzfläche (E_0^2), die mit steigendem Einfallswinkel θ abnimmt. Für schwach absorbierende Medien wird E_0 als konstant angenommen.

II. Probenfläche (Querschnitt): Der Aufnahmebereich der proportional zu $1/\cos\theta$ und mit steigendem Einfallswinkel θ zunimmt (vgl. schräger Einfall bei Transmission).

III. Brechzahlverhältnis: Anpassung der Brechzahlverhältnisse des optisch dünneren zum optisch dichteren Medium (index matching). Verbesserte Einkopplung bei einem Wert nahe $n_{21} = 1$ (unabhängig von θ).

IV. Eindringtiefe: Der stärkste und zugänglichste Faktor ist die Eindringtiefe d_p nach Gl. 2.51 – mit steigendem Einfallswinkel nimmt die Eindringtiefe ab.

Es sei angemerkt, dass die aufgeführten Beziehungen aus der Näherung für schwach absorbierende Medien stammen und für stark absorbierenden Medien Abweichungen entstehen können. Neben den aufgeführten Effekten gilt es bei der ATR-Methode einen maßgebenden Einfluss immer zu berücksichtigen – die Kontaktierung. Insbesondere bei pulverförmigen Proben muss diese über einen ausreichenden Anpressdruck mit dem ATR-Element in Kontakt gebracht werden. Bei mangelndem Kontakt nimmt die spektrale Ausprägung erheblich ab, wie beispielhaft in Abb. 2.24c an einer Probe aus Kupfersulfat aufgezeigt.

2.4.2.3 Einfluss der Dispersion

Das optische Verhalten einer Probe wird durch deren dielektrische Funktion vorgegeben. Im Infrarotbereich sind es vorwiegend zwei Modelle, das Oszillatormodell und das Drudemodell (für Metalle/Halbleiter), die zur Beschreibung der dielektischen Funktion genutzt werden [194]. Das optische Spektrum entspricht im eigentlichen Sinne keiner genauen Messung des

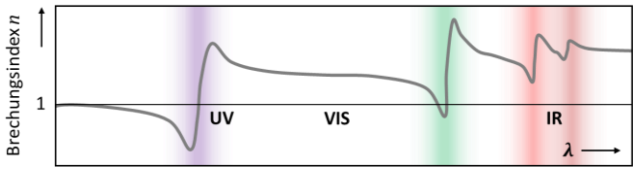


Abb. 2.25: Schamtische Darstellung der Dispersion an dichten Medien mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen: Normal => $dn/d\lambda$ < 0, Anomal => $dn/d\lambda$ > 0.

Absorptionskoeffizienten oder gar des Brechungsindex einer Probe. Zwar sind die Größen n und κ fundamentale Materialeigenschaften, werden durch ihre aufwendige Bestimmung jedoch nur selten zur Materialanalyse herangezogen. Die Aufnahme von Transmissions- und Reflexionsspektren schafft hier Abhilfe. Allerdings weisen die Spektren einen vielseitigen Bezug zu den optischen Konstanten auf. Die anomale Dispersion des Brechungsindex in der Nähe einer Absorptionsbande führt zu komplexen Ausprägungen der spektralen Information (gerade für stark absorbierende Proben und scharfe Banden), wie in Abb. 2.25 dargestellt. Die Änderung des Brechungsindex verursacht wiederum eine Änderung des Reflexionsvermögens an den Grenzflächen, die bei Transmissionsmessungen typischerweise vernachlässigt werden. Dennoch liefert die Methode durch die hohe Reproduzierbarkeit sehr zuverlässige Messdaten. Auch die Art und Form der Probe kann einen erheblichen Einfluss auf den Charakter der Spektren zeigen, wie z. B. die Partikelgröße bei diffuser Reflexion. Die spektrale Messung besteht daher weder aus einem einfachen physikalischen Parameter oder der Kombination zweier optischer Konstanten.

Gleiches gilt für die interne Reflexions-Spektroskopie, die jedoch stärker mit dem Brechungsindex und dem Absorptionskoeffizienten verknüpft ist, sowie vom Einfallswinkel abhängt. Durch Zunahme der Eindringtiefe mit der Wellenlänge sind Banden bei höheren Wellenlängen stärker ausgeprägt. Breite Banden können so eine Aufweitung mit Versatz zu höheren Wellenlängen erhalten. Der Effekt tritt unabhängig von der Dispersion auf. Bei Messungen nahe dem Grenzwinkel kann aber auch eine Bandenverschiebung und Aufweitung durch dispersive Einflüsse entstehen, was nachfolgend qualitativ auf Basis von Ref. [186] erläutert wird. Eine Ausnahme bilden dünne Filme, bei denen die Bandenform/-position nahezu unabhängig von θ ist. Für Messungen einige Grad über dem Grenzwinkel ändert sich der spektrale Charakter außer im Kontrast ebenfalls kaum.

Gerichtete Reflexion ($\theta < \theta_C$):

Bei der gerichteten Reflexion von Dielektrika spielt die Dispersion eine grundlegende Rolle für den Charakter des Spektrums. Dies ergibt sich aus Gl. 2.53 mit der Reflektivität R für genähert senkrechten Einfall. Der Absorptionskoeffizient spielt dabei eine untergeordnete Rolle und kann vernachlässigt werden.

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{2.53}$$

Daraus ergeben sich entsprechend der Fälle $n_1 < n_2$, $n_1 > n_2$ und $n_1 = n_2$ verschiedenartige Spektren. Abb. 2.26a zeigt die Dispersion des Brechungsindex um eine Absorptionsbande und Abb. 2.26c–d die Reflexionsverläufe des jeweiligen Falls über die Wellenzahl. Qualitativ würde sich durch Spiegelung an der Mittelachse die zugehörige Darstellung über die Wellenlänge ergeben.

I. ($n_1 < n_2$): Der Fall entspricht der klassischen Aufnahme eines Reflexionsspektrums (z. B. Probe an Luft). Für die angenommene Dispersionskurve aus Abb. 2.26a folgt der Reflexionsverlauf aus Abb. 2.26b für die Grenzfläche des optisch dichteren und stärker absorbierenden Mediums n_2. Der Verlauf der Reflexion entspricht qualitativ dem Verlauf der Dispersion des Brechungsindex. Typischerweise wird dieses Verhalten bei der Aufnahme von Transmissionsspektren nicht näher betrachtet. Zudem muss bei Transmission nach der Vorder- und Rückseitenreflexion einer Probe unterschieden und ggf. Interferenz an dünnen Schichten berücksichtigt werden. Dadurch kann ein Transmissionsspektrum eine vielseitige Zusammensetzung aus n, κ, Mehrfachreflexion und Interferenz ergeben, die hier nicht näher behandelt wird [186].

II. ($n_1 > n_2$): Der zweite Fall zeigt das Reflexionsspektrum bei höherer Brechzahl des Umgebungsmediums gegenüber der Probe (Abb. 2.26c). Der Reflexionsverlauf hat nun einen spiegelbildlichen Verlauf zur Dispersionskurve durch die Umkehr der Verhältnisse n_1/n_2.

III. ($n_1 = n_2$): Im dritten Fall sind die Brechzahlen der Medien einander angepasst, wodurch keine Reflexion zwischen den Grenzflächen ($R = 0$) erfolgt. Jedoch wird bei Abweichungen von n_2 nahe der Absorptionsbande eine Reflexion auftreten, was zu zwei Spitzen in dem Reflexionsverlauf neben dem Maximum der Absorptionsbande führt (Abb. 2.26d). Die Ausprägung zu kürzeren oder längeren Wellenlängen ist stark von der jeweiligen Abweichung der Brechzahlen zueinander abhängig. Der Effekt bietet die Möglichkeit zur Gestaltung einfacher Schmalbandfilter, die auf Abweichung der Brechzahlverhältnisse basieren.

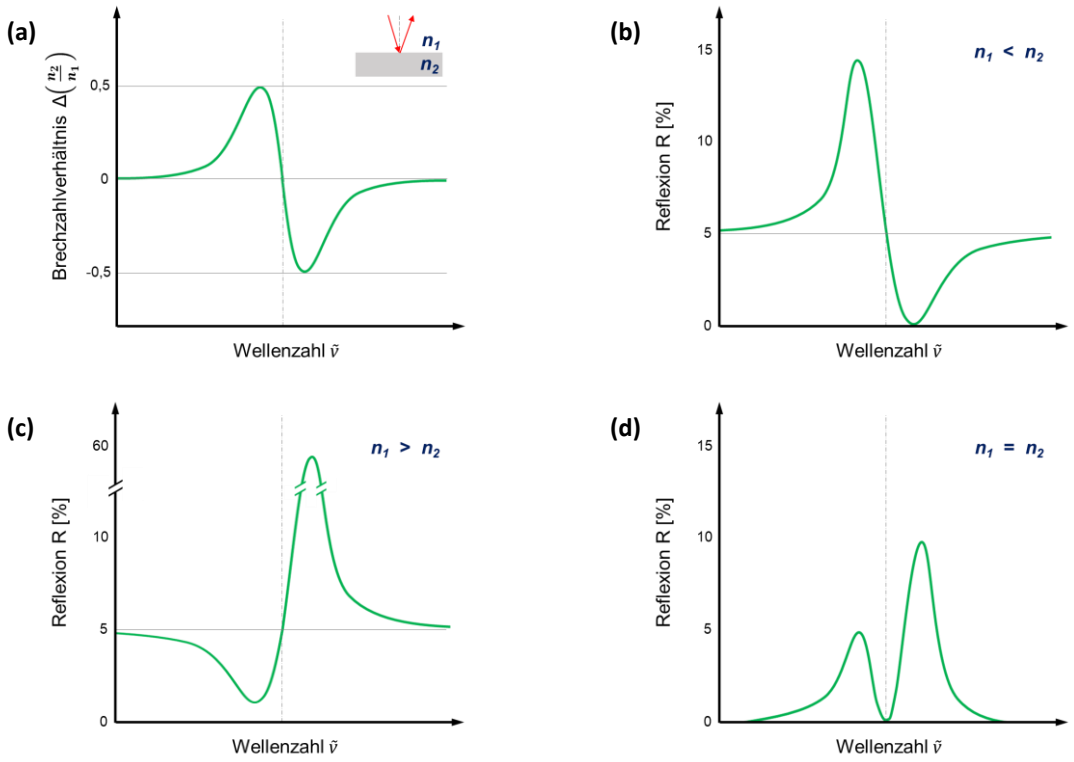


Abb. 2.26: a) Dispersionskurve des Brechungsindex nahe einer Absorptionsbande und zugehörige Reflexionsverläufe für b) $n_1 > n_2$, c) $n_1 < n_2$ und d) $n_1 = n_2$ in Abhängigkeit zur Wellenzahl.

Interne Reflexion ($\theta > \theta_G$):

Bei der internen Reflexionsspektroskopie spielt die Dispersion ebenfalls eine wichtige Rolle für den Charakter des Spektrums. Der Grad des dispersiven Einflusses hängt vom Einfallswinkel ab. Da die Reflektivität über die Fresnel'schen Formeln [195] definiert ist, können gezielt optische Materialparameter durch Messung unter verschiedenen Einfallswinkeln ermittelt werden. Dazu werden einige relevante Fälle anhand von Abb. 2.27 und Abb. 2.28 diskutiert. Abb. 2.27a zeigt die optischen Parameter n_2 und κ_2 im Bereich einer Absorptionsbande entlang der Wellenzahl. Durch den von der Absorptionsbande hervorgerufenen Sprung in der Brechzahl ändert sich auch die Position des Grenzwinkels zur Totalreflexion und folgt im Verlauf der Dispersionskurve (Abb. 2.27b). Für analoge Betrachtungen in Abhängigkeit zur Wellenlänge gilt qualitativ ein an der Mittelachse gespiegelter Kurvenverlauf. Konkret tritt durch den kleinsten Wert der Brechzahl ein minimaler Grenzwinkel ($\theta_{G\,min}$) gegenüber des mittleren, also normalen Grenzwinkels ($\theta_{G\,norm}$) fern einer Absorptionsbande auf. Ebenso tritt für den größten Wert der Brechzahl ein maximaler Grenzwinkel ($\theta_{G\,min}$) auf. Bei vernachlässigbarer Absorption entsprechen die Reflexionskurven für $\theta_{G\,min}$, $\theta_{G\,norm}$ und $\theta_{G\,max}$ den typischen Verläufen aus Abb. 2.27c mit entsprechend steigenden Grenzwinkeln. Mit wachsenden Einfallswinkeln nimmt die Eindringtiefe und elektrische Feldstärke ab. Für einen bei der Messung konstanten Einfallswinkel ändert sich durch die Dispersion daher die Distanz ($\theta - \theta_G$) zum Grenzwinkel, die Brechzahlanpassung (index-matching) sowie die Eindringtiefe und elektrische Feldstärke mit der Wellenlänge bzw. Wellenzahl. Diese drei Faktoren kontrollieren die Einkopplung des elektromagnetischen Feldes in die Probe und haben allesamt höhere Werte auf der langwelligen Seite der Absorptionsbande (linke Seite bei Darstellung über Wellenzahl aus Abb. 2.27a). Als Konsequenz resultiert eine höhere effektive Probendicke (bzw. Absorptionslänge) auf der langwelligen gegenüber der kurzwelligen Seite der Bande, was zu einer Verzerrung des Spektrums führt. Dieser Effekt ist ebenfalls für klassische Reflexions- und Transmissionsmessungen vorzufinden, wird bei interner Reflexion durch die hohe Änderung der Eindringtiefe aber um ein Vielfaches verstärkt abgebildet. Für eine feste Brechzahl $n_1 = ATR\text{-}Element$ größer als der maximale Wert von $n_2 = Probe$ entstehen drei Winkelbereiche, die nachfolgend erläutert werden.

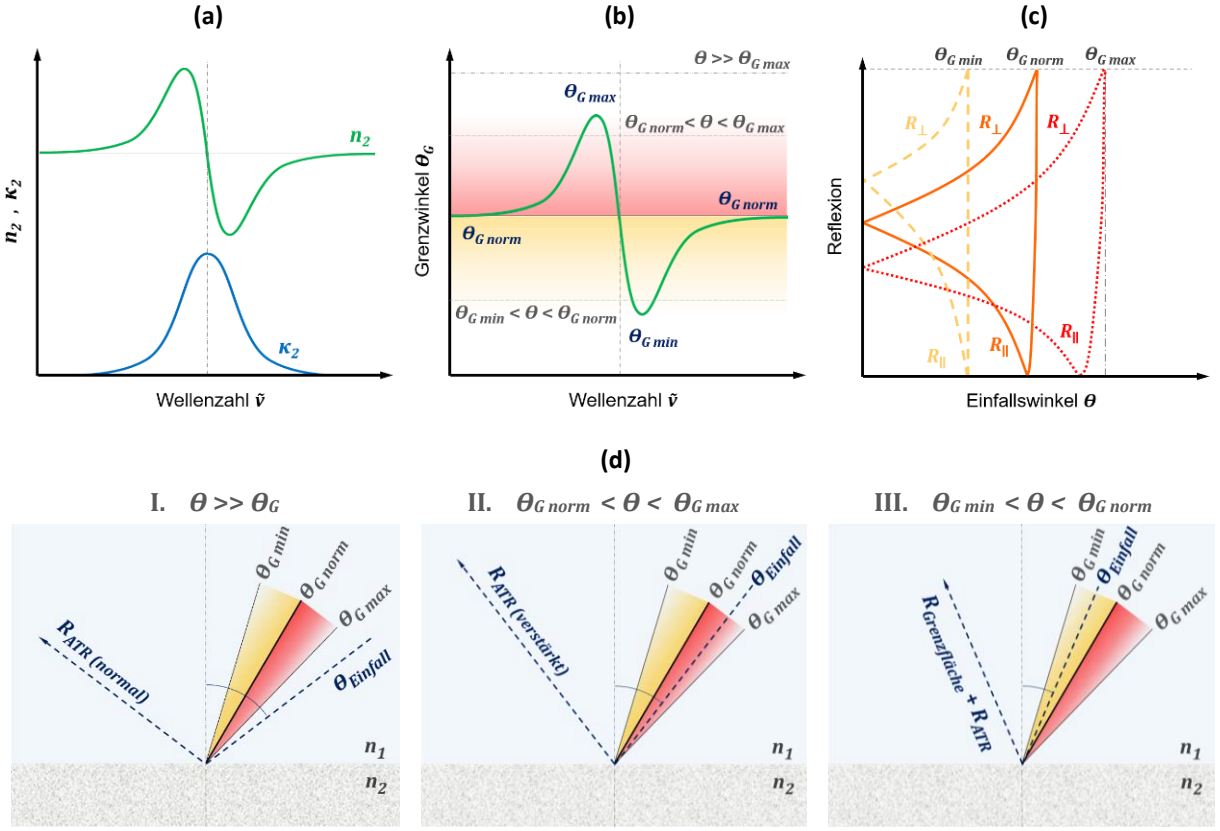


Abb. 2.27: a) Dispersionskurve des Brechungsindex nahe einer Absorptionsbande und b) deren Einfluss auf die Änderung des Grenzwinkels in Abhängigkeit zur Wellenzahl. c) Winkelabhängige Reflexionsverläufe der Fälle $\theta_{G\,min}$, $\theta_{G\,max}$ und $\theta_{G\,norm}$. d) Darstellung des Einfallswinkels gegenüber der Grenzwinkelbereiche.

I. ($\theta >> \theta_G$): Für diesen Fall liegt der Grenzwinkel zur Totalreflexion immer unterhalb des Einfallswinkels (Abb. 2.27b,d). Für große Einfallswinkel ist die Eindringtiefe und Feldstärke nur geringfügig sensitiv gegenüber Änderungen im Brechungsindex (siehe auch Abb. 2.23). Dadurch ändert sich die Eindringtiefe und Feldstärke nur geringfügig bei Verschiebung des Grenzwinkels gegenüber einem festen Einfallswinkel. Das Spektrum (Abb. 2.28a) ähnelt qualitativ dem Absorptionskoeffizienten mit geringer Beeinflussung durch den Brechungsindex[A].

II. ($\theta_{G\,norm} < \theta < \theta_{G\,max}$): Der Winkelbereich zeigt eine deutlich erhöhte Absorption als Folge der höheren Eindringtiefe und Feldstärke, speziell auf der langwelligen Seite der Absorptionsbande (linke Seite). Zudem wandert der Grenzwinkel zu Werten oberhalb des Einfallswinkels für einen bestimmten Wellenlängen- bzw. Wellenzahlbereich (siehe Abb. 2.27b,d). Dadurch fällt die Reflektivität an der Grenzfläche von nahezu 100 % auf einen Wert R_0 ab, der über die gerichtete Reflexion der relativen Brechzahl der Grenzfläche beschrieben ist. Je näher die Brechzahl des ATR-Elements an der Brechzahl der Probe liegt, umso größer wird die Verstärkung der Absorption, da der Grenzwinkel zu Werten oberhalb des Einfallswinkels wandert. Dadurch wird der Kontrast des Spektrums erhöht, jedoch findet auch eine sichtbare Bandenverschiebung und Aufweitung in Richtung kleiner Wellenzahlen bzw. hoher Wellenlängen statt (vgl. Abb. 2.28b).

III. ($\theta_{G\,min} < \theta < \theta_{G\,norm}$): In diesem Bereich ist das anfängliche Reflexionssignal durch den relativen Brechungsindex der Grenzflächenreflexion vorgegeben und liegt unterhalb 100 %. Mit der Brechzahlabnahme kann der Grenzwinkel unterhalb des Einfallswinkels fallen (Abb. 2.27b,d), wodurch die Reflektivität auf 100 % ansteigt. Mit steigender Brechzahl und Überschreiten des mittleren Brechzahlwertes nimmt die Grenzflächenreflexion ab. Als Resultat ergibt sich die Reflexionskurve aus Abb. 2.28c (ähnlich zu Abb. 2.26c), die qualitativ die spiegelbildliche Abbildung der Dispersionskurve der Brechzahl vorweist.

[A] Die stärkere Absorption auf der langwelligeren Bandenseite erzeugt einen minimalen Versatz zu höheren Wellenlängen.

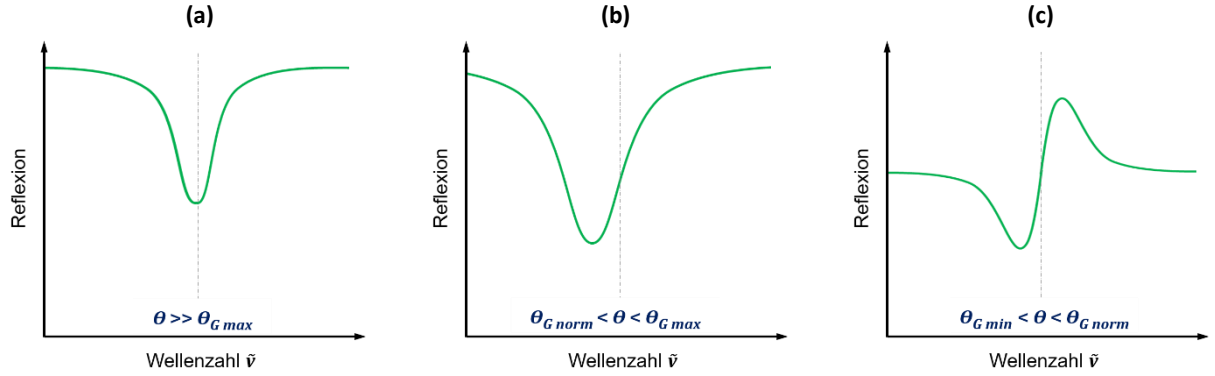


Abb. 2.28: Änderung des spektralen Charakters bei unterschiedlichen Einfallswinkeln für die Fälle a) $\theta >> \theta_G$, b) $\theta_{G\,norm} < \theta < \theta_{G\,max}$ und c) $\theta_{G\,min} < \theta < \theta_{G\,norm}$ aus Abb. 2.27d.

Die beschriebenen Erläuterungen verdeutlichen den Einfluss der anomalen Dispersion nahe einer Absorptionsbande bezüglich der Spektrenform für verschiedene Einfallswinkel. Ein hier nicht aufgenommener Aspekt betrifft das Verhalten bei polarisierter Strahlung [186]. Es sei jedoch erwähnt, dass die Effekte für parallele Polarisation deutlich stärker als für senkrechte Polarisation auftreten. Für die reale Messung gilt es noch zu beachten, dass Abweichungen von einem ideal kollimierten Strahl mit klar definiertem Einfallswinkel zu einem Winkelfeld führen. Dadurch überlagern sich die Einzeleffekte der verschiedenen Einfallswinkel und verschmieren gewissermaßen den Gesamteffekt auf das Reflexionsspektrum[A].

2.4.3 IR-Schwingungsbanden von Natriumalanat

Zur Erläuterung der IR-Schwingungsbanden von Natriumalanat gilt es die jeweiligen Phasen (siehe Gl. 2.5 und Gl. 2.6) und deren Raumorientierungen zu berücksichtigen:

$NaAlH_4$ entspricht dem raumzentrierten tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $I4_1/a$ [69]. Innerhalb der Einheitszelle gehört der IR-aktive Schwingungstetraeder zur Punktgruppe T_d, dessen Symmetrieoperationen in Abb. 2.29a gezeigt sind. Zu jedem Symmetrieelement C_2 wird ein zusätzliches S_4-Element zugeordnet. Der Tetraeder ist innerhalb der Einheitszelle fixiert, wodurch dieser die Lagesymmetrie der S_4 Punktgruppe besitzt. Zudem existieren zwei Komplexe innerhalb einer Einheitszelle, die dynamisch miteinander koppeln. Die Symmetrie reduziert sich dadurch weiter auf C_{4h}.

Na_3AlH_6 hat ein monoklines raumzentriertes Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_{1n}$ [71]. In Abb. 2.29b sind die Symmetrieelemente des Oktaeders innerhalb der Einheitszelle dargestellt. Die ionische Bindung zwischen den drei Na^+ und dem $[AlH_6]^{3-}$ Komplex verursacht eine leichte Verzerrung des Oktaeders, was geänderte Symmetrieeigenschaften hervorruft [196, 197].

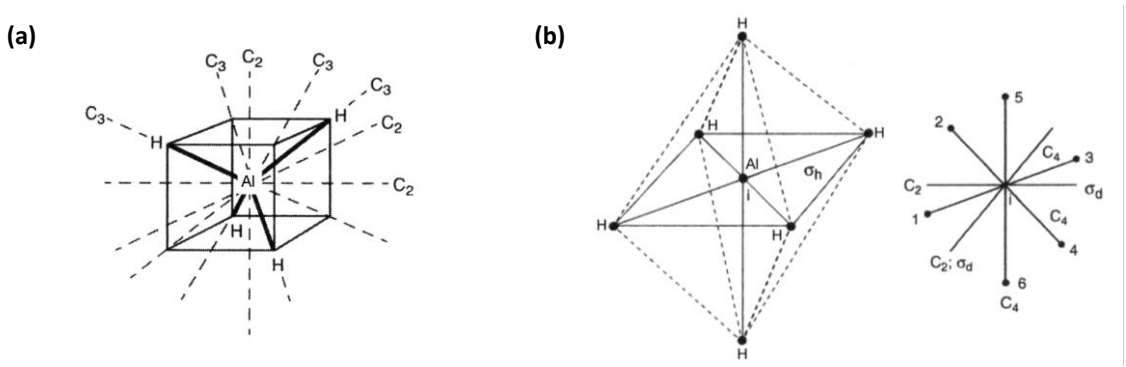


Abb. 2.29: a) Symmetrieelemente des AlH_4-Tetraeders der T_d Punktgruppe (modifiziert) und b) Symmetrieelemente des AlH_6- Oktaeders der Punktgruppe O_h (modifiziert) nach [198].

[A] Es besteht ein kontinuierlicher Übergang vom einen zum anderen Charakter für sich ändernde Einfallswinkel von Werten oberhalb bis unterhalb des Grenzwinkels.

Anhand der Charaktertafeln zur jeweiligen Punktgruppe können die IR-aktiven Normalmoden des AlH_4-Tetraeders und des AlH_6-Oktaeders durch Anwendung der Auswahlregeln aus Kapitel 2.4.1.2 bestimmt werden. Die Anzahl der Normalmoden können mittels Gl. 2.54 berechnet werden [199].

$$k_i = \frac{1}{g} \sum_R k_s(R)\, \chi_i(R)\, \chi(R) \qquad (2.54)$$

Dabei entspricht g der Ordnung der Gruppe (Anzahl der Symmetrieoperatoren innerhalb der Punktgruppe), $k_s(R)$ der Anzahl der Symmetrieelemente in einer Klasse, $\chi_i(R)$ den Charakteren der irreduziblen Darstellungen und $\chi(R)$ dem Charakter der Matrix D(i) zur Beschreibung der Symmetrieoperation R an einem Molekül. Die Anzahl der Schwingungsmoden zur jeweiligen Schwingungsspezies können z. B. mit dem Programm VIBRATE! [200] unter Berücksichtigung von Gl. 2.54 berechnet werden. Dabei wird die Anzahl der Raman- und IR-aktiven Normalschwingungen innerhalb einer Schwingungsspezies ausgegeben.

Für die **$NaAlH_4$**-Phase treten für den $[AlH_4]$–Tetraeder als IR-aktive Schwingungsspezies A_u und E_u auf und es ergibt sich folgende Darstellung:

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 5E_u + 3B_u \qquad (2.55)$$

$$\Gamma = \cancel{3A_g} + \cancel{5B_g} + \cancel{5E_g} + \cancel{5}\,\mathbf{4A_u} + \cancel{5}\,\mathbf{4E_u} + \cancel{3B_u} \qquad (2.56)$$

Dabei sind Moden mit den Indizes u IR-aktiv, Moden mit den Indizes g Raman-aktiv und die Schwingungen der B_u-Symmetrie weder IR- noch Raman-aktiv [201, 202]. Zudem kann jeweils eine A_u- und E_u- Schwingungsspezies der Translation der gesamten Elementarzelle zugeordnet werden. Folglich sind nach Gl. 2.56 acht IR-aktive Normalmoden zu erwarten. Die Normalmoden von $NaAlH_4$ können in externe und interne Schwingungen unterteilt werden, wobei sich interne Schwingungen ausschließlich auf den isolierten $[AlH_4]$–Tetraeder beziehen. Diese liegen innerhalb des Wellenzahlbereichs von 700 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} [140, 203]. Externe Schwingungen (z. B. Taumelbewegungen und Translationen) treten vorwiegend im Wellenzahlbereich von 100 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} auf [140] und liegen daher bereits größtenteils im fernen Infrarotbereich.

Für die **Na_3AlH_6**-Phase ergibt die Berechnung der Normalmoden nach Gl. 2.54 eine Gesamtzahl von 57 Schwingungsmoden, wobei experimentell weitaus weniger beobachtet werden. BUREAU hat die Normalmoden des isolierten Oktaeders berechnet und diese den Schwingungsspezies der Punktgruppe O_h zugeordnet [196], was folgende Aufteilung der Normalmoden auf die Schwingungsspezies ergibt:

$$\Gamma = A_{1g} + B_g + F_{2g} + 2F_{1u} + F_{2u} \qquad (2.57)$$

$$\Gamma = \cancel{A_{1g}} + \cancel{B_g} + \cancel{F_{2g}} + \mathbf{2F_{1u}} + \cancel{F_{2u}} \qquad (2.58)$$

Die Schwingungsspezies der F_{2u} Symmetrie ist weder Raman- noch IR-inaktiv. Somit erhält man über Gl. 2.58 nach Ausschluss der Raman-aktiven Moden (Index g) zwei Schwingungen der Symmetrie $2F_{1u}$. Die Streckschwingung von Al–H liegt nach BUREAU [196] bei 1440 cm^{-1} und 1290 cm^{-1}, was GOMES [203] für reines Na_3AlH_6 bei 1290 cm^{-1} bestätigte. Die H–Al–H-Beugeschwingungen ergeben sich nach BUREAU [196] zu 930 cm^{-1}, 842 cm^{-1} und 690 cm^{-1}. Die Streckschwingungen des Oktaeders liegen ca. 200 – 300 cm^{-1} rotverschoben zu jenen des $[AlH_4]$–Tetraeders. Die Abweichung wird durch die verschiedenen Bindungslängen erklärt (Oktaeder: 175,6 – 177,5 Å; Tetraeder: äquidistant 162,2 Å [197]). Ein Überblick experimenteller und berechneter Literaturwerte der Schwingungsbanden für die jeweilige Phase ist in Tabelle 2.10 gegeben.

Tabelle 2.10: Vergleich experimenteller und berechneter Schwingungsbanden von $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 für den Wellenzahlbereich 600 – 2000 cm^{-1} (Sch = Schulter; Trans. = Messung in Transmission mit $NaAlH_4$-Partikeln eingebettet in KBr-Pellet oder Immersion in Nujol) [201, 203, 204].

$NaAlH_4$				Na_3AlH_6	
Berechnet	**Experiment (Trans.)**	**Experiment (ATR)**	**Kommentar**	**Experiment (Trans.)**	**Kommentar**
1756,4	1730 (Sch)	**1730** (Sch)	*unbekannte Bande*	1440	*Streckschw. (Al-H)*
1760,9	1675	**1615**	*Streckschw. (Al-H), ν_3*	**1290**	*Streckschw. (Al-H)*
		1370 (Sch)	*Kombinationsbanden*	930	*Biegeschw. (H-Al-H)*
		1250 (Sch)	*Kombinationsbanden*	842	*Biegeschw. (H-Al-H)*
935,4	900	845, 895	*Biegeschw. (H-Al-H), ν_4*	690	*Biegeschw. (H-Al-H)*
795,9	805		*unbekannte Bande*		
785,4	735		*Biegeschw. (H-Al-H), ν_2*		
747,7	690		*Biegeschw. (H-Al-H), ν_2*		

(*diese Seite ist absichtlich leer*)

3 Experimentelle Methodik

Nachfolgend werden die Einzelschritte von der Pulververmahlung bis zur Herstellung eines Probenpellets aufgezeigt. Anschließend folgt die Darstellung des verwendeten Messaufbaus mit den zugehörigen Einzelkomponenten und des Messablaufs, bevor abschließend auf den apparativen Aufbau zur Zyklierung der Probenpellets eingegangen wird.

3.1 Materialsynthese und Probenpräparation

Die Untersuchungen zum Desorptionsverhalten von $NaAlH_4$ wurden an zwei unterschiedlichen Materialtypen durchgeführt – dem Speichermaterial für den Testtank (bereitgestellt vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht, im folgenden HZG-Material) und dem an der Hochschule RheinMain vermahlenen Material zur Anpassung der Desorptionsparameter und zum Einsatz in dem angestrebten Füllstandssensor (im folgenden HSRM-Material).

Die Verwendung zweier Materialien zeigte sich als notwendig, da über die interne Kleinvermahlung die benötigte Alanatmenge nur sehr kostenintensiv herzustellen wäre (Materialpreis pro kg Alanat => oberer vierstelliger Bereich). Das zur Tankfüllung genutzte HZG-Material zeigte nur geringe optische Intensitätsänderungen (abweichende Materialzusammensetzung und Herstellung, s. u.). Daher wurde innerhalb des Sensorkopfes zur Füllstandserfassung das HSRM-Material verwendet.

HZG-Material: Das Alanat wurde im kg-Bereich über eine Vermahlung (10 h) mittels Exzenterschwingmühle synthetisiert (5 Gew.% Graphit, restlichen Werte molar): $1{,}08\ NaH + Al + 0{,}02\ [3\ TiCl_3 \cdot AlCl_3] + Graphit$.

HSRM-Material: Demgegenüber wurde das laboreigene Alanat über eine Kleinvermahlung hergestellt (g-Bereich, 1 – 4 h Mahlzeit): $NaAlH_4$ (hydrogen storage grade) + Katalysatoren (2 – 6 mol% $TiCl_3$ / $CeCl_3$) von *Sigma-Aldrich*. Die Einzelschritte zur Vermahlung sind in Abb. 3.1 dargestellt.

Vermahlung

Neben den Geräteeinstellungen ist der Füllgrad des Mahlbechers sowie die Anzahl und Größe der Mahlkugeln ausschlaggebend für den Vermahlgrad. Idealerweise sollte der Mahlbecher mit ca. 1/3 der Probe und mit 1/3 an Mahlkugeln gefüllt sein. Seitens der Kugelmühlenhersteller können Richtwerte [205] vorgefunden werden, die sich jedoch nicht für die Vermahlung des Alanats umsetzen ließen. In Anlehnung an vorgefundene Literaturwerte (vgl. Tabelle 2.5) wurde daher folgender Mahlprozess verwendet.

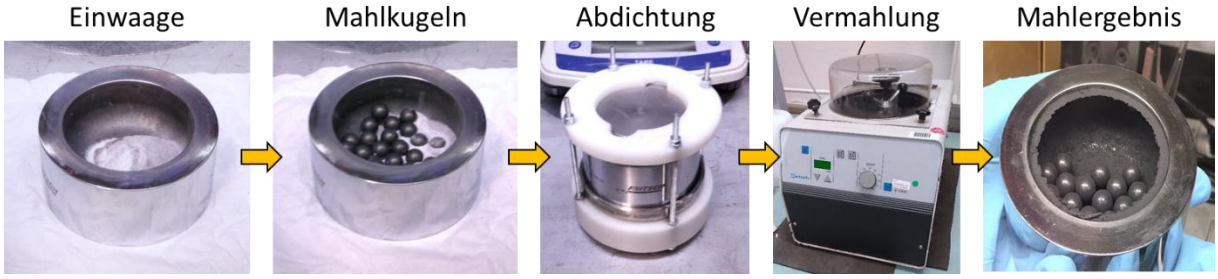


Abb. 3.1: Übersicht der Einzelschritte zur Dotierung von reinem $NaAlH_4$ durch Trockenvermahlung mittels Planetenkugelmühle. Anschließend erfolgte eine initiale H_2-Beladung des Materials.

Vorsynthetisiertes Natriumalanat und Katalysatoren ($TiCl_3$, $CeCl_3$) wurden von *Sigma-Aldrich* in Pulverform bezogen. Für jeden Mahlvorgang wurden 3 g $NaAlH_4$ mit der entsprechenden Zugabe an Katalysator (mol%) in einen Mahlbecher (80 ml) mit 20 Mahlkugeln (10 mm) aus gehärtetem Stahl eingewogen und für den Mahlprozess hermetisch verschlossen[A]. Durch die hohe Reaktivität des Materials gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit wurden alle Schritte in einem Handschuhkasten von *MBraun* unter einer Stickstoffatmosphäre

[A] Die Berechnung der Einwaagen kann dem Anhang 9.2.1 entnommen werden.

(O_2 ≤20 ppm, H_2O = 0,5 ppm) durchgeführt. Die Vermahlung[A] erfolgte anhand einer Planetenkugelmühle "S1000" von *Retsch* bei 350 U/min. Dabei wurde ein Kühlintervall von 0,5 h nach je 0,5 h des Mahlens eingelegt, um eine Überhitzung der Probe zu vermeiden. Sofern nicht anders angegeben, betrug die übliche Mahldauer 1 h (reine Vermahlzeit ohne Kühlintervall).

Nach dem Mahlschritt wurde das Probenmaterial aus dem Mahlbecher entfernt[B] und für 2 h mit einer Wasserstoffatmosphäre von 100 bar bei 120 °C beaufschlagt. Dadurch wurde sichergestellt, dass nur die $NaAlH_4$-Phase vorhanden ist und die Desorptionsmessungen der Proben zueinander reproduzierbar sind[C]. Zudem zeigten Vorversuche, dass vollständig beladenes Pulver gegenüber partiell oder bereits komplett desorbiertem Pulver eine leichtere Verpressung mit stabileren Pellets erbringt.

Kompaktierung des Probenmaterials zu Pellets

Für die Probenvorbereitung wurde das gemahlene und dotierte Pulvermaterial nach der initialen Bedrückung mit Wasserstoff in eine zylindrische Form gepresst. Die Verdichtung erfolgte mit Hilfe einer hydraulischen Presse des Typs „Atlas" von *Specac*. Je nach Anwendungszweck wurden Pressmatrizen mit unterschiedlichen Durchmessern und entsprechenden Pressstempeln verwendet (5 mm, 10 mm und 25 mm – siehe auch Anhang 9.2.2). Tabelle 3.1 zeigt die für die jeweils zur Verdichtung genutzten Parameter.

Tabelle 3.1: Übersicht der Pressparameter zur Herstellung von $NaAlH_4$ Pellets verschiedenen Größe.

Parameter	**Standardwert / Größe**		
Anwendung	**ATR-Küvette**	**Sensor**	**Tank**
Oberfläche	Optische Güte	Optische Güte	Nicht spezifiziert
Außendurchmesser	10 mm	5 mm	20 mm
Innenlochdurchmesser	–	–	4 mm
Einwaage	500 mg	90 mg	4000 mg
Dicke	5 mm	3,5 mm	10 mm
Pressdruck	250 MPa	250 MPa	65 MPa
Haltezeit	2 x 2 min	2 x 2 min	2 x 2 min
Gewicht (Pressanzeige)	2 t	0,5 t	2 t

Die Verdichtung wurde immer nach dem gleichen Ablauf durchgeführt. Das Probenmaterial wurde hierzu eingewogen und in die entsprechende Pressmatrize zwischen den Pressplatten eingefüllt. Zur Analyse der Materialeigenschaften mittels Messküvette wurden Pellets mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet (siehe Pressmatrize aus Abb. 3.2a,b). Um für die ATR-Methode eine Oberfläche optischer Güte zu erhalten, bedarf es Pressplatten mit polierten Oberflächen. Für die Verdichtung des eingefüllten Pulvermaterials wurde der jeweilige Pressdruck beaufschlagt und für 2 min gehalten. Anschließend wurde das gepresste Pellet für 2 min entlastet und erneut für 2 min mit dem Pressdruck beaufschlagt. Nach abgeschlossener Kompaktierung wurde die Bodenplatte der Pressmatrize entfernt und das fertige Pellet herausgepresst. Hierbei können leicht Beschädigungen an der Oberfläche oder den Kanten des Pellets entstehen, die es zu vermeiden gilt.

[A] Die maximale Drehzahl der Kugelmühle liegt bei 400 U/min.

[B] Es sei angemerkt, dass die Pulverprobe teilweise an die Becherwand festgemahlen wurde. Dies kann zu einer sogenannten Gutbettaufmahlung führen. Dabei setzen sich zunächst größere Partikel an der Becherwand fest auf denen anschließend kleinere Partikel aufgemahlen werden. Im ungünstigsten Fall findet dadurch eine inhomogene Probenverteilung und somit ungleichförmige Vermahlung statt. Der Effekt wurde auch bei geringeren Drehzahlen beobachtet, da das hier verwendete Pulver allgemein sehr gut aneinanderhaftet. Abhilfe könnte eine Direktsynthese oder nasschemische Vermahlung schaffen, die im Rahmen der Arbeit aber nicht nachverfolgt wurde. Nicht zuletzt sind die erzielten Mahlergebnisse, gemessen an der einfachen und robusten Prozessführung und der damit erzielten Desorptionskinetik, von hervorragender Qualität.

[C] Die initiale Wasserstoffbeladung ist notwendig, da während des Mahlprozesses ein Temperaturanstieg innerhalb des Mahlbechers stattfindet, wodurch das Pulver teilweise desorbiert (vgl. Anhang 9.2.3 – XRD Messungen an Pulverproben).

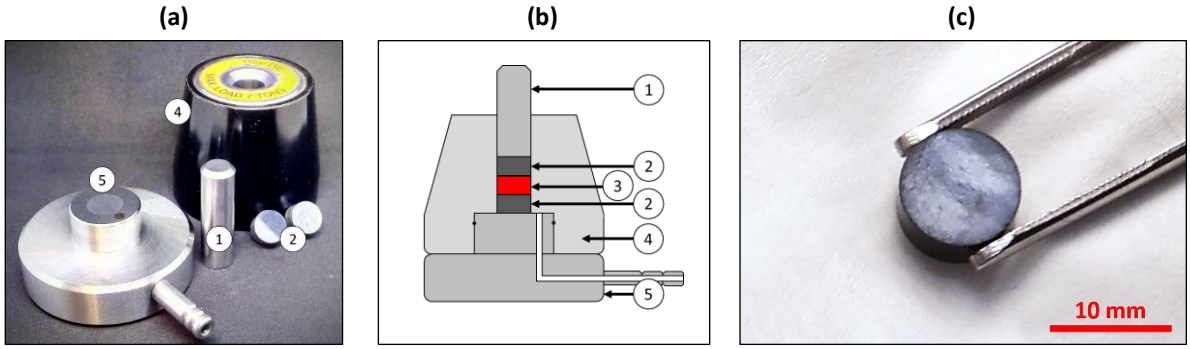


Abb. 3.2: a) Aufnahme des Presswerkzeugs für Pellets mit 10 mm Durchmesser (*Maassen GmbH*) und b) dem zugehörigem Schnittbild. Nummerierung: 1 = Pressstempel; 2 = Pressplatte; 3 = Probe; 4 = Gehäuse; 5 = Bodenplatte. c) Aufnahme eines frisch hergestellten $TiCl_3$-dotierten $NaAlH_4$-Pellets (500 mg; 10 mm; 250 MPa).

Nach der Verpressung mittels polierter Pressplatten entsteht eine glatte und optisch reflektierende Pelletoberfläche (siehe Abb. 3.2c). Die Oberflächen weisen somit eine geringe Rauheit bei homogener Kornverteilung auf, was essentiell für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis bei der FTIR-ATR-spektroskopischen Messung ist. Nach der Pelletierung wurden die Proben unter Zuhilfenahme einer Führungsvorrichtung in die Messküvette eingesetzt und luftdicht verschraubt. Eine detaillierte Beschreibung zur Bestückung der Messküvette mit einem Probenpellet ist in Anhang 9.3.1 – II gegeben.

3.2 Apparative Aufbauten

3.2.1 Parallelmessplatz zur FTIR-ATR-Spektroskopie und Gravimetrie

Messaufbau: Der schematische Versuchsaufbau ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die zentrale Komponente bildet eine gasdichte ATR-Küvette mit einem Gaseinlass/-auslass. Ein drahtloser Temperatursensor wird zur Steuerung des kontaktlosen Strahlungsheizungssystems verwendet.

Der Aufbau besteht aus einem FTIR-Spektrometer "Spectrum65" von *PerkinElmer* zur Messung des Spektralbereichs von 400 – 4000 cm^{-1}. Die Probenkammer des Spektrometers ist mit der Reflexionsoptik "Seagull" von *Harrick* ausgestattet, die das Licht in die ATR-Küvette einkoppelt und das reflektierte Licht sammelt. Abb. 3.4a zeigt den Messplatz (FTIR-Spektrometer mit eingesetzter ATR-Küvette und Präzisionswaage) und Abb. 3.4b erklärt den Strahlengang.

Die Strahlungsheizung im Probenraum besteht aus vier Halogenlampen zu je 33 W, angesteuert über ein 230 V Solid State Relais (4 – 20 mA) und einem PID-Regler „CN7500“ von *Omega*. Die vier Lampen sind symmetrisch um den Küvettenkopf angeordnet und durch ein Strahlungsschild aus Aluminiumfolie eingefasst. Für die Gravimetrie wird eine Waage vom Typ *Sartorius* „Cubis MSE524P-100-DU“ mit modifiziertem Windschild benutzt. Die Auflösung der Waage beträgt 0,1 mg bei einer maximalen Auflagelast von 520 g. Der in Abb. 3.4a gezeigte offene Aufbau dient dem schnellen Austausch der Küvette auf der Waage unter dem FTIR-Spektrometer.

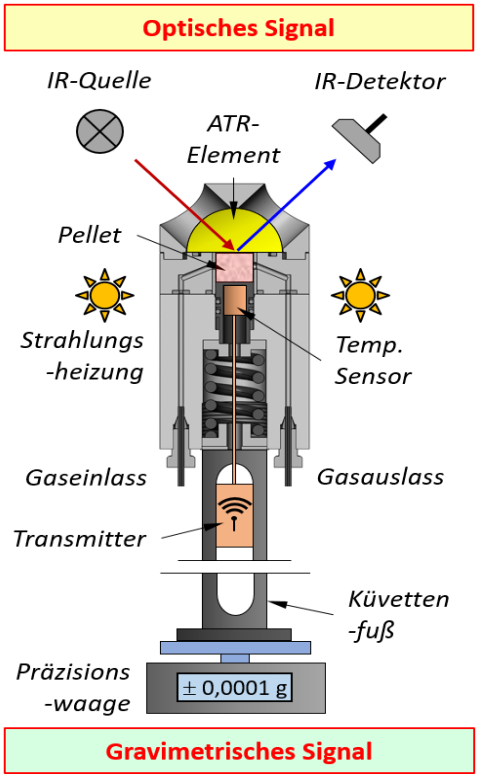


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des FTIR-ATR-Messaufbaus zur parallelen spektralen und gravimetrischen Datenaufnahme.

(a) (b)

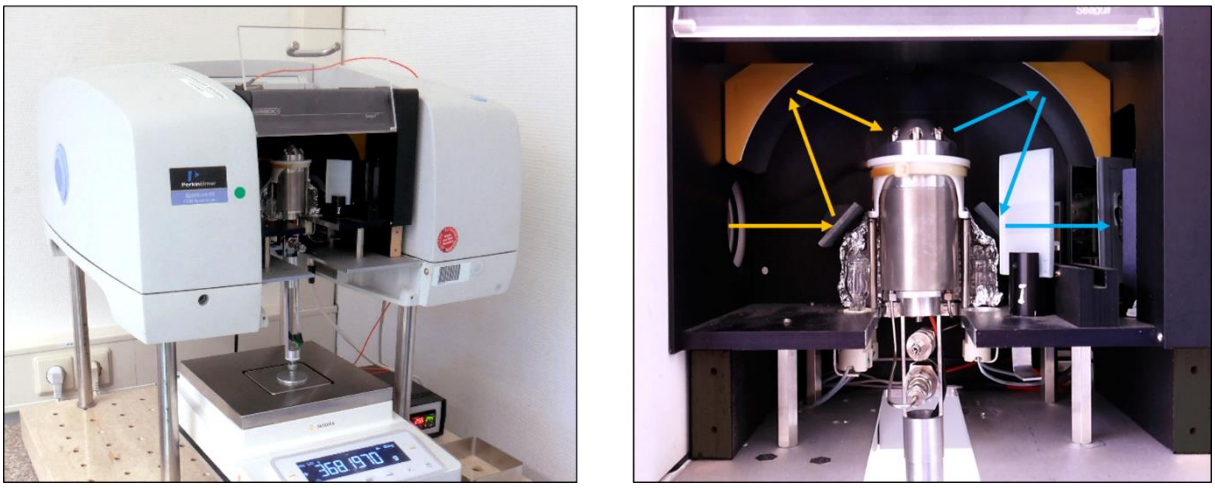


Abb. 3.4: a) Aufnahme des FTIR-Messplatzes der auf der Analysenwaage mit eingesetzten Messküvette und b) Aufnahme der Probenkammer mit dem optischen Strahlengang. Details können Abb. 3.5 entnommen werden.

Messküvette: Durch die Prozessparameter sind spezifische Anforderungen an die Küvette gestellt. Diese sind Betriebstemperaturen bis zu 200 °C, Drücke bis zu 100 bar (10 MPa) und ein Gesamtgewicht unterhalb der maximalen Belastung der Waage. Seitens der Optik wird ein Transmissionsbereich von 5 – 12 μm benötigt. Darüber hinaus ist eine MIR-transparente Trennschicht zwischen der Probe und dem ATR-Element als Schutz

vor mechanischer Belastung und korrosiven chemischen Reaktionen erforderlich [13]. Zudem ist ein Gaseinlass/-auslass erforderlich, der eine Trennung von der umgebenden Atmosphäre gewährleistet. Eine detaillierte Darstellung des Küvettenaufbaus ist in Abb. 3.5 gegeben.

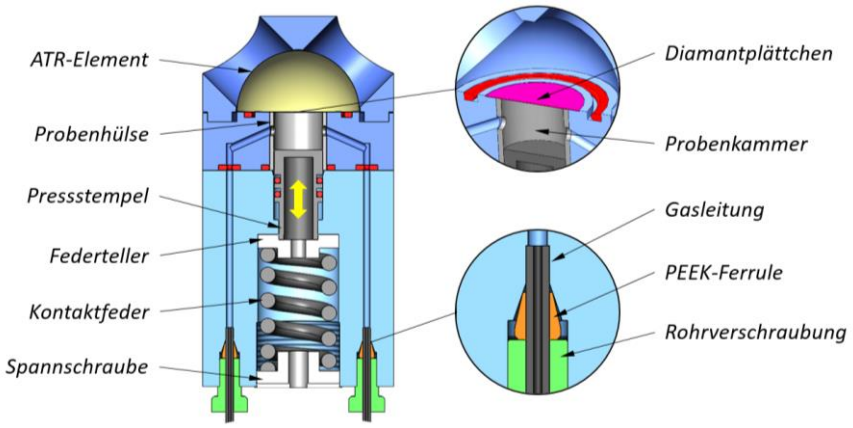


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Messküvette mit Detailansichten des Probenraums und der Rohrverschraubung. Küvettenkopf (oberer Teil) und Küvettenkörper (unterer Teil) können zum Ein-/Ausbau der Probe voneinander getrennt werden (Verschraubung). Die Dichtungen (rot) zwischen den Elementen trennen den Probenraum von der Atmosphäre.

Als Material für den Küvettenkörper wurde Aluminium des Typs „EN-AW-6082“ gewählt. Dieses hat ein geringes Gewicht bei hoher Stabilität, ist gut spanend bearbeitbar sowie unempfindlich gegen Versprödung durch H_2, wodurch das Material auch für Liner von Drucktanks verwendet wird [206].

IR-transparente Materialien zeichnen sich oft durch ungünstige Materialeigenschaften aus: Viele bestehen aus einkristallinen Werkstoffen mit geringer mechanischer Stabilität. Darüber hinaus sind sie meist spröde und erlauben daher keine hohen Druckbelastungen. Andere Materialien, wie Kaliumbromid, sind hygroskopisch, wieder andere bestehen aus toxischen Verbindungen und sind somit schlecht handhabbar. Die Wahl fiel auf eine Halbkugel aus Zinkselenid (ZnSe). Dieses Material bietet einen Transmissionsbereich von 0,48 – 20,5 μm, ist thermisch bis 300 °C stabil, nicht hygroskopisch, besitzt ein hohes E-Modul von 70,3 GPa und ist somit mechanisch hinreichend stabil [207, 208]. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist mit $7{,}57 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} kleiner als der von Aluminium mit $23{,}4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, was zusätzlichen Spannungen beim Erhitzen vorbeugt. Mit einem Basisdurchmesser von 25 mm ist die ZnSe-Halbkugel gut an den Standardaufbau der *Harrick* „Seagull“-Optik zur ATR-Messung angepasst.

Aufgrund der verwendeten Optiken bildet sich auf der Probe ein leicht elliptischer Messfleck mit einem Durchmesser von ca. 6 mm aus (siehe Anhang 9.3.1 – I). Dies ist für die ATR-Methode von Vorteil, da somit für die Spektren eine flächig gemittelte Aufnahme erfolgt und probenspezifische Abweichungen von lokalen Messpunkten eliminiert werden.

Das Kopfteil der Küvette ist mit einer Halbkugelbohrung und einer vergossenen dünnen Schutzeinlage aus Silikon zur Aufnahme dieses ATR-Elements versehen. Zur Vermeidung von Festkörperreaktionen des Pulvers mit dem ATR-Element wird ein CVD-Diamantplättchen (engl.: Chemical Vapor Deposition) mit 15 mm Durchmesser und 100 μm Dicke von *Diamond Materials GmbH* mit optisch polierter Oberfläche benutzt. Dieses Blättchen ist chemisch inert, hart und besitzt eine hohe Transmission im MIR sowie einen ähnlichen Brechungsindex wie ZnSe [209]. Im Kopfteil der Küvette befinden sich runde Bohrungen für die ein- und austretende IR-Strahlung.

Die zylindrische Probenkammer unterhalb des ATR-Elements dient zur Aufnahme eines Pellets mit 10 mm Durchmesser und einer maximalen Höhe von 10 mm. Zur einfacheren Probenhandhabung und zum Schutz der Probenkammer sind die Pellets durch eine Probenhülse mit Gaskanälen geführt. Für einen kontinuierlichen optischen Kontakt zwischen der Probe und dem ATR-Element wird eine Feder verwendet. Die Kontaktfeder drückt das Pellet mit einer Druckkraft von maximal 740 N (einstellbar durch die Federschraube) gegen das Diamantplättchen. Gleichzeitig kompensiert die Feder thermische und/oder strukturelle Volumenänderungen, welche für das $NaAlH_4$-Material während der Phasenumwandlungen bei der Wasserstoffaufnahme und -desorption auftreten [79].

Die Zufuhr und Ableitung gasförmiger Reaktionspartner (hier: Wasserstoff) erfolgt über Bohrungen mit 1,3 mm Durchmesser. Hier kommen Rohrverschraubungen mit einer PEEK-Ferrule und Nuss von *Machery Nagel* zusammen mit einer konischen Spezialbohrung im Küvettenkörper zur Anwendung. Die Verbindung zum Gaseinlass wird über eine Schnellkupplung realisiert und am Gasauslass befindet sich ein Gegendruckventil (7 kPa), um einen Rückfluss der umgebenden Atmosphäre in die Küvette zu verhindern – beide Komponenten von *Swagelook*.

Als Dichtungsmaterial wurden O-Ringe aus Fluorkautschuk gewählt. Diese sind temperaturbeständig bis 200 °C und nahezu wasserstoffundurchlässig. Da Wasserstoffdrücke bis 100 bar verwendet werden, wurde zur Sicherheit eine Shore-A-Härte von 80 gewählt.

Messprozess: Die Gesamtmessung wird über eine LabVIEW-Routine zur zeitabhängigen Steuerung und Erfassung der Temperatur-, Gewichts- und Spektralwerte durchgeführt.

Die Temperatur innerhalb der Küvette wird anhand eines Temperaturfühlers (Typ PT100) geregelt, der im Anpressstempel unterhalb der Probe integriert ist. Die Datenübertragung erfolgt durch einen Bluetooth-Funksender (Anhang 9.3.1 – II) alle fünf Sekunden mit einer Auflösung von 0,3 °C. Die drahtlose Datenübertragung ist erforderlich, da die Küvette für die gravimetrische Messung kraftfrei auf der Analysenwaage positioniert werden muss. Das Probenpellet wird unter Schutzatmosphäre in die ATR-Küvette eingesetzt (siehe Anhang 9.3.1 – II). Nach dem Probeneinbau ist diese durch die Messküvette zur umgebenen Atmosphäre isoliert und kann in den Messstand eingesetzt werden. Um eine vorzeitige Wasserstofffreisetzung beim Aufheizen der Küvette auf die gewünschte Desorptionstemperatur zu unterbinden, wird die Küvette mit 40 bar (4 MPa) Stickstoff als Gegendruck beaufschlagt. Die Messung selbst wird unter isothermen und isobaren Bedingungen durchgeführt[A]. Mit Erreichen der gewünschten Desorptionstemperatur wird nach einer kurzen Verweilzeit (zur Stabilisierung, ca. 30 min) das Gegendruckventil geöffnet und der Desorptionsprozess beginnt. Da zum Öffnen des Gegendruckventils die Küvette kurzzeitig aus der Probenkammer des FTIR-Spektrometers entnommen werden muss, wird diese zügig (< 1 min) neu ausgerichtet und anschließend die zeitgesteuerte Datenaufzeichnung für die spektrale und die Gewichtsmessung gestartet.

Um eine schnelle optische Datenerfassung (< 10 Sek.) zu erhalten, wurde jede spektroskopische Messung durch einen einzigen Scan mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Das Reflexionsspektrum ergibt sich durch Abzug des Untergrundspektrums nach Gl. 2.46. Das Untergrundspektrum wird durch den Austausch der Probe gegen eine hochreflektierende Goldplatte erhalten, die das Diamantplättchen an das ATR-Element presst. Andernfalls kann für die eingekoppelte Strahlung bereits beim Übergang vom ATR-Element zum Diamantplättchen Totalreflexion auftreten. In diesem Fall wäre der spektrale Fingerabdruck des Diamanten nicht im Untergrundspektrum enthalten und würde im Probenspektrum erscheinen. Die Umrechnung des Reflexionsspektrums in die Absorbanz folgt dem Lambert-Beer-Gesetz (Gl. 2.48).

Weiterführende Erläuterungen zur Datenauswertung und Fehlerbetrachtung der spektralen und gravimetrischen Messdaten können dem Anhang 9.3.2 entnommen werden.

3.2.2 Zyklierstand zur Wasserstoffabsorption und -desorption

Um höhere Zyklenzahlen in kurzen Zeitspannen zu erreichen, wurde ein Zyklierstand für die automatisierte Be- und Entladung der Pellets mit Wasserstoff aufgebaut. Das zu messende Pellet kann dabei in der Küvette verbleiben, was die Kontaktierung zum ATR-Element und damit die optische Auswertung verbessert (vgl. Anhang 9.4.3 – I). Anhand des in Abb. 3.6 dargestellten Verrohrungs- und Instrumentierungsplan (R&I) erfolgte der Aufbau des Zyklierstandes (Abb. 3.7). Dieser bietet die Möglichkeit zwei Küvetten parallel zu betreiben. Die eingespannten Küvetten können mit einem Wasserstoffdruck bis 100 bar beaufschlagt werden. Magnetventile am Anfang und Ende der Verrohrung erlauben die Steuerung des Zu- und Abflusses. Zusätzlich wurden Drosselventile für eine Flussregelung eingebaut. Über getrennt regelbare Heizbänder können die

[A] Die spezifischen Rahmenbedingungen sind essentiell für die kinetische Analyse und Modellzuordnung aus Kapitel 4.4.

Küvetten separat bis auf 160 °C Innentemperatur beheizt werden. Optional können Lüfter über den Küvetten zur schnelleren Abkühlung platziert werden (nicht dargestellt). Als Steuermodul wurde eine Echtzeitsteuerung (cRIO-9101) mit wechselbaren Ein- und Ausgabemodulen[A] von *NationalInstruments*™ benutzt.

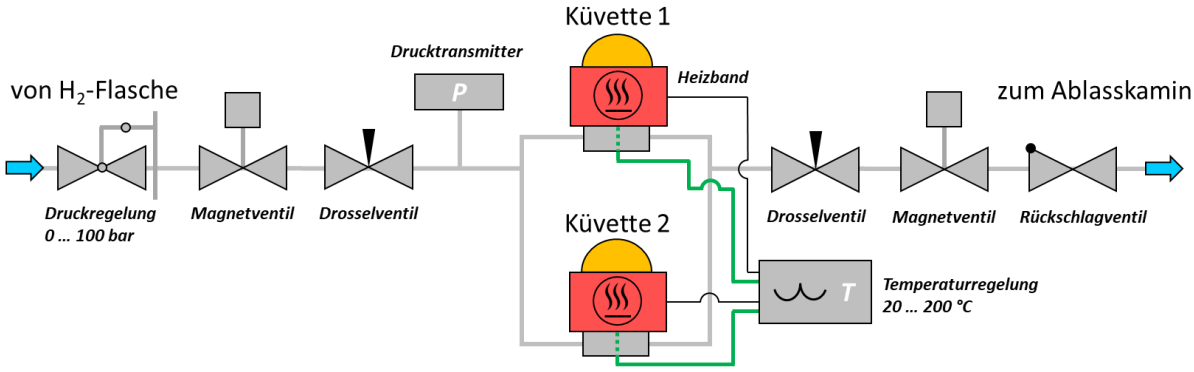


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Zyklierstandes zur automatisierten Be-/Entladung der Pellets mit Wasserstoff innerhalb der Messküvetten.

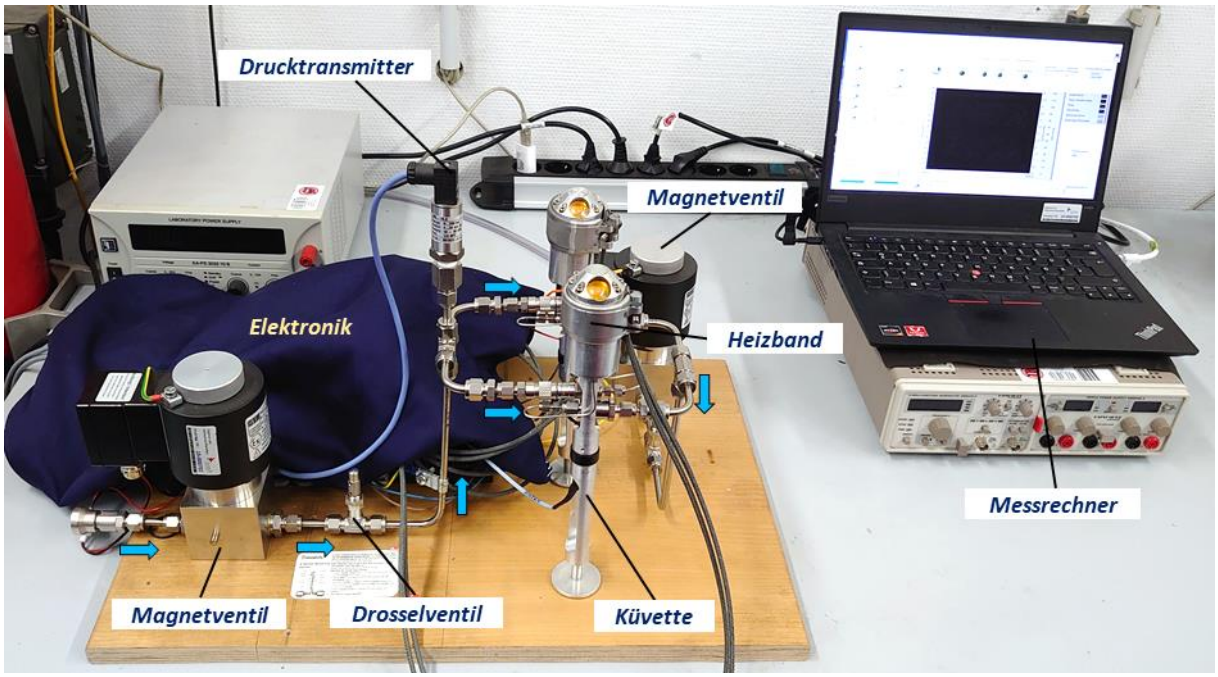


Abb. 3.7: Aufnahme des Zyklierstandes mit eingespannten Messküvetten.

Die Steuerung des cRIO erfolgt über LabVIEW. Darin können Zyklenzahl, Temperaturen, Zu-/Abfluss des Gases sowie Abkühl- und Aufheizphasen eingestellt werden. Ein typisches Szenario ist in Abb. 3.8 als Messkurve[B] dargestellt, wobei vier vollständige Zyklen mit einer Dauer von jeweils vier Stunden durchlaufen wurden. Ein abschließender Beladungsschritt dient zur Vorbereitung der Pellets für weitere Messungen am FTIR-Messplatz. Um die Desorption zu unterbinden, muss vor der Öffnung des Ausgangsventils die Küvettentemperatur unter 30 °C gesenkt werden.

[A] Temperaturerfassung: NI9217 (Auflösung 0,01 °C); Druckerfassung: NI9215 (±10 V, 16 bit); Ventilsteuerung: NI9418 mit Relais; Temperaturregelung: NI9263 (±10 V, 16 bit) mit Relais (ebenfalls zur Lüftersteuerung nutzbar).

[B] Die geringfügigen Temperaturschwankungen sind auf sich ändernde Umgebungsbedingungen zurückzuführen. Die leichten Druckanstiege während der einzelnen Zyklen ergeben sich aus dem Aufbau des verwendeten Flaschendruckminderers. Für den Zykliervorgang können diese Schwankungen vernachlässigt werden und sind zudem für die Einzelzyklen annähernd identisch.

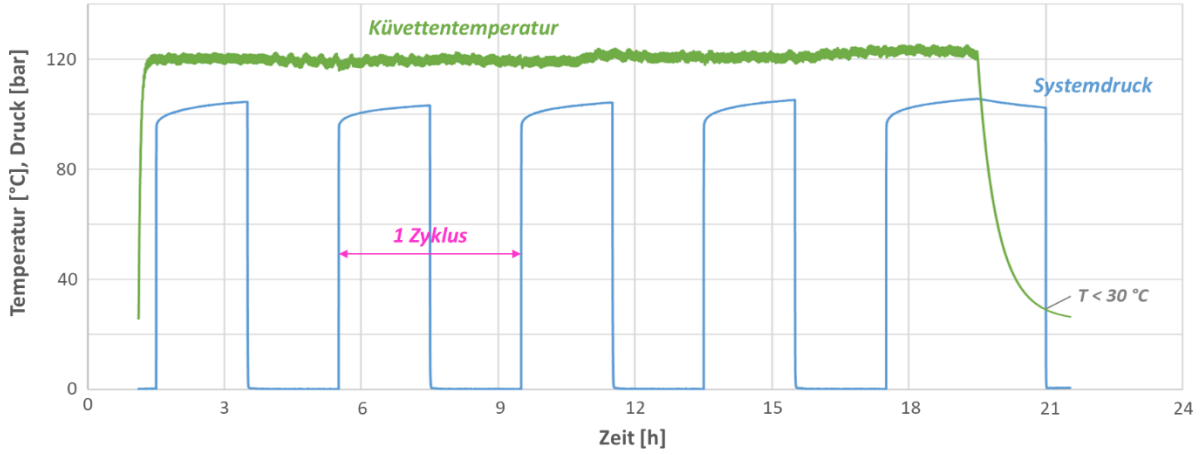


Abb. 3.8: Typische Prozessfolge zur Zyklierung eines $NaAlH_4$-Pellets innerhalb der ATR-Küvette (hier 5 Zyklen).

Die Bestimmung der Reaktionskinetik und Analyse des optischen Messsignals erfolgt mittels der zuvor beschriebenen optischen Messküvetten. Zur initialen Wasserstoffbeladung der pulverförmigen Proben nach der Vermahlung und der Analyse der Desorptionscharakteristik von Pulvermaterialien wurden zwei Pulverküvetten konzipiert (siehe Abb. 3.9). Diese können ebenfalls in den Zyklierstand eingebaut werden.

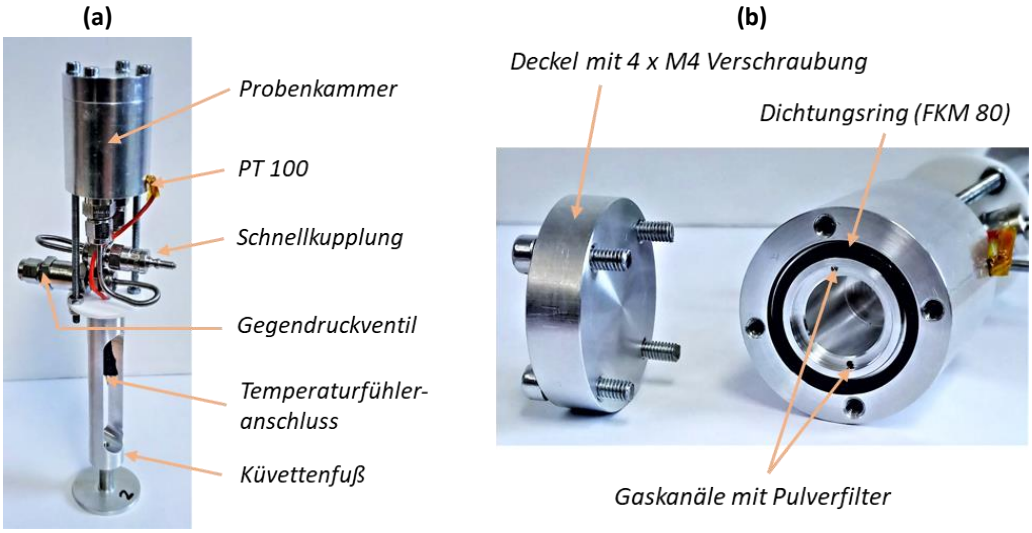


Abb. 3.9: a) Seitliche Aufnahme der Pulverküvette mit geschlossenem Deckel und b) Detailaufnahme der Bedrückungskammer mit innenliegenden Gaskanälen.

Innerhalb der Probenkammer steht ein Füllvolumen von V = 4241 mm^3 pro Pulverküvette zur Verfügung (15 mm Bohrung mit 24 mm Füllhöhe). Somit kann über zwei Pulverküvetten die typische Probenmenge von 3 g pro Vermahlung aufgenommen werden. Neben der zentralen Bohrung befinden sich die Gaskanäle (1,3 mm Bohrung) für die Zu-/Abfuhr von Wasserstoff. Innerhalb der Gaskanäle sind Filter aus Baumwollwatte eingesetzt, um einen Pulveraustritt zu verhindern. Die Befüllung und Entnahme des Pulvermaterials erfolgt über den Deckel. Die Abdichtung des Probenraums gegenüber der Umgebungsatmosphäre erfolgt analog zu den ATR-Küvetten über einen Dichtungsring aus Fluorkautschuk (FKM80). Da für die Pulverkammer keine Feder benötigt wird, kann durch den vorhandenen Platz die Abdichtung der Gasanschlüsse über einfache Rohrverschraubungen von *Swagelok* mit 3 mm Rohrleitungen und USIT-Dichtringen erfolgen. An den Enden sind eine Schnellkupplung und ein Gegendruckventil analog zur ATR-Küvette verbaut. Die thermische Trennung zur Waage wird ebenfalls durch eine Kunststoffzwischenlage (PTFE) erreicht, die zudem durch ein Gewinde die Verbindung zum unteren Teil des Fußes herstellt. Als Temperaturfühler dient ein PT-100 Messwiderstand (Toleranzklasse A). Über die Steckverbindung kann das Bluetooth-Funkmodul zur drahtlosen Steuerung verwendet werden oder ohne Aufnahme des Gewichtsignals eine kabelgebundene Verbindung zum Messplatz hergestellt werden.

3.2.3 Weitere Messverfahren

Rasterelektronenmikroskopie (engl.: SEM): Die Morphologie ausgewählter Proben wurde anhand von Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop "JSM-6380LF" von *Jeol* erfasst. Für den Transport befanden sich die Proben innerhalb eines Schutzbehälters mit Argon-Atmosphäre. Während des Transfers in die Probenkammer des SEM wurden die Proben kurz der Atmosphäre ausgesetzt (5 – 10 Sek.). Dabei traten kleine Oberflächenreaktionen auf, die für den qualitativen Vergleich der Oberflächenstruktur vernachlässigbar sind. Bei zu langem Luftkontakt kann sich die Morphologie des Materials deutlich verändern (Rissbildung), auch wenn keine offensichtliche makroskopische Reaktion vorliegt[A] [99].

Zur Erfassung der Oberflächenabbildung wird ein Elektronenstrahl über ein elektrisches Feld beschleunigt und durch magnetische und elektrostatische Linsen auf die Probe fokussiert. Zur Bilderzeugung rastert der Elektronenstrahl die Oberfläche Zeile für Zeile ab. Aus den Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe wird das Bild rekonstruiert. Der tropfenförmige Wechselwirkungsbereich teilt sich in verschiedene Wechselwirkungszonen auf (Abb. 3.10). Nahe der Oberfläche entstehen Auger-Elektronen, darunter die Sekundär- und rückgestreuten Elektronen sowie die charakteristische Röntgenstrahlung. Das gesamte Profil befindet sich in einer Einbettung aus Bremsstrahlung und Fluoreszenzstrahlung. Das Wechselwirkungsvolumen ist von der Beschleunigungsspannung und den Substratatomen abhängig. Für die Bilderzeugung werden die rückgestreuten und sekundären Elektronen genutzt. Die übrigen Strahlungsanteile dienen vorwiegend der chemischen Analyse.

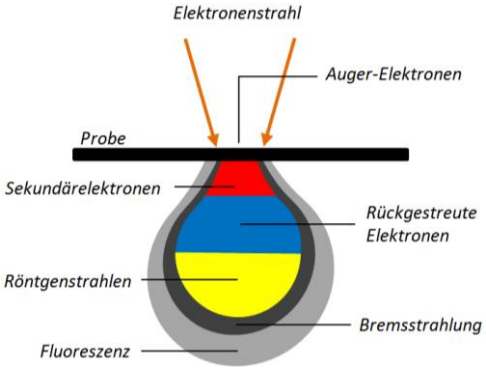


Abb. 3.10: Schema zum Wechselwirkungsbereich von Elektronenstrahl mit Substrat.

Rasterkraftmikroskopie (engl.: SFM): Zur Abbildung der Oberflächentopografie von verschieden prozessierten Pelletproben wurden Messungen[B] mittels Rasterkraftmikroskop "MPF-3D" von *Oxford Instruments* unter Argonatmosphäre (O_2 und H_2O < 0,1 ppm) durchgeführt [210]. Die Aufnahmen erfolgten im „Tapping-Mode“ (OTESPA, nominale Resonanzfrequenz 300 kHz und nominale Federkonstante 26 N m^{-1}). Zum Schutz der Proben während des Transports vom FTIR-ATR-System zum SFM-System wurde eine mit Argon gefüllte und versiegelte Box verwendet.

Die Messung beruht auf den atomaren Wechselwirkungen zwischen der Probenoberfläche und einer scharfen Spitze. Ein freitragender Biegebalken („Cantilever“), der am Ende pyramidenartige Spitze trägt, wird durch Piezoaktoren knapp neben seiner Resonanzfrequenz in Schwingung versetzt. Die Schwingung wird über einen an der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahl durch Fotodioden detektiert (Abb. 3.11). Die Amplitude des sinusähnlichen Signalverlaufs enthält Informationen über die zwischen Probenoberfläche und Messspitze wirkende Kraft. Cantilever und Spitze sind Teile eines Sensors, der als „Scanner“ leicht gewinkelt zur Probenoberfläche eingebaut ist. Während der Messung wird der Scanner in seiner Höhe nachgeregelt. Dadurch wird eine

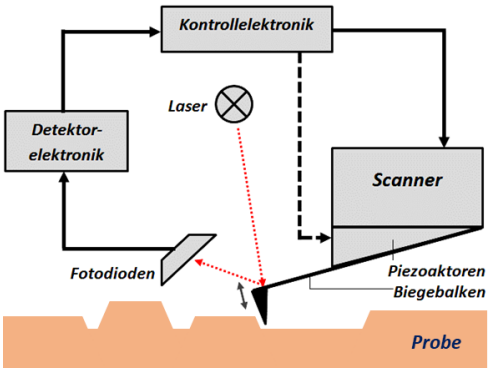


Abb. 3.11: Schematische Darstellung des Messprinzips eines Rasterkraftmikroskops.

[A] Durch die geringe elektrische Leitfähigkeit von Natriumalanat, kann der Elektronenstrahl Aufladungen an der Probenoberfläche erzeugen. Dies verschlechtert die Bildqualität erheblich und kann zu Schlieren-Artefakten führen. Über eine dünne leitfähige Goldbeschichtung kann dem entgegnet werden, jedoch bringt der zusätzliche Behandlungsschritt erheblichen Luftkontakt bei der Handhabung mit sich. Daher wurde sich auf eine Bildoptimierung seitens der Messparameter des SEMs beschränkt (moderate Beschleunigungsspannung von 10 kV bei erhöhter Spotgröße des Elektronenstrahls).

[B] Durchgeführt am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, Arbeitsgruppe: Dr. R. Berger, C. Zhu.

konstante Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche gehalten. Die Bewegung in x- und y-Richtung erfolgt über Piezoaktoren, wodurch Auflösungen im nm- und sub-nm-Bereich erreicht werden.

Röntgendiffraktometrie (engl.: XRD): Die Identifizierung der kristallinen Phasen unterschiedlicher Proben wurde anhand der Pulverdiffraktometrie vorgenommen. Die Messungen[A] der in Kapillaren versiegelten Pulverproben (unter Argon) erfolgte mit einem „Stadi P“ Röntgendiffraktometer von *STOE & Cie. GmbH* (Ge[111]-Monochromator, $Cu_{K\alpha 1}$-Strahlung, λ = 1,54060 Å, Debye-Scherrer-Geometrie; Detektor: Mythen1K). Für die Proben wurden quantitative Phasenanalysen (Rietveld-Methode) auf Basis der Röntgenpulverdiffraktogramme mit dem Programmpaket GSAS-II [211]durchgeführt.

Kristalline Proben wirken als dreidimensionale Beugungsgitter, wodurch die Röntgenstrahlung unter bestimmten Einfallswinkeln θ von der Elektronenhülle der Atome zur konstruktiven Interferenz gebracht wird. Die von der Probe gebeugte Strahlung entspricht ebenfalls dem Einfallswinkel. Die Bragg'sche Gleichung beschreibt die Einfallswinkel θ, die zur konstruktiven Interferenz führen:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \qquad (3.1)$$

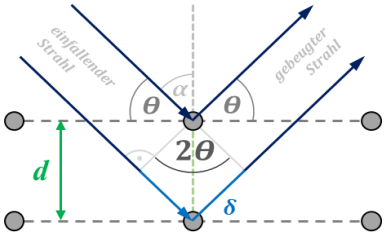


Abb. 3.12: Schematische Darstellung der Bragg'schen Beziehung.

Abb. 3.12 verdeutlicht den Zusammenhang (Punkte = Atome der Probe, Verbindungslinien = Netzebenen durch diese Atome, d = Abstand der jeweiligen Netzebene). Entspricht die Wegdifferenz δ zwischen den Strahlen einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge, kommt es zur konstruktiven Interferenz und so zu einem Signal am Detektor – dem Beugungsreflex.

[A] Durchgeführt an der Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, Arbeitsgruppe: Prof. Dr. B. Albert, Dr. K. Hofmann.

4 Materialcharakterisierung

Die Untersuchungen zur Materialanalyse und deren Erkenntnisse stehen im direkten Zusammenhang mit dem Aufbau des Tanksystems und der optischen Sensoreinheit zur Füllstandsmessung (siehe Kapitel 5). Zudem dienen die Untersuchungen zur Findung geeigneter Arbeitsparameter des Tanksystems für die Versuchsreihen mit Füllstandssensor.

Zunächst werden charakteristische Desorptionsmessungen anhand des FTIR-ATR-Messstands für den ersten und zweiten Zersetzungsschritt des Materials aufgezeigt, um die gravimetrischen und spektralen Kurvenverläufe zu erläutern (Kapitel 4.1). Anschließend wird das optische Materialverhalten erörtert und wie sich dieses während der Zyklierung unter den begleitenden morphologischen Veränderungen der Probenoberfläche verhält (Kapitel 4.2). Nachfolgend werden die Untersuchungen zur kinetischen Analyse aufgezeigt. Diese umfassen den Aktivierungsprozess des Materials hin zu einem konstanten Desorptionsverhalten (Kapitel 4.3) sowie die Erfassung der kinetischen Parameter für unterschiedliche Materialkonstitutionen (Pellet vs. Pulver) und Katalysatormengen (Kapitel 4.4).

4.1 Desorptionsmessung mittels paralleler FTIR-ATR-Spektroskopie und Gravimetrie

Im Folgenden werden die Reaktionsschritte nach Gl. 2.5 und Gl. 2.6 des Desorptionsprozesses von Natriumalanat betrachtet. Eine Übersicht der technologischen Parameter von $NaAlH_4$ ist in Kapitel 2.2.3 gegeben. Zunächst wird das Grundprinzip des Sensoreffekts anhand einer spektralen und gravimetrischen Messreihe für den ersten Reaktionsschritt von 2 mol% $TiCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ (HSRM-Material) erläutert. Anschließend wird die Untersuchung des Desorptionsverhaltens bei der Gesamtreaktion ($NaAlH_4$ und Na_3AlH_6) für unterschiedliche Katalysatoren aufgezeigt (HSRM-Material, $TiCl_3$ und $CeCl_3$, je 2 mol%).

4.1.1 Desorptionsmessung von $NaAlH_4$ (1. Schritt)

Die ATR-Spektren bei der Wasserstoffdesorption der $NaAlH_4$-Phase des ersten Zyklus bei 130 °C sind in Abb. 4.1a dargestellt. Die spektrale Datenerfassung erfolgte alle 2 min. Das untere Spektrum (0 min, rot) entspricht dem Startpunkt des Desorptionsprozesses und einem vollständig mit Wasserstoff beladenem Pellet. Während der Desorption nimmt die Intensität der Absorptionsbande der Na_3AlH_6-Phase (Peak: 1256 cm^{-1}) allmählich zu. Die obere Kurve (18 min, grün) kennzeichnet den Endpunkt der ersten Umwandlungsreaktion. Für eine detaillierte Beschreibung der Spektralbereiche sei auf Kapitel 2.4.3 verwiesen.

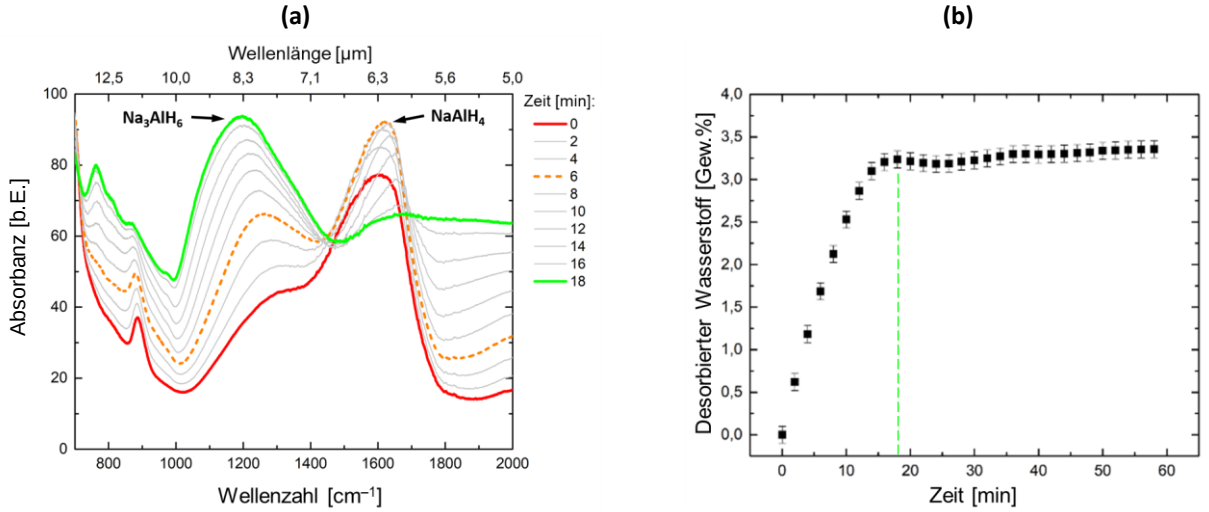


Abb. 4.1: a) FTIR-ATR-Spektren und b) zugehörige gravimetrische Messung der Wasserstoffdesorption eines $NaAlH_4$-Pellets (2 mol% $TiCl_3$) bei 130 °C bei einem Gegendruck von 7 kPa (Datenerfassungsintervall: 2 min).

Gegenüber des theoretisch erwarteten Desorptionsverlaufs, zeigt sich innerhalb der ersten Minuten eine reproduzierbare Abweichung im Bereich der $NaAlH_4$-Phase (Peak: 1630 cm^{-1}). Die Intensität des Absorptionssignals steigt von der unteren (0 min, rot) bis zur gestrichelten Kurve an (6 min, orange), bevor diese wieder abnimmt. Regulär wäre eine kontinuierliche Abnahme zu erwarten. Es ist anzunehmen, dass der Ursprung des Effekts der Messmethodik und keiner materialspezifischen Eigenschaft zuzuordnen ist. Die zunächst ansteigenden Absorptionswerte resultieren dabei aus einem Relaxationsprozess, bei dem sich die Kontaktierung der Probe mit dem ATR-Element nach Ablass des Gegendrucks (40 bar N_2) verbessert. Dies führt zu der Frage, warum dieser Effekt nicht für den gesamten Spektralbereich sichtbar ist. Kürzere Wellenlängen haben eine geringere Eindringtiefe der evaneszenten Welle, was diese im Vergleich zu höheren Wellenlängen empfindlicher für die Kontaktierung macht. Zudem hat sich zu Beginn des Desorptionsprozesses nur ein kleiner Teil der zweiten Phase und damit auch der zugehörigen Absorptionsbande gebildet. Daher ist der Effekt an der stärker ausgeprägten Absorptionsbande ($NaAlH_4$-Phase) zu Beginn der Desorption am deutlichsten. Bei Vergleichsmessungen mit einer fasergebundenen Messsonde mit flachem ATR-Element (Prototyp) der *art photonics GmbH* [212] wurde der Effekt nicht beobachtet (siehe Kapitel 5.1.3). Dies stützt die Annahme eines Relaxationsprozesses, da durch das kleine ATR-Element (Ø 2 mm) der Messsonde eine deutlich stärkere Kontaktierung erzeugt werden kann. Durch die Faserverbindung kann jedoch keine gleichzeitige gravimetrische Datenerfassung erfolgen. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes (Punkt konstanter Intensität: ca. 1450 cm^{-1}) zwischen den beiden Phasenpeaks deutet darauf hin, dass keine weiteren Zwischenprodukte an der Zersetzung von $NaAlH_4 => Na_3AlH_6$ beteiligt sind.

Abb. 4.1b zeigt die zugehörige gravimetrische Messung zur spektralen Datenerfassung. Jeder Punkt repräsentiert eine spektrale Aufnahme. Die Messgenauigkeit beträgt ± 0,5 mg basierend auf einer Regressionsanalyse, was einem Messfehler von ca. ± 0,1 Gew.% entspricht (siehe Anhang 9.3.2). Die Messung zeigt eine desorbierte Wasserstoffmenge von ca. 3,3 Gew.% über den zeitlichen Verlauf. Der theoretische Wert liegt mit 3,7 Gew.% etwas höher, allerdings verringert der Einsatz des Katalysators die Speicherkapazität des Materials (≈ 3,5 Gew.%, Kapitel 2.2.4.2). Zudem kann eine inhomogene Verteilung der reagierenden Festphasen und/oder eine unvollständige Syntheseroute die Effizienz der Gesamtreaktion mindern. Dies kann zur Bildung von inerten Spezies führen, die nicht länger am Speicherprozess teilnehmen und die Speicherkapazität reduzieren. Für beide Messungen – spektral und gravimetrisch – wird eine vollständige Desorption innerhalb von 18 min erreicht. Um die Korrelation zwischen den parallelen Messverfahren aufzuzeigen, wurde eine Normierung durchgeführt. Abb. 4.2 zeigt die prozentuale Phasenumwandlung der normierten Werte aus den gravimetrischen und spektralen Messungen über die Zeit. Die gravimetrische Normierung bezieht sich auf die maximale Menge des desorbierten Wasserstoffs. Zur spektralen Normierung wurden die Intensitätsänderungen der Na_3AlH_6-Phase bei einer Wellenzahl von 1256 cm^{-1} zueinander ins Verhältnis gesetzt. Die Korrelation beider Signale zeigt eine hohe Übereinstimmung, was die Verwendung des rein optischen Signals als Basis für einen Füllstandssensor rechtfertigt.

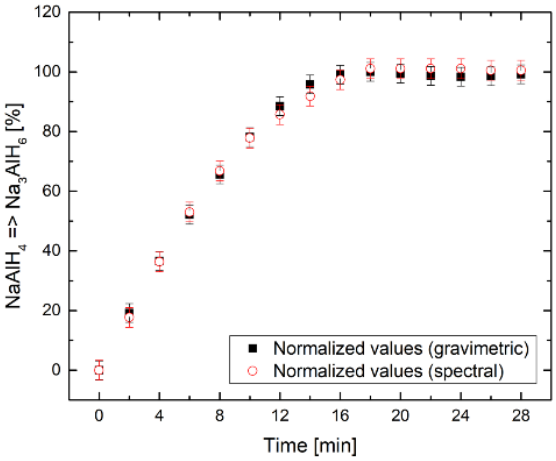


Abb. 4.2: Prozentuale Phasenumwandlung der normierten Werte aus spektraler und gravimetrischer Messung von Abb. 4.1 (spektrale Normierung der Na_3AlH_6-Phase bei 1256 cm^{-1}).

4.1.2 Desorptionsmessungen von $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 (1. + 2. Schritt)

Für die Untersuchung des Desorptionsverhaltens der Gesamtreaktion ($NaAlH_4$ und Na_3AlH_6) werden die einzelnen Reaktionsschritte betrachtet. Dies kann entweder durch zwei unterschiedliche Temperaturen oder unterschiedliche Druckniveaus stattfinden, um den zweiten Desorptionsschritt zu unterdrücken [104, 154, 165]. Hier kann die parallele *in-situ* Messung der FTIR-ATR-Spektren und der gravimetrischen Daten als leistungsfähiges Werkzeug genutzt werden, um den Start- und Endpunkt jedes Reaktionsschrittes zu definieren

und die Reaktionsprozesse im Detail zu verfolgen. Dies ist einerseits zur Bestimmung der benötigten Betriebsparameter des Testtanks und zudem zur Erfassung des Spektralverlaufs relevant – etwa ob die Messsignale auch bei den folgenden Desorptionsschritten korrelieren.

Abb. 4.3a,b zeigt die gravimetrischen Messungen der Wasserstoffdesorption von $CeCl_3$- und $TiCl_3$-dotiertem Alanat. Die Bereiche (I – III) wurden durch die Analyse der zugehörigen Spektren definiert (Abb. 4.3c-f).

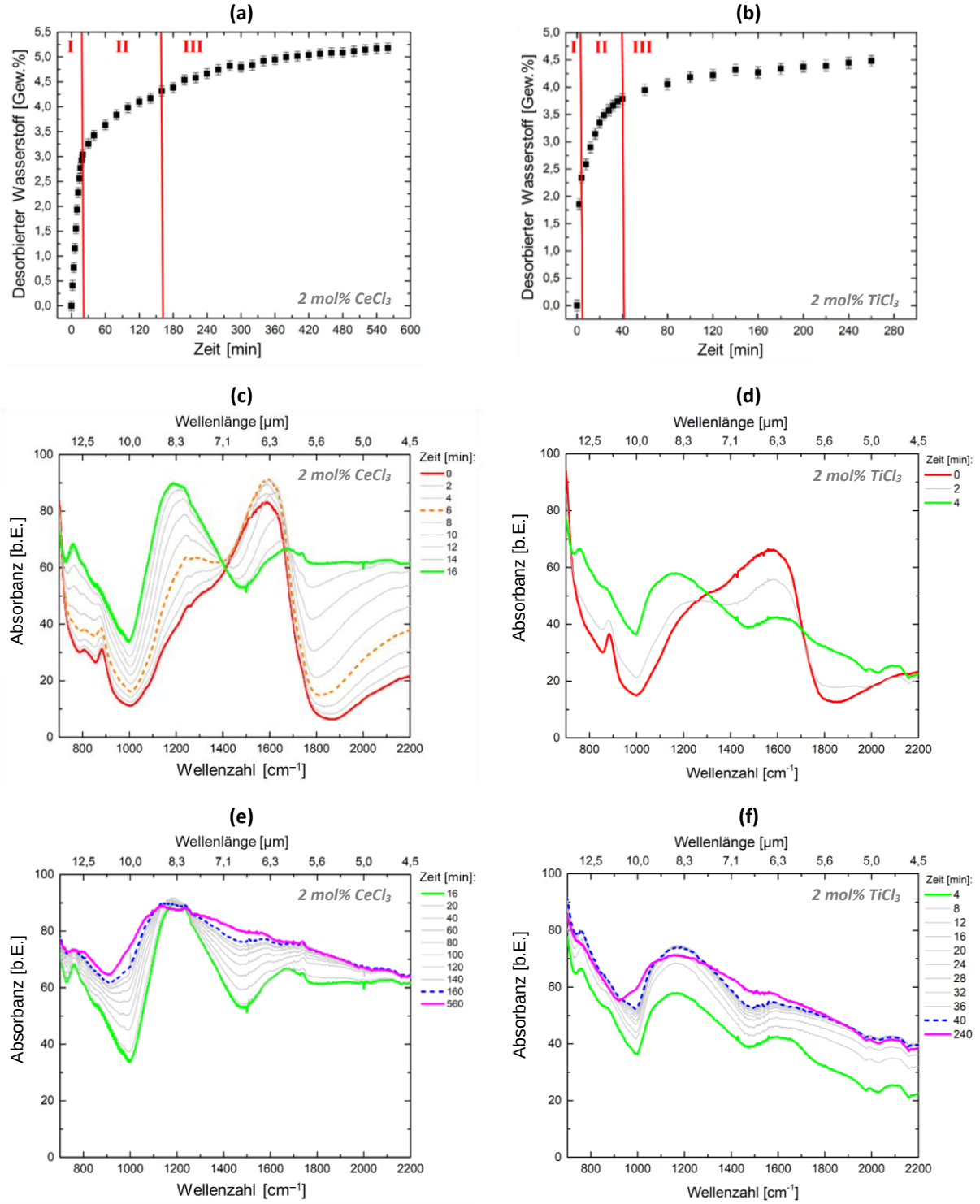


Abb. 4.3: Desorptionsmessungen an dotierten Alanatpellets (HSRM-Material, T_{Des} = 150 °C, Gegendruck: 7 kPa): Gravimetrische Verläufe für a) 2 mol% $CeCl_3$ und b) 2 mol% $TiCl_3$. Spektrale Verläufe von Bereich I für c) 2 mol% $CeCl_3$ und d) 2 mol% $TiCl_3$ sowie von Bereich II – III für e) 2 mol% $CeCl_3$ und f) 2 mol% $TiCl_3$.

$CeCl_3$-dotiertes Material: Abb. 4.3a zeigt die gravimetrische Messung der Wasserstoffdesorption von $CeCl_3$-dotiertem (2 mol%) Alanat bei einer Desorptionstemperatur von 150 °C. Der erste Bereich (I) zeigt die Zersetzungsreaktion von $NaAlH_4$ zu Na_3AlH_6 mit schneller Desorptionskinetik. Bei der Desorption der ersten Phase wurden ca. 3,0 Gew.% Wasserstoff aus der Probe freigesetzt. Der zweite Bereich (II) zeigt die Umwandlung von Na_3AlH_6 in die Hydrid-Phase (NaH). Die Wasserstoffabgabe von ca. 1,3 Gew.% erfolgte mit einer wesentlich langsameren Desorptionsrate und zeigt einen nichtlinearen Verlauf. Dies setzte sich im dritten Bereich (III) mit einer Wasserstoffabgabe von weiteren 0,9 Gew.% fort. Der gesamte Desorptionsprozess ergibt eine Wasserstoffmenge von 5,2 Gew.% bei einer Desorptionszeit von 560 min. Aufgrund der verbleibenden Steigung am Ende der Kurve ist anzunehmen, dass noch eine kleine Menge Wasserstoff in der Probe verblieb. Für eine schnelle Freisetzung des restlichen Wasserstoffs wäre daher eine höhere Temperatur erforderlich (alternativ ein längeres Desorptionsintervall).

Abb. 4.3c zeigt die FTIR-ATR-Spektren für den ersten Bereich zu den gravimetrischen Daten aus Abb. 4.3a. Die Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden für die $NaAlH_4$- und Na_3AlH_6-Phasen des $CeCl_3$-dotierten Materials zeigen im zeitlichen Verlauf ein ähnliches Verhalten zum vorher beschriebenen $TiCl_3$-dotierten Material (Abb. 4.1a). Die anfängliche Abweichung für die spektrale Änderung der $NaAlH_4$-Phase (bei ca. 1600 cm^{-1}) ist ebenfalls vorhanden. Dies bestärkt die Annahme, dass dieser Effekt der Messmethodik und keiner materialspezifischen Charakteristik entspringt. Nach dem ersten Reaktionsschritt zeigte sich für die weitere Desorption ein spektraler Verlauf wie in Abb. 4.3e dargestellt. Dabei ist ein spektraler Übergang von der unteren Kurve (16 min, grün) zur gestrichelten Kurve (160 min, blau) zu erkennen, was dem zweiten Bereich (II) von Abb. 4.3a entspricht. Während dieser Umwandlung zeigt der Peak der Na_3AlH_6-Phase (ca. 1200 cm^{-1}) nur geringe Intensitätsänderungen. Die restlichen spektralen Anteile zeigen eine allmähliche Verschiebung zu höheren Absorptionsniveaus, insbesondere im Bereich von 1000 cm^{-1} und 1500 cm^{-1}. Nach Erreichen der gestrichelten Kurve (160 min, blau) fanden über einen vergleichsweise langen Zeitraum nur noch geringe spektrale Änderungen statt. Die oberste Kurve (560 min, magenta) markiert die letzte spektrale Aufnahme am Ende der Desorptionsmessung.

$TiCl_3$-dotiertes Material: Für das $TiCl_3$-dotierte Material (2 mol%) wurden für die gravimetrische Messung aus Abb. 4.3b ähnliche Ergebnisse beobachtet (ebenfalls 150 °C). Analog zum $CeCl_3$-dotiertem Material kann der Wasserstoffdesorptionsprozess in drei Bereiche unterteilt werden. Diese sind jedoch auch ohne die Einbeziehung der optischen Messdaten direkt ersichtlich, da die Kurve am Übergang von Bereich II zu Bereich III deutlich abknickt. Außerdem zeigt das $TiCl_3$-dotierte Material eine deutlich schnellere Reaktionsgeschwindigkeit. Typischerweise wird bei pulverförmigen Speichermaterial für $CeCl_3$ von einer besseren Kinetik im Vergleich zu $TiCl_3$ als Dotiermittel berichtet [126]. Aber die Syntheseroute und die Materialaufbereitung, insbesondere die Verdichtung, können dieses Verhalten maßgeblich beeinflussen. Der Übergang von $NaAlH_4$ zu Na_3AlH_6 (I => II) ist innerhalb der ersten vier Minuten abgeschlossen. Aufgrund der hohen Desorptionsrate hat ein Teil der Wasserstoffabgabe bereits in der kurzen Zeitspanne zwischen dem Ablassen des N_2-Gegendrucks und der Neupositionierung der Küvette stattgefunden und wurde daher nicht in die gravimetrische Messung mit einbezogen. Dies führt zu einer gemessenen Wasserstoffabgabe von ca. 2,3 Gew.% für den ersten Bereich (I). Durch die Gewichtserfassung der Pelletprobe vor und nach der Desorption wurde jedoch für den Gesamtprozess die gleiche Menge an freigesetztem Wasserstoff wie bei dem $CeCl_3$-dotierten Material festgehalten. Daher liegt die Wasserstoffabgabe des ersten Desorptionsschritts für beiden Materialien im gleichen Bereich. Dem folgt eine ähnliche Wasserstoffabgabemenge für den zweiten Bereich (II) mit 1,4 Gew.% und 0,8 Gew.% für den dritten Bereich (III) des $TiCl_3$-dotierten Materials.

Abb. 4.3d zeigt die spektralen Änderungen für den ersten Bereich (I) und Abb. 4.3f für die nachfolgenden Regionen (II + III) der gravimetrischen Daten aus Abb. 4.3b. Da die Desorption mit einer so hohen Reaktionsrate ablief, war der $NaAlH_4$ Peak zu Messbeginn bereits merklich reduziert. Der Relaxationseffekt blieb auch in der Zersetzungsreaktion von Na_3AlH_6 weiterhin sichtbar – auch nach abgeschlossener Zersetzungsreaktion von $NaAlH_4$ aus Region I. Dies äußert sich in dem Intensitätssprung von der unteren Kurve (4 min, grün) zur folgenden spektralen Aufnahme. Grundsätzlich zeigte die Messung nur eine mäßige Ausprägung der spektralen Charakteristik, was mit einer schlechten Kontaktierung des Pellets zum ATR-Element erklärt werden kann. Vergleichende Messungen von $TiCl_3$-dotierten Proben zeigten spektrale Eigenschaften, die mit denen der $CeCl_3$-dotierten Pellets einhergehen (Anhang 9.4.1). Der Verlauf von der unteren Kurve (4 min, grün) zur gestrichelten Kurve (40 min, blau) und folgend weiter zur oberen Kurve (240 min, magenta) sind daher qualitativ identisch zu den Kurven des $CeCl_3$-dotierten Materials zu bewerten.

Quantitative Phasenanalyse: Bei Betrachtung von Gl. 2.5 – 2.7 entsteht der Eindruck, dass die zugeordneten Regionen den dreistufigen Zersetzungsprozess widerspiegeln. Der letzte Reaktionsschritt findet jedoch auch mit zugesetztem Katalysator erst bei deutlich höheren Temperaturen (375 °C und höher) statt [213, 214]. Dies wurde auch durch Röntgenbeugungsmessungen an Pulverproben bestätigt, bei denen die Zusammensetzung des Probenmaterials nach dem Desorptionsprozess analysiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 aufgeführt (Massenanteil).

Tabelle 4.1: Massenverteilung der nachgewiesenen Komponenten durch die quantitative Phasenanalyse der Röntgendiffraktogramme der Pulverproben (XRD-Messung, Rietveld-Methode, Messdaten: Anhang 9.4.1).

Massenanteil nach Gew.%	**Komponente**				
	$NaAlH_4$	***Na_3AlH_6***	***NaH***	***Al***	***NaCl***
$CeCl_3$-dotiert	------	10 %	29 %	54 %	7 %
$TiCl_3$-dotiert	------	4 %	33 %	56 %	7 %

Die Ergebnisse zeigen vier auftretende Hauptkomponenten. Der größte Anteil besteht aus dem durch die Reaktion ausgeschiedenen Aluminium (54 % und 56 %), gefolgt von NaH (29 % und 33 %) und Na_3AlH_6 (10 % und 4 %) für das Speichermaterial mit $CeCl_3$ und $TiCl_3$ als Dotiermittel. Zudem wurden für beide Materialien 7 % Natriumchlorid nachgewiesen. Dies resultiert aus der Reaktion von überschüssigem Natrium mit dem Chloranteil der Dotiermittel (siehe auch [85, 86]). Natriumalanat im Ausgangszustand ($NaAlH_4$) wurde nicht nachgewiesen, was eine vollständige Phasenumwandlung des ersten Reaktionsschritts aufzeigt. Die geringen Restanteile der zweiten Phase (Na_3AlH_6) bestätigen die Annahme, dass die Wasserstoffdesorption der Proben noch nicht vollständig abgeschlossen war. Da die dritte Phase (NaH) noch in hoher Konzentration vorhanden ist, kann die Wasserstofffreisetzung nach Gl. 2.7 ausgeschlossen werden.

4.1.3 Zusammenfassung

Anhand der gravimetrischen und spektroskopischen Parallel-Messung wurde die Wasserstoffdesorption an $TiCl_3$- und $CeCl_3$-dotierten $NaAlH_4$-Pellets untersucht. Das Verfahren zeigt die Möglichkeit, den Wasserstoffgehalt einer Probe während des ersten Reaktionsschrittes ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) durch das rein optisch gemessene Signal zu überwachen, da die prozentuale Phasenumwandlung der normierten Werte aus spektralen und gravimetrischen Messdaten miteinander korrelieren. Die spektrale Aufnahme zeigte zu Beginn der Desorption eine diskontinuierliche Änderung der Absorptionsintensität bei ca. 1630 cm^{-1} ($NaAlH_4$-Phase). Dies kann auf den sich verbessernden Probenkontakt zum ATR-Element nach Ablassen des N_2-Gegendrucks zurückgeführt werden. Insbesondere bei technischen Anwendungen mit schwankenden Druckniveaus, z. B. bei der Zyklierung des Materials mit Wasserstoff in einem Tank, kann dies von hoher Relevanz sein und sollte daher Berücksichtigung finden. Die Diskontinuität war unabhängig von dem verwendeten Katalysator festzustellen. Ebenso zeigte sich für den Reaktionsablauf des ersten Zersetzungsschritts eine ähnliche Form der spektralen und gravimetrischen Kurven für beide Materialien.

Bei der kontinuierlichen Messung mit einer erhöhten Temperatur von 150 °C wurden beide Reaktionsschritte beobachtet. Für das $CeCl_3$-dotierte Material konnten über die gravimetrischen Daten zwei getrennte Desorptionsbereiche definiert werden (zunächst lineare Zersetzung von $NaAlH_4$ => Na_3AlH_6, gefolgt von einer nichtlinearen Zersetzung von Na_3AlH_6 => NaH). Demgegenüber zeigten die Spektren drei Reaktionsbereiche, da die nichtlineare Zersetzung von Na_3AlH_6 sich weiter in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Intensitätsverläufen aufteilte. Für das $TiCl_3$-dotierte Material hingegen waren die drei Bereiche sowohl in den gravimetrischen, als auch spektralen Daten direkt ersichtlich. Röntgenbeugungsmessungen zur Materialzusammensetzung nach dem Desorptionsprozess zeigten, dass die zwei spektral zugeordneten Bereiche (II und III) beide zum zweiten Reaktionsschritt (Na_3AlH_6 => NaH) gehören. Die Daten der spektralen und gravimetrischen Desorptionskurve legen nahe, dass sich der Reaktionsmechanismus während des zweiten Reaktionsschritts mit zunehmend vorhandenen Reaktionsprodukten ändern könnte. Freigesetzter Wasserstoff muss verstärkt Bereiche durchqueren, die bereits eine Zersetzungsreaktion durchlaufen haben. Dies könnte auch zur Entstehung unterschiedlicher (lokaler) Reaktionsbereiche führen, da oberflächennahes Material leichter Wasserstoff freisetzt als „innenliegendes“, also Bulk-Material.

Ein weiterer Aspekt ergibt sich aus der Betrachtung der Zersetzungsreaktion von reinem $NaAlH_4$. Dabei findet für den zweiten Reaktionsschritt eine zweistufige Umwandlung von monoklinem α-Na_3AlH_6 zu kubischem β-

Na_3AlH_6 statt, bevor eine weitere Zersetzung zu NaH abläuft [114, 215] (vgl. Kapitel 2.2.4.4). Bei dotiertem Material findet die Zersetzung hingegen in einem Schritt statt. Hier stellt sich die Frage, ob der einstufige Reaktionsablauf für die zweite Zersetzungsreaktion durch die Kompaktierung zurück auf einen zweistufigen Prozess unterdrückt werden kann. Alternativ könnte die zweistufige Umwandlung von Na_3AlH_6 auch nur durch die Kompaktierung sichtbar gemacht werden. Wenn beispielsweise die Energiebarrieren für die Zersetzungsreaktionen nahe beieinander liegen und der Prozess bei pulverförmigem Material regulär schnell abläuft, würde dieser als einstufiger Ablauf erscheinen. Durch die Kompaktierung könnten die einzelnen Phasenübergänge gehemmt und die Energiebarrieren aufgeweitet werden. Dies könnte erklären, warum bei $TiCl_3$-Proben die beiden optisch definierten Bereiche (II + III) auch in der gravimetrischen Messung zu finden sind. Bei schnellerer Reaktionskinetik werden die Umwandlungsprozesse aufgrund des temperaturabhängigen Arrhenius-Verhaltens stärker getrennt. Der verwendete Temperaturbereich hat dann auch einen bedeutsamen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Folglich könnte bei höheren Temperaturen für $CeCl_3$ ein vergleichbares Bild zu $TiCl_3$ für den Desorptionsprozess erhalten werden – andersherum für $TiCl_3$ ein äquivalentes Bild wie für $CeCl_3$ bei niedrigeren Desorptionstemperaturen[A].

Betreffend des zweiten Reaktionsschritts (Na_3AlH_6 => NaH) zeigen die Messdaten ein deutlich komplexeres Verhalten (nichtlinearer Verlauf), was die Füllstandsermittlung erschwert. Für die sich bildende NaH-Phase liegt im Vergleich zur Na_3AlH_6-Phase des ersten Reaktionsschritts keine direkte Schwingungsbande innerhalb des beobachteten Spektralbereichs vor. NaH ist rein ionisch, wodurch keine Molekül-, sondern nur schwache Gitterschwingungen auftreten (ca. bei 500 – 600 cm^{-1}). Dennoch sind Intensitätsänderungen, speziell im Bereich von 995 cm^{-1} und 1480 cm^{-1}, ersichtlich. Diese korrelieren jedoch nicht direkt mit dem gravimetrischen Messsignal (siehe Anhang 9.4.1). Letztlich wird für eine Füllstandsbestimmung auch keine direkte Korrelation benötigt. Hinreichend große Intensitätsänderungen des optischen Messsignals sind ausreichend und können einem Beladungszustand zugeordnet werden. Dies ist für den Messbereich bis hin zu den gestrichelten blauen Kurven aus Abb. 4.3e,f gegeben. Der nachfolgende Bereich erscheint durch die sehr geringen Intensitätsänderungen jedoch nur schwer erfassbar. Gleichwohl umfasst dieser Bereich nur noch eine geringe Wasserstoffmenge. Daraus ergibt sich die Frage, ob die erhöhte Temperatur, die deutlich langsamere Wasserstofffreisetzung und die vergleichsweise geringe Speicherkapazität des zweiten Reaktionsschritts den Mehraufwand rechtfertigen. Durch die geringen Intensitätsänderungen und den nichtlinearen Desorptionsverlauf wird eine anspruchsvollere Kalibrierung und hohe Empfindlichkeit der optischen Detektion benötigt. Zudem umfasst die Messung beider Reaktionsschritte zwangsweise die Verwendung mehrerer Detektorkanäle (min. zwei) für die jeweiligen Wellenlängenbereiche.

Unter Berücksichtigung der deutlich höheren Anforderungen, nicht zuletzt durch den höheren Temperaturbereich und den damit gesteigerten apparativen Aufwand (Beständigkeit der mechanischen und elektronischen Komponenten und Abdichtmaßnahmen), wurde sich für die technische Umsetzung des Füllstandssensors auf den ersten Desorptionsschritt beschränkt. Nachfolgende Untersuchungen fokussieren sich daher primär auf die optischen und kinetischen Eigenschaften der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6).

[A] Die detaillierte Klärung des Phänomens liegt außerhalb der Zielsetzung der Arbeit und wurde daher nicht weiter verfolgt. Hierzu sind nicht zuletzt umfangreiche Untersuchungen bezüglich des Reaktionsmechanismus und der Umwandlungsreaktionen erforderlich, die mit einem erheblichen apparativen Messaufwand verbunden sind – etwa die *in-situ* Messung der Phasenumwandlung mittels Röntgenbeugung oder ähnlicher Methoden.

4.2 Optisches Signalverhalten

Das Verständnis des optischen Signalverhaltens ist maßgebend für die Auslegung des Füllstandssensors. Die nachfolgenden Kapitel zeigen die Untersuchungen bezüglich des Einflusses verschiedener Materialzusammensetzungen und den Effekten der anomalen Dispersion auf die spektralen Kurvenverläufe auf. Weiterhin werden die Auswirkungen des Zyklierens auf das optische Signal und die damit verbundenen Problematiken zur dauerhaften und stabilen Signalaufnahme dargestellt. Die Untersuchungen stehen in direktem Zusammenhang zur optischen Methode und speziell zur Konstruktion des Sensorkopfes.

4.2.1 Betrachtung der charakteristischen Signalverläufe

Zur Verdeutlichung der spektralen Intensitätsänderungen während der Umwandlungsreaktion von $NaAlH_4$ zu Na_3AlH_6, sind in Abb. 4.4a die Peakwanderungen und strukturellen Verschiebungen charakteristischer Ausgangspunkte durch Pfeile hervorgehoben. Abb. 4.4b zeigt die charakteristischen Punkte der Spektren zu Beginn ($NaAlH_4$; rot; A – G) und zum Ende (Na_3AlH_6; grün; H – Q) der Umwandlungsreaktion.

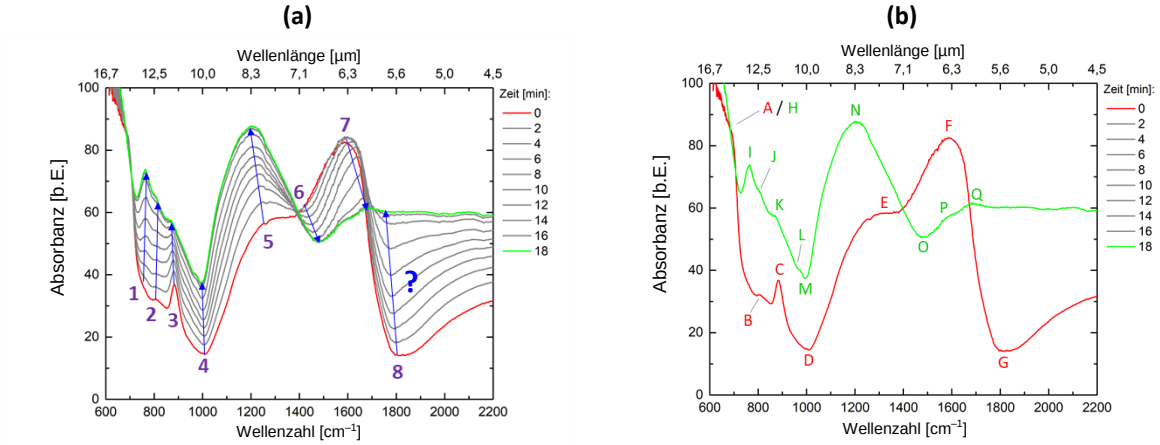


Abb. 4.4: FTIR-ATR-Spektren der Umwandlungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6, HSRM-Material, 2 mol% $TiCl_3$): a) Peakverschiebungen und b) charakteristische Punkte zu Beginn und Ende der Desorption.

Die gekennzeichneten Punkte sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Darin sind ebenfalls die Endpunkte des Differenzsignals, d. h. die Intensitätsänderung im Reaktionsverlauf ausgehend vom Anfangsspektrum aus Abb. 4.5, aufgeführt. Die rote Basislinie entspricht dabei dem Anfangsspektrum und die folgenden Kurven der Intensitätsänderung zu dieser. Über den Vergleich zu Literaturwerten aus Tabelle 2.10 wurde, sofern möglich, eine Zuordnung der Schwingungsmode vorgenommen. Unbekannte spektrale Lagen wurden ebenso gekennzeichnet, wie auch charakteristische Lagen, die offenbar keine Schwingung darstellen.

Tabelle 4.2: Übersicht charakteristischer Punkte und Schwingungsbanden von $NaAlH_4$, Na_3AlH_6 und dem Differenzsignal $\Delta I_{Absorbanz}$ zwischen Anfangs- und Endintensitäten (alle Angaben in cm^{-1}).

$NaAlH_4$	Zuordnung	Na_3AlH_6	Zuordnung	$\Delta I_{Absorbanz}$	Anmerkung
A: 685	v_2	**H: (685)**	v_2	**I: 696**	v_2
B: 805	v_2 *(?)*	**I: 765**	v_2 *(?)*	**II: 766**	v_2 *(?)*
C: 885	v_4	**J: 810**	v_2 *(?)*	**III: 854**	
D: 1010	*KB (Baseline shift?)*	**K: 870**	v_4	**IV: 886**	
E: 1320	*KB*	**L: 975**	v_4	**V: 928**	
F: 1590	v_3	**M: 995**	*KB (Baseline shift?)*	**VI: 972**	
G: 1815	*C.P.*	**N: 1205**	v_3	**VII: 995**	*KB (Baseline shift?)*
		O: 1475	*C.P.*	**VIII: 1098**	*KB (?)*
		P: 1558	v_3 *(?)*	**IX: 1558**	v_3 *(?)*
		Q: 1685	*C.P.*	**X: 1820**	*C.P.*

v_2 – Biegeschwingung (H–Al–H); ***v_3*** – Biegeschwingung (H–Al–H); ***v_4*** – asym. Streckschwingung (Al–H);
KB –Kombinationsbande; ***C.P.*** – charakteristischer Punkt (keine Schwingung); ***(?)*** – offen oder Abschätzung

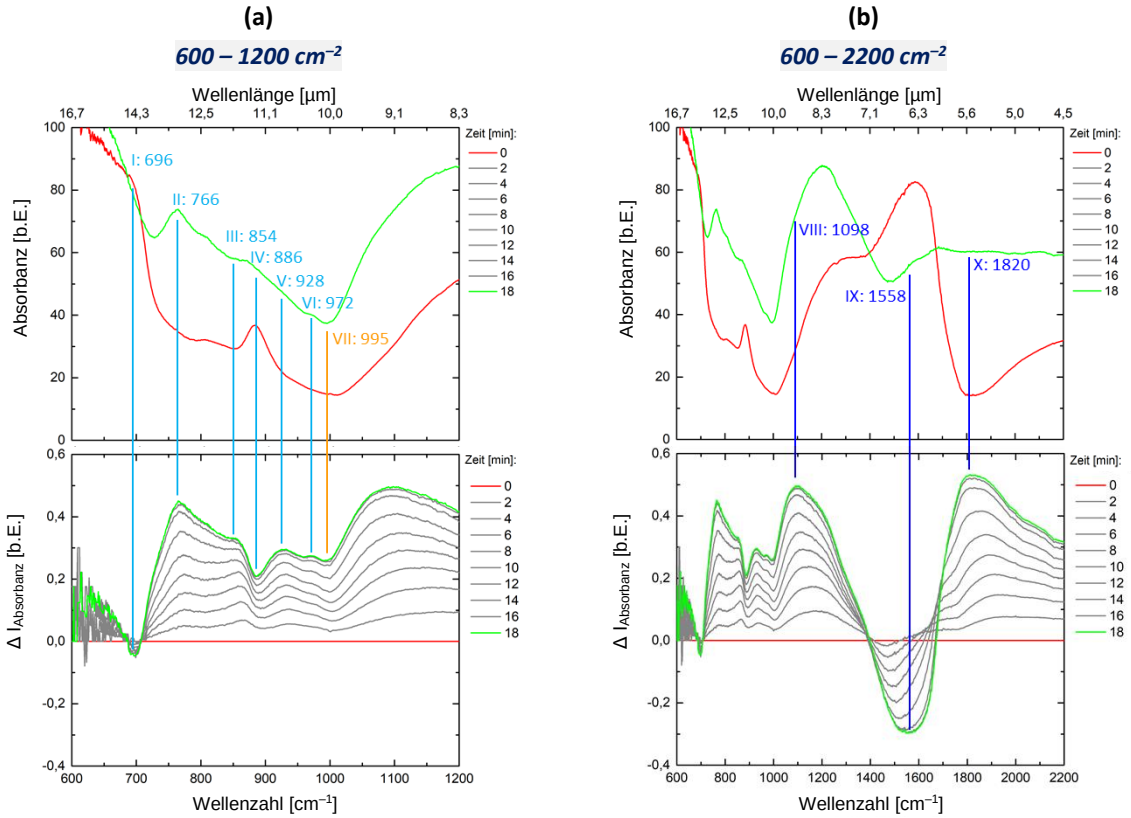


Abb. 4.5: Vergleich der Intensitätsänderungen als Differenzsignal im Reaktionsverlauf gegenüber Start- und Endpunkt der Umwandlungsreaktion: a) Wellenzahlbereich von 600 – 1200 cm^{-1} und b) Wellenzahlbereich von 600 – 1200 cm^{-1}.

Anhand des Differenzsignals werden die größten Intensitätsänderungen ersichtlich. Zudem zeigt der Vergleich gegenüber den einfachen ATR-Spektren, speziell aus Abb. 4.5b, dass die größten Änderungen nicht auf den Peaks der sich bildenden Schwingungsbanden liegen. Dies ist besonders relevant für die Auswahl geeigneter optischer Filter für die Sensorkonzeption (mehr in Kapitel 5.3.1).

Zusammenfassend führen die Betrachtungen zu folgenden Erkenntnissen und Fragestellungen:

I. Während die Schwingungsbanden im niedrigen Wellenzahlbereich gute Übereinstimmung zur Literatur vorweisen, waren solche im höheren Wellenzahlbereich mit einer Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen behaftet. Auch der Vergleich gegenüber Simulationsdaten bestätigte den Sachverhalt (Anhang 9.4.2 – I). Daraus entsteht die Frage nach dem Ursprung dieses Verhaltens. Zudem bedarf es der Klärung, ob das optische Verhalten von der Materialzusammensetzung beeinflusst wird (z. B. von dem verwendeten Katalysator und Additiven).

II. Eine weitere markante Charakteristik zeigte sich für die stärkste Signaländerung im Bereich von 1820 cm^{-1}. An dieser Stelle ist keine bekannte Schwingungsbande vorhanden und auch der sich bildende Spektralverlauf für Na_3AlH_6 enthält für den genannten Bereich keine charakteristische Bande. Hieraus ergibt sich die Frage nach der Entstehung dieser Intensitätsänderung.

4.2.1.1 Einfluss der Materialzusammensetzung

Wie zuvor angeführt, wäre die laborinterne Kleinvermahlung zu aufwändig und kostenintensiv für die Füllung eines Tanksystems mit Speichermaterial. Daher wurde auf vorsynthetisiertes Material vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht zurückgegriffen (vgl. Kapitel 3.1). Abb. 4.6 zeigt die Gegenüberstellung der Signalverläufe beider Materialien (Reflexion und Absorbanz). Gegenüber dem HSRM-Material weist das HZG-Material während des Desorptionsverlaufs deutlich schwächere Intensitätsänderungen auf. Damit begründet sich die Notwendigkeit zur Anpassung des HSRM-Materials auf die Desorptionseigenschaften des HZG-Materials, da dieses als Referenz im Füllstandssensor keine hinreichend ausgeprägten Signaländerungen erbringt. Vergleichsmessungen

mit dem HZG-Material als Referenz innerhalb des umgesetzten Sensors bestätigten den Sachverhalt (vgl. Anhang 9.6.2).

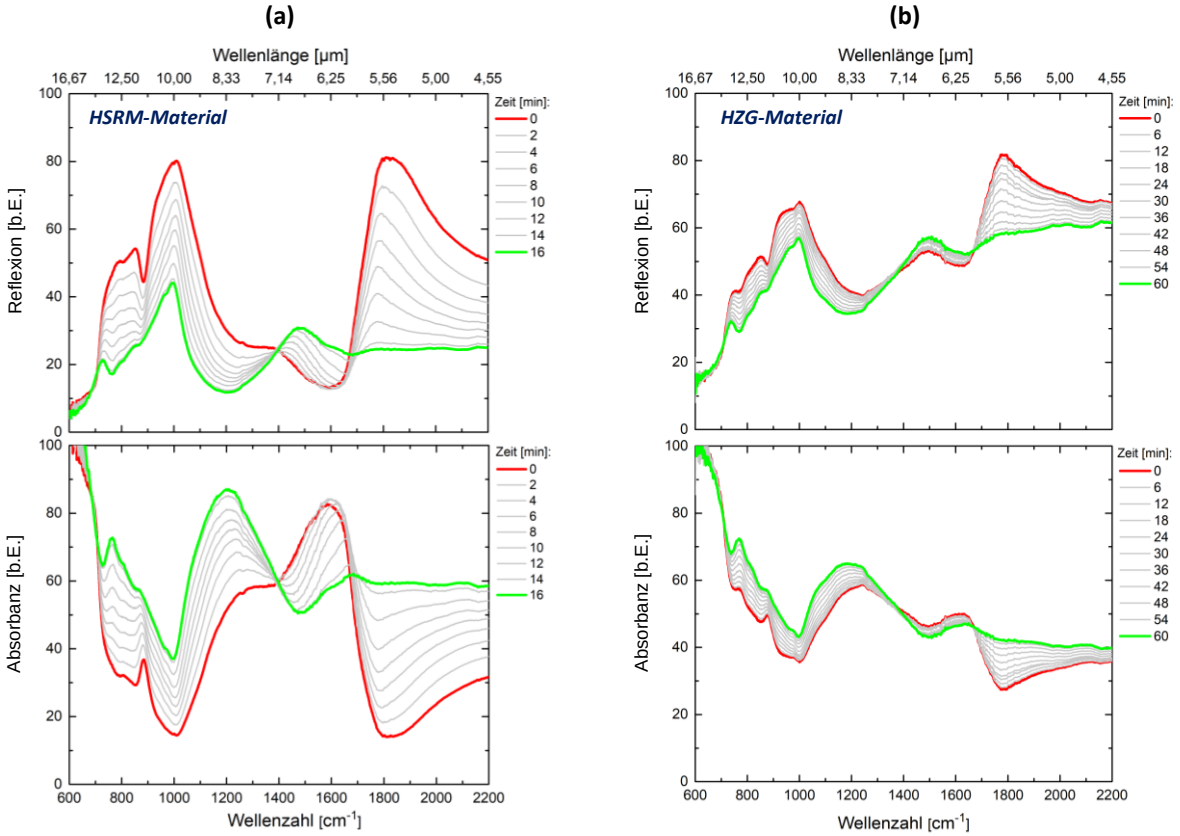


Abb. 4.6: Gegenüberstellung der FTIR-ATR-Spektren von $NaAlH_4$: a) HSRM-Material (2 mol% $TiCl_3$; T_{Des} = 130 °C) und b) HZG-Material ($TiCl_3$:$AlCl_3$-Komplex 3:1; 5 Gew.% Graphit; T_{Des} = 110 °C). Für die Darstellung des komplett erfassbaren Spektralbereichs von 600 – 4000 cm^{-1} siehe Anhang 9.4.2 – II.

Neben der unterschiedlichen Prozessführung bei der Materialsynthese zwischen HZG- und HSRM-Material besteht der größte Unterschied in der Zumischung der Additive. Das HZG-Material ist hierbei auf die Speicheranwendung optimiert, wodurch beispielsweise zur verbesserten Wärmeleitung 5 Gew.% Graphit zugesetzt wurde. Graphit stellt wiederum einen starken IR-Absorber dar, der somit das optische Signal erheblich beeinflussen kann (sieh auch Ref. [216]). Untersuchungen bezüglich des HSRM-Materials nach Zugabe von ebenfalls 5 Gew.% Graphit ergaben ein optisches Verhalten, welches sich dem des HZG-Materials annäherte (Anhang 9.4.2 – III). Die optische Signalverschlechterung ist daher primär auf den zugefügten Graphitanteil zurückzuführen. Der Einfluss der verschiedenen Katalysatoren erscheint hingegen vernachlässigbar, was auch die nachfolgenden Betrachtungen verdeutlichen.

Einfluss der Vermahlung und Katalysatorzugabe

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde zunächst das reine Alanat als Referenz betrachtet. Einerseits in unbehandelter Form (*Sigma-Aldrich: hydrogen storage grade*) und zudem nach einem Mahlprozess analog zu Kapitel 3.1. Anschließend wurde der Einfluss der verschiedenen Katalysatoren analysiert. Zugunsten der Übersichtlichkeit wurden hierzu ausgewählte Spektren mit hervorgehobenen charakteristischen Punkten herangezogen. Die Gesamtverläufe der Desorptionsprozesse sind in Anhang 9.4.2 – IV aufgeführt.

Reines Natriumalanat: Zu Desorptionsbeginn des reinen Alanats sind die typischen $NaAlH_4$-Banden ersichtlich, wenngleich mit moderater Ausprägung (Abb. 4.7a, rote Kurve). Im weiteren Verlauf bildeten sich teils ähnliche Spektralzüge zur Na_3AlH_6-Phase aus (blaue und grüne Kurve, 220 – 280 min). Nach Erreichen der blauen Kurve nahm die Absorbanz über einen breiten Spektralbereich ab (Abb. 4.7b, magenta, 380 min). Dieses Verhalten konnte nicht den typischen Desorptionsverläufen ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6 => NaH) zugeordnet werden. Zudem zeigte die gravimetrische Messung mit einer desorbierten Wasserstoffmenge von ca.

1,9 Gew.% nach 380 min, dass der erste Reaktionsschritt ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) noch nicht vollständig abgelaufen war. Durch den fehlenden Katalysator und der dadurch langsamen Reaktionsrate wurde für die Desorption bereits eine erhöhte Temperatur von 150 °C gewählt.

Zur Erklärung des beobachteten Verhaltens erfolgte eine Betrachtung der Pelletoberfläche vor und nach der Desorptionsmessung (Anhang 9.4.2 – IV). Die Pellets zeigten eine deutliche Verfärbung (von Weiß zu Grau) bei guter Reflektivität der Pelletoberfläche. Die Erscheinung ähnelte einer Spiegelschicht, die sich durch das überschüssige Aluminium aus der Zersetzungsreaktion geformt haben könnte. Dies würde die abnehmende Absorbanz bzw. erhöhte Reflexion im ATR-Signal erklären. Trotz der hohen Reflektivität legte die Detailaufnahme nach der Desorption zugleich eine hohe Porosität und relativ rauhe Oberflächenstruktur nahe. Diese kann zu einer schlechten Kontaktierung und somit zu einer geringen Signaleinkopplung führen, was ebenfalls eine ansteigende Reflektivität verursachen kann[A].

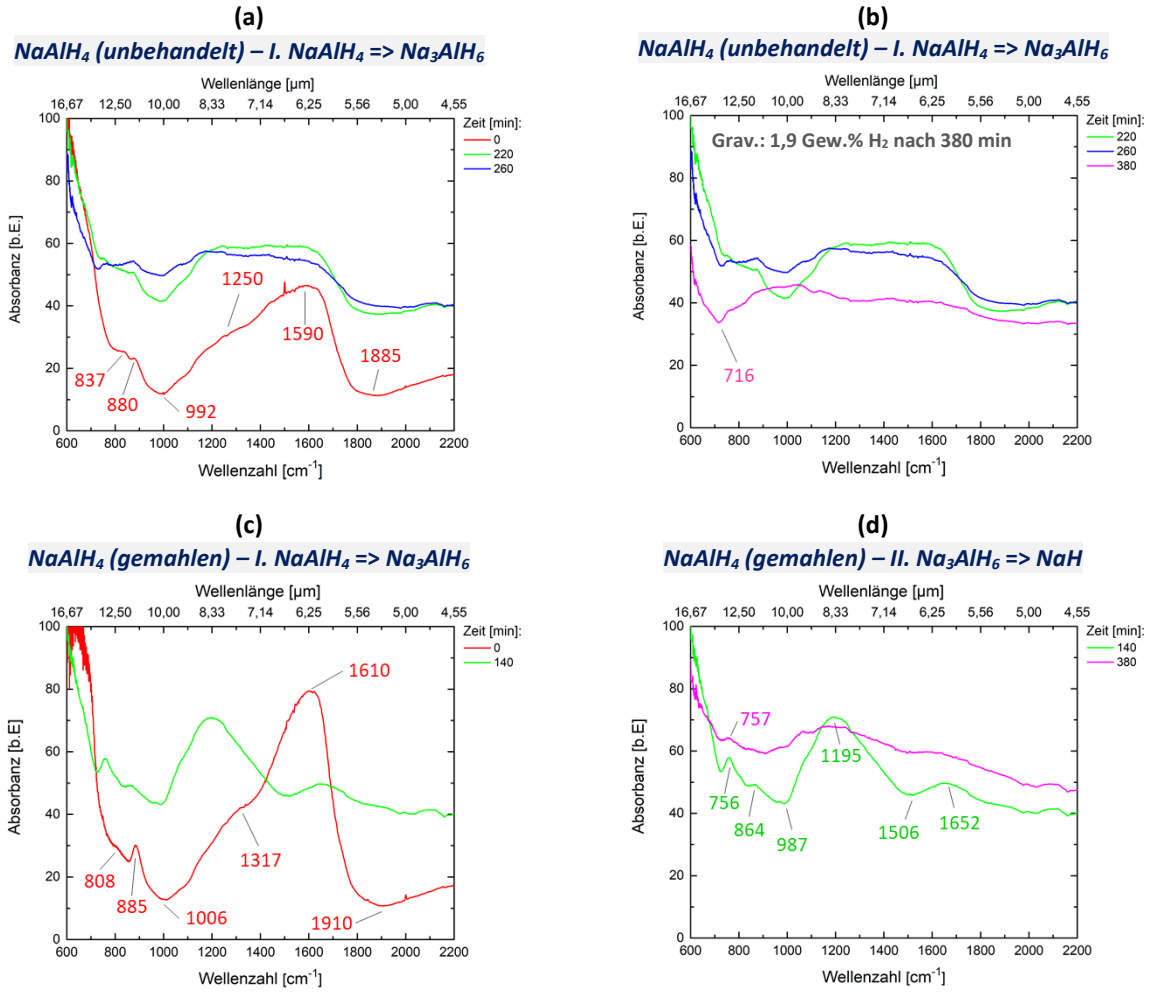


Abb. 4.7: Vergleich ausgewählter FTIR-ATR-Spektren der Desorption von reinem $NaAlH_4$: a) Unbehandeltes Material für die Zeitsequenz von 0 min – 260 min und b) für die Zeitsequenz von 220 min – 380 min. c) Aufgemahlenes Material für die Zeitsequenz von 0 min – 140 min und b) für die Zeitsequenz von 140 min – 380 min.

Gegenüber dem unbehandelten Material zeigte das zuvor aufgemahlene reine Alanat aus Abb. 4.7c,d die bekannten Desorptionsverläufe für beide Reaktionsschritte wie bei dotiertem Material (vgl. Kapitel 4.1 oder nachfolgend Abb. 4.8 für $NaAlH_4$ => Na_3AlH_6). Die Messung wurde analog zum unbehandelten Material bei einer Desorptionstemperatur von 150 °C durchgeführt. Zudem konnte nach der Vermahlung eine wesentlich höhere Reaktionsrate beobachtet werden. Der Effekt kann über eine reduzierte Partikelgröße und reaktivere

[A] Von einer umfassenderen Untersuchung des unbehandelten Materials wurde abgesehen, da für den operativen Einsatz ein solches nicht zur Anwendung kommt. Dennoch sollte insbesondere im Rahmen von Untersuchungen bezüglich des Langzeitverhaltens der Aspekt der oberflächennahen Materialzusammensetzung als Einflussfaktor berücksichtigt werden.

Partikeloberflächen erklärt werden. Ein weiterer Einfluss kann in der Anwesenheit von Eisen als Nebendotiermittel aus dem Mahlprozess liegen (vgl. Kapitel 2.2.4.4)Gegenüber der unbehandelten Probe zeigte die Betrachtung der Pelletoberfläche (Anhang 9.4.2 – IV) hingegen keine offensichtlich erkennbaren Poren bei einer insgesamt eben und gleichförmig erscheinenden Oberflächenstruktur, die wiederum der optischen Signalaufnahme entgegenkommt.

Dotiertes Material: Die spektralen Signalverläufe vor und nach dem ersten Reaktionsschritt ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) sind in Abb. 4.8 aufgeführt. Dabei entspricht die rote Kurve der $NaAlH_4$-Phase und die grüne Kurve der Na_3AlH_6-Phase nach dem Desorptionsprozess. Abb. 4.8a,b zeigt die Spektren des HSRM-Materials bei Verwendung von 2 mol% $TiCl_3$ bzw. 2 mol% $CeCl_3$ als Dotiermittel (Herstellung über Standardmahlprozess). Insgesamt legt der Vergleich der spektralen Intensitätsverläufe eine gute Übereinstimmung der Kurvenformen mit geringen Abweichungen in der Lage der charakteristischen Punkte dar. Die Abweichungen liegen vorwiegend im kurzwelligen Wellenzahlbereich ab ca. > 1200 cm^{-1} und können primär der probenspezifischen Kontaktierung zugewiesen werden. So ist beim $CeCl_3$-dotierten Material die Schulter bei ca. 1320 cm^{-1} etwas schwächer ausgeprägt und das Intensitätsminimum zwischen 1800 – 1900 cm^{-1} leicht verschoben. Der Vergleich der dotierten Proben zum reinen Material nach der Vermahlung aus Abb. 4.7c,d zeigt ebenfalls eine hohe Übereinstimmung der Kurvenformen zueinander. Die spektralen Signalverläufe des HZG-Materials wurden zur besseren Vergleichbarkeit in Abb. 4.8c aufgeführt. Wie zuvor bereits erläutert, entstammen die deutlichen Differenzen nicht den unterschiedlichen Katalysatoren, sondern dem enthaltenen Graphitanteil (5 Gew.%). Speziell für den höheren Wellenzahlbereich der $NaAlH_4$-Phase ist der Absorptionspeak neben der Schulter nur sehr schwach ausgeprägt und die charakteristischen Punkte beider Phasen liegen eng beieinander oder überschneiden sich teilweise.

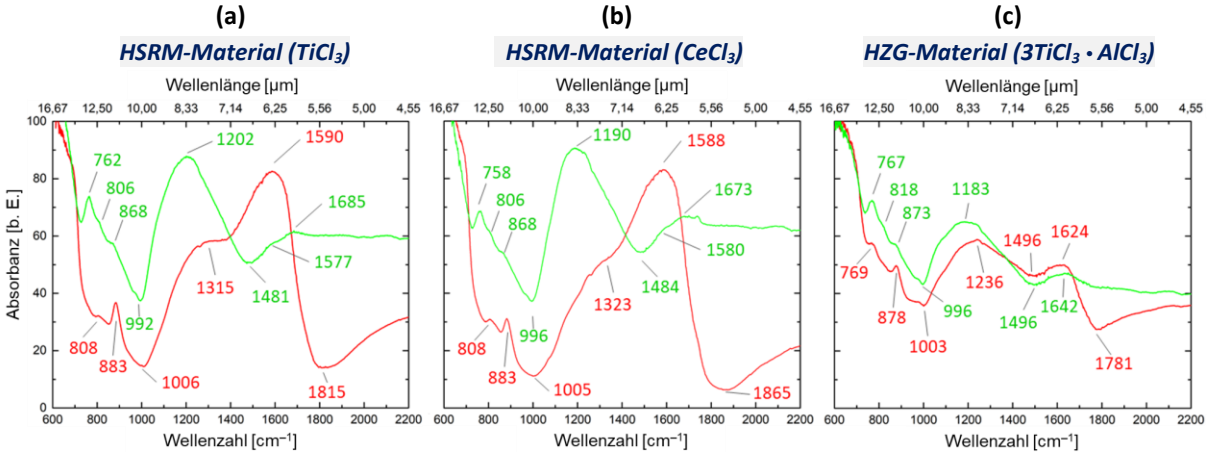


Abb. 4.8: Vergleich ausgewählter FTIR-ATR-Spektren vor und nach der Desorption von dotiertem Natriumalanat (rot => $NaAlH_4$; grün => Na_3AlH_6): a) HSRM-Material mit 2 mol% $TiCl_3$, b) HSRM-Material mit 2 mol% $CeCl_3$ und c) HZG-Material mit 2 mol% [$3TiCl_3 \cdot AlCl_3$]. Die gesamten Desorptionsverläufe sind in Abb. 4.6 und Anhang 9.4.2 – V gegeben.

Im Wesentlichen zeigten die Spektren des dotierten Materials keine größeren Abweichungen zueinander. Gleichermaßen ist eine gute Übereinstimmung zum reinen Material nach der Vermahlung gegeben. Daher kann die Umwandlungsreaktion unabhängig vom Katalysator über die optische Signalaufnahme nachverfolgt werden. Dennoch liefern die Untersuchungen keine Erklärung für die auffallend starke Intensitätsänderung im Bereich von 1800 – 1900 cm^{-1}, dessen Untersuchung im nächsten Kapitel näher betrachtet wird.

4.2.1.2 Variation des Einfallswinkels

Im Rahmen der Desorptionsmessungen wurde für die Zersetzungsreaktion von $NaAlH_4$ zu Na_3AlH_6 eine besonders starke Intensitätsänderung im Bereich von ca. 1820 cm^{-1} beobachtet, die aber keiner spezifischen Absorptionsbande zugewiesen werden konnte. Ebenso lieferten die Untersuchungen bezüglich verschiedener Materialzusammensetzungen/-behandlungen keine Erklärung für das Phänomen.

Der Vergleich der gemessenen Absorptionsbanden (Tabelle 4.2) zur Literatur (Tabelle 2.10) offenbarte leichte Peakverschiebungen hin zu kleineren Wellenzahlen. Ein solches Verhalten kann aus dem Effekt der anomalen Dispersion (vgl. Kapitel 2.4.2.3) im Bereich der Absorptionsbanden entstehen, da die ATR-Methode eine Abhängigkeit zur Brechzahldifferenz zwischen ATR-Element und Probe vorweist. Die Eindringtiefe d_p der evaneszenten Welle ist bei konstantem Einfallswinkel von der Wellenlänge und Brechzahldifferenz abhängig[A]. Bei einer Absorptionsbande führt der Sprung im Brechungsindex der Probe zu einer niedrigeren Brechzahl für kürzere Wellenlängen bzw. höhere Wellenzahlen und einer höheren Brechzahl für größere Wellenlängen bzw. niedrigere Wellenzahlen (siehe Abb. 4.9). Verglichen zu einer Transmissionsmessung entspricht eine geringere Eindringtiefe einer kleineren Probendicke, wodurch sich ein geringerer Wechselwirkungsbereich und somit eine geringere Absorptionsstrecke ergibt (vereinfacht betrachtet). Dies gilt umgekehrt für höhere Eindringtiefen. Der erhöhte bzw. verringerte Wechselwirkungsbereich sorgt für eine spektrale Bandenverschiebung in Richtung höherer Wellenlängen bzw. kleinerer Wellenzahlen, da eine höhere Absorptionsstrecke stärker ausgeprägt wird.

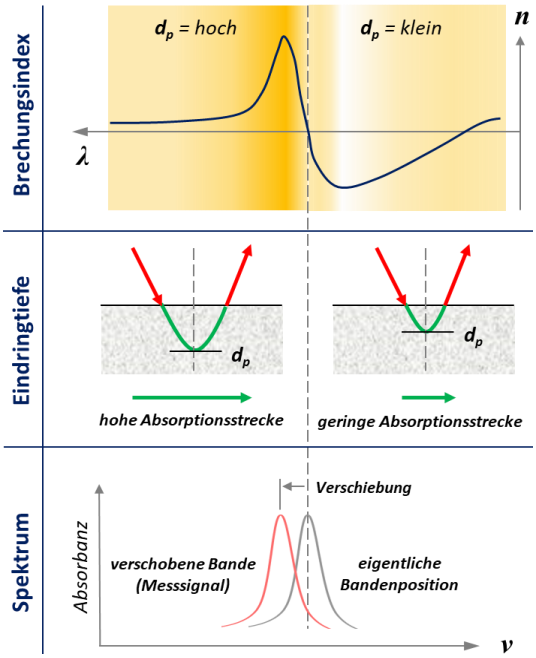


Abb. 4.9: Schema zur qualitativen Erläuterung des Effekts der anomalen Dispersion.

Zur Klärung des Phänomens wurden Untersuchungen bezüglich der Spektrenform anhand der Variation des Einfallswinkels[B] und somit der Eindringtiefe der evaneszenten Welle durchgeführt. Durch den Aufbau der Küvetten sind mögliche Eintrittswinkel konstruktiv auf ca. 22° – 68° vorgegeben, wobei sich reale Eintrittswinkel ohne Beschneidung des Strahlquerschnitts auf ca. 30° – 60° beschränken (vgl. Anhang 9.3.1 – I). Zudem existiert durch die Strahlformung nicht nur ein expliziter Einfallswinkel, sondern ein Winkelbereich um den zentralen Einfallswinkel – die Spektren sind also Resultat der Messung mit verschiedenen Einfallswinkeln. Für die Untersuchungen wurden die FTIR-ATR-Spektren einer frisch beladenen $NaAlH_4$-Probe für Eintrittswinkel von 25° – 65° aufgenommen. Dazu wurde zuvor der Untergrund zum jeweiligen Eintrittswinkel festgehalten, wobei die spektralen Ausprägungen und Peakverhältnisse bei unterschiedlichen Gesamtintensitäten im Wesentlichen konstant blieben (Anhang 9.3.1 – III). Abb. 4.10 zeigt die Spektren für ausgewählte Winkel von 40°, 45° und 50° (Winkelbereich von 25° – 65° in Anhang 9.4.2 – VI). Dabei entspricht Abb. 4.10a dem Rohsignal ohne Abzug des Untergrunds, Abb. 4.10b dem Reflexionsspektrum und Abb. 4.10c der umgerechneten Absorbanz. Anhand des Rohsignals wird deutlich, dass für einen Einfallswinkel von 40° das höchste Peaksignal bei ca. 1820 cm^{-1} vorliegt. Gleichzeitig sind die spektralen Ausprägungen bei Wellenzahlen > 1000 cm^{-1} gedämpft, besonders im Bereich um 1400 cm^{-1}. Nach Abzug des Untergrunds zeigen die Reflexions- und Absorptionsspektren für steigende Einfallswinkel ein Verschwinden der Anomalie im Bereich von 1820 cm^{-1}, wobei die Kurve für einen Einfallswinkel von 50° ab ca. 2000 cm^{-1} flach verläuft. Gleichermaßen ist eine leichte Verschiebung der stärksten Absorptionsbande bei etwa 1600 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen erkennbar, begleitet von einer Intensitätsabnahme der Bande.

Im Desorptionsverlauf ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten, wie in Abb. 4.11 für Einfallswinkel von 40°, 45° und 50° dargestellt. Dabei zeigt sich eine erheblich bessere Auflösung der Umwandlungsreaktion von $NaAlH_4$ zu Na_3AlH_6 im Bereich von 1200 cm^{-1} für einen Einfallswinkel von 50°. Jedoch gilt es zu berücksichtigen, dass bei 50° effektiv ein geringeres Intensitätssignal als bei kleineren Einfallswinkeln vorliegt.

[A] Je höher die Wellenlänge, desto höher die Eindringtiefe und je größer die Brechzahldifferenz, desto geringer die Eindringtiefe und umgekehrt.

[B] Mit steigenden Einfallswinkeln nehmen die Eindringtiefe und elektrische Feldstärke ab.

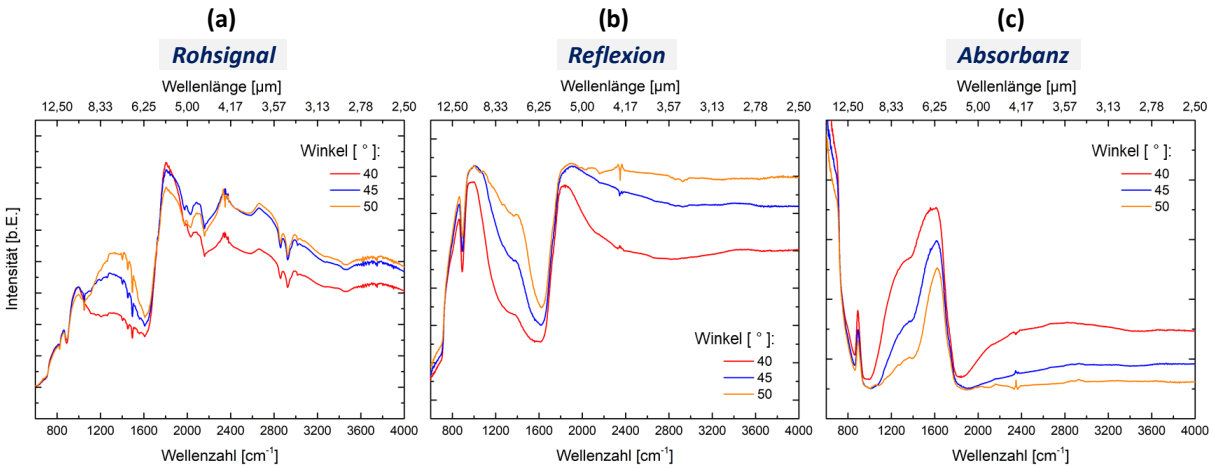


Abb. 4.10: FTIR-ATR-Spektren eines $NaAlH_4$-Pellets (2 mol% $TiCl_3$) unter einem Einfallswinkel von 40° – 50°: a) Rohsignal mit Untergrund, b) Reflexionsspektrum ohne Untergrund und c) Absorbanz ohne Untergrund. Die Aufnahmen für Einfallswinkel von 25° – 65° sind in Anhang 9.4.2 – VI gegeben.

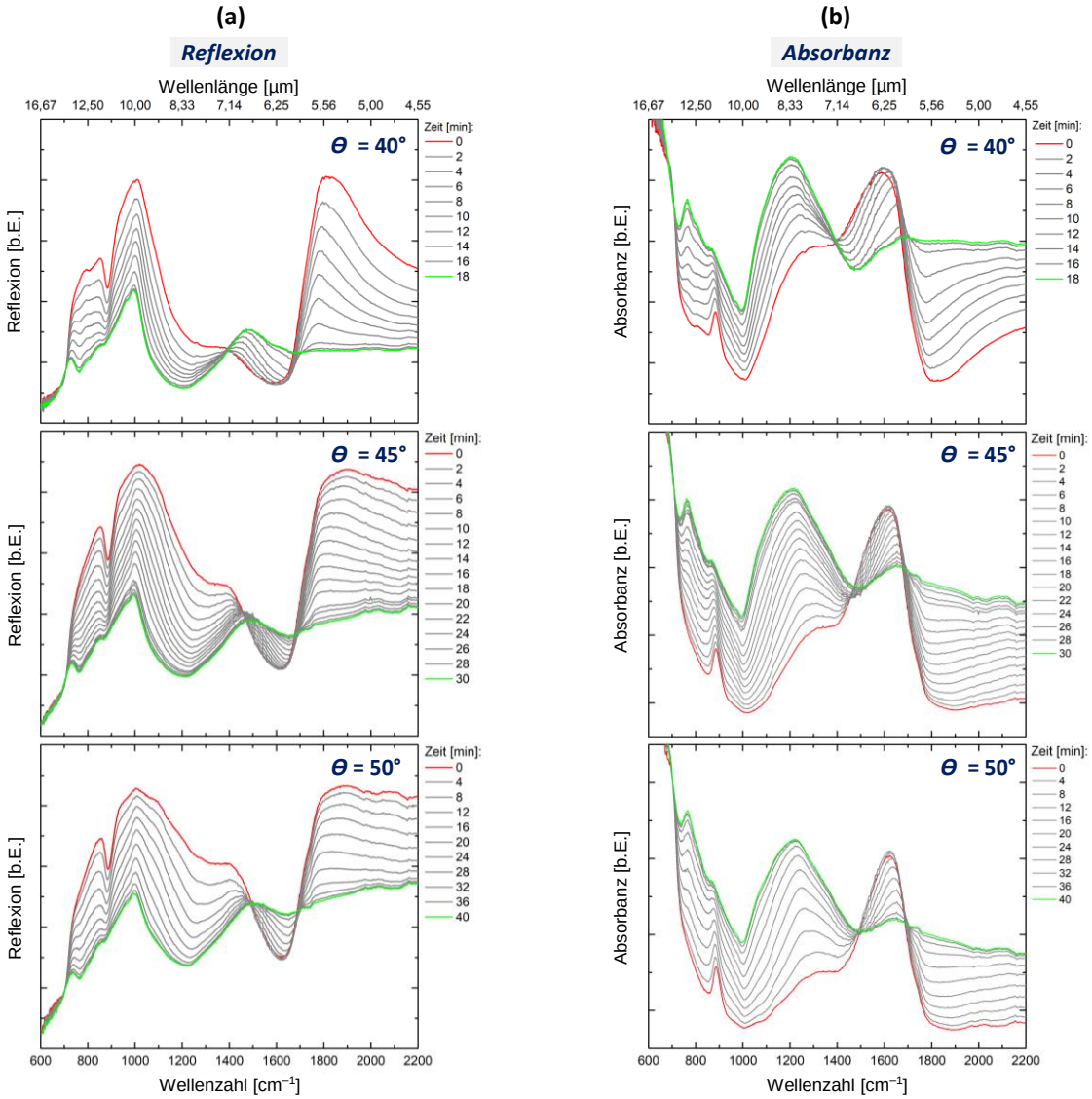


Abb. 4.11: FTIR-ATR-Messung der Umwandlung von $NaAlH_4$ => Na_3AlH_6 (2 mol% $TiCl_3$) im Desorptionsverlauf unter Einfallswinkeln von 40°, 45° und 50° für Wellenzahlen von 600 – 2200 cm^{-1}: a) Reflexionsspektren und b) Absorbanz. Die Darstellung des Wellenzahlbereichs von 600 – 4000 cm^{-1} und die Aufnahmen der Reflexionsspektren als getrennte Einzelmessung vor und nach dem Desorptionsprozess für Einfallswinkel von 25° – 65° ist in Anhang 9.4.2 – VI gegeben.

Aufnahmen der Reflexionsspektren, als getrennte Einzelmessung vor und nach dem Desorptionsprozess für Einfallswinkel von 25° – 65°, sind in Anhang 9.4.2 – VI dargestellt. Diese zeigen für Winkel außerhalb des Bereichs von 40° – 50° eine deutliche Abnahme der spektralen Strukturauflösung. Für Winkel < 40° kann dies durch die Überschreitung des Grenzwinkels erklärt werden. Für Winkel > 50° Grad kann der Effekt durch eine geringere Eindringtiefe entstehen. Zudem sind für größere Einfallswinkel spektrale Charakteristiken der Diamantscheibe erkennbar, was auf einen unzureichenden Abzug des Untergrunds schließen lässt.

Brechzahl von $NaAlH_4$: Die Literaturrecherche bezüglich Brechzahlmessungen an Natriumalanat lieferte keine einschlägigen Resultate. Ebenso erbrachte die Brechzahlbestimmung mittels „Model 2010/M“ Prismenkoppler von *Metricon* keine verwertbaren Ergebnisse. Anhand der durch die anomale Dispersion verursachten Effekte kann jedoch eine genauere Zuordnung des Brechungsindex der Alanatprobe erfolgen. Hierzu wurde der Grenzwinkel in Abhängigkeit zur Brechzahl der Probe entsprechend Gl. 2.49 berechnet und in Abb. 4.12 grafisch dargestellt. Der Effekt der anomalen Dispersion tritt umso stärker auf, je näher der Einfallswinkel sich dem Grenzwinkel nähert. Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte für $\theta = 50°$ noch keine Auswirkung auf die spektrale Form festgestellt werden. Der Einfallswinkel ist folglich noch genügend weit vom Grenzwinkel entfernt. Ab $\theta = 45°$ war bereits ein merklicher Effekt sichtbar, der für $\theta = 40°$ ein Maximum zeigte (vgl. Rohsignale aus Abb. 9.32 in Anhang 9.4.2 – VI). Durch den Messaufbau mit einer Strahlformung, die gleichzeitig mehrere Einfallswinkel auf die Probe hervorbringt, ist eine exakte Bestimmung des Grenzwinkels nur schwer zu realisieren. Dennoch kann durch die beschriebenen Beobachtungen ein möglicher Brechzahlbereich eingegrenzt werden. Dieser wurde in Abb. 4.12 blau hervorgehoben und bewegt sich etwa von 1,57 bis 1,83 mit ca. $n_{Alanat} = 1{,}7$ bei einem Einfallswinkel von $\theta = 45°$.

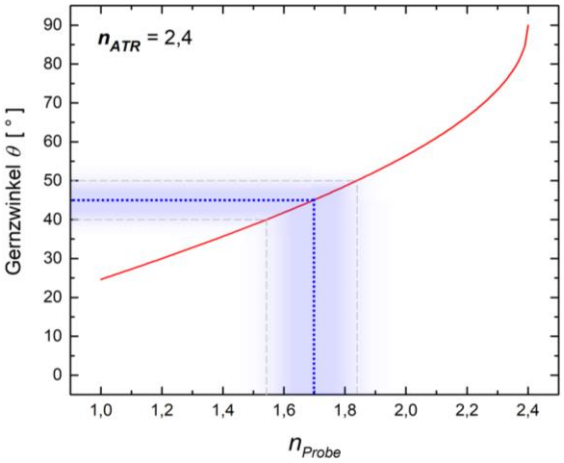


Abb. 4.12: Abschätzung der Brechzahl von $NaAlH_4$ durch den Effekt der anomalen Dispersion in der Nähes des Grenzwinkels mittels Gl. 2.49.

4.2.1.3 Zusammenfassung

Materialzusammensetzung: Die Untersuchungen des Einflusses der Materialzusammensetzung auf die spektralen Charakteristiken zeigten, dass Graphit als Additiv die Peakverhältnisse und Spektren deutlich verändert. Bereits für die Zumischung von 5 Gew.% Graphit erscheint eine hinreichende Nachverfolgbarkeit der Umwandlungsreaktion durch die geringen Intensitätsänderungen für eine sensorische Anwendung als nicht mehr gegeben. Für den operativen Einsatz werden dem Speichermaterial zumeist 5 – 25 Gew.% an Graphit zugesetzt. Der betrachtete Fall entspricht somit einer vergleichsweise moderaten Graphitmenge. Höhere Graphitanteile werden erwartungsgemäß das Signal weiter verschlechtern.

Die verwendeten Katalysatoren zeigten hingegen nur einen untergeordneten Einfluss auf die Form der Spektren. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Katalysatorzugaben von 2 mol% einer geringen Stoffmenge entsprechen. Hohe Zumischungen, etwa > 10 mol%, können den Sachverhalt ändern, werden bei realen Anwendungen mit typischen Einsatzfenstern von ca. 2 – 4 mol% allerdings nicht vorgefunden.

Der maßgebliche Einfluss kann dem Mahlprozess zugeordnet werden. Gegenüber dem unbehandelten Alanat ergab das Material nach der Vermahlung auch ohne Katalysatorzugabe eine ähnliche Kurvenform wie das dotierte Material. Zudem konnte für das vermahlene Material bereits der zweite Reaktionsschritt (Na_3AlH_6 => NaH) beobachtet werden. Die Desorptionstemperaturen waren dabei für das unbehandelte und vermahlene Material identisch. Letztlich ist die Reaktionsrate des reinen Materials aber auch bei einer hohen Desorptionstemperatur von 150 °C im Gegensatz zu dotiertem Material gering.

Anomale Dispersion: Über die Variation des Einfallswinkels konnte für eine Messanordnung von 45° und speziell 40° ein deutlicher Einfluss auf die spektrale Charakteristik festgestellt werden. Die besonders hohe Intensitätsänderung bei ca. 1820 cm^{-1}, die in ihrer Erscheinung einer Bande ähnelte, entstand somit als direkte

Folge der anomalen Dispersion. Der Effekt verschwand ab einem Einfallswinkel von 50°. Gleichwohl verblieb die Intensitätsänderung im Desorptionsverlauf für den entsprechenden Wellenzahlbereich weiterhin hoch.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Effekte der anomalen Dispersion auf die Messmethode erst zu einem fortgeschrittenen Bearbeitungsstatus erkannt und der Großteil der Untersuchungen bei einem Einfallswinkel von 40° durchgeführt wurden. Dies ergab sich speziell aus dem Sachverhalt, dass bei dieser Messanordnung die höchste Signalstärke bei der Messausrichtung entsteht. Gleichermaßen fällt der Effekt bei Natriumalanat, als starker Absorber, ebenfalls stark und über einen breiten Wellenzahlbereich aus. Dadurch wurde dessen Identifikation erschwert, da der Charakter dem einer Kombinationsbande ähnelte.

Zwar zeigt der Effekt einen Einfluss gegenüber den Desorptionsverläufen und bewirkte eine Formveränderungen der Spektren, dennoch skalieren die Intensitätswerte weiterhin miteinander. Typischerweise sind die durch die ATR-Technik enthaltenen Spektren direkt proportional zu den chemischen Veränderungen der Probe. Daher können auch ohne eine vorherige Trennung der optischen Effekte der ATR-Spektren die chemischen Veränderungen der Probe beobachtet werden [217].

Im umgesetzten Sensor (Kapitel 5.3) ist durch den vergleichsweise flachen Einfallswinkel mit keinem Einfluss der anomalen Dispersion zu rechnen. Dennoch könnte der Effekt je nach Sensordesign auch vorteilhaft genutzt werden. Beispielsweise um allein über den Einfallswinkel und der Brechzahldifferenz einen passenden „optischen Filter“ zu realisieren oder Intensitätsveränderungen in einem günstiger zu messenden Wellenzahlbereich zu verstärken.

Weiterhin konnte durch die beobachteten Effekte eine Eingrenzung des Brechungsindex des verwendeten $NaAlH_4$-Materials vorgenommen werden. Daraus konnte ein Wert von etwa $n_{NaAlH4} = 1{,}7$ für den Wellenlängenbereich $> 4{,}5\ \mu$m abgeschätzt werden.

4.2.2 Zyklierbedingter Einfluss der thermischen Behandlung und optischer Signalverlust

Die bisher aufgezeigten Untersuchungen bezogen sich vorwiegend auf den Desorptionsverlauf des ersten Zyklus direkt nach der Materialsynthese. Innerhalb der ersten Zyklen können jedoch große Änderungen in der Desorptionskinetik auftreten. Bei den hier durchgeführten Messreihen umfasst ein Zyklus eine Be-/Entladung von Wasserstoff für den ersten Reaktionsschritt (Gl. 2.5). Die Änderungen entstehen unter anderem durch den Zerfall als auch der Agglomeration von Pulverkörnern, der Ausbildung neuer Gaskanäle und Diffusionswege (begünstigt durch Volumenänderungen bei Phasenumwandlungen) und irreversiblen Phasenausscheidungen und Einkapselungseffekten bei der Materialumformung. In der Folge kann sich eine reduzierte Speicherkapazität ergeben (vgl. Kapitel 2.2.4.2). Der Großteil dieser Umformmechanismen findet innerhalb der ersten 10 Zyklen statt und wird als Aktivierung des Materials hin zu einem stabilen Desorptionsverhalten bezeichnet [65, 218]. Auch wenn die Zyklierstabilität von $NaAlH_4$ als gut erachtet wird, fanden die meisten Untersuchungen an Pulver- wie auch Pellet-Proben volumetrisch mit einer Sievert-Apparatur oder mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) statt und konzentrierten sich nicht auf das optische Verhalten des Materials während der Zyklierung [65, 81, 103, 104, 112, 132, 154, 165, 218–220].

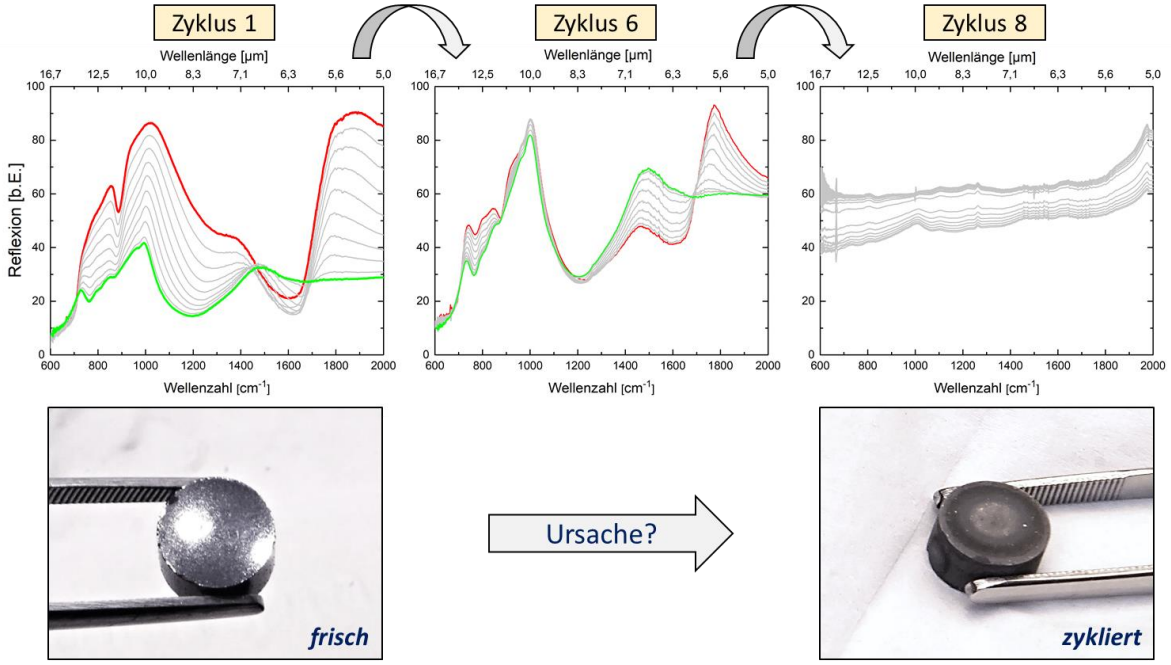


Abb. 4.13: Schaubild zum optischen Signalverlust eines $NaAlH_4$-Pellets (2 mol% $TiCl_3$ Katalysator) während 8 Zyklen. Die Pelletaufnahmen entsprechen dem Zustand vor Beginn der ersten Desorption (links) und nach abgeschlossener Desorption des letzten Zyklus (rechts).

Neben den zyklierbedingten Änderungen in der Desorptionskinetik konnten im Verlauf der Zyklen ebenso Änderungen in den spektralen Messungen festgestellt werden. Diese gingen teilweise so weit, dass die spektrale Phasenumwandlung nicht mehr zu verfolgen war wie in Abb. 4.13 dargestellt (Zyklus 8: keine spezifischen Absorptionsbanden sichtbar, nur Basislinienverschiebungen). Dies ist für den auszunutzenden Sensoreffekt auf Basis einer rein optischen Messung als besonders kritisch zu bewerten. Da die ATR-Methode auf dem engen Kontakt zwischen dem ATR-Element und der Probe beruht, wurden Pelletaufnahmen vor dem ersten Desorptionsschritt und nach dem optischen Signalverlust durch die Zyklierung betrachtet. Frisch verpresste Pellets zeigten einen hohen Reflexionsgrad und somit eine hochwertige optische Oberfläche, während zyklierte Pellets meist eine matte Erscheinung aufwiesen (entsprechend einer aufgerauten Oberfläche). Ähnliche Beobachtungen wurden von LOZANO *et al.* [65] und SULIC *et al.* [218] gemacht. Daher kann der Signalverlust aus einem mangelnden Kontakt zum ATR-Kristall hervorgehen. Auch zwischenzeitlich aus der ATR-Küvette entnommene Proben zeigten einen Signalverlust nach dem erneuten Einsetzen in die Küvette (vgl. Anhang 9.4.3 – I), was die Annahme einer beeinträchtigten Kontaktierung unterstützt. Dieses Verhalten kann viele Ursachen haben (Materialveränderungen, Syntheseparameter, Messbedingungen). Natürlich ist die Signalqualität auch immer probenabhängig und kann von Probe zu Probe variieren. Den primären Einfluss üben die optische Oberflächenqualität und eine homogene Materialverteilung aus. Probenspezifische Abweichungen (z. B. lokale

Verunreinigungen oder Beschädigungen) werden durch die „flächige“ Signalaufnahme kompensiert (vgl. Anhang 9.3.1). Die Untersuchungen von Schliffbildern an Pellet-Querschnitten unterschiedlicher Hydridmaterialien von POHLMANN *et al.* [62, 221, 222] ergaben keine eindeutig ersichtliche Inhomogenität für Pelletdurchmesser bis zu 14 mm. Für die hier im Rahmen der Arbeit verwendeten Pellets mit einem Durchmesser von 10 mm ist daher ebenfalls von einer gleichförmigen Materialverteilung auszugehen. Bei vergrößerter Pelletgeometrie (Ø = 77 mm, $NaAlH_4$-Material) zeigten BÖRRIES *et al.* [223] hingegen, dass Abweichungen in der Packungsdichte auftreten können. Diese sind auf eine inhomogene Pulververteilung in der Pressmatrize vor der Verdichtung und ungleichmäßige Verdichtungsbedingungen zurückzuführen.

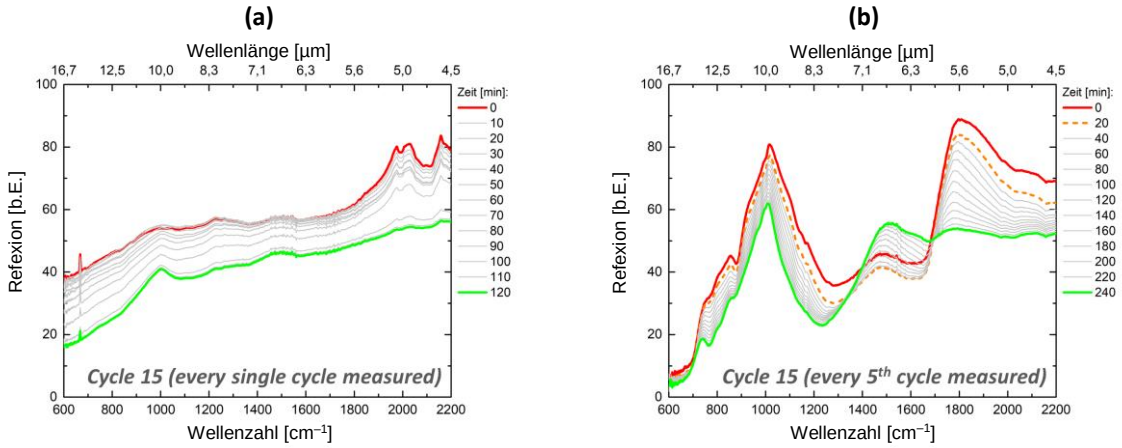


Abb. 4.14: Spektraler Verlauf der Desorption nach Zyklus 15 für a) die Messung jedes einzelnen Zyklus und b) der Messung nach jedem fünften Zyklus im FTIR-Messstand.

Ein weiterer Aspekt äußerte sich durch die unregelmäßige Signalgüte der Spektren für unterschiedliche Proben mit gleicher Zyklenzahl. Proben, bei denen jede einzelne Desorption mit dem FTIR-ATR-Messplatz gemessen wurde, zeigten eine viel schnellere Verschlechterung des optischen Signals als solche Proben, bei denen das optische Signal in größeren Abständen aufgezeichnet wurde, wie in Abb. 4.14 exemplarisch dargestellt. Das Intensitätssignal zeigte somit quasi eine Abhängigkeit von der Anzahl der Messungen im ATR-Messstand, anstatt der Zyklenanzahl des Materials. Der geringe Energieeintrag der IR-Strahlung bei der Messung der Pellets mittels FTIR-Spektrometer lässt einen Einfluss der optischen Messung ausscheiden. Eine Materialkontamination durch eintretende Atmosphäre beim An-/Abkoppeln der Küvetten an die Gasverrohrungen konnte über Dichtigkeitstests und den durchgehenden Kontakt der Pelletoberfläche mit dem ATR-Element ausgeschlossen werden. Eine mögliche Ursache für das Phänomen ist durch die Temperaturänderungen zwischen den Desorptionsmessungen innerhalb des ATR-Messplatzes gegeben (Aufheizen/Abkühlen). Anders als bei der Zyklierung mittels Zyklierstand muss für die optischen Messungen die Küvette mit Pellet zwischen den Einzelzyklen zur weiteren Handhabung zunächst auf Raumtemperatur abkühlen.

Zusammenfassend waren zwei Beobachtungen besonders auffällig: Zum einen die matte Erscheinung der Pelletoberfläche nach der Zyklierung und zum anderen die unregelmäßige Signalqualität, welche durch die thermische Behandlung des Materials hervorgerufen sein könnte. Zur genaueren Klärung der Ursache des Signalverlustes wurden daher erweiterte Untersuchungen durchgeführt, die in den folgenden Kapiteln erörtert werden.

4.2.2.1 Einfluss der thermischen Behandlung während der Zyklierung

Zur Verifizierung eines Temperatureffektes wurden mehrere Testreihen durchgeführt. Dabei wurden Proben innerhalb des Zyklierstandes mit und ohne Abkühlphase zwischen Absorption und Desorption mit 30 Zyklen behandelt. Abb. 4.15 verdeutlicht exemplarisch den Ablauf der jeweiligen Sequenz. Eine schnelle Abkühlung auf Umgebungstemperatur wurde anhand von steuerbaren Ventilatoren realisiert.

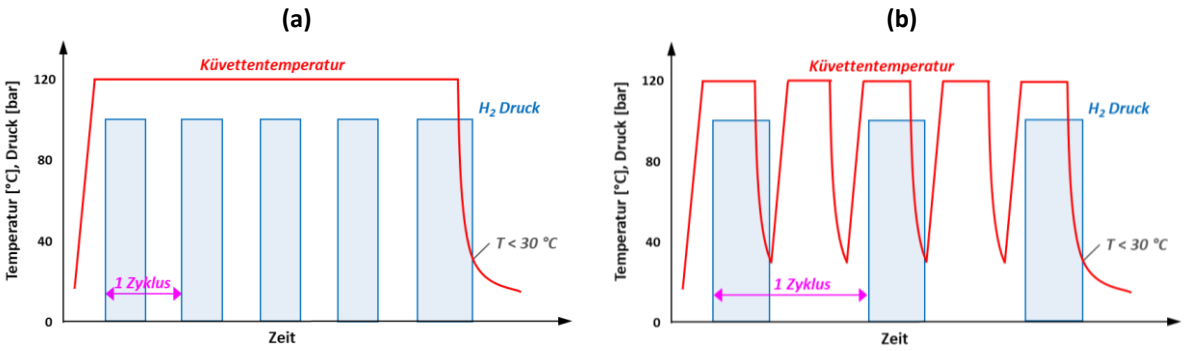


Abb. 4.15: Beispielhafte Sequenzfolgen für die Zyklierung eines $NaAlH_4$-Pellets innerhalb der ATR-Küvette a) ohne Abkühlung bei konstanter Temperatur und b) mit einem Abkühlschritt auf 30 °C zwischen Wasserstoffabsorption (T_{Abs} = 120 °C, 10 MPa H_2, 2 h) und Desorption (T_{Des} = 120 °C, 7 kPa Gegendruck, 2 h).

Die charakteristischen Ergebnisse der Messreihen sind nachfolgend aufgeführt. Abb. 4.16a zeigt die optische Messung der ersten Desorption und Abb. 4.16b die zugehörige Desorptionsmessung von Zyklus 30. Die Temperatur während der Zyklierung wurde für die Ab-/Desorptionsprozesse konstant auf 120 °C gehalten. Zwischen den Zyklen (1 bis 30) erfolgten keine weiteren optischen Messungen innerhalb des ATR-Messplatzes. Das Ergebnis zeigt auch nach 30 Zyklen noch deutlich nachverfolgbare Intensitätsänderungen der Schwingungsbanden.

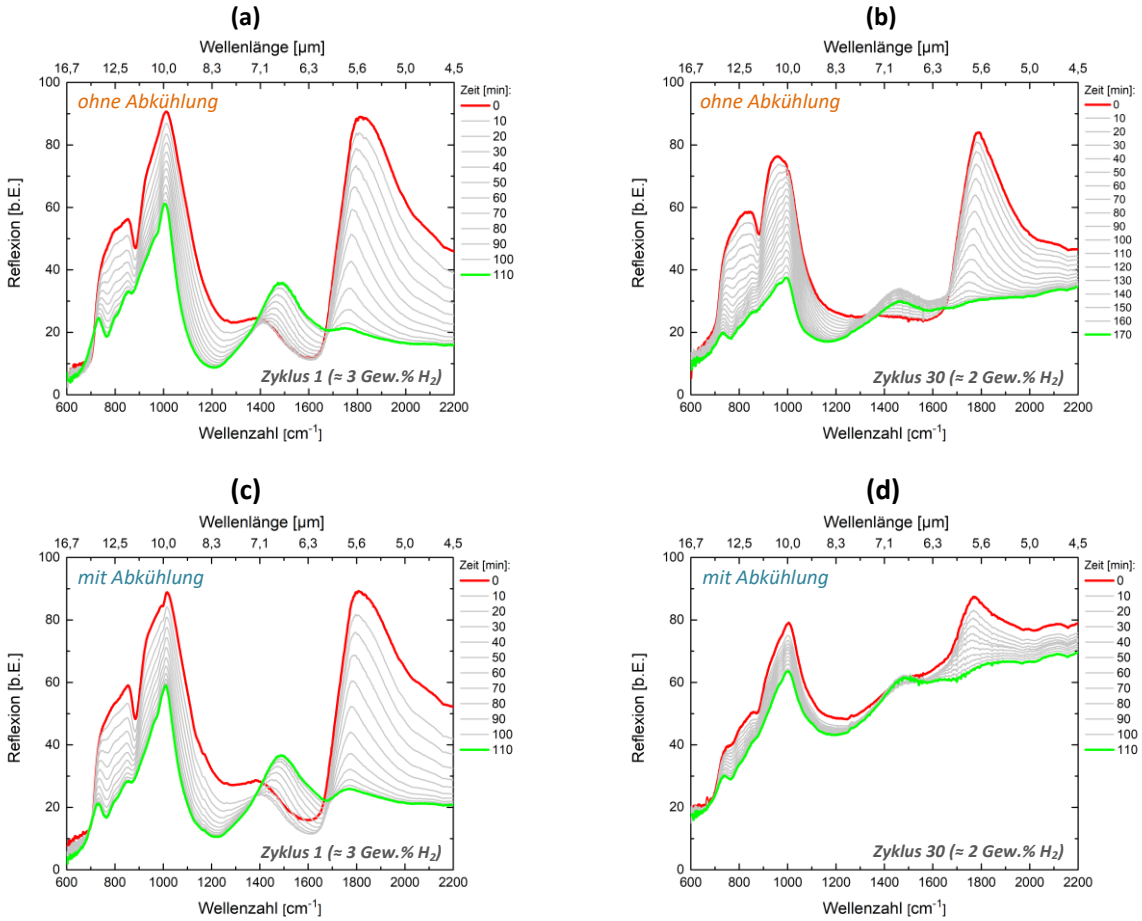


Abb. 4.16: Spektraler Verlauf der Desorption nach a) Zyklus 1 und b) Zyklus 30 bei Zyklierung mit konstanter Temperatur (T_{Zyk} = 120 °C) zwischen den Einzelschritten. Desorptionsspektren nach c) Zyklus 1 und d) Zyklus 30 bei Zyklierung mit Abkühlung auf Raumtemperatur zwischen den Einzelschritten (T_{Zyk} = RT...120 °C). Desorptionstemperatur bei spektraler Messung T_{Des} = 95 °C. Anhang 9.4.3 – II enthält die zugehörigen gravimetrischen Messdaten und Vergleichsmessungen.

Demgegenüber zeigen Abb. 4.16c und Abb. 4.16d die optischen Messergebnisse der Vergleichsmessungen, bei denen zwischen den Einzelschritten (Ab-/Desorption bei 120 °C) ein Zwischenschritt zur Abkühlung der Probe auf Umgebungstemperatur eingelegt wurde. Die optische Messung nach Zyklus 30 zeigt wesentlich schwächere Intensitätsänderungen bei der Umwandlungsreaktion. Die gravimetrische Messung ergab für beide Fälle (mit und ohne Abkühlschritt) eine Wasserstoffdesorption von ca. 2,0 Gew.% nach 30 Zyklen. Eine Signalverschlechterung durch eine mangelnde Wasserstoffbeladung kann daher ausgeschlossen werden, auch wenn eine Kapazitätsabnahme aufgrund der Zyklierung ersichtlich ist.

Das thermische Wechselspiel zwischen Einsatzbedingungen (> 100 °C) und Ruhezuständen (Umgebungstemperatur) trägt somit zur Signalverschlechterung bei. Es liegt nahe, dass durch die Temperaturänderungen das Material stärker beansprucht wird, ähnlich zu einer Materialalterung. Zudem kann das wiederholte Aufheizen und Abkühlen eine stärkere Volumenkontraktion bewirken, die das Material weiter belastet. Das Desorptionsverhalten scheint ebenfalls durch die unterschiedlichen Wärmebehandlungen beeinflusst zu sein, da die Desorptionszeiten für Proben mit und ohne Abkühlungsprozess nach Zyklus 30 zueinander abweichen[A].

Eine detailliertere Betrachtung der Auswirkungen variierender Temperaturbehandlungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht näher analysiert werden und wurde daher nicht weiterverfolgt. Für zukünftige Untersuchungen sollte jedoch ein differenzierterer Einblick in die Rolle der Temperaturbehandlung vorgenommen werden – insbesondere um das Materialverhalten unter realen Betriebsbedingungen besser zu verstehen.

4.2.2.2 Oberflächencharakterisierung von $NaAlH_4$-Pellets

Da die Pelletoberfläche über den Kontakt zum ATR-Element die Schnittstelle zur optischen Messung darstellt, wurde diese anhand von Rauwertemessungen mittels Rasterkraftmikroskopie quantifiziert und deren Morphologie optisch sowie mit einem Rasterelektronenmikroskop abgebildet (vgl. Kapitel 3.2.3).

Als Referenz dienten frisch verpresste Proben (vgl. Abb. 4.13), die mit zyklierten Pellets (Abb. 4.17) verglichen wurden. Um einen charakteristischen Rauwert zu erhalten, wurden die topografischen Messungen für jede Probenoberfläche an fünf verschiedenen Messstellen mit einer Scangröße von 25 μm^2 aufgenommen. Aus jedem Scan wurden der quadratische Mittelwert der Rauheit (R_q) und die maximale Rauheitstiefe zwischen dem höchsten und dem niedrigsten topografischen Punkt (R_{max}) berechnet. Da die Messungen vorwiegend einer qualitativen Gegenüberstellung dienen, wurde an dieser Stelle von einer detaillierten Fehlerbetrachtung abgesehen (möglicher Fehlerbereich => bis zu ± 10 % des Messwerts).

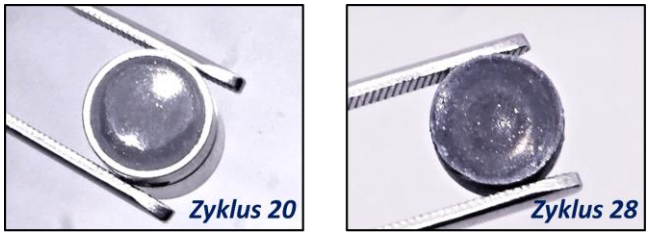


Abb. 4.17: Oberflächenaufnahmen von $NaAlH_4$-Pellets (2 mol% $TiCl_3$, 250 MPa) nach 20 Zyklen (links) und 28 Zyklen (rechts).

Die Übersicht der Messergebnisse zeigt Tabelle 4.3. Für die frisch gepressten $NaAlH_4$-Proben wurde ein mittlerer Rauwert von 43 ± 6 nm für das unbehandelte (undotierte) Material und ein leicht erhöhter Wert von 62 ± 1 nm für das $TiCl_3$-dotierte Material festgestellt. Folglich zeigen das Dotiermittel und das Dotierverfahren keinen großen Einfluss auf die Rauheit. Für die mit 20 Zyklen behandelte Probe wurde eine separate Rauwertanalyse des äußeren Randbereichs und des Zentrums des Pellets durchgeführt, da diese Bereiche unterschiedliche Oberflächenreflexionen aufweisen. Der reflektierende innere Teil und der matte äußere Bereich zeigten eine abweichende Rauheit von 86 ± 66 nm bzw. 166 ± 55 nm. Ein ähnlicher Rauwert wie im

[A] Vergleichbare Beobachtungen über eine Verringerung der Wasserstoffspeicherkapazität bei verlangsamter Ab-/Desorptionsrate nach Langzeiteinwirkung von 180 °C wurden von VAN HASSEL *et al.* [224] berichtet. Dies wurde mit einer reduzierten katalytischen Aktivität, Materialagglomerationen und größeren Kristalliten durch einen Alterungsprozess erklärt. DIETRICH *et al.* [225] untersuchten die Zyklierеigenschaften (>1000 Zyklen) eines intermetallischen Hydrids mit verschiedenen Zyklierparametern. Dadurch wurde das Material ebenfalls unterschiedlichen Wärmebehandlungen ausgesetzt. Aus den Ergebnissen wurde geschlussfolgert, dass die Absorptionszeit einen Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme hin zu einer konstanten Speicherkapazität hat. Obwohl ein Temperatureffekt nicht explizit berücksichtigt wurde, könnte ein solcher ebenfalls in den Untersuchungen vorhanden gewesen sein und die Wasserstoffaufnahme beeinflusst haben.

äußeren Bereich wurde für die mit 28 Zyklen behandelte Probe erfasst. Im Vergleich zu frisch hergestellten Proben wiesen die zyklierten Proben höhere Rauwerte und eine deutlich größere Streuung zwischen den untersuchten Bereichen auf. Die Zunahme der Rauheit der zyklierten Proben erscheint moderat, jedoch führen bei der ATR-Methode bereits kleinste Spaltmaße zu erheblichen Signalverlusten. Dies verdeutlicht sich anhand der entsprechenden maximalen Rauwerte, welche die mittleren Rauwerte um eine ganze Größenordnung übersteigen. Die hier betrachteten Proben zeigten nach den durchlaufenen Zyklen kein oder nur ein schlecht auswertbares optisches Signal.

Tabelle 4.3: Übersicht der gemittelten Oberflächenrauwerte ausgewählter Pelletproben (Gesamtscanfläche: 5 x 25 µm²; vgl. Abb. 4.13 für eine frische Pelletoberfläche und Abb. 4.17 für die zyklierten Proben; Messdaten => Anhang 9.4.3 – III).

Probe Nr.	I. $NaAlH_4$ (rein)	II. $NaAlH_4$ ($TiCl_3$)	III. $NaAlH_4$ ($TiCl_3$) (Innenbereich)	(Außenbereich)	IV. $NaAlH_4$ ($TiCl_3$)
Zyklen	*0*	*0*	*20*		*28*
Ø R_q [nm]	43 ± 6	62 ± 11	86 ± 66	166 ± 55	154 ± 71
Ø R_{max} [µm]	0,53 ± 0,08	0,54 ± 0,15	0,77 ± 0,60	1,15 ± 0,23	1,09 ± 0,49

Die Untersuchungen zur Oberflächenrauheit wurden auch für die Proben mit unterschiedlicher Temperierung aus Abb. 4.16 vorgenommen. Der Scanbereich pro Messstelle wurde auf 900 μm^2 vergrößert. Für das Pellet ohne Abkühlschritt (Abb. 4.18a) wurde eine mittlere Rauheit von 276 ± 69 nm und für das Pellet mit Abkühlschritt (Abb. 4.18b) ein Wert von 295 ± 184 nm gemessen. Die maximalen Rauwerte reichen bis zu 2,70 μm. Insgesamt liegen die Rauwerte beider Proben in einem ähnlichen Bereich. Das Pellet mit Abkühlschritt und schwachem optischem Signal zeigte den höchsten Rauwert (Scanposition vier). Für beide Proben ist gegenüber einer frisch kompaktierten Probe (≈ 60 nm) eine deutliche Zunahme der Oberflächenrauheit (≈ 280 nm) ersichtlich.

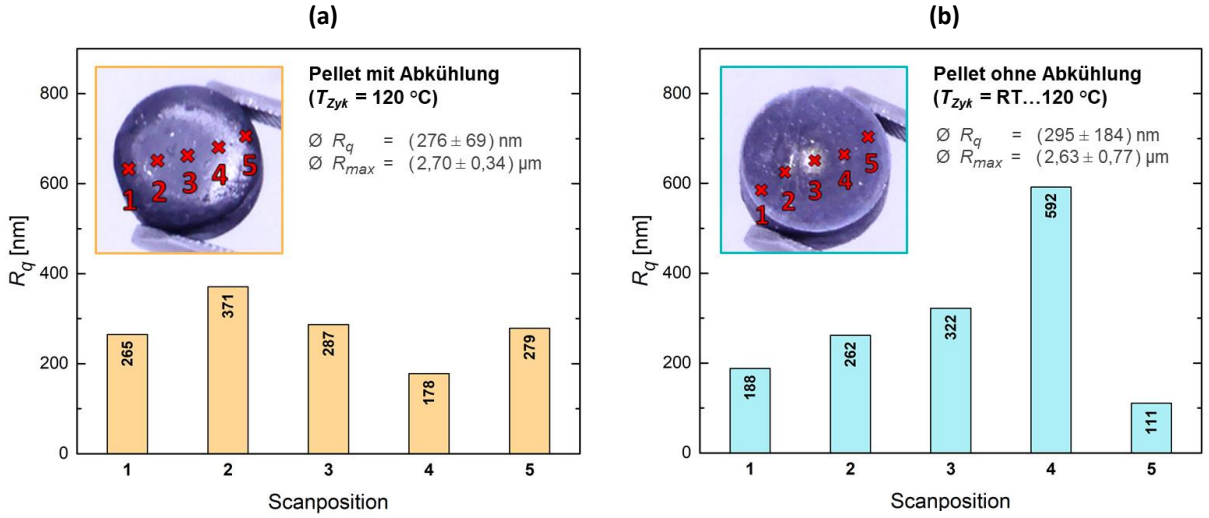


Abb. 4.18: Oberflächenrauhigkeit nach 30 Zyklen für ein Pellet a) bei konstanter Temperatur und b) mit einer Abkühlungssequenz während der Zyklierung (Scanbereiche = 5 x 900 µm²; Messdaten => Anhang 9.4.3 – III).

Neben der Analyse der Oberflächenrauheit wurden auch bildgebende Verfahren zur qualitativen Oberflächenbetrachtung eingesetzt. Abb. 4.19 zeigt die optischen Aufnahmen der Proben mit und ohne Kühlintervall. Die Probe ohne Abkühlung (Abb. 4.19a-c) erscheint von schlechterer Qualität, da die Probe mit Abkühlung (Abb. 4.19d-f) ein uniformeres Erscheinungsbild vorweist. Dennoch weisen die stark reflektierenden Bereiche (weißlich) aus Abb. 4.19a auf eine noch immer gut reflektierende Oberfläche hin. Demgegenüber erscheint die Oberfläche aus Abb. 4.19d,e matt, was auch in der Detailaufnahme von Abb. 4.19f zu erkennen ist.

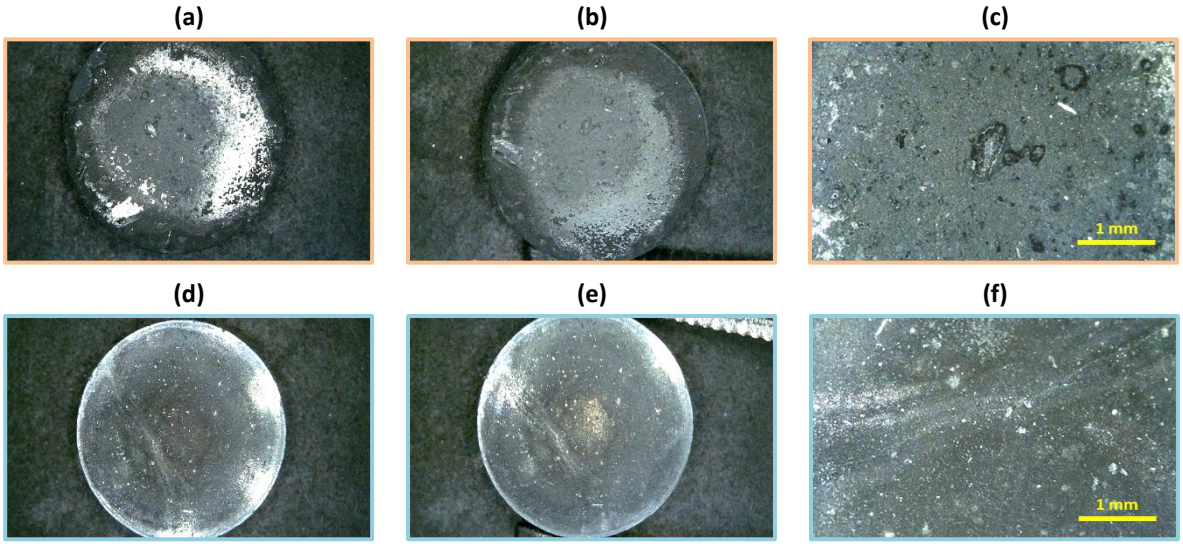


Abb. 4.19: Mikroskopische Aufnahmen der Pelletoberflächen ohne (a - c) und mit Abkühlprozess (d - f) nach der Zyklierung: a) und d) Aufnahme mit senkrechter Belichtung, b) und e) Aufnahme mit Kippwinkel von 15° um direkte Lichtreflexe aus dem Belichtungsfeld zu vermeiden, c) und f) Detailaufnahme der Pelletoberfläche.

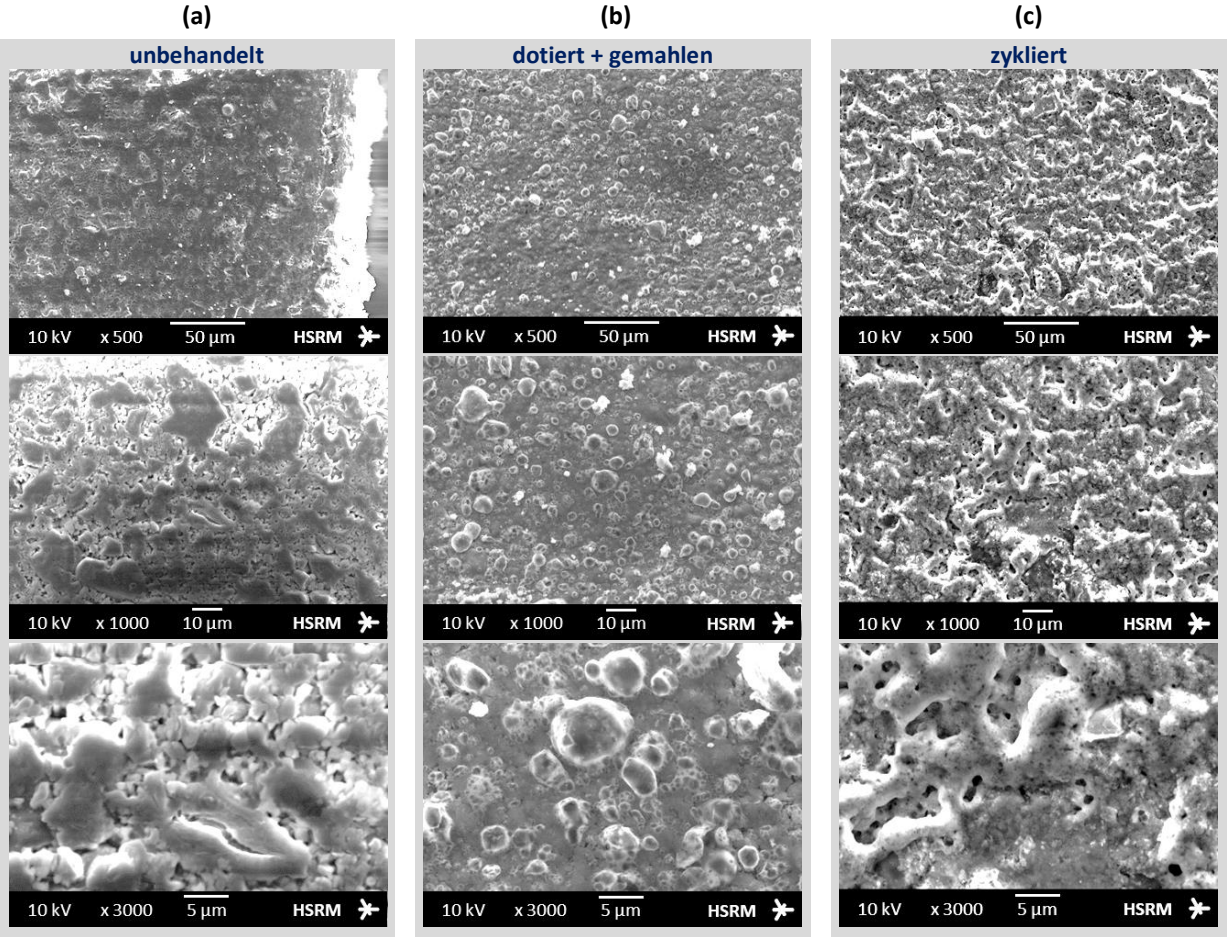


Abb. 4.20: Gegenüberstellung der SEM-Aufnahmen der Pelletoberflächen von a) einer frisch hergestellten Probe mit unbehandeltem und b) per Vermahlung dotiertem Material (2 mol% $TiCl_3$) sowie c) einer dotierten Probe nach der Behandlung mit 27 Zyklen – Vergrößerungsstufen: 500x, 1000x und 3000x.

Um ein detaillierteres Verständnis der Oberflächenmorphologie zu erlangen, wurden die Rauwertmessungen und optischen Aufnahmen durch Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop ergänzt. Hierzu wurden

Pelletproben nach unterschiedlicher Behandlung miteinander verglichen (I. reines unbehandeltes Material, II. per Trockenmahlprozess dotiertes Material und III. dotiertes Material nach der Zyklierung).

I. Reines $NaAlH_4$ (unbehandelt): Die Aufnahmen der Pelletoberfläche einer frisch hergestellten $NaAlH_4$–Probe (reines Material ohne Katalysator und Vermahlung) ist in Abb. 4.20a gegeben. Die Oberfläche zeigt Bereiche mit einer „zusammengeschmolzenen Erscheinung“ (speziell bei 1000x-Vergrößerung). Die Bereiche formen zusammenhängende Flächen, ähnlich zu einer Schollenstruktur, mit Gräben als Trennung zueinander. Das darunter bzw. zwischen den Schollen liegende Material zeigt hingegen eine körnige Partikelstruktur. Durch die Kompaktierung könnten sich die ersten Partikellagen zu den geschlossenen Flächen zusammengefügt haben. Diese Bereiche werden vorwiegend die reflektierende Oberfläche erzeugen und den Kontakt zum ATR-Element herstellen.

II. Dotiertes Material (2 mol% $TiCl_3$ – Standardmahlprozess – unzykliert): Die Pelletoberfläche einer über per Standardmahlprozess hergestellten $NaAlH_4$–Probe (2 mol% $TiCl_3$) ist in Abb. 4.20b dargestellt. Durch die Vermahlung entstehen kleinere Partikel, was bei der Kompaktierung zu einer uniformeren Oberfläche führt. Gegenüber dem unbehandelten Material zeigt sich eine vollständig geschlossene Oberfläche, aus der einzelne Körner herausragen. Die Körner sind somit in eine Grundschicht aus Material eingebettet. Die Partikelgrößen der erkennbaren Körner liegen größtenteils im Bereich von ca. 1 – 10 μm.

III. Zykliertes Material (2 mol% $TiCl_3$ – 27 Zyklen): Die Oberfläche einer Pelletprobe (analoge Herstellung zu II.) nach Durchlauf von 27 Zyklen der Be-/Entladung mit Wasserstoff ist in Abb. 4.20b gezeigt. Die Aufnahmen zeigen eine deutlich veränderte Morphologie. Die Struktur ähnelt der eines Schwamms mit Poren (schwarze Punkte im Größenbereich von 1 – 2 μm). Die Porenbildung kann als Folge der Wasserstofffreisetzung bei der Desorption angesehen werden.

Die aus der optischen Oberflächenbetrachtung gewonnenen Erkenntnisse sowie die genaueren Messungen mittels SFM und SEM führen zu der Schlussfolgerung, dass durch die Zyklierung eine Aufrauhung der Oberfläche erfolgte. In diesem Fall resultiert die Signalverschlechterung aus einem sich sukzessive verschlechternden Kontakt zwischen der Probenoberfläche und dem ATR-Element. Einerseits kann der Kontaktverlust auf die Veränderung der Porosität durch einfache geometrische Kontraktion zurückgeführt werden. Andererseits kann der beobachtete Temperatureffekt durch die Variation der Prozessparameter bei der Zyklierung einer "kinetischen Oberflächenaufrauhung" entsprechen. In ähnlicher Weise beobachteten LOZANO *et al.* [65] eine Veränderung der Oberflächenstruktur von zyklierten $NaAlH_4$-Pellets in denen sich Risse und Kanäle bildeten. Zudem wiesen SULIC *et al.* [218] und THOMAS *et al.* [99] eine deutliche Porenbildung nach. Ein ähnliches Verhalten mit starken Geometrie- und Oberflächenveränderungen wurde auch bei Pellets aus anderen Hydridmaterialien und gemischten Verbundwerkstoffen beobachtet [225, 226].

Allen Untersuchungen gemeinsam ist eine Volumenzunahme (Schwellung) durch die Zyklierung. Im Gegensatz zu den hier durchgeführten Sorptionsmessungen, wurden diese ohne geometrische Beschränkungen oder eine Pelletführung durchgeführt (quasi-offen). Nur wenige Studien befassten sich mit dem Fall von eingeschlossenen oder begrenzten Pellets. SULIC *et al.* zeigten in Anknüpfung zu ihren früheren Untersuchungen, dass durch ein Aluminiumrohr geführte $NaAlH_4$-Pellets eine um 50 % geringere Dichteabnahme bei ähnlichen Desorptionseigenschaften wie Pellets ohne Einschluss aufwiesen [227]. VAN HASSEL *et al.* [224] demonstrierten, dass ein per Aluminiumnetz verstärktes Pellet seine Festigkeit um 20 – 40 % bei zugleich geringerer Ausdehnung erhöht.

Demgegenüber konnte bei den hier durchgeführten Untersuchungen keine signifikante Volumenzunahme der Pellets festgestellt werden. Es wird daher angenommen, dass aufgrund des Einschlusses durch die Probenkammer der ATR-Küvette die Materialausdehnung im Wesentlichen in die Restporosität erfolgt. In diesem Fall kann auch eine lokal abweichende Schwellung (auch wenn diese gering ist) zu einer Kontaktverschlechterung beitragen, was im folgenden Kapitel weiter diskutiert wird.

4.2.2.3 Maßnahmen zur Signalerhaltung zyklierter $NaAlH_4$–Pellets

Da die Temperaturwechsel zur Befüllung und Entnahme von Wasserstoff zwingend erforderlich sind, bzw. eine Speicheranwendung nicht dauerhaft auf einem erhöhten Temperaturniveau (> 100 °C) betrieben wird, gilt es thermisch unabhängige Maßnahmen zur Signalstabilisierung zu finden. Hierzu wurden vielseitige Lösungsansätze erprobt, deren Ergebnisse in Tabelle 4.4 zusammengefasst sind.

Tabelle 4.4: Übersicht der erprobten Maßnahmen zur optischen Signalverbesserung während der Zyklierung.

Maßnahme	Beschreibung
I. Additive zur besseren opt. Signaleinkopplung (vgl. Anhang 9.4.3 – IV)	**Ansatz**: Unebenheiten oder Poren in der Oberfläche durch Additive ausgleichen (z. B. hochbrechende Pulver wie Diamantnanopulver). **Ergebnis**: Verschlechterung des optischen Signals, da die Zumischung wie ein Trennmittel wirkte und zu einer reduzierten inneren Bindung des Materials zueinander führte (Folge: verstärkte Aufrauhung bzw. Versprödung der Oberfläche).
II. Erhöhter Druck bei Pelletherstellung	**Ansatz**: Höherer Verpressdruck (850 MPa) für stärkere Formstabilität der Pellets. **Ergebnis**: Keine Verbesserung, da sich die Eigenschaften der Pellets mit hoher Verpressung jenen mit geringer Verpressung im Lauf der Zyklierung angleichen (siehe auch [65]).
III. Vorzyklierung des Materials und Anpassung der Prozessparameter (vgl. Anhang 9.4.3 – IV)	**Ansatz:** 1.) Erhöhung des Kontakts zwischen Pellet und ATR-Element durch einen reduzierten H_2-Druck während der Absorption (von 10 MPa auf 7 MPa => höhere Kontaktkraft durch Feder, vgl. Kapitel 3.2.1). 2.) Verringerung der Auswirkung von Materialumwandlungen durch vorzyklierte Pellets (10 Zyklen, anschließend neu vermahlen und erneut zu Pellets verdichtet). **Ergebnis:** Die Veränderungen der spektralen Intensität können für eine geringe Anzahl von Zyklen (< 10) zugänglich bleiben, aber eine weitere Verschlechterung wurde bei höheren Zyklenzahlen sichtbar.
IV. Nachverpressung zur Oberflächenglättung (vgl. Anhang 9.4.3 – IV)	**Ansatz**: Über die Konstruktion einer Führungsvorrichtung konnten bereits zyklierte Pellets erneut über die Pressmatrize nachgepresst werden. Benötigter Druckbereich: ca. 375 – 500 MPa; Anpressdruck der ATR-Küvette: ca. 7,4 MPa). **Ergebnis**: Die geglätteten Oberflächen zeigten ein vergleichbares Erscheinungsbild zu frischen Pellets mit gut reflektierenden Oberflächen (ebenso ähnliche Oberflächenrauwerte => ca. 80 nm; SEM-Aufnahme => geschlossene Oberfläche). Jedoch wurde die Oberfläche wellig, wodurch keine hinreichende Kontaktierung zum ATR-Element gegeben war.
V. Anpassung der Pelletgeometrie	**Ansatz**: Ein dünnes Pellet (< 1 mm) ist weniger biegesteif und schmiegt sich besser an die ATR-Oberfläche an. Reduzierte Pelletdurchmesser führen durch die kleinere Oberfläche zu einem höheren Anpressdruck und verringertem Einfluss der Ebenheit. **Ergebnis**: Handhabung der Pressvorrichtung ermöglichte keine gleichförmige Pulververteilung, was zu keilförmigen Pellets führte => keine ausreichende Kontaktierung möglich. Kleinere Pellets zeigten eine stabilere Kontaktierung.

Während die ersten beiden Ansätze im Rahmen der angewandten Untersuchungen keinen nennenswerten Beitrag zur Signalstabilisierung zeigten oder ihrerseits neue Komplikationen aufwarfen, erwiesen sich die beiden Letzteren als aufschlussreicher. Auch der dritte Ansatz erbrachte zunächst positive Resultate. Dabei wurde anhand einer Vorzyklierung des Materials und einem abgesenkten Wasserstoffdruck bei der Absorption eine stärkere Kontaktierung des Pellets zum ATR-Element angestrebt. Allerdings konnten die getroffenen Maßnahmen das optische Signal lediglich für niedrige Zyklenzahlen (< 10) stabilisieren. Für höhere Zyklen trat erneut eine Signalverschlechterung auf (für eine detaillierte Darstellung siehe Anhang 9.4.3 – IV). Die getroffenen Maßnahmen verschoben somit den Signalverlust in Richtung höherer Zyklen, konnten diesen aber nicht eliminieren. Daher wurde der Ansatz als nicht zielführend bewertet und nicht weiterverfolgt. Zudem ist für eine schnelle Hydrierung weiterhin ein Druck von ca. 10 MPa H_2 erforderlich.

An dieser Stelle sei klargestellt, dass der Anpressdruck des Pellets an das ATR-Element bereits hoch ist und die Kontaktfeder maximal angespannt wurde. Höhere Federkräfte lassen einen einfachen Zusammenbau der Messküvette als nicht mehr durchführbar erscheinen. Zudem gilt es die Grenzen der Optiken zu berücksichtigen. Durch die mechanische Beanspruchung unterliegen diese wie auch die Küvette selbst einem deutlichen Verschleiß, was vereinzelt sogar zum Bruch des Diamantplättchens führte (vgl. Anhang 9.3.1 – IV).

Nachverpressung zyklierter Pellets: Über die Konstruktion einer Führungsvorrichtung konnten zyklierte Pellets wieder in die Pressmatrize eingeführt werden, um deren Oberfläche durch erneute Verpressung zu glätten. Der dazu notwendige Druckbereich lag bei ca. 375 – 500 MPa. Dies übersteigt die anwendbaren Anpressdrücke der Küvetten um ein Vielfaches (≈ 7,4 MPa) wie auch den ursprünglich zur Kompaktierung genutzten Druck (250 MPa).

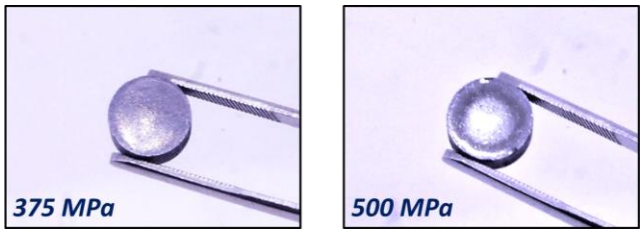


Abb. 4.21: Aufnahmen zyklierter und nachgepresster $NaAlH_4$-Proben (2 mol% $TiCl_3$) mit 375 MPa (links) und 500 MPa (rechts).

Die nachgepressten Oberflächen zeigten ein vergleichbares Erscheinungsbild zu frisch hergestellten Pellets mit gut reflektierenden Oberflächen (vgl. Abb. 4.21). Dies konnte auch über die Messungen der Oberflächenbeschaffenheit mittels Rasterkraftmikroskop bestätigt werden. Die Messungen erfolgten ähnlich zu denen aus Abb. 4.18 mit fünf Messstellen entlang einer Linie über die Pelletoberfläche verteilt und sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Der quadratische Mittelrauwert entspricht mit ≈ 80 nm ungefähr dem einer frisch hergestellten Probe von ca. 60 nm. Zudem liegt die maximale Rautiefe mit etwa 1 μm deutlich unterhalb des Werts von zyklierten Proben mit ≈ 2,7 μm nach 30 Zyklen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Rauwertanalyse an nachgepressten Proben ebenfalls durch SEM-Aufnahmen ergänzt (vgl. Anhang 9.4.3 – IV). Die Ergebnisse zeigten eine vergleichbare Struktur wie jene von frisch hergestellten Pellets aus Abb. 4.20b mit einer geschlossenen Oberfläche und hervorstehenden Körnern. Allerdings war eine deutlich höhere Anzahl größerer Partikel >10 μm vorhanden. Dennoch wurden keine Gräben oder Poren beobachtet, die den Kontakt mit dem ATR-Element wesentlich behindern könnten.

Tabelle 4.5: Rauwerte nachgepresster $NaAlH_4$-Pellets aus Abb. 4.21 (Scanbereich: 5 x 900 µm^2; Einzelmessungen => Anhang 9.4.3 – III).

Pellet	Ø R_q [nm]	Ø R_{max} [µm]
375 MPa (3 t)	83 ± 42	1,07 ± 0,47
500 MPa (4 t)	80 ± 28	1,26 ± 0,42

Trotz der guten Oberflächencharakteristik der nachgepressten Proben, konnten für diese keine verwertbaren Spektren über den ATR-Messstand erfasst werden. Bei genauerer Betrachtung der Pellets wurde ersichtlich, dass die Pelletoberfläche mikroskopisch gesehen glatt erscheint, jedoch uneben in der Gesamtbeschaffenheit. Der Effekt kann mit der Modellvorstellung einer Feder veranschaulicht werden. Dabei sind die Pellets bei anliegendem Pressdruck über innere Spannungen quasi wie eine Feder elastisch gespannt – nicht nur plastisch, wie es bevorzugt wäre (vgl. [62]). Bei der Entlastung kann dies zu einer Entspannung des Materials führen, was sich in einer unebenen oder welligen Oberfläche äußert. Dies ermöglicht wiederum keinen ausreichenden Kontakt mit dem ATR-Element. Ebenso kann eine lokale Schwellung während der Zyklierung zu einer welligen Oberfläche und geometrischen Verformung führen. Ein weiterer Nachteil der Nachverpressung besteht in der leichten Beschädigung oder dem kompletten Bruch der Pellets beim Einsetzen oder Entnehmen aus dem Presswerkzeug. Zudem ist die Methode selbst recht umständlich, da beispielsweise für sensorische Anwendungen das Referenzpellet zur Oberflächenglättung (regelmäßig) entnommen werden müsste.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächenrauheit auf verschiedenen Längenskalen betrachtet werden muss (siehe Abb. 4.22a). Dadurch wird deutlich, dass neben dem Aspekt des Oberflächenrauwertes auch jener der Oberflächenebenheit beachtet werden muss. Die Rauheit beschreibt den Oberflächenzustand bei dem die Variation der Tiefe und Höhe von Spitzen und Kerben (Berge und Täler) groß gegenüber der lateralen Ausdehnung ist, z. B. auf einer lateralen Skala im μm-Bereich. Die Welligkeit hingegen beschreibt Unebenheiten der Oberfläche, die klein gegenüber der lateralen Ausdehnung sind, etwa im mm-Bereich. Die Welligkeit kann auch als Abweichung zu einer idealen Oberfläche definiert werden. Für die ATR-Messung können mikroskopische und makroskopische Längenskalen eine Rolle spielen. Bei einer gewellten Probe kann nur ein Teilkontakt mit dem ATR-Element hergestellt werden, wie schematisch in Abb. 4.22b aufgezeigt. Auf dieser Skala spielt auch die mikroskopische Rauheit eine Rolle, da das ATR-Signal nur an den Kontaktbereichen erhalten werden kann. Die Beobachtung einer signifikanten Welligkeit und strukturellen Verformung ist bereits an den optischen Reflexionen der zyklierten Pelletoberflächen aus Abb. 4.17 zu erkennen, insbesondere bei der Probe nach 28 Zyklen.

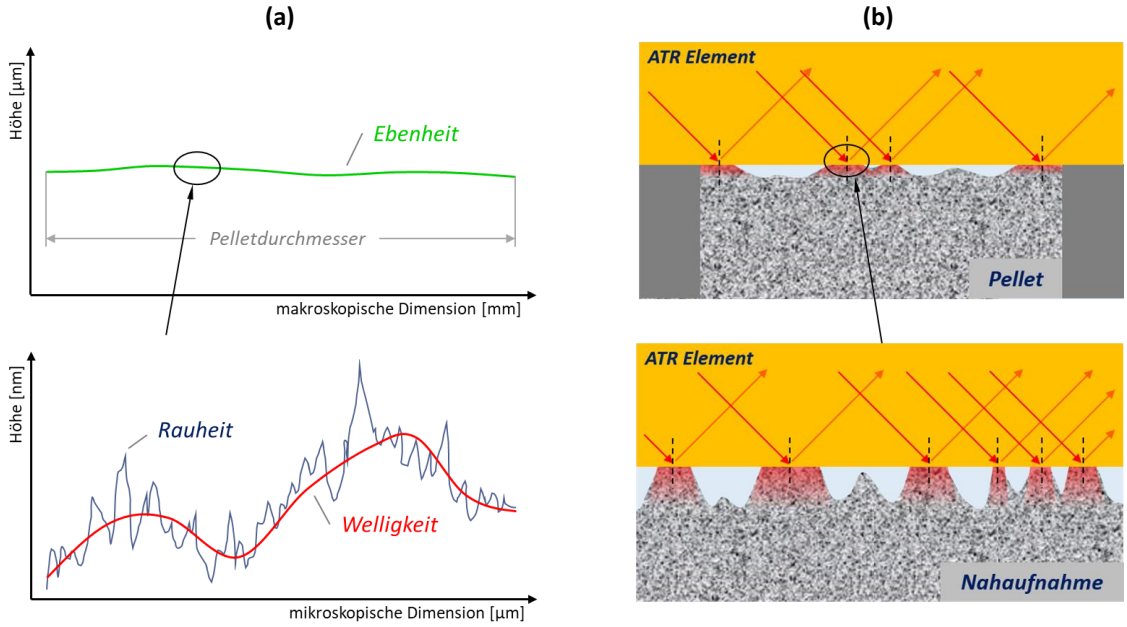


Abb. 4.22: a) Schaubild zur Gegenüberstellung der makroskopischen Ebenheit zur mikroskopischen Rauheit und Welligkeit einer Oberfläche. b) Zugehörige Kontaktierung eines Probenpellets zum ATR-Element mit Detailansicht der Oberfläche.

Die Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass die Welligkeit der Probenoberfläche für die Kontaktierung und optische Signalgüte der dominierende Faktor ist. Dies stimmt auch mit den zuvor gezeigten Beobachtungen der Proben nach 30 Zyklen überein (Abb. 4.18), da für deren Rauheit unabhängig von der Behandlung vergleichbare Werte ermittelt wurden.

Anpassung der Pelletgeometrie: Um den Einfluss der Probenwelligkeit zu verringern, wurde die Pelletgeometrie angepasst. Ein dünnes Pellet (< 1 mm) ist weniger biegesteif und kann sich besser an die ATR-Oberfläche anschmiegen. Die Fertigung dünner Pellets zeigte sich als gut durchführbar. Jedoch konnte hier ebenfalls kein verwertbares optisches Signal aufgenommen werden. Anhand eines Dickenmessgerätes wurde die Pelletdicke an verschieden Punkten entlang der Pelletoberfläche überprüft, wobei sich Abweichungen im Bereich von ± 0,2 mm ergaben. Die Pellets zeigten teilweise eine leichte Keilform, was der sauberen optischen Kontaktierung entgegenstand (siehe Abb. 4.23). Um eine hohe Uniformität der Pelletdicke zu erreichen, bedarf es schon bei der Befüllung der Pressmatrize einer gleichförmigen Pulververteilung. Dies ist bei der Handhabung der Pressvorrichtung nur schwer zu realisieren, was die Dickenverringerung durch die geringe Reproduzierbarkeit bei der Verpressung als keine zielführende Lösungsvariante darstellte. POHLMANN *et al.* [62] berichteten ebenfalls, dass im Rahmen ihrer Untersuchungen Pellets mit einer Dicke unter 1,5 mm nicht herzustellen waren.

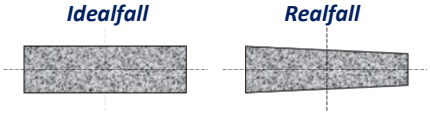


Abb. 4.23: Pressergebnisse dünner Pellets im Idealfall und im Realfall mit Keilform.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des optischen Kontakts kann in der Verwendung kleinerer Pelletdurchmesser liegen, um den Einfluss der Welligkeit aufgrund einer geringeren Oberfläche zu verringern. Außerdem führen kleine Durchmesser zu einem höheren Kontaktdruck bei konstanter Kontaktkraft. Das Einpressen eines kompakten ATR-Elements in die Probe, wie es mit einer fasergebundenen Sonde der *artphotonics GmbH* [212] getestet wurde (vgl. Kapitel 5.1.3), kann ebenfalls ein praktikabler Ansatz zur Verringerung der Kontaktfläche sein. Gleichzeitig ist es entscheidend, eine ausreichend große Aufnahmefläche zu gewährleisten, um über eine große Anzahl von Partikeln zu mitteln.

Die gewonnenen Erkenntnisse zur ATR-Methode wurden für die Entwicklung des Füllstandssensors berücksichtigt. Zu diesem Zweck wurde die Pelletgeometrie des Referenzpellets innerhalb der Messsonde auf einen Durchmesser von 5 mm reduziert, um eine gleichmäßigere und stabilere Kontaktierung zu erreichen. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass innerhalb des Sensorprototyps mehr als 50 Zyklen ohne merkliche Signalverschlechterung durchlaufen werden konnten. Die detaillierte Darstellung des Füllstandssensors und des Betriebsverhaltens ist in Kapitel 5.3 und Kapitel 6 gegeben. Ein konstruktiver Aspekt der verwendeten ATR-

Küvetten, der am Sensorprototyp anders gestaltet wurde, gilt es hervorzuheben. Das Pellet innerhalb der ATR-Küvette befindet sich in einem von der Kontaktfeder getrennten Gasraum. Dadurch ist die Kontaktfeder dem Umgebungsdruck ausgesetzt (vgl. Abb. 3.5) und muss gegen den Innendruck der Küvette arbeiten. Dies führt zu einem wechselnden Anpressdruck beim Durchlaufen der Ab-/Desorptionsschritte. Im Gegensatz dazu befinden sich Probe und Kontaktfeder des Sensorprototyps im selben Gasraum, so dass die Kontaktierung nicht durch Druckänderungen beeinflusst wird. Folglich wird eine gleichmäßigere und konstantere Kontaktierung realisiert, die eine stabilere optische Datenerfassung für die Langzeitüberwachung ermöglicht.

4.2.2.4 Zusammenfassung

Anhand des separaten Zyklierstandes konnte das Desorptionsverhalten von Alanatproben bei höheren Zyklenzahlen (> 10) untersucht werden. Dabei wurde durch die Zyklierung eine Signalverringerung bis hin zu vollständigem Signalverlust festgestellt. Temperaturänderungen zwischen Einsatzbedingungen (> 100 °C) und Ruhezuständen (Raumtemperatur) des $NaAlH_4$-Materials können die Verschlechterung des optischen Signals weiter verstärken. Auch die Desorptionskinetik scheint durch die verschiedenen thermischen Behandlungen beeinflusst zu werden, was für Tanksysteme unter realen Betriebsbedingungen von Bedeutung sein könnte. Obwohl innerhalb von 30 Zyklen weder ein Verlust der strukturellen Integrität noch eine Verpulverung oder Zerfall der Pellets auftrat, wurden bei der visuellen Betrachtung deutliche Veränderungen der Oberflächenmorphologie erkennbar. Anhand von SEM- und SFM-Messungen wurde eine durch die Zyklierung verursachte Oberflächenaufrauhung und Porenbildung festgestellt. Da die Pelletoberfläche die kritische Schnittstelle für die optische Datenerfassung darstellt, kann ein erhöhter Oberflächenrauwert zu einer mangelnden Kontaktierung beitragen und so zu einer Verschlechterung des optischen Signals führen.

Um eine langzeitstabile Signaleinkopplung zu gewährleisten, muss eine optisch glatte Pelletoberfläche auch durch eine hohe Anzahl von Zyklen hindurch erhalten werden. Hierzu wurden mehrere Maßnahmen erprobt, die jedoch noch keine langzeitstabilen Signale hervorbrachten. Dennoch konnten anhand der angewandten Verfahren grundlegende Erkenntnisse zur Oberflächenbehandlung gesammelt werden. Die angewandten Methoden zeigten, dass Dimensionsänderungen in der Oberflächenebenheit der Presslinge eine dominierende Rolle zukommt (siehe z. B. Abb. 4.17b). In der Regel wird bei schlechter Signalqualität versucht die Kontaktfläche für die ATR-Methode zu vergrößern, z. B. durch den Einsatz einer Multi-Bounce-ATR-Einheit. Hier legen die Ergebnisse jedoch nahe, die Kontaktfläche zu verkleinern, da der Einfluss der Ebenheit mit der Fläche skaliert. Es gilt zu beachten, dass $NaAlH_4$ ein starker Absorber ist und die erzielten Signal-Rausch-Verhältnisse über die Einfachreflexion (Single-Bounce) von angemessener Qualität sind. Eine Signalerfassung per Mehrfachreflexion würde die Signalqualität aufgrund der starken Absorption und damit der geringen Signalstärke verringern. Zudem sollte eine wechselnde Kontaktkraft umgangen werden, wenn wechselnde Gasdrücke für Sorptionsmechanismen notwendig sind, z. B. durch die Platzierung der Kontaktvorrichtung und der Probe im gleichen Gasraum. Für den angestrebten Füllstandssensor muss der Zugang zum Referenzpellet so einfach wie möglich gestaltet werden, um es im Bedarfsfall schnell und sicher austauschen zu können. Allgemein sind die beschriebenen Maßnahmen nicht auf die vorliegenden Untersuchungen beschränkt und können auch auf andere Materialien (mit/ohne Sorptionsprozesse) oder ähnliche Messverfahren übertragen werden.

Aufgrund des verbleibenden Potenzials einer langfristigen Signalverschlechterung sollten zukünftige Untersuchungen mittels Oberflächenprofilometrie oder ähnlicher Messmethoden durchgeführt werden, um die gesamte Oberflächencharakteristik zu erfassen, insbesondere im Hinblick auf Ebenheit/Welligkeit. Darüber hinaus ist zu klären, inwieweit eine unterschiedliche elementare Oberflächenzusammensetzung das optische Signal beeinflussen kann (z. B. eine erhöhte Al-Konzentration auf der Partikeloberfläche, vgl. Kapitel 4.2.1.1 und Ref. [99]). Einen weiteren gangbaren Weg zur Verbesserung des optischen Kontakts könnte die Hochenergievermahlung bei der Synthese darstellen. Das dadurch erhaltene Pulvermaterial mit Partikeln im Nanometerbereich kann zu einer homogeneren Pelletbildung mit Oberflächeneigenschaften hoher Uniformität führen. Ein ähnlicher Effekt könnte durch die direkte Materialbehandlung im Presswerkzeug während der Verdichtung erzielt werden (sowohl thermisch als auch durch Gassorptionsschritte). Allerdings ist zu klären, inwieweit eine Materialmigration und damit verbundene Materialaggregation verhindert werden kann. Ein weiteres Konzept könnte in der direkten Materialabscheidung (z. B. Sputterprozess) von $NaAlH_4$ auf das ATR-Element liegen, um eine innige Verbindung zwischen den Materialien herzustellen. Hierzu gilt es Fragen der Haftvermittlung und der Prozesssteuerung im Vorfeld zu klären.

4.3 Aktivierungsprozess

Im Folgenden werden anhand von Zyklierversuchen die zyklierbedingten Desorptionseigenschaften untersucht. Dadurch sollen die späteren Einsatzparameter des Tanksystems eingegrenzt werden – etwa ab wann für das Speichermaterial (HZG) und das Sensormaterial (HSRM) ein konstantes Desorptionsverhalten auftritt. Dazu wurden Pelletproben bei einer Desorptionstemperatur von 120 °C vermessen. Die Absorption erfolgte ebenfalls bei einer Temperatur von 120 °C bei 100 bar H_2 für 2 Stunden. Da die Messungen im ATR-Messstand stattfanden, ist prinzipbedingt eine Abkühlung zwischen den Einzelschritten vorhanden. Die Bedrückung mit Wasserstoff erfolgte über den Zyklierstand. Der Fokus der Untersuchungen liegt hierbei auf der gravimetrischen Datenerfassung, da diese die Gesamtheit des Desorptionsprozesses repräsentiert und als die exaktere Messung angesehen werden kann. Die detaillierte Betrachtung der Reaktionsraten erfolgt in der kinetischen Materialanalyse (Kapitel 4.4).

4.3.1 Material aus Kleinvermahlung (HSRM)

Nachstehend wird das Desorptionsverhalten des HSRM-Materials aus der Kleinvermahlung hin zu einem konstanten Desorptionsverhalten exemplarisch anhand einer repräsentativen Messreihe erläutert. Zur besseren Sichtbarkeit wurde auf Fehlerbalken bei der Darstellung verzichtet.

Nach Durchlauf des ersten Zyklus mit einer desorbierten Wasserstoffmenge von ca. 3,2 Gew.% zeigte sich für die nachfolgenden Zyklen eine Reduktion der Wasserstoffkapazität mit abnehmenden Desorptionsraten wie in Abb. 4.24 aufgezeigt. Ab Zyklus 13 stabilisierte sich das Desorptionsverhalten hin zu konstanten Werten mit einer Restkapazität von ca. 2,1 Gew.%. Der Aktivierungsprozess kann somit nach Durchlauf von 13 Zyklen als abgeschlossen betrachtet werden.

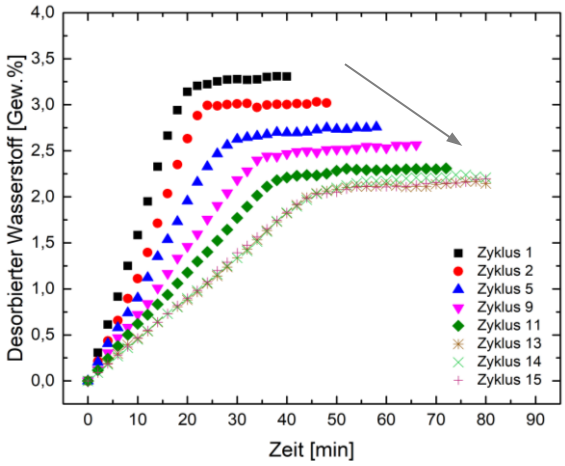


Abb. 4.24: Gravimetrische Wasserstoffdesorption eines Standardpellets nach Durchlauf von Zyklus 1 – 15 (HSRM-Material, 2 mol% $TiCl_3$, T_{Des} = 120 °C).

Der Kapazitätsverlust kann den Sorptionsprozessen einhergehenden Umformungsprozessen im Material zugeschrieben werden. Dies umfasst die Reaktion mit zugesetzten Verbindungen (z. B. $TiCl_3$ => NaCl, vgl. Tabelle 4.1), irreversible Phasenausscheidungen und Einkapselungseffekte, welche reaktionsfähiges Material von der Wasserstoffsorption isolieren (vgl. Kapitel 2.2.4.2). Auch die physikalische Materialverdichtung kann die irreversible Materialausscheidung/-trennung begünstigen. Zudem kann die Syntheseroute ebenfalls einen erheblichen Einfluss vorweisen. So können nasschemische Direktsynthesen neben verbesserten Reaktionsraten auch eine höhere Zyklenstabilität besitzen. Eine Optimierung der Materialparameter hinsichtlich der Speicheranwendung steht jedoch nicht im Fokus der Untersuchungen.

4.3.2 Material aus Batch-Prozess (HZG)

Analog zum vorherigen Kapitel wird nachfolgend das Desorptionsverhalten des Materials aus dem Batchprozess (HZG) exemplarisch anhand einer repräsentativen Messreihe aufgezeigt. Auch hier wurde zur besseren Sichtbarkeit auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.

Das Material zeigte eine umfangreichere Charakteristik, wodurch detaillierter auf einzelne Zyklierphasen eingegangen wird. Nach Durchlauf des ersten Zyklus mit einer desorbierten Wasserstoffmenge von ca. 1,6 Gew.% zeigte sich für den Folgezyklus eine gesteigerte Wasserstoffkapazität von ca. 2,2 Gew.% (Abb. 4.25a). Der Sprung resultiert vermutlich aus der verbesserten Absorption durch das „Aufbrechen“ der Partikeloberfläche über den initialen Desorptionsprozess. Die Desorptionsrate blieb dabei annähernd konstant. Im anschließenden dritten Zyklus reduzierte sich hingegen die Desorptionsrate bei unveränderter Kapazität von 2,2 Gew.% (Abb. 4.25b).

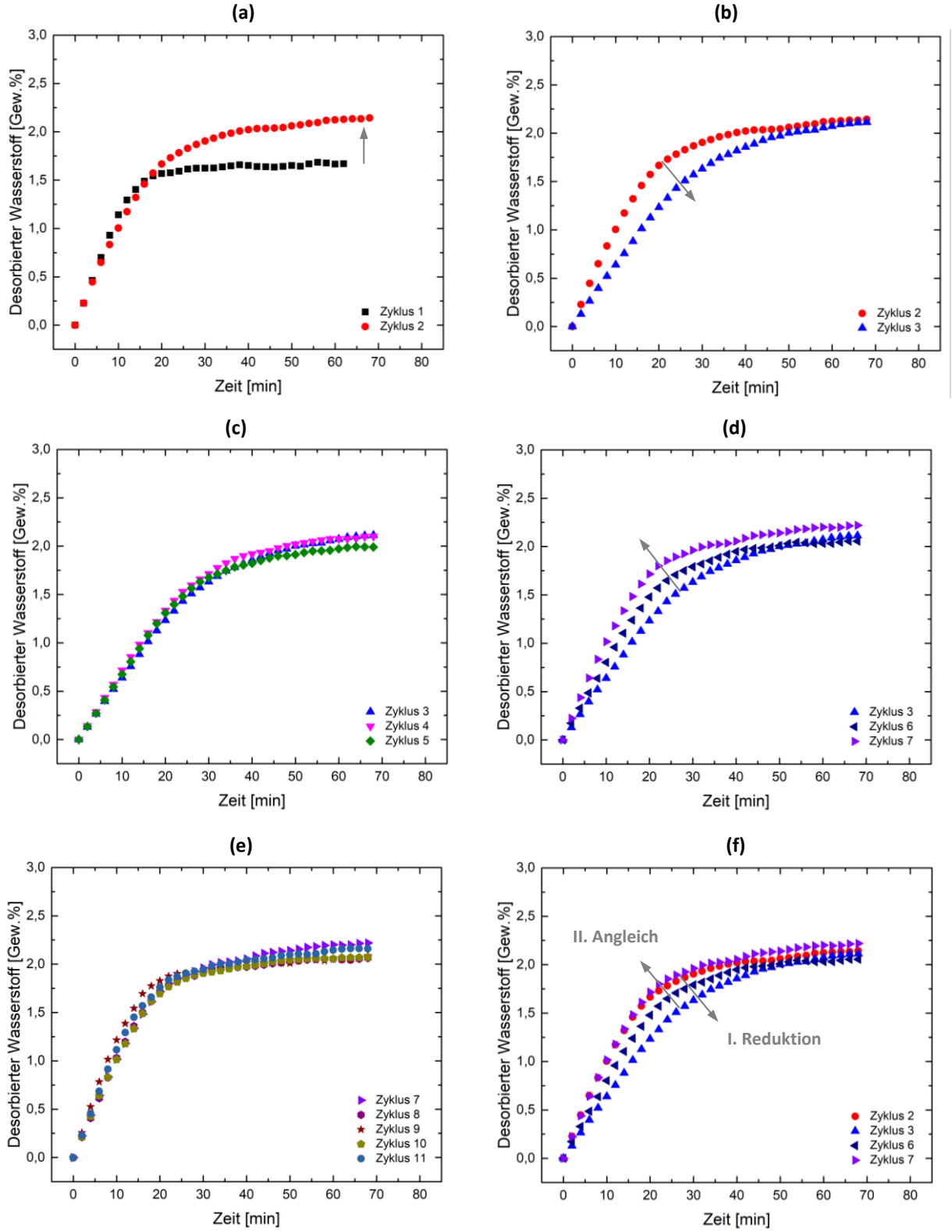


Abb. 4.25: Gravimetrische Messung der Wasserstoffdesorption (T_{Des} = 120 °C) eines Standardpellets aus dem HZG-Material nach Durchlauf von a) Zyklus 1 – 2, b) Zyklus 2 –3, c) Zyklus 3 – 5, d) Zyklus 3 – 7, e) Zyklus 7 – 11 und f) Zyklus 2 – 7.

Im weiteren Verlauf von Zyklus 3 – 5 zeigte sich eine annähernd stetige Rate bei konstanter Kapazität (Abb. 4.25c). Mit Zyklus 6 steigerte sich die Desorptionsgeschwindigkeit in Richtung der ursprünglichen Rate und mit Zyklus 7 wurde wieder die gleiche Desorptionsrate wie zu Beginn bei Zyklus 2 erreicht (Abb. 4.25d). Die Kapazität kann dabei als konstant betrachtet werden (leichte Zunahme liegt im Bereich des Messfehlers). Auch für die darauffolgenden Zyklen 7 – 11 blieb das Desorptionsverhalten bezüglich der Rate und Kapazität konstant, wie in Abb. 4.25e aufgezeigt.

Abb. 4.25f fasst das zyklierbedingte Desorptionsverhalten zusammen, bei dem von Zyklus 2 zu Zyklus 3 zunächst eine Reduktion der Desorptionsrate stattfindet (I), dem ein Angleich von Zyklus 5 zu Zyklus 7 hin zur ursprünglichen Rate folgt (II). Der Aktivierungsprozess kann nach Durchlauf von sieben Zyklen als abgeschlossen betrachtet werden.

4.3.3 Zusammenfassung

Anhand von Zyklierversuchen an Pellets des Speicher- und Sensormaterials (HZG- und HSRM-Proben) wurde deren Desorptionsverhalten in Abhängigkeit zur Anzahl durchlaufener Zyklen untersucht. Der Aktivierungsprozess[A], hin zu einer gleichbleibenden Wasserstoffdesorption bezüglich Rate und Kapazität, zeigte für beide Materialien ein unterschiedliches Verhalten.

Das HZG-Material durchlief zunächst einen Anstieg der Kapazität auf einen konstanten Wert von ca. 2,1 Gew.%. Darauf folgte eine Abnahme der Desorptionsrate, die sich mit fortlaufenden Zyklenzahlen in Form einer Zunahme wieder dem ursprünglichen Wert anglich. Ein konstantes Desorptionsverhalten war nach Zyklus 7 erreicht.

Demgegenüber zeigte das HSRM-Material mit dem ersten Zyklus eine stetig abnehmende Desorptionsrate und Speicherkapazität (von ca. 3,2 Gew.% auf 2,1 Gew.%). Konstante Desorptionseigenschaften waren nach 13 Zyklen erreicht.

Beide Materialien erreichen mit etwa 2,1 Gew.% die gleiche Speicherkapazität, weisen jedoch deutliche Unterschiede in der jeweiligen Desorptionsgeschwindigkeit auf. Lediglich die ersten beiden Zyklen des HSRM-Materials laufen noch ungefähr in der gleichen Zeitspanne wie die des zyklierten HZG-Materials ab. Darin zeigt sich die Notwendigkeit der Anpassung der Desorptionsrate des HSRM-Materials auf die des HZG-Materials. Dies kann durch die Variation des Katalysatorgehalts realisiert werden, was den Kernpunkt der Untersuchungen im nächsten Kapitel darstellt.

[A] Typischerweise ist ein Aktivierungsprozess nur für klassische Metallhydride vorhanden. Hier ist dieser als die Gesamtheit an Umformungen im kompaktierten Material anzusehen.

4.4 Kinetische Analyse und Modellbestimmung

Um die Gesamtreaktion des Speichermaterials reversibel und bei verringerten Temperaturen ablaufen zu lassen, ist die Zugabe eines Katalysators notwendig. Über unterschiedliche Mengenzugaben können die Desorptionsraten des Materials gezielt beeinflusst werden. Dadurch kann das Desorptionsverhalten des HSRM-Materials in der Messsonde zum HZG-Material im Tank angeglichen werden. Eine weitere Fragestellung besteht bezüglich der Desorptionscharakteristik von pulverförmigem gegenüber pelletiertem Material und inwieweit diese einander angeglichen werden können.

4.4.1 Untersuchung von Pelletproben mittels lnln-Methode

Nachfolgend werden die kinetischen Untersuchungen bezüglich kompaktierter Pelletproben des HSRM- und HZG-Materials aufgezeigt. Das Ziel liegt in der Erfassung der kinetischen Parameter und des Reaktionsmechanismus. Das Vorgehen zur Berechnung der kinetischen Parameter und zur Erfassung des ratenlimitierenden Mechanismus ist in Kapitel 2.3.2 erläutert. Für die Analysen wurden primär die gravimetrischen Messdaten herangezogen, da diese die Gesamtheit des Desorptionsprozesses besser widerspiegeln.

4.4.1.1 HSRM-Material – Variation der Katalysatormenge und Art

Für das HSRM-Material wurden zwei unterschiedliche Katalysatoren verwendet. Zunächst werden die Untersuchungen an $CeCl_3$-dotiertem Material und anschließend an $TiCl_3$-dotiertem Material aufgezeigt.

<u>$CeCl_3$-dotiertes Material:</u>

Abb. 4.26a zeigt die gravimetrische Messung der Wasserstoffdesorption der $NaAlH_4$-Phase für einzelne Pellets bei verschiedenen Temperaturen. Mit zunehmender Temperatur wurde eine steigende Desorptionsrate erzielt. Bei einer Temperatur von 140 °C beginnt die zweite Zersetzungsreaktion gemäß Gl. 2.6, da die Wasserstoffdesorption nach dem Knickpunkt bei ca. 3,2 Gew.% weiter fortschreitet. Abb. 4.26b zeigt die anhand der gravimetrischen Messdaten aus Abb. 4.26a über Gl. 2.17 berechneten JMAK-Plots. Die α-Werte wurden durch Normierung der gravimetrischen Daten auf den Endpunkt der ersten Zersetzungsreaktion erzeugt. Ein Wert von 1 bzw. 100 % wird am Knickpunkt der einzelnen Kurven erreicht. Der Parameter m und die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ wurden aus dem linearen Fit der experimentellen Daten ermittelt.

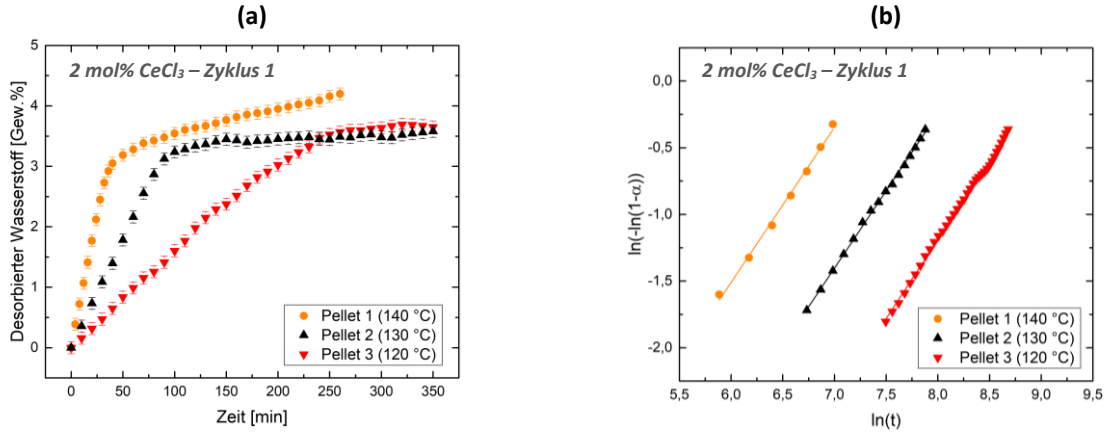


Abb. 4.26: a) Gravimetrische Desorptionsmessungen des ersten Reaktionsschritts ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6; Zyklus 1) von 2 mol% $CeCl_3$-dotierten Pellets bei verschiedenen Temperaturen (120 – 140 °C). b) Zugehörige JMAK-Plots mit linearen Fits für den umgesetzten Materialanteil für Werte von $0{,}15 < \alpha < 0{,}5$.

Abb. 4.27a zeigt das über Gl. 2.12 erstellte Arrhenius-Diagramm für $\ln(k(T))$ gegen die reziproke Temperatur. Anhand eines linearen Fits wurden die Aktivierungsenergie E_a und der Präexponentialfaktor A berechnet. Tabelle 4.6 gibt einen Überblick der ermittelten kinetischen Parameter. Die Untersuchungen zeigen einen für den Parameter m nahezu konstanten Wert von ca. 1,16, was auf einen konstanten Reaktionsmechanismus für

den untersuchten Temperaturbereich hindeutet. Um den Mechanismus zu identifizieren, wurden die kinetischen Daten an die theoretischen Modellgleichungen $g(\alpha)$ angepasst, die im Bereich der berechneten Avrami-Exponenten liegen (Abb. 4.27b). Dabei handelt es sich um eine oberflächengesteuerte Reaktion nullter Ordnung (ZO) mit $m = 1{,}24$ und einen zwei- und dreidimensionalen Grenzflächenmechanismus der geometrischen Kontraktion (PB) mit $m = 1{,}11$ bzw. 1,07.

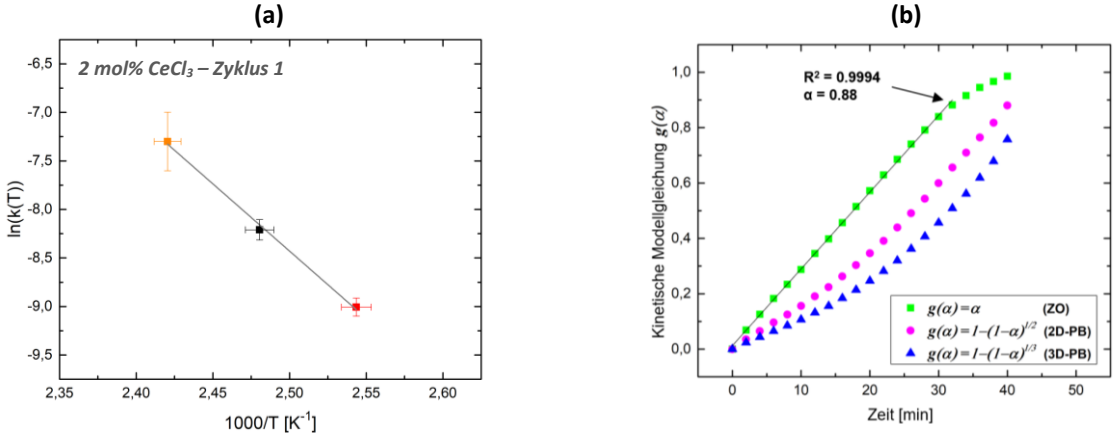


Abb. 4.27: a) Arrhenius-Diagramm zu den Messdaten aus Abb. 4.26 und b) kinetische Modellierungsgleichung $g(\alpha)$ für potentielle Reaktionsmechanismen für Pellet 1 (140 °C).

Steuert der zugrundeliegende Mechanismus die Raten, ergibt die Darstellung von $g(\alpha)$ gegen die Zeit einen linearen Zusammenhang. Dies ist für die Reaktion nullter Ordnung für $\alpha < 0{,}88$ gegeben wie für den Desorptionsprozess bei 140 °C dargestellt wurde. Dies gilt ebenso für die Desorptionsmessungen bei 130 °C und 120 °C, bei leichter Variation des α–Werts (Anhang 9.4.4). Potentiell kommt auch das Reaktionsmodell erster Ordnung ($m = 1$) als möglicher Mechanismus in Betracht. Die Modellierungsgleichung zu den kinetischen Messdaten zeigte jedoch eine erhebliche Nichtlinearität und wurde daher nicht aufgeführt.

Tabelle 4.6: Kinetische Daten der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) für 2 mol% $CeCl_3$-dotierte Pelletproben.

Temperatur [°C]	Steigung *m*	ln(*k*(*T*))	*k*(*T*) [Gew.% s^{-1}]	*A* [Gew.% s^{-1}]	E_a [kJ mol^{-1}]
140	1,16 ± 0,04	-7,30 ± 0,30	(6,76 ± 0,28) · 10^{-4}	(2,4 ± 0,2) · 10^{11}	115,2 ± 6,1
130	1,16 ± 0,01	-8,21 ± 0,11	(2,72 ± 0,04) · 10^{-4}		
120	1,18 ± 0,01	-9,01 ± 0,09	(1,22 ± 0,01) · 10^{-4}		

Eine detaillierte Diskussion der Messdaten erfolgt im Anschluss in Kapitel 4.4.1.3. An dieser Stelle sei hervorgehoben, dass die ermittelte Aktivierungsenergie mit ca. 115 kJ mol^{-1} nahe am Wert für unbehandeltes Material (ca. 118 kJ mol^{-1} [228]) liegt und somit vergleichsweise hoch ist. Dies zeigte sich speziell bei der zweiten Zersetzungsreaktion, die gegenüber $TiCl_3$-dotiertem Material erst bei einer um etwa 10 °C höheren Temperatur von 140 °C zu beobachten war. Ebenso sind deutlich langsamere Reaktionsraten gegenüber dem $TiCl_3$-dotierten Material ersichtlich. Daher wurde für das $CeCl_3$-dotierte Material von einer Zyklierung abgesehen und der Schwerpunkt der Untersuchungen auf das $TiCl_3$-dotierte Material gelegt.

<u>$TiCl_3$-dotiertes Material (2 – 6 mol%):</u>

Um eine Anpassung des HSRM-Materials an das HZG-Material zu ermöglichen, wurden verschiedene Mengenzugaben an Katalysator erprobt. Die Messungen erfolgten für die erste Desorption und für die Desorption von Zyklus 15, um die Effekte der Aktivierung mit zu berücksichtigen.

Zyklus 1: Die Desorptionsmessungen von unzyklierten Pellets mit einem Katalysatorgehalt von 2 – 6 mol% sind in Abb. 4.28a-c dargestellt ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6). Mit steigender Temperatur stiegen die Desorptionsraten wie auch mit steigenden Katalysatormengen bei konstanter Temperatur. Ab einer Temperatur im Bereich von 130 °C konnte die zweite Umwandlungsreaktion (Gl. 2.6) durch eine fortlaufende Wasserstoffdesorption beobachtet werden (hier nicht dargestellt). Da der Katalysator nicht am Speicherprozess beteiligt ist, erreichten die Proben bei höheren Mengenzugaben an Katalysator verringerte Kapazitäten (Abb. 4.28d, siehe auch

Anhang 9.2.1). Im Verlauf der Zyklierung glichen sich diese größtenteils zu einem konstanten Wert an, was im Rahmen der zyklierten Messreihen noch aufgezeigt wird.

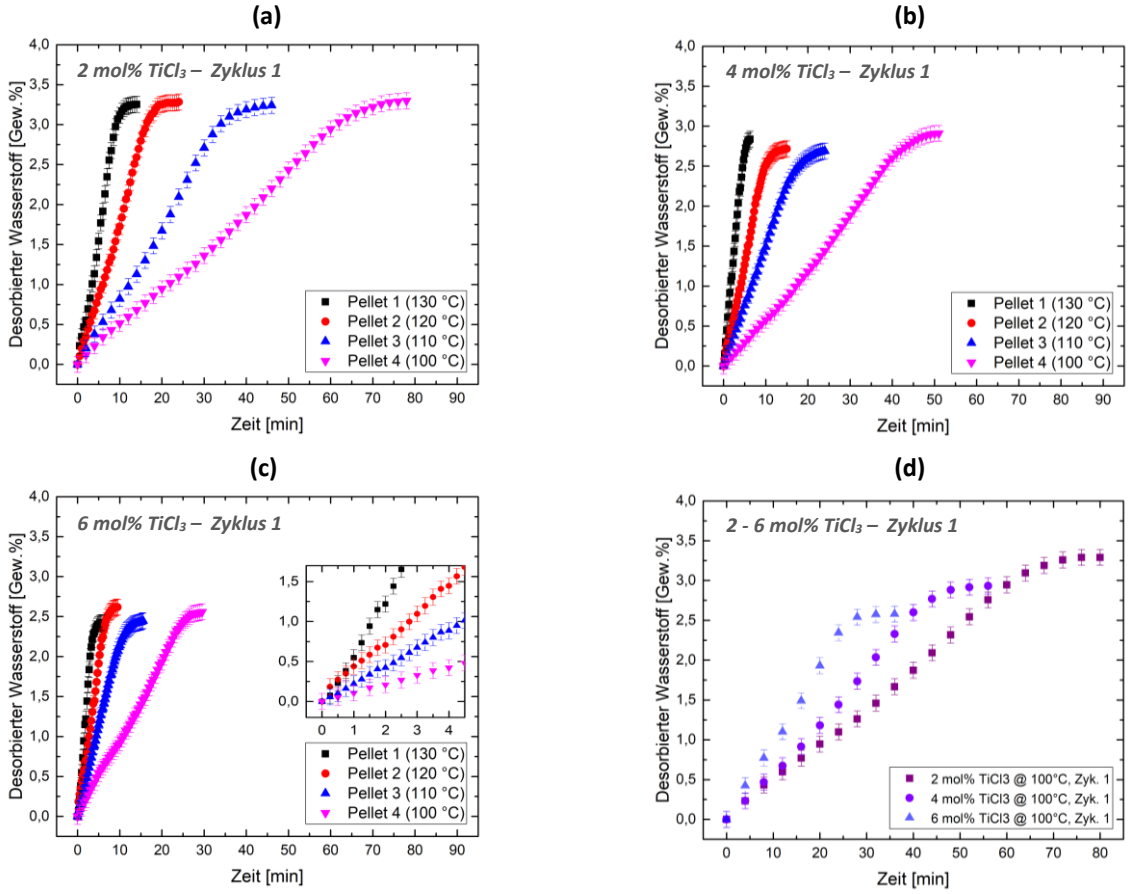


Abb. 4.28: Gravimetrische Desorptionsmessungen des ersten Reaktionsschritts ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6; Zyklus 1) von a) 2 mol%, b) 4 mol% und c) 6 mol% $TiCl_3$-dotierten Pellets bei verschiedenen Temperaturen (100 – 130 °C). d) Vergleich der Desorptionsverläufe bei 100 °C bei verschiedenen Katalysatormengen (2 – 6 mol%).

Abb. 4.29 zeigt die anhand der gravimetrischen Messdaten aus Abb. 4.28 berechneten JMAK-Plots (Gl. 2.17) und Arrhenius-Diagramme (Gl. 2.12). Das Vorgehen ist analog zu den Messungen zum $CeCl_3$-dotiertem Material. Tabelle 4.7 gibt einen Überblick der ermittelten kinetischen Parameter. Wie zuvor wird eine detaillierte Diskussion der Messdaten im Anschluss in Kapitel 4.4.1.3 gegeben.

Tabelle 4.7: Kinetische Daten der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) für unzyklierte Pelletproben mit Katalysatorgehalten von 2 – 6 mol% $TiCl_3$.

$TiCl_3$	Temperatur [°C]	Steigung *m*	ln(*k*(*T*))	*k*(*T*) [Gew.% s^{-1}]	*A* [Gew.% s^{-1}]	E_a [kJ mol^{-1}]
2 mol%	130	1,33 ± 0,04	-6,08 ± 0,33	(2,29 ± 0,13) · 10^{-3}	(2,8 ± 0,5) · 10^{10}	84,7 ± 2,9
	120	1,16 ± 0,04	-6,73 ± 0,19	(1,20 ± 0,03) · 10^{-3}		
	110	1,11 ± 0,04	-7,48 ± 0,36	(5,67 ± 0,28) · 10^{-4}		
	100	1,07 ± 0,04	-8,09 ± 0,21	(3,07 ± 0,08) · 10^{-4}		
4 mol%	130	1,56 ± 0,07	-5,42 ± 0,31	(4,43 ± 0,25) · 10^{-3}	(1,5 ± 0,2) · 10^{9}	88,9 ± 7,3
	120	1,20 ± 0,03	-6,12 ± 0,21	(2,19 ± 0,07) · 10^{-3}		
	110	1,19 ± 0,02	-6,63 ± 0,15	(1,32 ± 0,03) · 10^{-3}		
	100	1,25 ± 0,03	-7,62 ± 0,21	(4,93 ± 0,14) · 10^{-4}		
6 mol%	130	1,49 ± 0,05	-4,99 ± 0,24	(6,80 ± 0,33) · 10^{-3}	(5,9 ± 1,0) · 10^{8}	84,5 ± 11,5
	120	1,05 ± 0,05	-5,79 ± 0,36	(3,06 ± 0,19) · 10^{-3}		
	110	1,25 ± 0,03	-6,09 ± 0,17	(2,26 ± 0,06) · 10^{-3}		
	100	1,03 ± 0,02	-7,14 ± 0,16	(7,94 ± 0,18) · 10^{-4}		

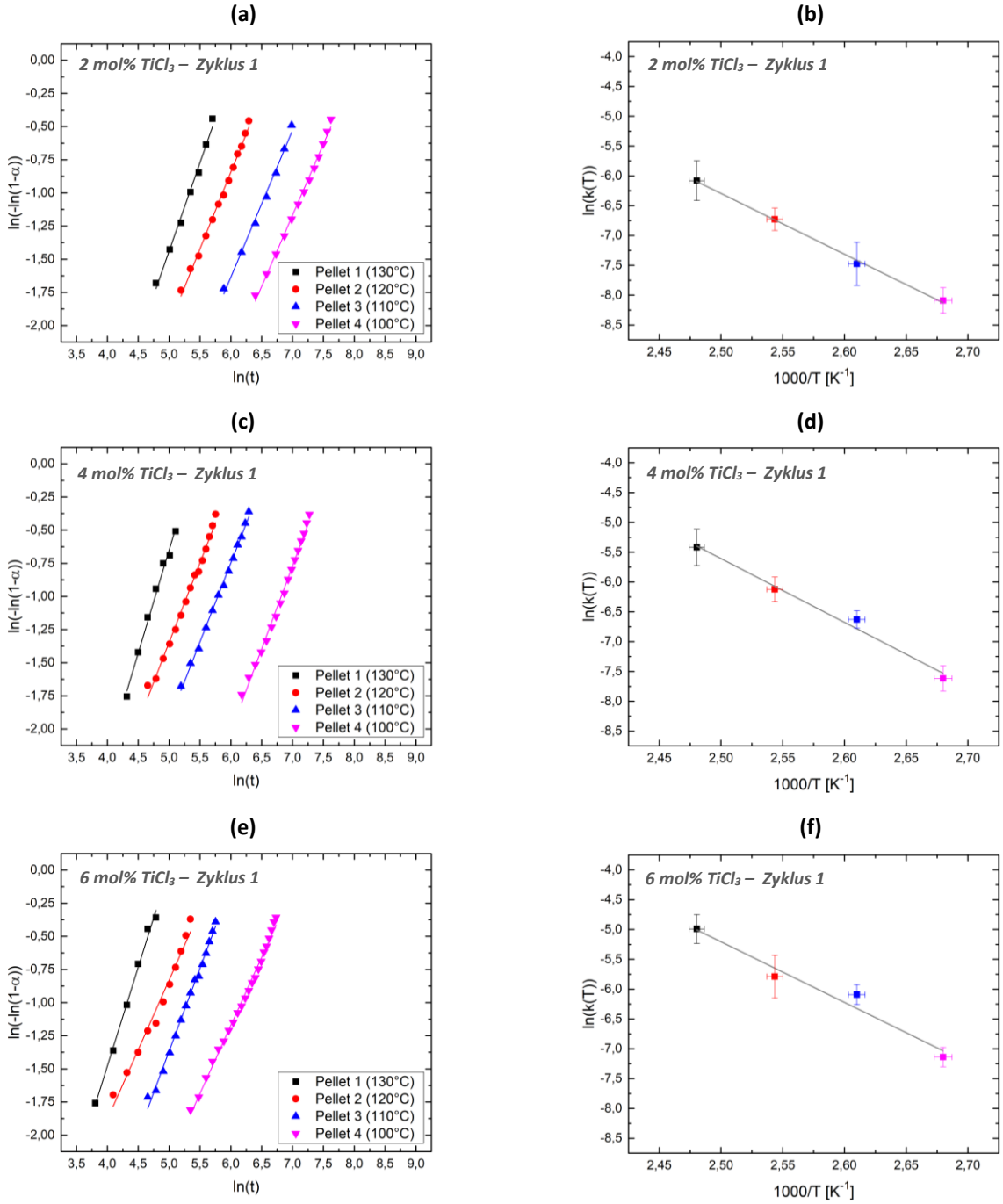


Abb. 4.29: a) JMAK-Plots und b) Arrhenius-Diagramm der Desorptionsmessungen des ersten Zyklus von 2 mol% $TiCl_3$-dotiertem Alanat für Werte von $0{,}15 < \alpha < 0{,}5$ des umgesetzten Materialanteils. Analoge Darstellung für 4 mol% $TiCl_3$-dotiertes Material in c) und d) sowie für 6 mol%-dotiertes Material in e) und f).

Gegenüber den Untersuchungen an $CeCl_3$-dotiertem Material zeigten die Untersuchungen des $TiCl_3$-dotiertem Materials für den Parameter m schwankende Werte im Bereich von ca. 1,0 – 1,5, die mit der Temperatur skalierten – kleiner Steigungswert bei niedriger Temperatur und großer Steigungswert bei hoher Temperatur. Das Verhalten deutet auf einen komplexeren Mechanismus hin, wobei auch Probeninhomogenitäten einen Einfluss zeigen können. Zur Identifizierung des Reaktionsmechanismus wurden die kinetischen Daten analog zum $CeCl_3$-dotiertem Material an die möglichen Modellgleichungen $g(\alpha)$ angepasst[A]. Abb. 4.30 zeigt die Modellierungsgleichungen zum jeweiligen Katalysatorgehalt und zu den jeweiligen Desorptionstemperaturen.

[A] Oberflächengesteuerte Reaktion nullter Ordnung (ZO) sowie zwei- und dreidimensionaler Grenzflächenmechanismus der geometrischen Kontraktion (PB). Das potentiell mögliche Modell erster Ordnung ($m = 1$) passte nicht zu den kinetischen Daten und wurde zur besseren Darstellbarkeit nicht mit aufgeführt.

Der lineare Zusammenhang ist für alle Messreihen für die oberflächenlimitierte Reaktion nullter Ordnung gegeben mit hohen α-Werten im Bereich von 0,83 – 0,93. Für größere α-Werte wird das Modell durch das Sättigungsverhalten der Umwandlungsreaktion nicht mehr erfüllt.

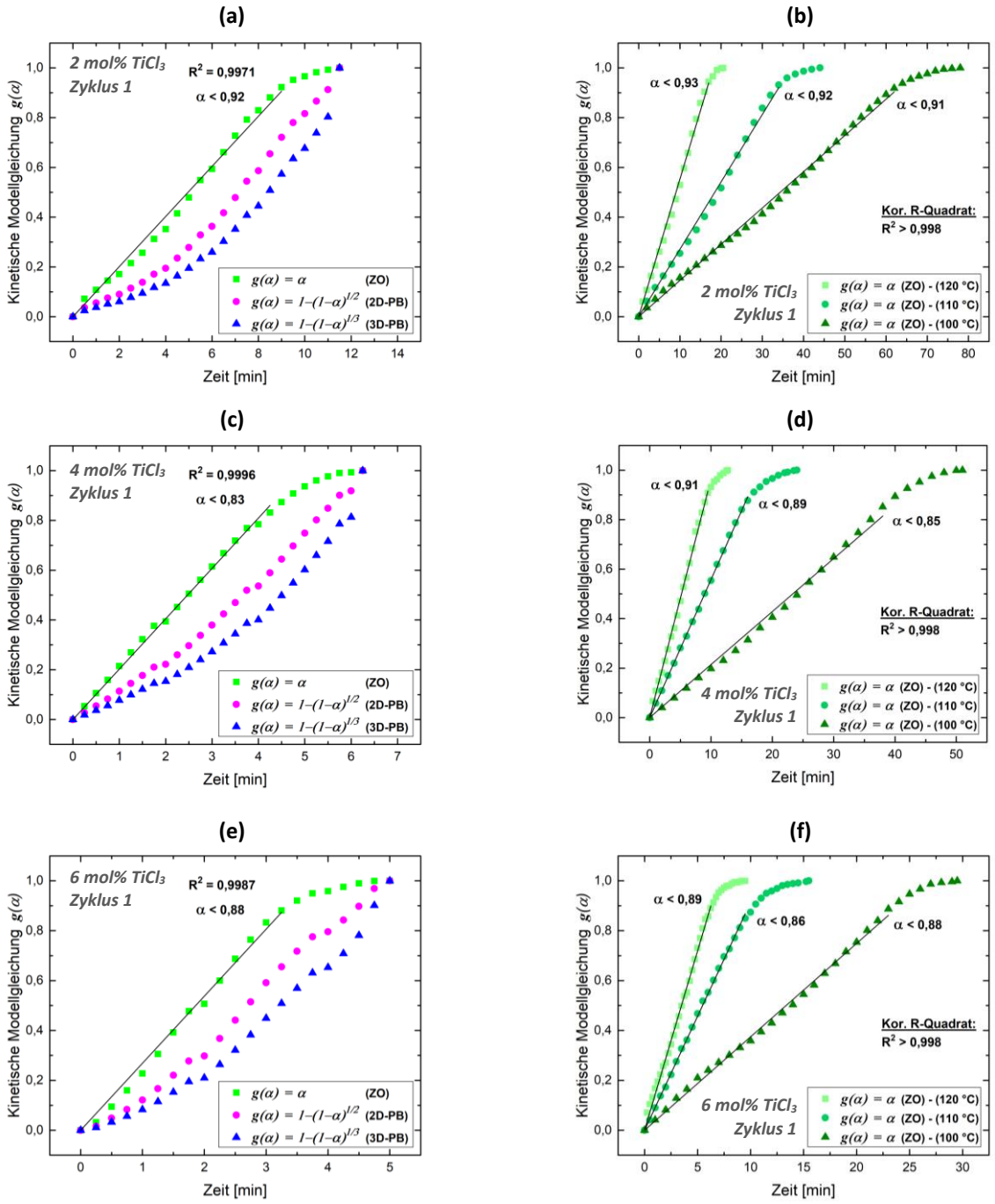


Abb. 4.30: a) Kinetische Modellierungsgleichung $g(\alpha)$ potentieller Reaktionsmechanismen des ersten Zyklus für 2 mol% $TiCl_3$-dotiertes Material für T_{Des} = 130 °C. b) Lineare Fits der Desorptionsmessungen nach dem Modell nullter Ordnung für Temperaturen von 100 °C – 120 °C. Analoge Darstellung für 4 mol% dotiertes Material in c) und d) sowie für 6 mol% dotiertes Material in e) und f).

Zyklus 15: Die Desorptionsmessungen der zyklierten Pellets mit einem Katalysatorgehalt von 2 – 6 mol% $TiCl_3$ aus Abb. 4.28a-c sind in Abb. 4.31a-c dargestellt ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6). Wie bei den Messungen im unzyklierten Zustand stiegen die Desorptionsraten mit erhöhter Temperatur wie auch mit erhöhten Katalysatormengen bei konstanter Temperatur. Auch die zweite Umwandlungsreaktion (Na_3AlH_6 => NaH) konnte erneut für einen Temperaturbereich von 130 °C beobachtet werden. Jedoch wurde gegenüber dem unzyklierten Material

eine verlangsamte Reaktionsrate festgestellt. Der Einfluss auf die Speicherkapazität durch die Zugabe unterschiedlicher Katalysatormengen hat sich im Wesentlichen ausgeglichen und bei etwa 2 Gew.% eingependelt (Abb. 4.31d).

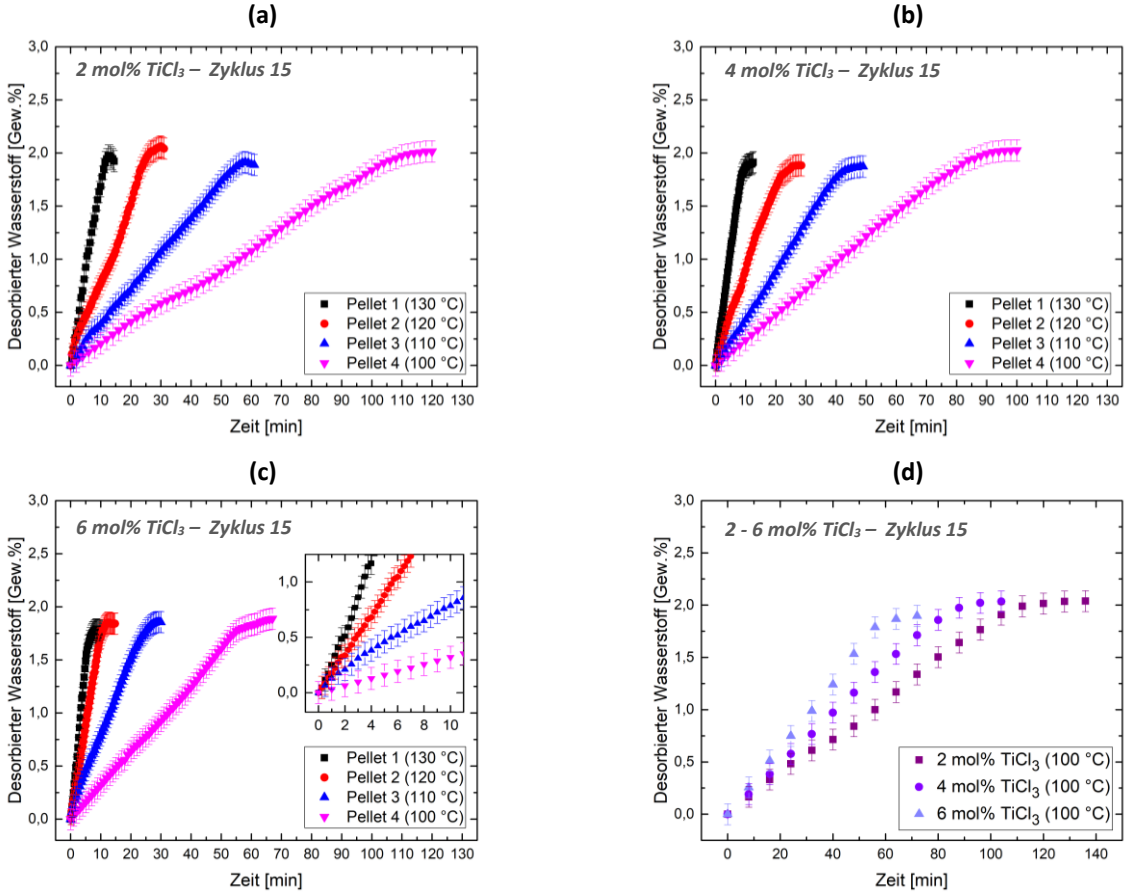


Abb. 4.31: Gravimetrische Desorptionsmessungen des ersten Reaktionsschritts ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6; Zyklus 15) von a) 2 mol%, b) 4 mol% und c) 6 mol% $TiCl_3$-dotierten Pellets bei verschiedenen Temperaturen (100 – 130 °C). d) Vergleich der Desorptionsverläufe bei 100 °C bei verschiedenen Katalysatormengen (2 – 6 mol%).

Abb. 4.32 zeigt die anhand der gravimetrischen Messdaten aus Abb. 4.31 berechneten JMAK-Plots (Gl. 2.17) und Arrhenius-Diagramme (Gl. 2.12) – analoges Vorgehen zu den vorherigen Messungen. Tabelle 4.8 gibt einen Überblick der ermittelten kinetischen Parameter. Eine detaillierte Diskussion folgt in Kapitel 4.4.1.3.

Tabelle 4.8: Kinetische Daten der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) für zyklierte Pelletproben mit Katalysatorgehalten von 2 – 6 mol% $TiCl_3$ nach Zyklus 15.

$TiCl_3$	Temperatur [°C]	Steigung *m*	ln(*k*(*T*))	*k*(*T*) [Gew.% s^{-1}]	*A* [Gew.% s^{-1}]	E_a [kJ mol^{-1}]
2 mol%	130	1,33 ± 0,04	-6,08 ± 0,33	(2,29 ± 0,13) · 10^{-3}	(2,8 ± 0,5) · 10^{10}	101,5 ± 12,8
	120	1,16 ± 0,04	-6,73 ± 0,19	(1,20 ± 0,03) · 10^{-3}		
	110	1,11 ± 0,04	-7,48 ± 0,36	(5,67 ± 0,28) · 10^{-4}		
	100	1,07 ± 0,04	-8,09 ± 0,21	(3,07 ± 0,08) · 10^{-4}		
4 mol%	130	1,15 ± 0,04	-5,95 ± 0,26	(2,60 ± 0,11) · 10^{-3}	(1,1 ± 0,1) · 10^{9}	89,9 ± 7,3
	120	1,02 ± 0,02	-6,88 ± 0,20	(1,03 ± 0,03) · 10^{-3}		
	110	1,23 ± 0,02	-7,49 ± 0,18	(5,61 ± 0,13) · 10^{-4}		
	100	1,22 ± 0,02	-8,15 ± 0,15	(2,88 ± 0,05) · 10^{-4}		
6 mol%	130	1,33 ± 0,07	-5,54 ± 0,39	(3,93 ± 0,28) · 10^{-3}	(2,5 ± 0,2) · 10^{10}	98,5 ± 5,7
	120	1,21 ± 0,03	-6,09 ± 0,19	(2,26 ± 0,07) · 10^{-3}		
	110	0,95 ± 0,02	-7,02 ± 0,14	(8,92 ± 0,18) · 10^{-4}		
	100	1,16 ± 0,01	-7,85 ± 0,08	(3,90 ± 0,03) · 10^{-4}		

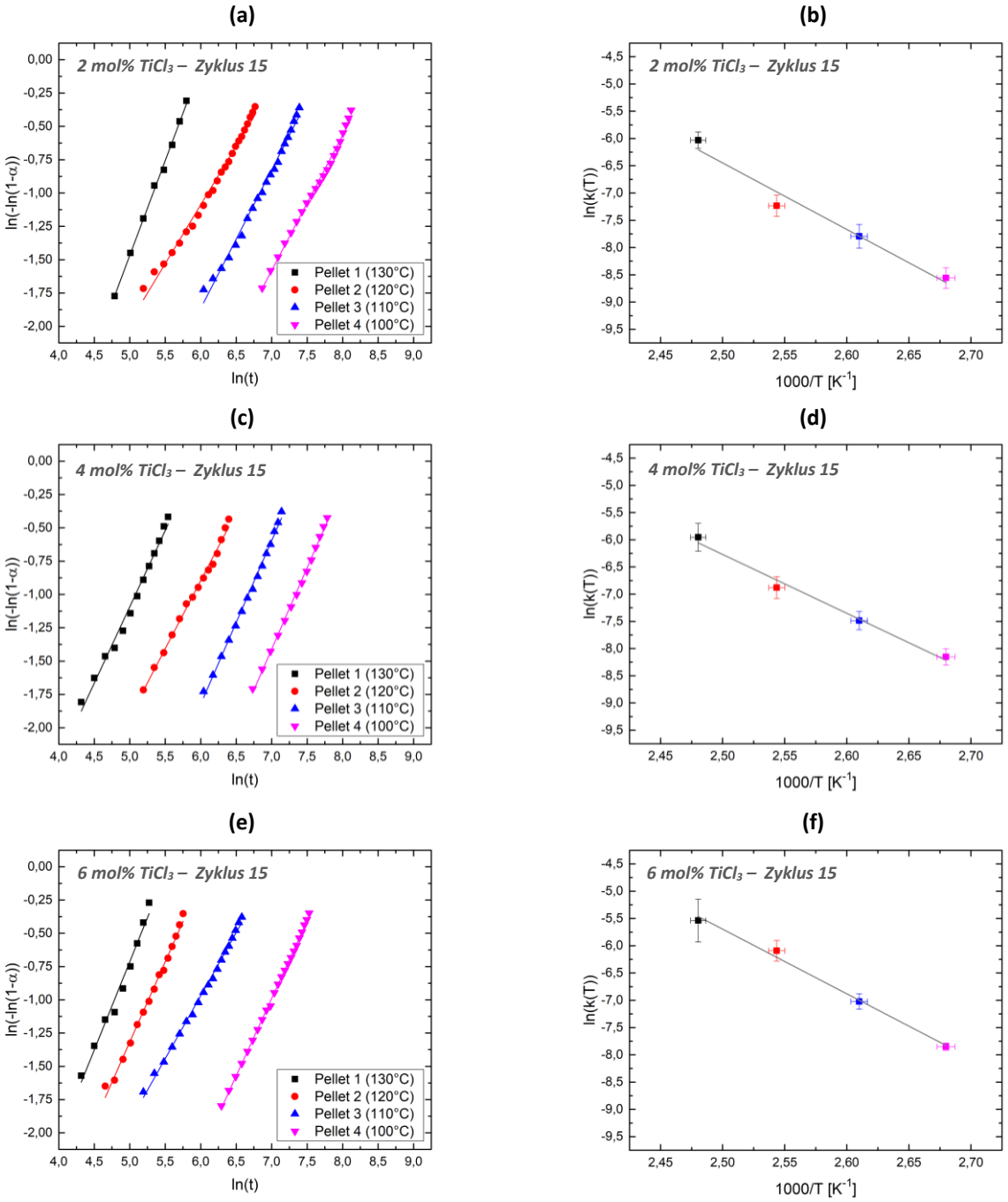


Abb. 4.32: a) JMAK-Plots und b) Arrhenius-Diagramm der Desorptionsmessungen von Zyklus 15 des 2 mol% $TiCl_3$-dotiertem Alanats für Werte von $0{,}15 < \alpha < 0{,}5$ des umgesetzten Materialanteils. Analoge Darstellung für 4 mol% $TiCl_3$-dotiertes Material in c) und d) sowie für 6 mol%-dotiertes Material in e) und f).

Auch die Untersuchungen an zykliertem Material zeigten schwankende Werte für den Parameter m. Gegenüber dem unzyklierten Material sind diese jedoch deutlich geringer und führen zu Werten im Bereich von ca. 1,15 – 1,3. Die Temperaturskalierung ist ebenfalls in Richtung einer stochastischen Verteilung zurückgegangen. Die Reduktion der Schwankungen deutet auf einen gleichförmigeren Reaktionsablauf hin und kann mit der Materialhomogenisierung durch wiederholte Ab-/Desorptionsprozesse erklärt werden. Zur Identifizierung des

Reaktionsmechanismus wurden die kinetischen Daten erneut an die möglichen Modellgleichungen $g(\alpha)$ angepasst[A] und in Abb. 4.33 dargestellt. Der lineare Zusammenhang ist für alle Messreihen für die oberflächenlimitierte Reaktion nullter Ordnung gegeben. Die α-Werte für den Gültigkeitsbereich haben sich auf Werte von 0,85 – 0,95 erhöht, was ebenfalls für ein gleichförmigeres Reaktionsschema spricht. Für höhere α-Werte tritt wieder das Sättigungsverhalten der Umwandlungsreaktion ein.

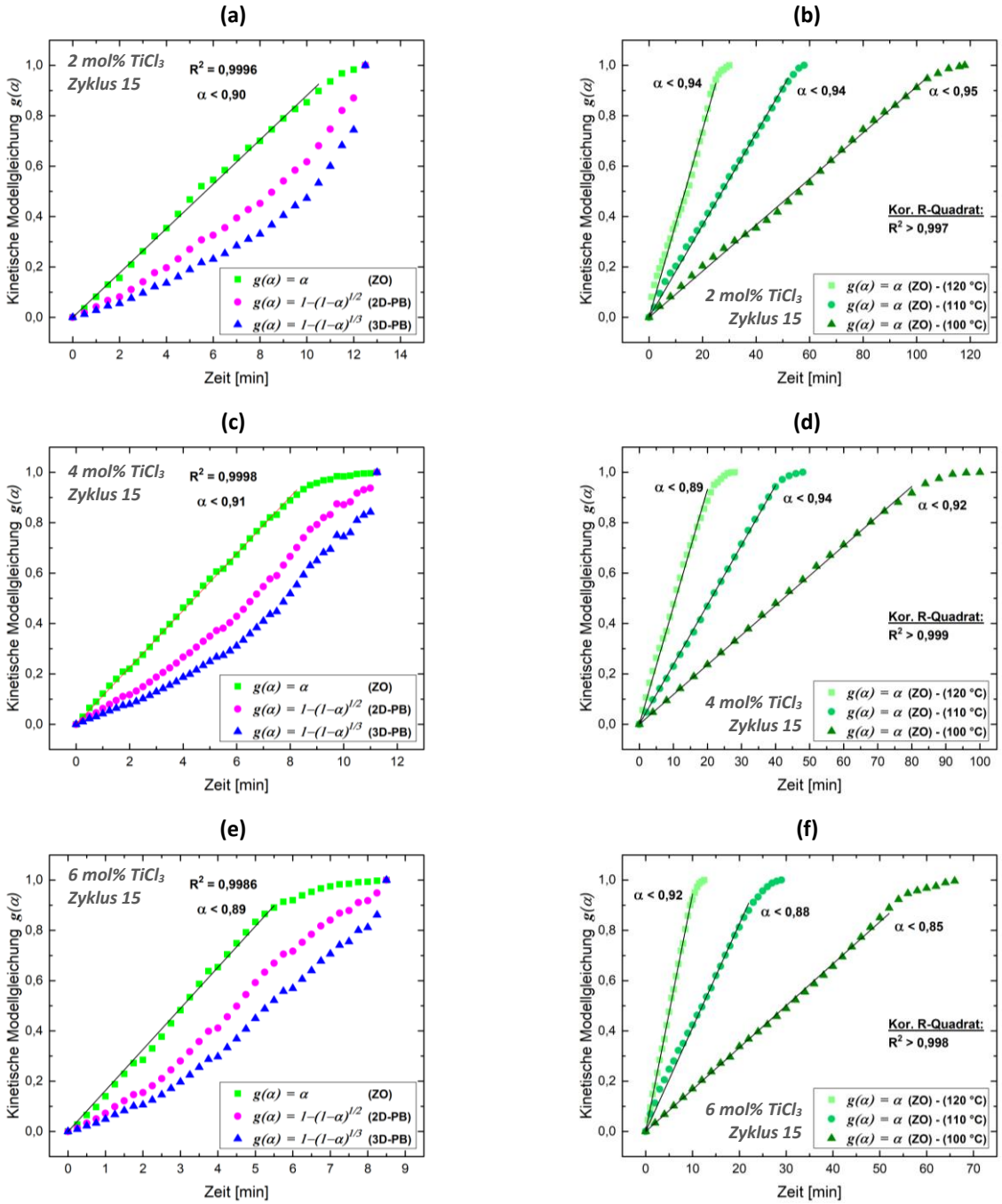


Abb. 4.33: a) Kinetische Modellierungsgleichung $g(\alpha)$ potentieller Reaktionsmechanismen von Zyklus 15 für 2 mol% $TiCl_3$-dotiertes Material für T_{Des} = 130 °C. b) Lineare Fits der Desorptionsmessungen nach dem Modell nullter Ordnung für Temperaturen von 100 °C – 120 °C. Analoge Darstellung für 4 mol% dotiertes Material in c) und d) sowie für 6 mol% dotiertes Material in e) und f).

[A] Reaktion nullter Ordnung (ZO) sowie 2D und 3D Grenzflächenmechanismus der geometrischen Kontraktion (PB). Das potentiell mögliche Modell erster Ordnung (m = 1) passte nicht zu den kinetischen Daten und wurde nicht mit aufgeführt.

4.4.1.2 HZG-Material

Die gravimetrischen Desorptionsmessungen des ersten Reaktionsschrittes ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) von Pellets des HZG-Materials sind in Abb. 4.34a dargestellt. Da der erste Zyklus einen Sprung vorwies und das Material nach der Aktivierung wieder sein anfängliches Verhalten zeigte (vgl. Kapitel 4.3), wurden die Desorptionen nach dem zehnten Zyklus betrachtet. Auffällig ist der vergleichsweise große Sprung von 100 °C auf 110 °C. Die mit dem weiteren Temperaturanstieg einhergehenden Ratenzunahmen liegen demgegenüber in einer vergleichbaren Größenordnung.

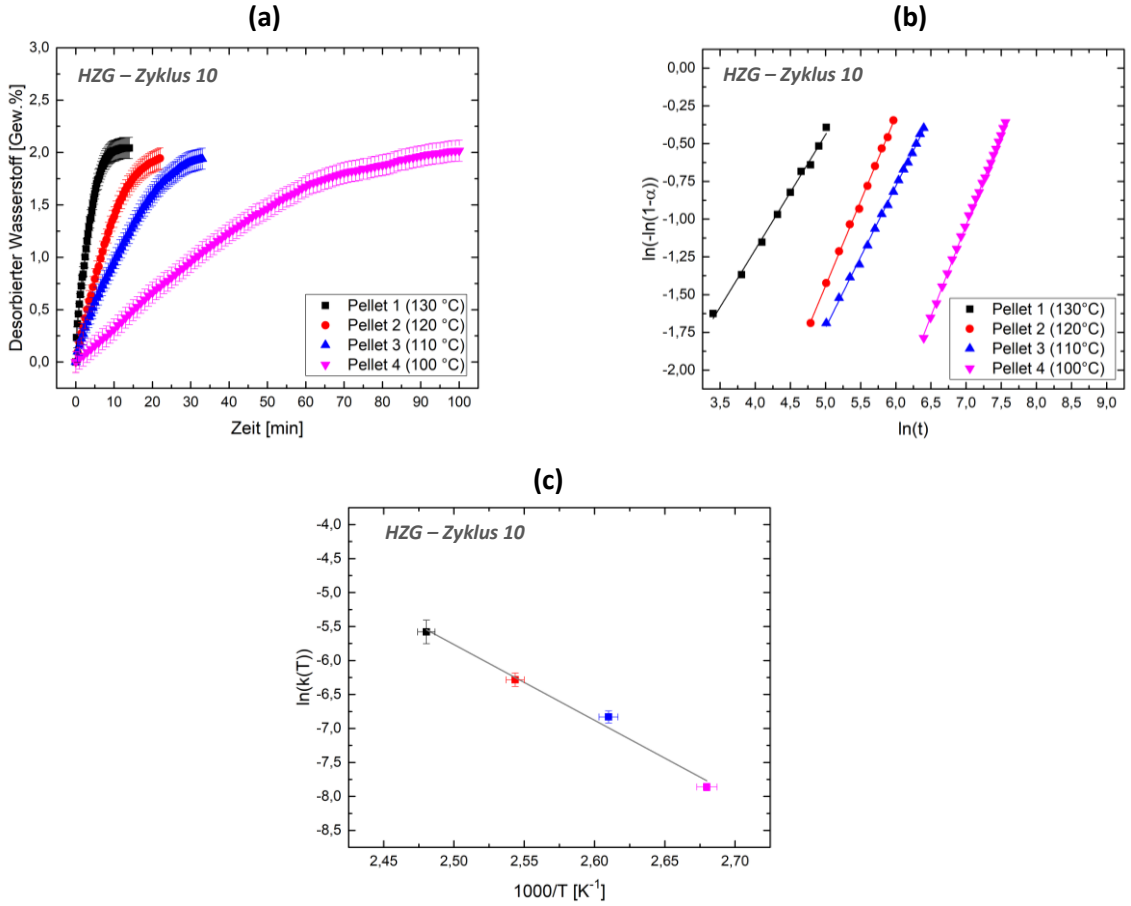


Abb. 4.34: a) Gravimetrische Desorptionsmessungen des ersten Reaktionsschritts ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) von HZG-Pelletproben bei verschiedenen Temperaturen (Zyklus 10). b) Zugehörige JMAK-Plots mit linearen Fits für den umgesetzten Materialanteil für Werte von $0{,}15 < \alpha < 0{,}5$ und c) entsprechendes Arrhenius-Diagramm.

Die Auswertung der kinetischen Parameter wurde analog zu den vorherigen Analysen durchgeführt. Abb. 4.34b zeigt den zugehörigen JMAK-Plot und Abb. 4.34c das Arrhenius-Diagramm. Die kinetischen Parameter sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Auch hier sei wieder auf die nachfolgende Diskussion verwiesen.

Tabelle 4.9: Kinetische Daten der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) für HZG-Pelletproben.

Temperatur [°C]	Steigung *m*	ln(*k*(*T*))	*k*(*T*) [Gew.% s^{-1}]	*A* [Gew.% s^{-1}]	E_a [kJ mol^{-1}]
130	0,76 ± 0,02	-5,58 ± 0,17	(3,77 ± 0,12) · 10^{-3}	(4,0 ± 0,4) · 10^{9}	92,7 ± 7,5
120	1,12 ± 0,01	-6,28 ± 0,10	(1,87 ± 0,03) · 10^{-3}		
110	0,94 ± 0,01	-6,83 ± 0,09	(1,08 ± 0,01) · 10^{-3}		
100	1,21 ± 0,01	-7,86 ± 0,05	(3,85 ± 0,03) · 10^{-4}		

Die Untersuchungen des zyklierten HZG-Materials zeigten ebenfalls schwankende Werte für den *m* Parameter. Dabei wurden Werte im Bereich von 0,76 – 1,21 beobachtet. Durch die *m* Parameter (s. o.) und der charakteristischen Form der Desorptionskurven mit abflachendem Endverlauf kommen somit auch diffusionslimitierte Mechanismen in Betracht. Die diffusionslimitierten Modelle schieden jedoch durch S-förmige Kurvenverläufe bei der Modellierung aus (siehe Anhang 9.4.4 – I). Dennoch zeigte speziell die Anpassung der Modellgleichungen $g(\alpha)$ für T_{Des} = 130 °C aus Abb. 4.35a eine nicht eindeutige Zuordnung zwischen dem zweidimensionalen und dem dreidimensionalem Grenzflächenmechanismus der geometrischen Kontraktion (PB). Die übrigen

Modellierungsgleichungen für Temperaturen zwischen 100 °C – 120 °C aus Abb. 4.35b konnten hingegen eindeutig dem zweidimensionalen Grenzflächenmechanismus zugeordnet werden, was die hohen α-Werte von 0,90 – 0,93 des Gültigkeitsbereichs belegen. Der dominante Mechanismus für das HZG-Material entspricht somit dem der zweidimensionalen geometrischen Kontraktion.

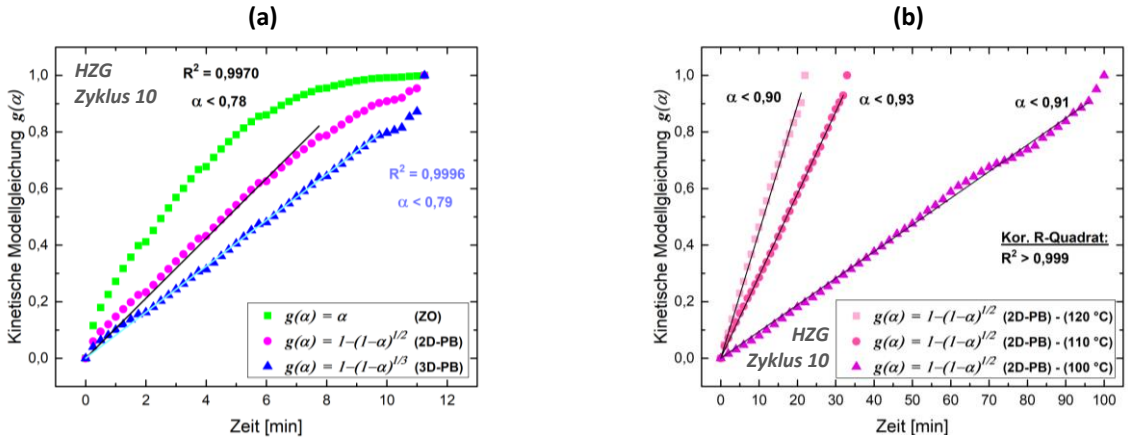


Abb. 4.35: a) Kinetische Modellierungsgleichung $g(\alpha)$ potentieller Reaktionsmechanismen von Zyklus 10 des HZG-Materials für T_{Des} = 130 °C. b) Lineare Fits der Desorptionsmessungen nach dem Modell der zweidimensionalen geometrischen Kontraktion für Temperaturen von 100 °C – 120 °C.

4.4.1.3 Zusammenfassung und Diskussion

Anhand der lnln-Methode wurden die kinetischen Parameter und ratenlimitierenden Mechanismen für das HSRM-Material (für $CeCl_3$ und $TiCl_3$ Katalysator) und das HZG-Material bestimmt. Besonderes Augenmerk gilt hierbei den Aktivierungsenergien, da diese den Temperaturbereich der Umwandlungsreaktion festlegen. Der limitierende Mechanismus bestimmt die Form der Desorptionskurve und ist daher speziell für die Anpassung der Materialien aneinander von hoher Relevanz. Die ermittelten Werte und Mechanismen für das unzyklierte und zyklierte Material sind in Tabelle 4.10 aufgeführt.

Tabelle 4.10: Übersicht der kinetischen Daten und des ratenlimitierenden Mechanismus der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) für HSRM- und HZG-Pelletproben.

Kenngröße	Zustand	2 mol% $CeCl_3$	2 mol% $TiCl_3$	4 mol% $TiCl_3$	6 mol% $TiCl_3$	*HZG*
E_a [kJ mol^{-1}]	*unzykliert*	115,2 ± 6,1	84,7 ± 2,9	88,9 ± 7,3	84,5 ± 11,5	--
	zykliert	--	101,5 ± 12,8	89,9 ± 7,3	98,5 ± 5,7	92,7 ± 7,5
Modellgleichung $g(\alpha)$		*ZO*	*ZO*	*ZO*	*ZO*	*2D-PB*

ZO = oberflächengesteuerte Reaktion nullter Ordnung (zero order)
2D-PB = zweidimensionaler Grenzflächenmechanismus der geometrischen Kontraktion (shrinking core)

Durch die vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie und die damit einhergehende langsame Reaktionsrate, sowie einer um etwa 10 °C höheren Temperatur für die zweite Umwandlungsreaktion, stellte sich das $CeCl_3$-dotierte Material zur Materialanpassung als ungeeignet dar. Demgegenüber zeigte das $TiCl_3$-dotierte Material für den unzyklierten und zyklierten Zustand vergleichbare Aktivierungsenergien zum HZG-Material. Jedoch wurden zwischen den Materialien abweichende Reaktionsmechanismen ermittelt. Allerdings können durch die ähnliche Kurvenform der Modelle (vgl. Anhang 9.1) die Desorptionsverläufe der unterschiedlichen Materialien innerhalb gewisser Toleranzgrenzen einander angenähert werden. Dadurch ist die Grundlage zur Angleichung der Desorptionscharakteristiken, insbesondere der Desorptionsraten, zueinander gegeben.

Vergleich der Desorptionsraten: Die aus der Steigung des Linearitätsbereichs der jeweiligen Desorptionskurven ermittelten Desorptionsraten für zyklierte und unzyklierte Proben sind in Tabelle 4.11 aufgelistet (vgl. Anhang 9.4.4). Das $CeCl_3$-dotierte Material wurde zum Vergleich mit aufgeführt.

Tabelle 4.11: Übersicht der Desorptionsraten des HSRM-/HZG-Materials (unzykliert/zykliert) [Gew.% min^{-1}].

Temp. [°C]	unzykliert (Zyk.1)				zykliert (HZG: Zyk.10; HSRM: Zyk.15)			
	2 mol.% $CeCl_3$	*2 mol.% $TiCl_3$*	*4 mol.% $TiCl_3$*	*6 mol.% $TiCl_3$*	*2 mol.% $TiCl_3$*	*4 mol.% $TiCl_3$*	*6 mol.% $TiCl_3$*	*HZG*
100	-	0,048	0,063	0,096	0,018	0,024	0,032	0,03
110	-	0,087	0,15	0,222	0,035	0,015	0,076	0,087
120	0,016	0,180	0,260	0,374	0,077	0,087	0,174	0,137
130	0,036	0,325	0,567	0,643	0,173	0,212	0,289	0,337
140	0,086	-	-	-	-	-	-	-

Für eine vereinfachte Bewertung der Messdaten, wurden diese in Abb. 4.34 verbildlicht. Dabei zeigt sich deutlich die zuvor schon bei der Aktivierung aufgezeigte Abnahme der Reaktionsrate für das HSRM-Material. Die potentiellen Arbeitspunkte zwischen HZG- und HSRM-Material liefern für das unzyklierte Material bei 2 mol% und für das zyklierte Material bei 6 mol% $TiCl_3$ die besten Übereinstimmungen. Jedoch wird auch ersichtlich, dass das Desorptionsverhalten über die alleinige Mengenvariation des Katalysators nicht ideal angeglichen werden kann (siehe 130 °C, 6 mol% $TiCl_3$, zykliert). Dennoch kommen durch die guten Übereinstimmungen der Raten Betriebsparameter speziell im Temperaturbereich von 100 – 120 °C in Betracht. Da das HSRM-Material nach der Zyklierung eine ähnliche Wasserstoffkapazität wie das HZG-Material vorweist, werden somit bei annähernd gleichen Raten auch (zeitlich) gleiche Endpunkte der Desorption erreicht. Im weiteren Verlauf wird abschließend eine detaillierte Diskussion zu den einzelnen Materialien mit Referenz zu Untersuchungen und Werten aus der Literatur gegeben.

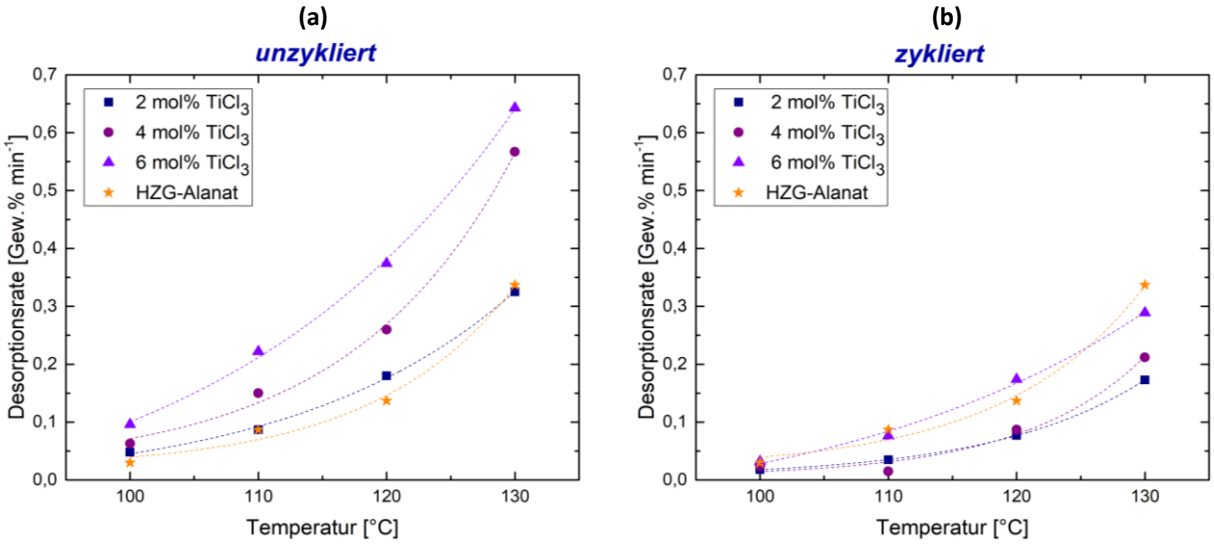


Abb. 4.36: Vergleich der Desorptionsraten von a) unzykliertem und b) zykliertem Material (HSRM: 2 – 6 mol% $TiCl_3$, Zyklus 15; HZG-Material Zyklus 10; Punktlinien: Exponentialfits der Messpunkte).

HSRM-Material: Für das $CeCl_3$-dotierte Material wurde die Aktivierungsenergie für die erste Zersetzungsreaktion zu 115,2 kJ mol^{-1} berechnet. Der Wert liegt unterhalb dem von unbehandeltem $NaAlH_4$ (118,1 kJ mol^{-1}), aber höher als bei pulverförmigem Material (80,8 kJ mol^{-1}) (vgl. Übersicht in Ref. [228]). Dies mag überraschen, da die Aktivierungsenergie auf molekularer Ebene von der Verdichtung unbeeinflusst bleiben sollte. Baldé *et al.* wiesen einen quantitativen Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und $NaAlH_4$-Partikelgröße nach und Carr *et al.* zeigten ein ähnliches Verhalten von $NaAlH_4$ in Kohlenstoffgerüsten [121, 229]. Der gemessene Anstieg der Aktivierungsenergie kann somit auch einem physikalischen Ursprung entstammen. In diesem Zusammenhang erhöht die verringerte spezifische Oberfläche eines Pulverpartikels für $NaAlH_4$-Presslinge die Aktivierungsenergie für den Desorptionsprozess. Jedoch zeigten die Untersuchungen an $TiCl_3$-dotiertem Material deutlich geringere Aktivierungsenergien nahe der Literaturwerte. Interessanterweise führt die Verwendung verschiedener Katalysatoren zu ähnlichen Werten für die Aktivierungsenergie wie sie in Ref. [228] zusammengefasst sind. Die erhöhte Aktivierungsenergie entspringt daher der Annahme nach primär einer unzureichenden Syntheseroute. Frühere Untersuchungen an $CeCl_3$-dotierten Presslingen ergaben Avrami-Exponenten zwischen 1,42 und 1,69 und eine Aktivierungsenergie von 134,8 kJ mol^{-1} [14]. Im Gegensatz zu den hier durchgeführten Untersuchungen wurden die Desorptionen bei niedrigeren Temperaturen im

Bereich von 70 – 90 °C durchgeführt. Dies führt zur Annahme, dass der verwendete Temperaturbereich ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf den Reaktionsablauf bei verdichtetem Material haben kann, was bei verschiedenen Temperaturen zu unterschiedlichen Reaktionsmechanismen führt. Jedoch gilt es zu berücksichtigen, dass sich die Herstellungsprozesse der Materialien unterschieden, was nur eine schwache Vergleichsbasis zu den verschiedenen Untersuchungen darstellt.

Für die $TiCl_3$-dotierten Proben wurden Aktivierungsenergien um die 86,0 kJ mol^{-1} für das unzyklierte und um die 96,0 kJ mol^{-1} für das zyklierte Material ermittelt (vgl. Abb. 4.37). Die Werte liegen leicht oberhalb des Pulvermaterials, was eine Folge der Kompaktierung darstellen kann. Mit der Zyklierung wurde eine Zunahme der Aktivierungsenergie beobachtet. Durch die gleichzeitige Verringerung der Kapazität ist davon auszugehen, dass ein erheblicher Materialanteil nicht mehr an den Umwandlungsreaktionen teilnimmt. Diese können die Kinetik hemmen und so zur Erhöhung beitragen. Eine wesentliche, zuvor schon von SANDROCK *et al.* [108] beobachtete Charakteristik, ist der unabhängig von der Katalysatormenge relativ konstante Wert von E_a. Dies ist vorteilhaft für die Anpassung der Desorptionsraten unterschiedlicher Materialien zueinander. Gleichwohl ist dadurch aber auch die Anpassungsmöglichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt und nicht beliebig durch erhöhte Mengenzugaben an Katalysator steigerbar (Sättigungseffekt) [108, 230].

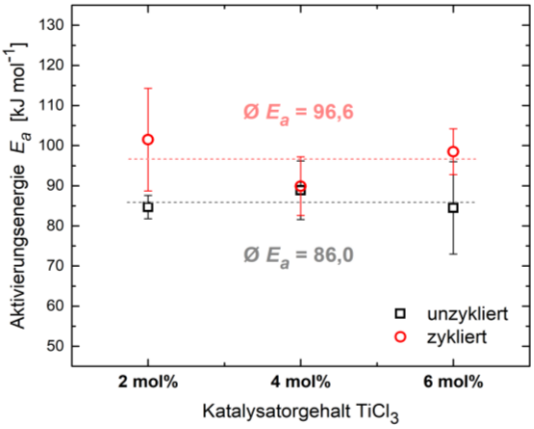


Abb. 4.37: Vergleich der Aktivierungsenergien des $TiCl_3$-dotiertem Materials zu unterschiedlichen Katalysatorgehalten.

Die Beschreibung des kinetischen Modells und des ratenlimitierenden Schritts für das $NaAlH_4$-System ist jedoch weiterhin umstritten. LUO und GROSS sowie KIYOBASHI *et al.* berichteten über ein Reaktionsmodell erster Ordnung [231, 232]. Die Untersuchungen von YANG *et al.* und FAN *et al.* zeigten eine grenzflächenkontrollierte Reaktion [165, 233]. KIRCHER und FICHTNER schlossen auf eine Umwandlung mit Keimbildung und Wachstum [110], während LOZANO *et al.* ein Modell entwickelten, in dem der erste Desorptionsschritt einer oberflächengesteuerten Reaktion folgt [154]. Anhand der Modellüberprüfung wurde für das gesamte HSRM-Material, unabhängig von Katalysator und Zyklierung, ein Mechanismus nach nullter Ordnung für den geschwindigkeitslimitierenden Prozess identifiziert. Trotz der Kontroverse aus der Literatur zum Pulvermaterial erscheint in diesem Zusammenhang ein oberflächenbegrenzter Mechanismus als Folge der Verdichtung sinnvoll. Da die Desorption durch den Prozess der Chemisorption begrenzt ist, könnten so auch höhere Mengen an Katalysator noch einen deutlichen Einfluss auf die Desorptionsraten bei verdichtetem Material zeigen.

HZG-Material: Für das HZG-Material wurde eine Aktivierungsenergie von 92,7 kJ mol^{-1} ermittelt. Dies deckt sich annähernd mit den Untersuchungen von LOZANO *et al.* [154], die für ein ähnliches Material eine Aktivierungsenergie von 105,9 kJ mol^{-1} berechneten. Durch die kinetische Analyse wurde ein abweichender Reaktionsmechanismus des HZG-Materials zum HSRM-Material beobachtet. Eine mögliche Ursache liegt in der unterschiedlichen Materialzusammensetzung. Das HZG-Material enthält zusätzlich 5 Gew.% Graphit als Additiv. Vergleichsmessungen des HSRM-Materials mit ebenfalls 5 Gew.% Graphit als Additiv zeigten keine wesentlichen Unterschiede für die Form der Desorptionskurven gegenüber dem HSRM-Material ohne Graphit (vgl. Anhang 9.4.4 – I). Daher kann die Änderung im ratenlimitierenden Mechanismus primär nicht dem beigefügten Graphit zugeordnet werden. Eine weitere Möglichkeit liegt im unterschiedlichen Katalysator. Da jedoch auch beim HSRM-Material bei unterschiedlichen Katalysatoren keine Abweichungen im Mechanismus beobachtet wurden, kommt potentiell als größter Einflussfaktor die unterschiedliche Syntheseroute in Betracht.

In zukünftigen Arbeiten sollte daher ein detaillierteres Bild der Rolle der Syntheseroute und des Katalysators wie auch der verwendeten Katalysatormenge für verdichtetes Material erstellt werden. Wenn beispielsweise die höheren Aktivierungsenergien auf einen physikalischen Ursprung zurückzuführen sind, sollte sich das Verhalten bei andersartigen Katalysatoren unabhängig von ihrer chemischen Natur ähnlich verhalten. Dies wiederum könnte zum Verständnis beitragen, inwieweit die aktive Oberfläche den Anknüpfungspunkt für den Ab-/Desorptionsprozess darstellt.

4.4.2 Untersuchung von Pelletproben mittels isokonversionaler Methode

Neben der lnln-Methode wurde zur besseren Vergleichbarkeit der kinetischen Messdaten die modellfreie bzw. isokonversionale Methode in integraler Form nach Gl. 2.19 angewendet. Das Vorgehen zur Berechnung der kinetischen Parameter ist in Kapitel 2.3.3 dargestellt. Analog zu den vorangegangenen Betrachtungen werden zunächst die Analysen des HSRM-Materials und anschließend die des HZG-Materials aufgezeigt und miteinander verglichen.

4.4.2.1 HSRM-Material

Für die Analysen wurden die zuvor bereits dargestellten gravimetrischen Messdaten aus Kapitel 4.4.1 verwendet. Von einer erneuten Darstellung oder Diskussion der Daten wird daher an dieser Stelle abgesehen.

$CeCl_3$-dotiertes Material:

Abb. 4.38a zeigt das ln(t)-Diagramm der gravimetrischen Messdaten aus Abb. 4.26a. Für die Analyse wurden die zuvor durch die Normierung der Messdaten erhaltenen α-Werte im Bereich von 0,2 – 0,8 mit einer Schrittweite von 0,1 herangezogen. Für jeden der so erhaltenen sieben α-Werte wurde anschließend der Zeitpunkt bis zum Erreichen des spezifischen α-Werts zur jeweiligen Desorptionstemperatur über Interpolation der Messdaten ermittelt. Durch die Darstellung der ln(t)-Werte über die reziproke Temperatur kann so die Aktivierungsenergie aus der Geradensteigung $m = E_{a,\alpha}/R$ der Fitfunktion berechnet werden. Der Präexponentialfaktor folgt aus dem Ordiantenschnittpunkt bei Vernachlässigung des vergleichsweise kleinen Werts von $g(\alpha)$ aus Gl. 2.19.

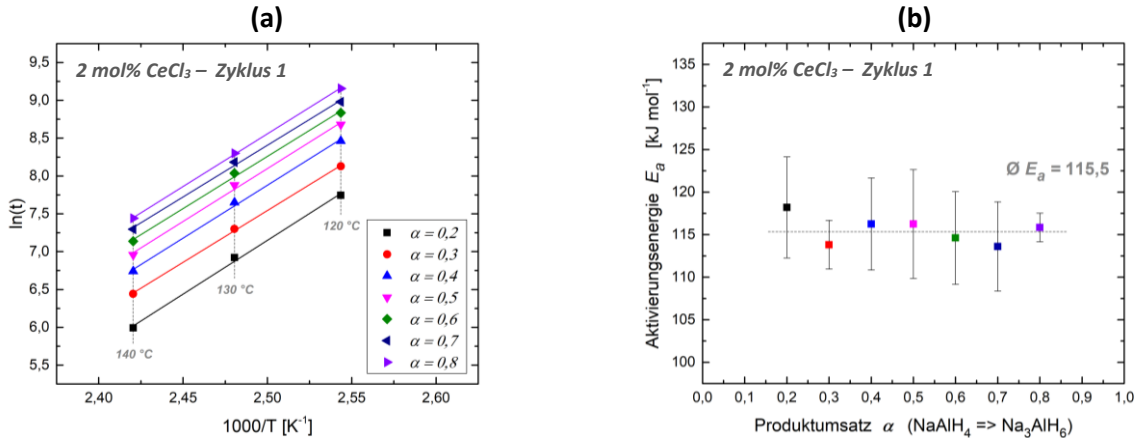


Abb. 4.38: a) ln(t)-Diagramm zur Bestimmung der b) Aktivierungsenergien der Messdaten aus Abb. 4.26a für unzykliertes 2 mol% $CeCl_3$-dotiertes Material nach der isokonversionalen Methode.

Die berechneten Aktivierungsenergien zum jeweiligen α-Wert sind in Abb. 4.38b aufgeführt. Die Werte zeigen nur geringfügige Abweichungen voneinander und liegen stochastisch verteilt um einen zentralen Mittelwert. Die geringe Variation der Aktivierungsenergie deutet somit analog zu den Untersuchungen der lnln-Methode auf einen konstanten Reaktionsmechanismus für den untersuchten Temperaturbereich hin. Der Reaktionsmechanismus wurde zuvor bereits durch die Darstellung der Modellierungsgleichungen aus Kapitel 4.4.1 abgeleitet. Tabelle 4.12 zeigt den Überblick der ermittelten kinetischen Parameter.

Tabelle 4.12: Isokonversional ermittelte kinetische Daten der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) für unzyklierte mit 2 mol% $CeCl_3$-dotierte Pelletproben – [ΔØ-*Wert* = Δ*max* von α(*0,2 – 0,8*)].

α - Wert	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	ø
E_a [kJ mol^{-1}]	118,2 ± 5,9	113,8 ± 2,9	116,3 ± 5,4	116,2 ± 6,4	114,6 ± 5,4	113,6 ± 5,2	115,8 ± 1,7	**115,5 ± 6,4**
$A \times 10^{11}$ [Gew.% s^{-1}]	21,4 ± 1,3	3,9 ± 0,1	5,8 ± 0,3	4,6 ± 0,3	2,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1	**6,0 ± 1,3**

Der Vergleich zu den über die lnln-Methode berechneten kinetischen Kenndaten erfolgt in der abschließenden Zusammenfassung (Kapitel 4.4.2.3). Als Unsicherheit für die gemittelten Werte wurde zur besseren Vergleichbarkeit der Methoden der größte Fehler aus den Einzelwerten von $\alpha(0{,}2 - 0{,}8)$ übernommen.

<u>$TiCl_3$-dotiertes Material:</u>

Zyklus 1: Analog zu den vorherigen Betrachtungen des $CeCl_3$-dotierten Materials zeigt Abb. 4.39 die ln(t)-Diagramme und die daraus ermittelten Aktivierungsenergien der gravimetrischen Messdaten aus Abb. 4.28 für Katalysatorgehalte von 2 – 6 mol% $TiCl_3$ des unzyklierten Materials.

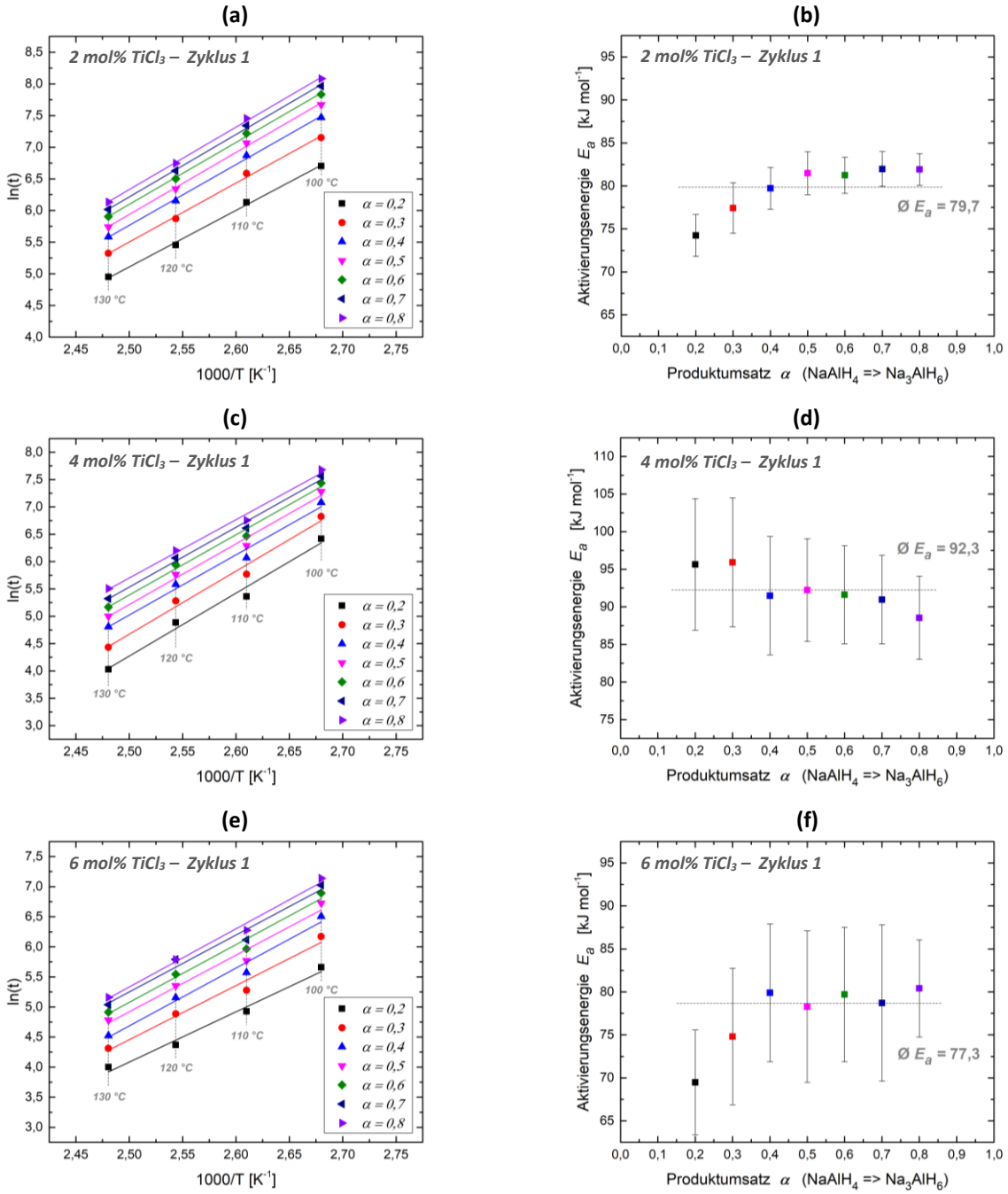


Abb. 4.39: a) ln(t)-Diagramm zur Bestimmung der b) Aktivierungsenergien der Messdaten aus Abb. 4.28 für unzykliertes 2 mol% $TiCl_3$-dotiertes Material nach der isokonversionalen Methode. Analoge Darstellung für 4 mol% $TiCl_3$-dotiertes Material in c) und d) sowie für 6 mol%-dotiertes Material in e) und f).

Die berechneten Aktivierungsenergien je Katalysatorgehalt, als auch im Vergleich der Katalysatormengen zueinander, zeigen erneut höhere Abweichungen im Vergleich zum $CeCl_3$-dotierten Material. Dies ist gleichermaßen auf einen komplexeren Reaktionsablauf zurückzuführen und es gelten die gleichen Betrachtungen und Schlussfolgerungen wie bei der lnln-Methode aus Kapitel 4.4.1. Tendenziell konnten für kleine α-Werte größere Abweichungen festgehalten werden, die einen Anstieg der Aktivierungsenergie schlussfolgern lassen. Dennoch kann gerade der Anfangsbereich des Reaktionsablaufs von großen Messungenauigkeiten oder von einer Art Einschwingvorgang hin zu einem konstanten Mechanismus begleitet sein, was die Interpretation der Daten erschwert. Tabelle 4.13 gibt einen Überblick der isokonversional ermittelten kinetischen Parameter. Für den Vergleich zur lnln-Methode sei erneut auf die abschließende Zusammenfassung verwiesen (Kapitel 4.4.2.3).

Tabelle 4.13: Isokonversional ermittelte kinetische Daten der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) für unzyklierte Pelletproben mit Katalysatorgehalten von 2 – 6 mol% $TiCl_3$ – [*ΔØ-Wert* = *Δmax* von α(*0,2 – 0,8*)].

$TiCl_3$	α - Wert	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	⌀
2 mol%	E_a [kJ mol^{-1}]	74,2 ± 2,4	77,4 ± 2,9	79,7 ± 2,4	81,5 ± 2,5	81,2 ± 2,1	82,0 ± 2,0	81,9 ± 1,9	**79,7 ± 2,9**
	$A \times 10^7$ [Gew.% s^{-1}]	3,0 ± 0,1	5,3 ± 0,3	8,0 ± 0,3	11,5 ± 0,5	9,1 ± 0,3	10,1 ± 0,3	8,9 ± 0,3	**8,0 ± 0,5**
4 mol%	E_a [kJ mol^{-1}]	95,6 ± 8,7	95,9 ± 8,6	91,5 ± 7,9	92,2 ± 6,8	91,6 ± 6,5	91,0 ± 5,9	88,5 ± 5,5	**92,3 ± 8,7**
	$A \times 10^9$ [Gew.% s^{-1}]	43,1 ± 4,8	31,5 ± 3,5	5,8 ± 0,6	6,0 ± 0,6	4,2 ± 0,4	3,0 ± 0,3	1,2 ± 0,1	**13,5 ± 4,8**
6 mol%	E_a [kJ mol^{-1}]	69,5 ± 6,1	74,8 ± 7,9	79,9 ± 8,0	78,3 ± 8,8	79,7 ± 7,8	78,7 ± 9,1	80,4 ± 5,7	**77,3 ± 9,1**
	$A \times 10^9$ [Gew.% s^{-1}]	2,0 ± 0,2	6,8 ± 0,9	25,1 ± 3,2	12,2 ± 1,8	16,0 ± 2,1	10,0 ± 1,5	15,3 ± 1,4	**12,5 ± 3,2**

Zyklus 15: Abb. 4.40 zeigt die ln(t)-Diagramme und die daraus ermittelten Aktivierungsenergien für zyklierte Proben aus den gravimetrischen Messdaten von Abb. 4.31. Die Zusammenfassung der isokonversional ermittelten kinetischen Daten ist in Tabelle 4.14 aufgeführt. Die berechneten Aktivierungsenergien je Katalysatorgehalt, als auch im Vergleich der Katalysatormengen zueinander, zeigen nur kleine Abweichungen analog zu einem konstanten Reaktionsablauf (vgl. lnln-Methode aus Kapitel 4.4.1). Auch hier konnten tendenziell für kleine α-Werte größere Abweichungen beobachtet werden, die jedoch insgesamt gering ausfallen.

Tabelle 4.14: Isokonversional ermittelte kinetische Daten der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) für zyklierte Pelletproben mit 2 – 6 mol% $TiCl_3$ nach Zyklus 15 – [*ΔØ-Wert* = *Δmax* von α(*0,2 – 0,8*)].

$TiCl_3$	α - Wert	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	⌀
2 mol%	E_a [kJ mol^{-1}]	89,2 ± 4,3	93,8 ± 3,0	96,1 ± 4,7	96,6 ± 7,9	94,0 ± 6,5	93,0 ± 5,4	93,2 ± 5,1	**93,7 ± 7,9**
	$A \times 10^9$ [Gew.% s^{-1}]	2,6 ± 0,2	6,8 ± 0,3	9,8 ± 0,6	9,1 ± 1,0	3,4 ± 0,3	2,1 ± 0,2	2,0 ± 0,1	**5,1 ± 1,0**
4 mol%	E_a [kJ mol^{-1}]	97,7 ± 5,0	93,4 ± 3,7	92,7 ± 6,2	93,1 ± 5,2	93,2 ± 5,1	92,4 ± 4,8	92,7 ± 5,7	**93,6 ± 6,2**
	$A \times 10^9$ [Gew.% s^{-1}]	43,1 ± 2,7	7,4 ± 0,4	4,4 ± 0,4	4,0 ± 0,3	3,5 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,2 ± 0,2	**9,6 ± 2,7**
6 mol%	E_a [kJ mol^{-1}]	89,4 ± 11,7	90,0 ± 10,9	93,4 ± 7,7	96,9 ± 6,8	98,2 ± 5,4	97,0 ± 6,0	96,6 ± 5,2	**94,5 ± 11,7**
	$A \times 10^9$ [Gew.% s^{-1}]	5,4 ± 0,9	4,2 ± 0,6	8,9 ± 0,9	21,1 ± 1,9	26,7 ± 1,9	15,9 ± 1,3	12,1 ± 0,8	**13,5 ± 1,9**

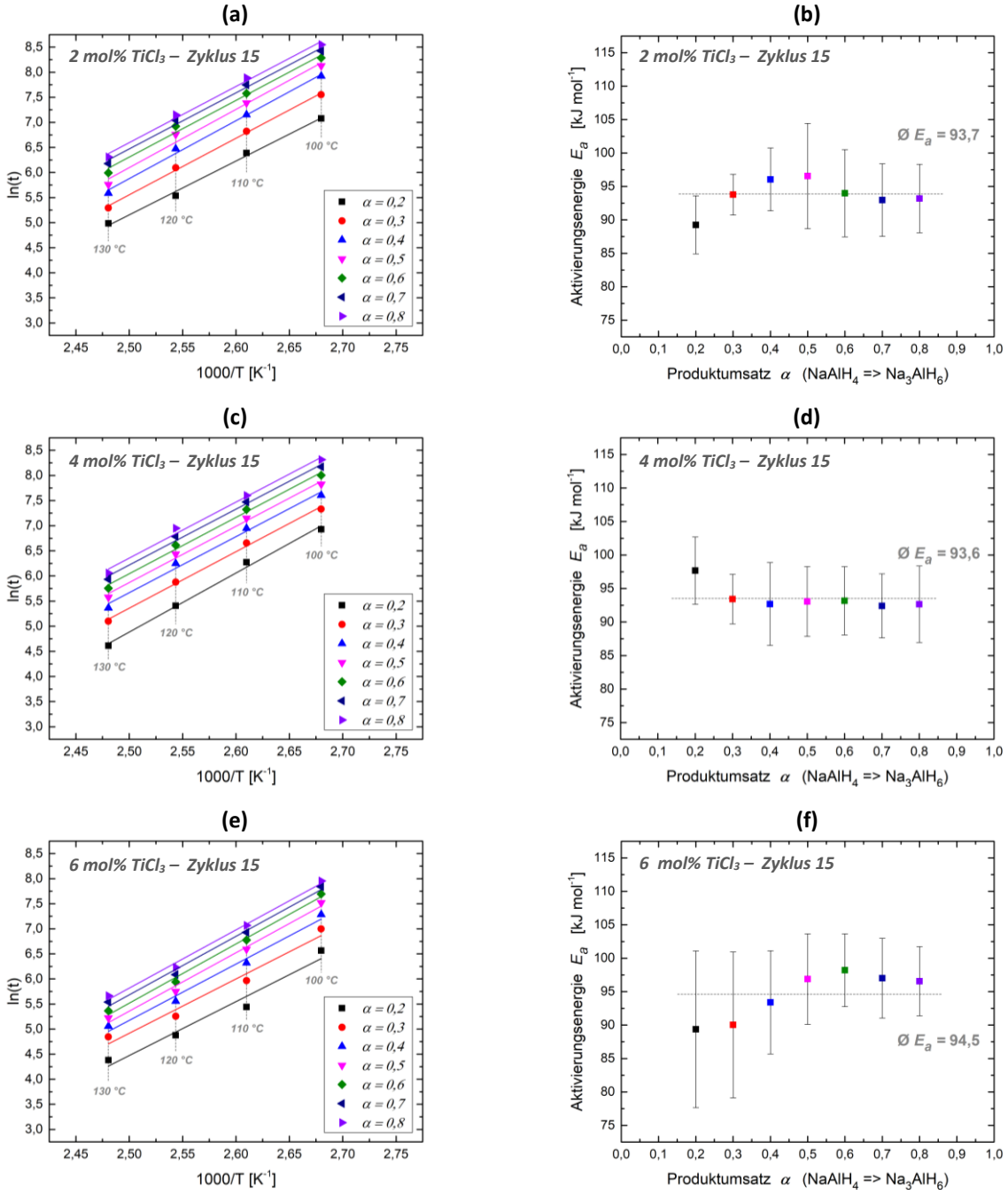


Abb. 4.40: a) ln(t)-Diagramm zur Bestimmung der b) Aktivierungsenergien der Messdaten aus Abb. 4.31 für zykliertes 2 mol% $TiCl_3$-dotiertes Material nach der isokonversionalen Methode. Analoge Darstellung für 4 mol% $TiCl_3$-dotiertes Material in c) und d) sowie für 6 mol%-dotiertes Material in e) und f).

4.4.2.2 HZG-Material

Die Auswertung der kinetischen Parameter des HZG-Materials wurde analog zu den vorherigen Analysen durchgeführt. Abb. 4.41a zeigt das ln(t)-Diagramm der gravimetrischen Messdaten aus Abb. 4.34 nach dem zehnten Zyklus. Die berechnete Aktivierungsenergie zum jeweiligen α-Wert ist in Abb. 4.41b aufgeführt. Dabei wird ein asymptotisch abfallender Verlauf mit zunehmendem Produktumsatz ersichtlich. Durch die große Unsicherheit für $\alpha = 0{,}2$ wurde dieser für die Mittelwertbildung ausgeschlossen. Gleiches gilt für den Präexponentialfaktor. Der beobachtete Effekt kann vielerlei Ursachen haben, etwa durch eine verbesserte Diffusion durch bereits durchreagierte Zonen. Eine detaillierte Betrachtung des Effekts liegt jedoch nicht im Fokus der Arbeit und wurde daher nicht vorgenommen.

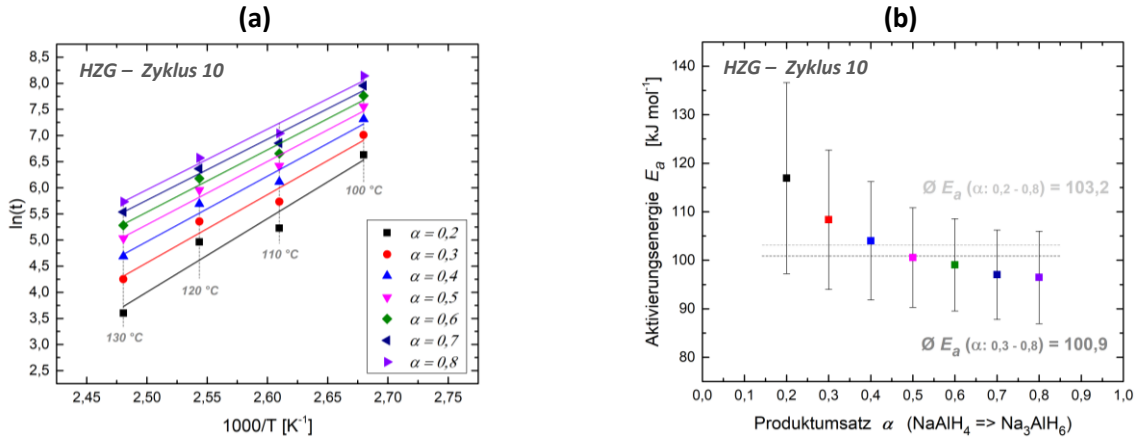


Abb. 4.41: a) ln(*t*)-Diagramm zur Bestimmung der b) Aktivierungsenergien der Messdaten aus Abb. 4.34 für zykliertes HZG-Material nach der isokonversionalen Methode.

Tabelle 4.15 gibt einen Überblick zu den isokonversional ermittelten kinetischen Parameter des HZG-Materials. Der Vergleich zu den über die lnln-Methode berechneten kinetischen Kenndaten erfolgt nachfolgend in Kapitel 4.4.2.3.

Tabelle 4.15: Isokonversional ermittelte kinetische Daten der ersten Zersetzungsreaktion ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) für zyklierte Pelletproben des HZG-Materials nach Zyklus 10 – [*ΔØ-Wert* = *Δmax* von *α(0,2 – 0,8)*].

α - Wert	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	ø
E_a [kJ mol⁻¹]	*(116,9 ± 19,7)*	108,4 ± 14,4	104,0 ± 12,2	100,6 ± 10,3	99,1 ± 9,5	97,0 ± 9,2	96,5 ± 9,5	**100,9 ± 14,4**
$A \times 10^{10}$ [Gew.% s⁻¹]	*(3384,2 ± 663,7)*	147,3 ± 23,4	26,7 ± 3,8	6,8 ± 0,9	3,4 ± 0,4	1,5 ± 0,2	1,0 ± 0,1	**311,3 ± 23,4**

4.4.2.3 Zusammenfassung

Die Bestimmung der kinetischen Materialparameter wurde anhand zweier unterschiedlicher Methoden vorgenommen – der lnln-Methode nach SHARP - HANCOCK und der isokonversionalen Methode. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die ermittelten Aktivierungsenergien in Abb. 4.42a für die unzyklierten und in Abb. 4.42b für die zyklierten Proben einander gegenübergestellt.

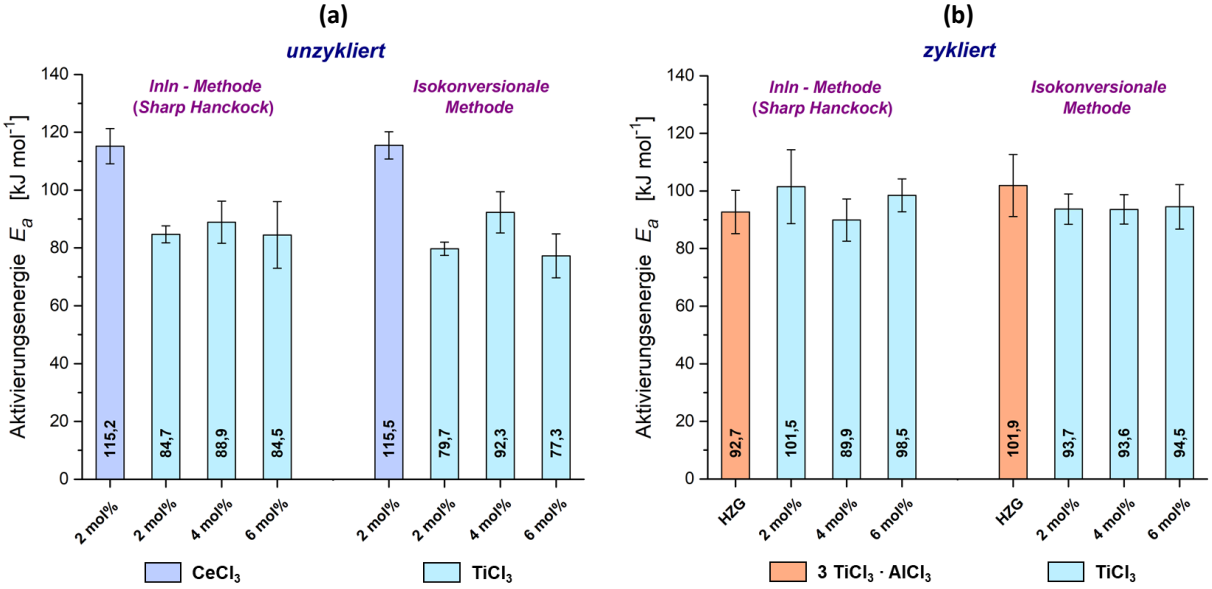


Abb. 4.42: Gegenüberstellung der berechneten Aktivierungsenergien mittels lnln- und isokonversionaler Methode für die a) unzyklierten und b) zyklierten Pelletproben des jeweiligen Materials.

Die Gegenüberstellung zeigt primär eine hohe Übereinstimmung der berechneten Werte zwischen den unterschiedlichen Methodiken. Für das unzyklierte $TiCl_3$-dotierte Material zeigen die isokonversionalen Werte leicht

höhere Schwankungen der Werte untereinander und für die zyklierten Proben wiederum die lnln-Methode. Die Schwankungen liegen jedoch größtenteils im Bereich der Messfehler. Durch die hohe Übereinstimmung der Werte zueinander gelten für die isokonversional ermittelten Werte die gleichen Schlussfolgerungen und Erkenntnisse wie sie bereits in Kapitel 4.4.1.3 diskutiert wurden. Gleichermaßen bezeugen die isokonversional ermittelten Werte die Anwendbarkeit der lnln-Methode im Rahmen von pelletierten Metallhydridproben und umgekehrt. Durch den Vergleich der Methodiken ist zudem eine hohe Genauigkeit der ermittelten Werte sichergestellt.

4.4.3 Untersuchung pulverförmiger Proben

Die Befüllung eines Feststofftanks mit Speichermaterial kann nach der Art der Füllung unterschieden werden – Pelletstapel(ung) oder Pulverschüttung. Daraus resultiert die Fragestellung inwieweit sich Pellet- und Pulvermaterial hinsichtlich ihrer Desorptionscharakteristik vergleichen lassen bzw. ob beispielsweise der Füllstand eines Pulvertanks mit einer kompaktierten Referenzprobe vermessen werden kann. Über Testmessungen wurde der Desorptionsmechanismus am Pulvermaterial näher untersucht. Von einer umfassenden kinetischen Analyse der pulverförmigen Materialien wird an dieser Stelle abgesehen, da eine deutliche Abweichung des Desorptionsverhaltens zwischen Pellets und Pulver beobachtet wurde. Eine Anpassung der Desorptionskurven ist dadurch nicht gegeben, wie nachfolgend exemplarisch dargestellt wird. Daher sollten zum akkuraten Monitoring des Füllstandes sowohl die Tankfüllung als auch das Sensormaterial in pelletierter Form verwendet werden.

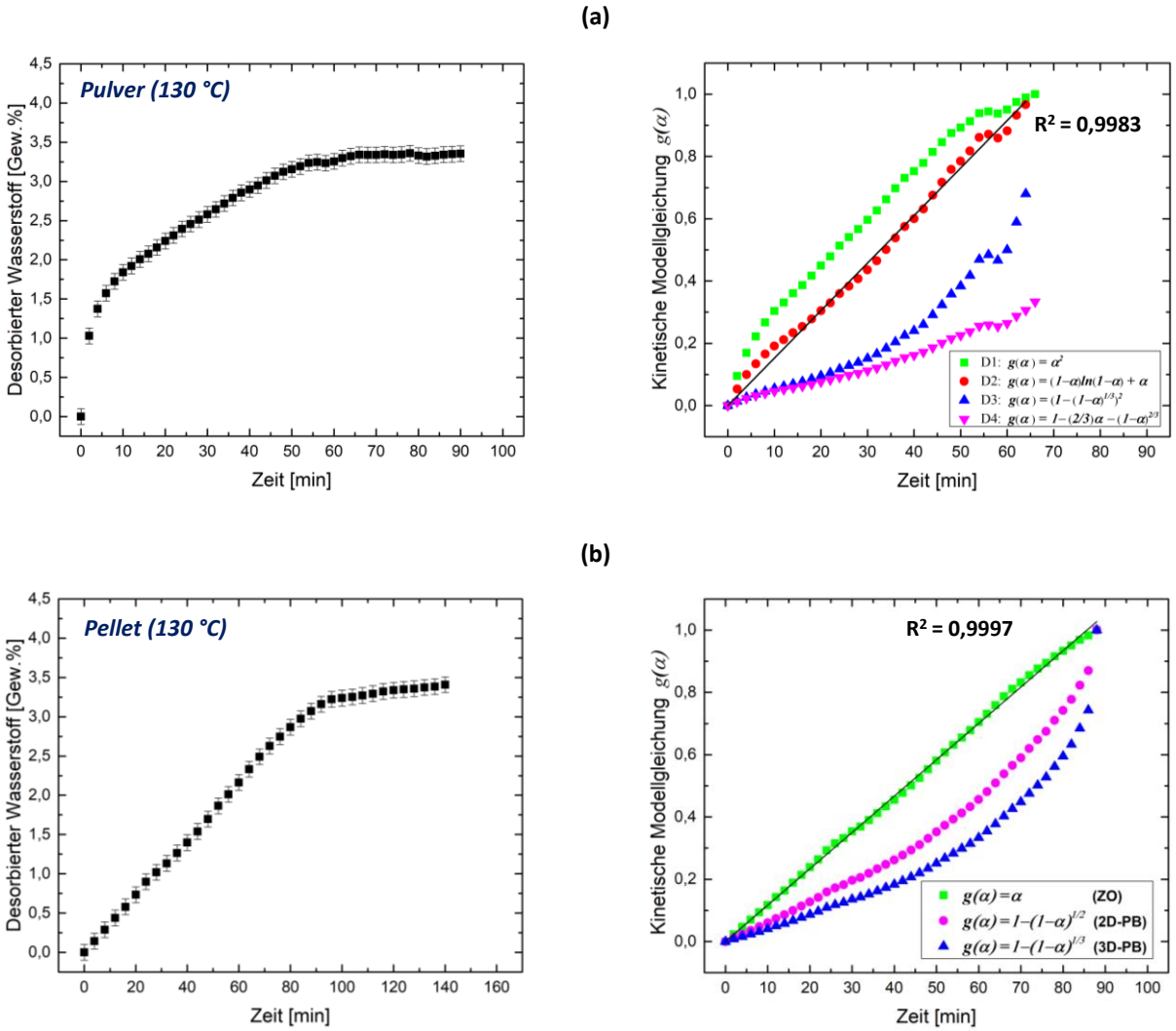


Abb. 4.43: Gravimetrische Wasserstoffdesorption von a) pulverförmigen und b) pelletiertem $NaAlH_4$ (2 mol% $CeCl_3$) und zugehörige Modellgleichungen.

Analog zu den vorherigen Analysen wird durch die Normierung der gravimetrischen Messdaten zu einem Prozentwert $\alpha(0 < \alpha < 1)$ der Anteil des mit der Zeit t bereits reagierten Produktes beschrieben. Zur Identifizierung des Reaktionsmechanismus, wurden die Desorptionsdaten der Pulvermessung an die theoretischen Modellgleichungen $g(\alpha)$ angepasst, die potentiell für den Kurvenverlauf in Frage kommen: Reaktion nullter Ordnung (ZO – oberflächenlimitiert), 2D/3D Modell der geometrischen Kontraktion (PB) und diffusionslimitierte Modelle (D1-D4). Steuert der zugrundeliegende Mechanismus die Raten verläuft die Modellierungsgleichung $g(\alpha)$linear. Abb. 4.43 verdeutlicht den Zusammenhang beispielhaft durch die Gegenüberstellung der Desorptionsverläufe von pulverförmigem und pelletiertem HSRM-Material.

Neben der offensichtlichen Abweichung im Desorptionsverlauf, zeigte die Modellierung Unterschiede im reaktionslimitierenden Prozess. Tabelle 4.16 gibt eine Zusammenfassung der Mechanismen zum jeweiligen Material. Für das Pulvermaterial zeigt sich primär eine schnellere Desorption, wobei die Rate nicht konstant verläuft. Die erhebliche Abweichung der Kurvenform erschwert dadurch ein akkurates Monitoring des Füllstandes von pulverförmigem Material anhand eines im Sensorkopf verbauten Referenzpellets, da dieses das Desorptionsverhalten von Pulver nicht widerspiegeln kann.

Tabelle 4.16: Vergleich der Reaktionsmodelle von pulverförmigen und pelletierten Proben (HZG/HSRM).

Zustand	Material	Modell
Pellet	HZG	2D Modell der geometrischen Kontraktion (PB)
	HSRM	Reaktion nullter Ordnung (ZO – oberflächenlimitiert)
Pulver	HZG	D2 - Diffusionslimitiert
	HSRM	D2 - Diffusionslimitiert

Die unterschiedlichen Reaktionsmodelle, die auf das pelletierte HZG- und HSRM-Material zutreffen, stellen wie zuvor bereits erläutert durch die ähnliche Kurvenform der Desorptionsverläufe hingegen keine größere Hürde bei der Anpassung der Materialien zueinander dar.

5 Konzeption des Tanksystems mit Sensoreinheit

Im Folgenden werden die Vorüberlegungen, Entwicklungsarbeiten und Tests der Tank- und Sensoreinheit vorgestellt. Bei der Tankeinheit wird speziell auf designtechnische Fragestellungen bezüglich des Thermomanagements und der Prozessführung eingegangen. Die Sensoreinheit befasst sich mit der optischen Signalführung und der geeigneten Auswahl der Quellen, Detektoren und Filterelemente.

Das Ziel der Sensorentwicklung ist der Transfer des bisher verwendeten Labor-Messaufbaus, der auf der aufwändigen FTIR-ATR-Spektroskopie beruht, in eine einfache, in den Tank integrierbare Absorptions-Messsonde (siehe Abb. 1.2). Dabei sollen deutliche, rauscharme und in hinreichend kurzer Zeit gemessene elektrische Signale aus möglichst geringen Lichtintensitäten resultieren. Aus den Signalwerten kann mittels einer Kalibrierung der Wasserstoffgehalt einer Referenzprobe ermittelt werden, die idealerweise den Füllstand des Gesamtsystems widerspiegelt. Der Sensor soll dabei möglichst klein, einfach und kostengünstig ausgeführt werden. Die Kernfrage befasst sich daher mit der Abbildung der Optik des Laborsystems auf einen sondenbasierten Füllstandssensor[A].

5.1 Voruntersuchungen

5.1.1 Optische Druckkammer

Eine Überführung des bestehenden Messverfahrens der FTIR-ATR-Messung in den sichtbaren Wellenlängenbereich wäre in vielerlei Hinsicht wünschenswert[B]. Recherchen bezüglich des verwendeten Natriumalanats konnten auf keinen erwartbaren Effekt im sichtbaren Spektralbereich hinweisen [234]. Dennoch existieren Wasserstoffsensoren, die nach dem Prinzip des „switchable mirrors“ arbeiten. Je nach Wasserstoffgehalt ändert sich das Reflexionsvermögen einer Mg-Ti-Spiegelfläche, z. B. am Ende einer Glasfaser [235]. Zwar sind im sichtbaren Spektralbereich von $NaAlH_4$ keine Änderungen in Form von scharfen Spektrallinien zu erwarten, dennoch können ähnlich zu dem Prinzip der „switchable mirrors Baseline-Shifts auftreten – also Änderungen in der Graustufung und Reflektivität. Zur Überprüfung eines nutzbaren Messprinzips wurde eine optische Messkammer[C] (VIS-Kammer) konstruiert (Abb. 5.1a und b).

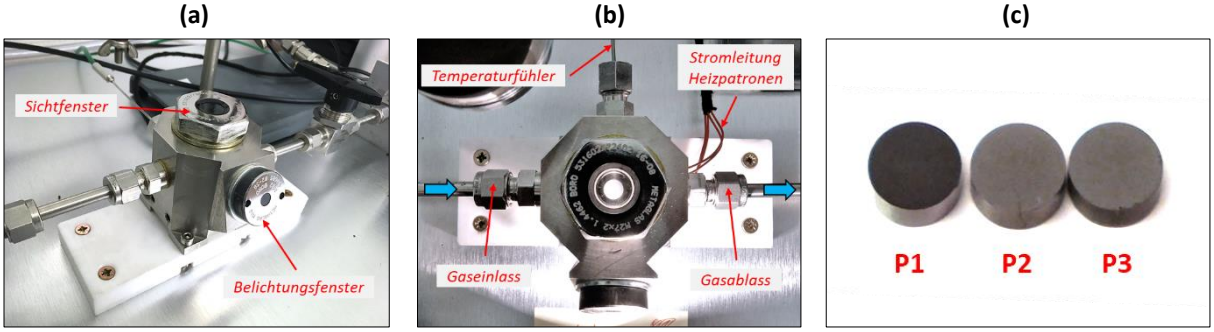


Abb. 5.1: a) Seitliche Aufnahme der optischen Druckkammer und b) Draufsicht mit eingelegter Pelletprobe. c) Aufnahmen von Proben unterschiedlicher H_2-Beladungszustände (P1 = voll; P2 = leer; P3 = wiederbeladen).

[A] Für die Sensorkonzeption wurde sich an bestehenden Konzepten und Methoden von industriellen Anwendungen orientiert. Messsonden zur Prozessüberwachung innerhalb von Reaktoren (z. B. Polymerisationsprozesse mittels optischer und thermischer Messsonden) entsprechen dem Standard. Durch die spezifischen Rahmenbedingungen für den Betrieb innerhalb eines Feststoff-Wasserstofftanks sind jedoch keine geeigneten Messsysteme vorhanden (oder nur sehr komplexe und kostenintensive Systeme).

[B] Optoelektronische Komponenten im sichtbaren Spektralbereich sind in ihrem Einsatz weit verbreitet und kostengünstig verfügbar. Gerade die Glasfasertechnik bietet in diesem Bereich ein einfaches und vielseitiges Handling.

[C] Die Kammer ist auf Einsatztemperaturen bis 200 °C und Betriebsdrücke bis 120 bar ausgelegt und kann auch für die Wiederbeladung bereits desorbierter Pellets und für Zyklierversuche genutzt werden. Die Temperaturregelung erfolgt analog zum FTIR-Messstand anhand eines PID-Reglers „CN7500“ von *Omega*.

Messablauf: Vor den De- und Absorptionsmessungen wurde die leere Kammer bei 120 °C ausgeheizt. Bei abgeschraubtem Sichtfenster und laufender Stickstoffspülung konnte das Probenpellet ohne Kontakt zur äußeren Atmosphäre eingesetzt werden. Die Probe befand sich dafür in einem Transportbehälter, der erst innerhalb der VIS-Kammer geöffnet wurde. Anschließend wurde die Kammer durch das Sichtfenster wieder druckdicht verschlossen. Anhand eines Kamerasystems über dem Sichtfenster konnten die Ab-/Desorptionsversuche zeitgleich durch optische Aufnahmen festgehalten werden. Zur Bestimmung der Wasserstoffmenge wurden die Pellets vor und nach den Sorptionsversuchen gewogen.

Messergebnisse: Für die Versuche wurden Proben ($NaAlH_4$ mit 2 mol% $TiCl_3$) nach dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Herstellungsprozess verwendet. Die wesentlichen Erkenntnisse werden stellvertretend anhand der Aufnahmen der Beladungszustände der Pellets P1, P2 und P3 erläutert (Abb. 5.1c).

Pellet P1 entspricht dem Ausgangszustand (voll beladenes Material) mit einer Färbung zwischen Anthrazit bis Schwarz. Pellet P2 zeigt den Zustand nach der ersten Desorption (130 °C für 2 h). Hierbei wurden ca. 3,9 Gew.% an Wasserstoff desorbiert und die Färbung hat sich in den hellgrauen Bereich verschoben[A]. Pellet P3 entspricht dem Zustand nach einmaliger Desorption (130 °C für 2 h) und anschließender Wiederbeladung mit Wasserstoff (120 °C bei 100 bar H_2 für 2 h). Die Färbung liegt weiterhin fast unverändert im gräulichen Bereich.

Der Vergleich zwischen desorbierter (P2) und wiederbeladener Probe (P3) gegenüber der unzyklierten und voll mit Wasserstoff beladenen Probe (P1) zeigt einen kaum merklichen Unterschied in der Graustufung von P2 zu P3. Die Veränderung zum Ausgangszustand (P1) ist somit nicht reversibel und könnte lediglich für den ersten Desorptionsprozess herangezogen werden. Es wird angenommen, dass die Unterschiede von P1 zu P2 einerseits durch das bei der Zersetzungsreaktion anfallende Aluminium, als auch durch den Körnerzerfall entstehen (kleinere Partikel und aufgeraute Oberfläche). Der sensorische Aufbau eines Messprinzips zur Füllstandsmessung im optisch sichtbaren Spektralbereich erscheint daher nicht realisierbar[B].

5.1.2 Fasermessung mittels Küvette

Optische Fasern für den mittleren Infrarotbereich unterscheiden sich durch die benötigten Materialien und Fertigungstechniken deutlich von den etablierten Fasertypen im sichtbaren und NIR-Wellenlängenbereich, wie sie vor allem für Telekomunikationsanwendungen verwendet werden. Sogenannte „Hollow-Fibers“[C] bieten eine alternative Lösung. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass Transmissionsversuche an einer Hollow-Fiber[D] mit 1 mm Innendurchmesser mit den für den späteren Füllstandssensor verwendeten Quellen und Detektoren kein verwertbares Signal zeigten[E].

Für den Wellenlängenbereich > 4 μm gibt es trotz der vielen IR-transmittierenden Materialien im wesentlichen nur zwei Fasertypen, die den optischen und mechanischen Ansprüchen zur Faserherstellung genügen. Dies sind Chalkogenid-IR-Glasfasern (CIR), gezogen aus Verbindungen von Arsensulfid (As_2S_3) oder Polykristalline-IR-Glasfasern (PIR), extrudiert aus Mischkristallen von Silberhaliden des Typs $AgCl_{1-x}Br_x$ ($0 < x < 1$) [236]. Durch die verhältnismäßig hohen Intensitätsverluste (40 % pro Meter) und Kosten (ca. 300 – 900 €/m) empfiehlt es sich die Fasern so kurz wie möglich zu halten. Durch die Einsatzbedingungen im Tanksystem zeigen

[A] Die Bildaufnahme innerhalb des Handschuhkastens erwies sich aufgrund der reflektierenden Oberflächen an den Proben als schwierig. Der Effekt kommt bei augenscheinlicher Betrachtung deutlich ausgeprägter zur Geltung.

[B] Es ist grundsätzlich vorstellbar, dass durch eine geeignete Materialzusammensetzung auch ein im optisch sichtbaren Spektralbereich nutzbares Messsignal erzeugt werden kann. Jedoch ist dies nicht Kernelement der Untersuchungen zur Sensorkonzeptionierung und erfordert spezifische Kompetenzen in der Materialbehandlung.

[C] Hierbei ist die Innenseite einer schmalen Röhre mit verschiedenen dielektrischen und metallischen Schichten versehen (metallische Reflexion anstatt Totalreflexion). Durch die geringe numerische Apertur und die hohe Empfindlichkeit gegenüber Verlusten durch kleine Biegeradien, kommt dieser Fasertyp fast ausschließlich in Kombination mit Lasern zum Einsatz.

[D] Bereitgestellt von der Technischen Hochschule Mittelhessen, THM – Anhang 9.5.1

[E] Es traten zu hohe Verluste durch Mehrfachreflexionen analog zu Anhang 9.5.3 auf.

sich lediglich PIR-Fasern als geeignet[A] – speziell durch die Temperaturbeständigkeit bis 130 °C bei einem Transmissionsbereich von 3 – 18 μm.

Zur Erprobung einer fasergestützten Messung wurde ein das Sensorprinzip abbildender Messaufbau realisiert (Abb. 5.2). Dazu wurde die optische Messküvette aus der Probenkammer des Spektrometers herausgenommen und ersatzweise als Tanksystem betrachtet. Für die optische Signalübertragung aus dem Spektrometer hinaus, in das Tanksystem (Küvette) hinein und wieder zurück zum Detektor wurden der „FiberMate2“ Faserkoppler von *Harrick* und zwei „PIR 900/1000 MIR-Glasfasern“ von *Art Photonics* beschafft.

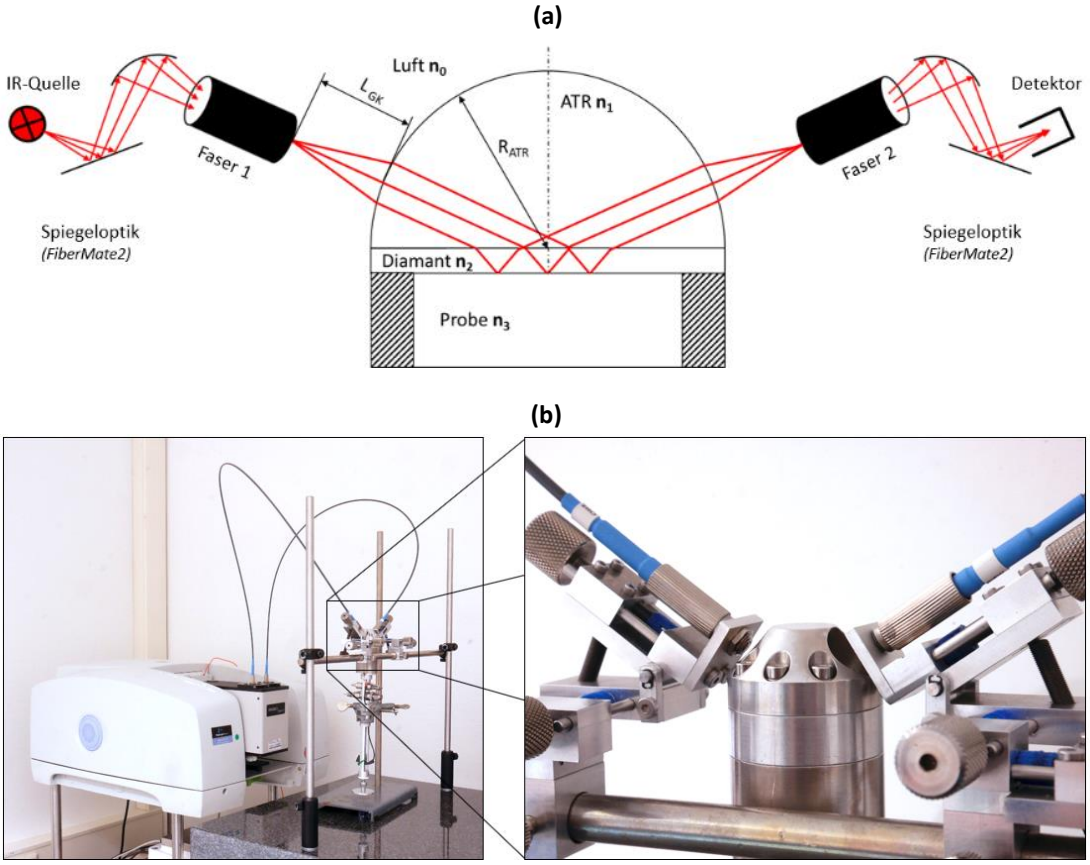


Abb. 5.2: a) Schematischer Strahlenverlauf des Messaufbaus mit Faserkoppler und optischer Messküvette als Ersatztanksystem. b) Aufnahmen des Faseraufbaus mit Detailansicht der Faserpositionierung.

Durch die hohe Dämpfung der PIR-Fasern ist mit einer erheblichen Abschwächung der vom Spektrometer bereitgestellten Strahlungsintensität zu rechnen. Abschätzungen bezüglich des Gesamttransmissionsgrads[B] lagen bei unter 17,2 % [237]. Anhand des Messaufbaus konnten die Abschätzungen bezüglich der optischen Verluste mit der erreichten Strahlungsintensität überprüft und zur Auswahl der elektronischen Komponenten herangezogen werden. Der schematische Strahlenverlauf ist in Abb. 5.2a dargestellt, wobei die Geometrie des ATR-Elements in der Küvette vorteilhaft ausgenutzt wurde. Die Form einer Halbkugel ermöglicht eine kollimierende Strahlführung[C] beim Durchlaufen des ATR-Elements mit anschließender Refokussierung des Strahls [238]. Hierzu muss der richtige Abstand L_{GK} zwischen Glasfaserende und Halbkugeloberfläche gewählt werden. Für die Justage der beiden Glasfaserenden zur Ein-/Auskopplung wurden Faserhalter gefertigt (siehe Abb. 5.2b).

[A] Eine Übersicht der Fasereigenschaften mit den jeweiligen Vor-/Nachteilen und Herstellern ist in Anhang 9.5.1 gegeben.

[B] Die Intensitätsverluste setzen sich aus Reflexionsverlusten an den Grenzflächen des ATR-Elements (ca. 83 % Transmission), den beiden Faserstücken (je 1 m => Gesamttransmission < 33 %) und Einkopplungsverlusten bei der Fokussierung der Spiegeloptik des Faserkopplers (ca. 74 % Transmission) zusammen.

[C] Die Brechung beim Übergang von ATR-Element zur 100 µm dicken Diamantscheibe wurde stark vergrößert dargestellt und kann im Realfall durch die vergleichbaren Brechungsindizes und der geringen räumlichen Dimension vernachlässigt werden.

Messablauf: Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der fasergestützten Messung eine reine Reflexionsmessung (üblicher Messaufbau) zur gleichen Probe gegenübergestellt. Die spektralen Messungen mittels Faseraufbau erfolgten vor und nach dem Desorptionsprozess, der innerhalb des FTIR-ATR-Messplatzes durchgeführt wurde. Für die Justage der Fasern wurde über den „Monitor"-Modus des Spektrometers die relative Signalstärke am Detektor angezeigt. Für die bestmögliche Signalkopplung wurden die Fasern nacheinander ausgerichtet und der Prozess bis zum Erreichen der maximalen Signalstärke wiederholt.

Messergebnisse: Abb. 5.3 zeigt die Gegenüberstellung der getrennten Einzelmessungen des fasergestützten Aufbaus (Abb. 5.3a) und der reinen Reflexionsmessung mittels Spiegeloptik (Abb. 5.3b). Die blauen Kurven entsprechen dem Spektrum vor dem Desorptionsprozess und die grünen Kurven dem Spektrum nach abgeschlossener Desorption ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6). Im Vergleich zur reinen Reflexionsmessung zeigen die Fasermessungen ein deutliches Rauschen und teilweise Abweichungen im Kurvenverlauf. Dies lässt sich anhand der erzielten Reflexionswerte bzw. der Systemtransmission erklären. Die Fasermessungen zeigen gegenüber den Messungen mittels Spiegeloptik nur noch eine Signalstärke[A] von ca. 2 – 3 %. Die real erzielte Systemtransmission des Faseraufbaus liegt somit erheblich unter den zuvor getroffenen Abschätzungen von ca. 17 %. Zwar ist die Fasermessung mittels Spektrometer immer noch in der Lage unterscheidbare Spektren zu messen, jedoch bewegen sich die Messungen knapp oberhalb der Auflösungsgrenze. Zudem nutzt der realisierte Aufbau Geometrien aus, die bei einer Integration in ein Tanksystem durch weitere optische Komponenten in Form von Linsen zu ersetzen sind (Kollimation und Refokussierung an den Faserenden). Diese, als auch der Einsatz von optischen Filtern, führen zu weiteren Intensitätsverlusten. Der Lösungsansatz einer fasergestützten Signalführung zeigt sich daher für die Verwendung einfacher Quellen und Detektoren des mittleren Infrarotbereichs als zu verlustbehaftet für ausreichende Signal-Rausch-Verhältnisse (siehe Kapitel 5.3.1).

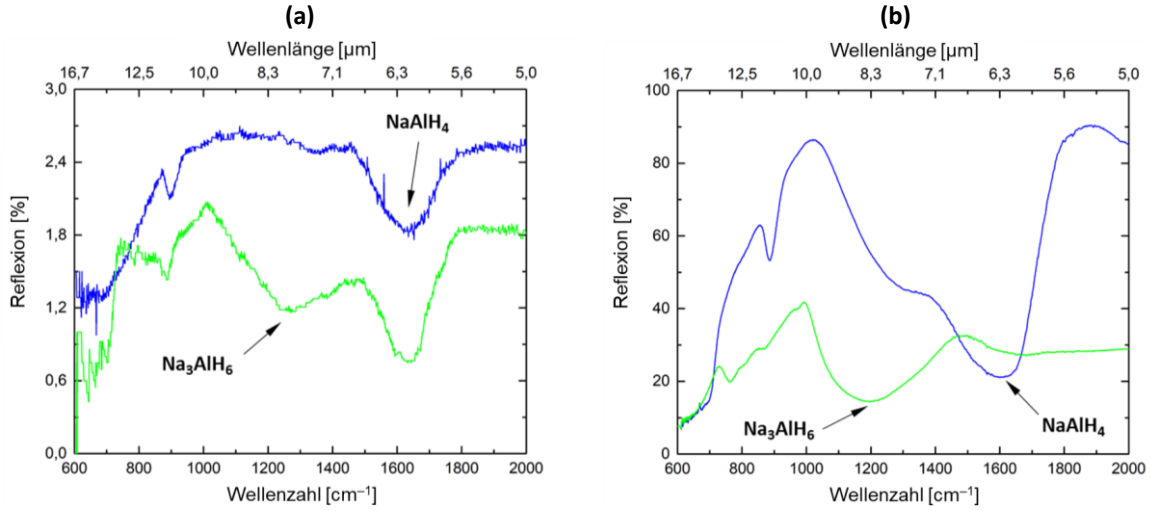


Abb. 5.3: Gegenüberstellung der spektralen Messungen des a) fasergestützten Messaufbaus gegenüber der b) reinen Reflexionsmessung mittels Spiegeloptik.

Dennoch müssen an dieser Stelle einige kritische Punkte diskutiert werden. Die größten Abweichungen bezüglich der zuvor getroffenen Abschätzung sind im Bereich des Faserkopplers und bei der Refokussierung zur rücklaufenden Faser 2 aus Abb. 5.2a zu erwarten. Auf Faseranschlüsse optimierte Quellen-/Detektorsysteme können eine effizientere Lichtkopplung bereitstellen, z. B. Einzelsysteme oder Faserspektrometer. Eine Miniaturisierung, die ATR-Element und Fasern räumlich näher aneinander bringt, wird ebenfalls zur verbesserten Lichtkopplung beitragen. Die Konfektionierung der Fasern (z. B. durch Zuschnitt) ist jedoch nur seitens der Hersteller durchführbar[B].

[A] Bei einer Messung mit leerer Probenkammer liefert der Monitor-Modus des Spektrometers einen maximalen Signalwert von ca. 4400 (Einheitslos). Der Faseraufbau zeigt demgegenüber mit einem Signalwert von ca. 30 eine Systemtransmission unterhalb von 1 %, wohingegen die Messung mittels Spiegeloptik mit einem Signalwert von ca. 500 – 1000 (abhängig vom Probenkontakt) eine Systemtransmission von ca. 11 – 23 % gegenüber der Leermessung vorweist.

[B] PIR-Fasern werden nicht aus der Schmelze gezogen, sondern unterhalb der Schmelztemperatur aus einem Extrusionsprozess gewonnen und weisen eine plastische Verformbarkeit auf – ohne Gladding kehren diese bei Verbiegung nicht in ihre

Einige Faserhersteller führen kompakte, allerdings kostenintensive Sondenlösungen (unteres fünfstelliges Preissegment). Durch die typische Anwendung zur Messung von Flüssigkeiten weisen diese unpassende ATR-Geometrien zur Feststoffmessung auf. Hier wurde während des Projektverlaufs eine Neuentwicklung durch die *artphotonics GmbH* mit flachem ATR-Element umgesetzt, die leihweise für erste anwendungsbezogene Messungen an $NaAlH_4$ herangezogen werden konnte. Die detaillierte Beschreibung der Untersuchungen folgt im nächsten Kapitel.

5.1.3 Messung mittels flacher ATR-Sonde

Die *artphotonics GmbH* (Berlin) ist ein Entwickler und Hersteller von Spezialfaserprodukten und führt vielseitige Spektroskopie-Sonden im MIR-Bereich. Eine Neuentwicklung stellt hierbei eine ATR-Messsonde mit flachem ATR-Element dar (Abb. 5.4). Diese kann neben der Standardanwendung zur Flüssigkeitsmessung auch für Festkörper- und Pulvermessungen verwendet werden. Die Sonde entspricht seitens der Optik prinzipiell der angestrebten Sensorlösung, ist jedoch durch die hohen Investitionskosten nicht mit einer kommerziellen Sensorentwicklung vereinbar.

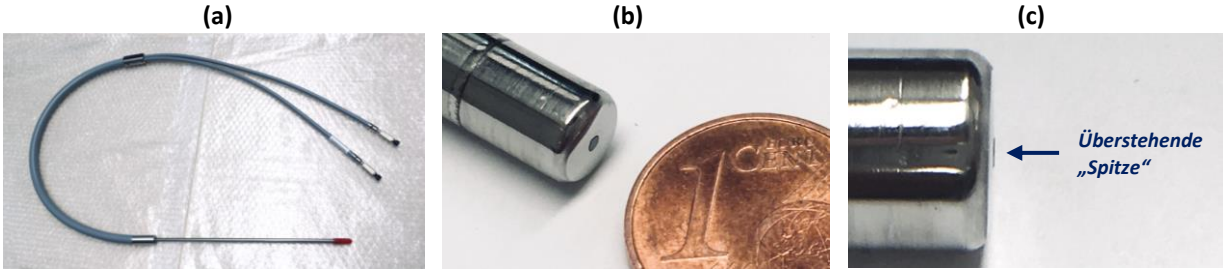


Abb. 5.4: Messsonde mit flachem ATR-Element von der *artphotonics GmbH*: a) Gesamtaufnahme, b) Detailaufnahme des Sondenkopfs und c) des flachen ATR-Elementes (Seitenansicht).

Die Sonde wurde für Testmessungen als Leihgabe zur Verfügung gestellt, um deren Anwendbarkeit zur Füllstandsbestimmung zu erproben. Für die Testmessungen musste ein geeigneter Messstand aufgebaut werden. Dazu wurde eine Reaktionskammer konstruiert, die es ermöglicht die ATR-Sonde mit einem Probenpellet aufzunehmen. Zudem musste der Versorgung mit den Prozessgasen, der Abdichtung gegenüber der umgebenen Atmosphäre und den erforderlichen Desorptionstemperaturen Rechnung getragen werden. Abb. 5.5 zeigt die schematische Darstellung der realisierten Lösungsvariante. Das Probenpellet wird über eine Anpressfeder gegen das ATR-Element der Messsonde gepresst. Die Abdichtung der Sonde und der Gasversorgung erfolgte über Rohrverschraubungen, wobei eine spezielle Teflondichtung verwendet wurde um die Sonde nicht bei der Verschraubung zu beschädigen. Die Temperaturregelung erfolgte anhand des PID-Reglers der VIS-Kammer und mittels einer Heizmanschette. Durch den Aluminiumkörper der Reaktionskammer ist eine schnelle und homogene Temperaturverteilung gewährleistet. Der Messaufbau mit der zum Faserkoppler des Spektrometers angebundenen Messsonde kann Abb. 5.6 entnommen werden.

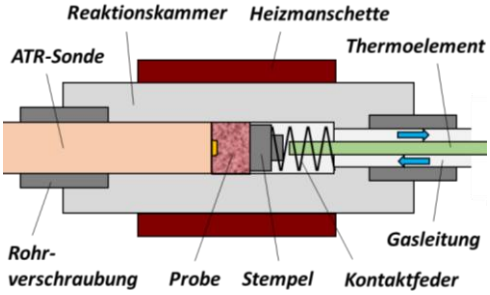


Abb. 5.5: Schematische Darstellung der Reaktionskammer zum Test der ATR-Sonde.

ursprüngliche Form zurück. Ein hauseigener Zuschnitt oder Schliff, wie bei klassischen Glasfasern, ist somit nicht durchführbar, was auch eine Miniaturisierung behindert.

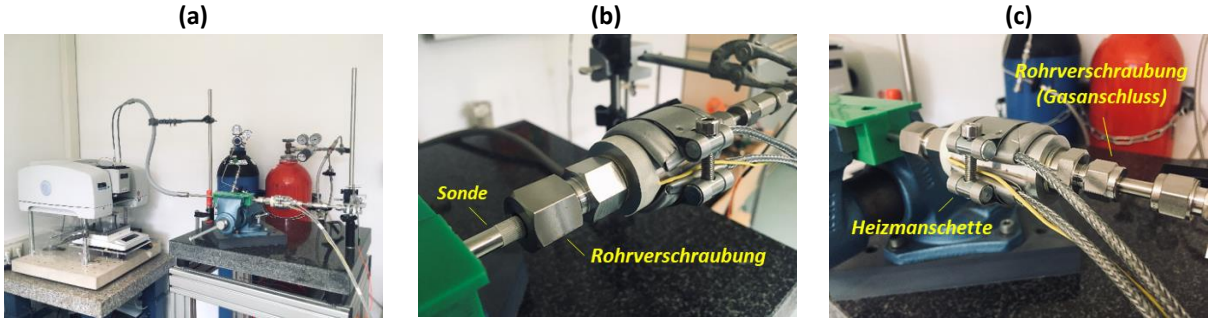


Abb. 5.6: Testaufbau zur Messung der Ab-/Desorption von $NaAlH_4$ mittels fasergebundener Messsonde mit flachem ATR-Element: a) Gesamtaufnahme, b) Durchführung der Sonde zur Reaktionskammer und c) Verbindung zum Gasanschluss.

Messablauf und Messergebnisse: Für die Desorptionsmessungen wurde die Reaktionskammer auf 120 °C erhitzt und mit einem Stickstoffgegendruck von 40 bar beaufschlagt um eine vorzeitige Desorption zu verhindern. Abb. 5.7 zeigt die spektralen Aufnahmen während der Aufheizphase zur gewünschten Desorptionstemperatur. Die Spektren sind annähernd konstant und zeigen den charakteristischen $NaAlH_4$–Verlauf. Der geringe Sprung (rot: 0 min => blau: 2 min) kann mit der Materialausdehnung durch den anfänglich schnellen Temperaturanstieg (RT => 90 °C) und der dadurch abgeänderten Anpressung der Probe zum ATR-Element erklärt werden. Die nach 30 min bei Zieltemperatur aufgenommene Kurve (grün) verläuft wie die vorherige Kurve (blau: 2 min), wodurch eine vorzeitige Wasserstoffabgabe ausgeschlossen werden kann.

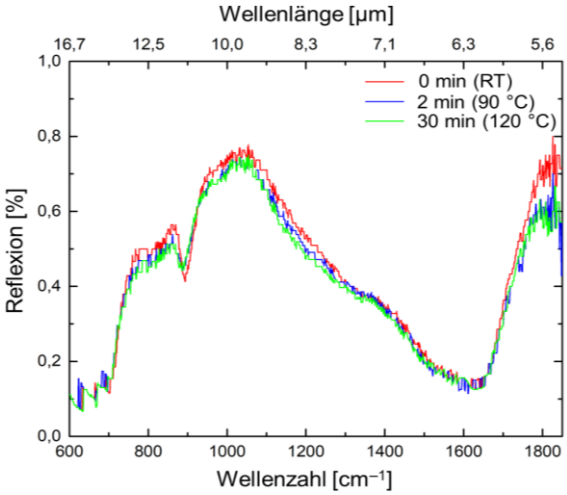


Abb. 5.7: Messung der Aufheizphase eines $NaAlH_4$-Pellets mittels flacher ATR-Sonde bei 40 bar N_2.

Der Desorptionsprozess wurde durch Ablassen des Stickstoffgegendrucks eingeleitet. Abb. 5.8a zeigt die durch die ATR-Messsonde erfassten Spektren, die im zeitlichen Verlauf qualitativ ein identisches Bild zur Referenzmessung mittels ATR-Küvette aus Abb. 5.8b aufweisen. Dennoch ist, analog zur Fasermessung aus Kapitel 5.1.2, das Messsignal der ATR-Sonde um ein Vielfaches gegenüber der Reflexionsmessung anhand der Küvette abgeschwächt. Daraus folgt ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis[A]. Weiterhin zeigt die ATR-Sonde im Bereich von 1850 cm^{-1} eine Signalverschlechterung. Dies liegt am Transmissionsbereich des Diamant-ATR-Elements der Sonde (siehe Anhang 9.5.1), der dort zu einem Cut-Off führt. Dadurch ist die starke Reflexionsänderung für den Bereich um ca. 5,5 μm nicht mehr ausreichend erfassbar. Gegenüber der ATR-Küvette zeigt die Sondenmessung bei ca. 1600 cm^{-1} ein kontinuierlich ansteigendes Signal. Dies bestärkt die Annahme einer sich ändernden Kontaktierung zu Beginn der Desorptionsmessung mittels ATR-Küvette. Umgekehrt deutet dies auf eine bessere Kontaktierung der Probe zum kleinen hervorstehenden ATR-Element der Sonde hin. Dies spiegelt auch der deutliche Abdruck des ATR-Elements im ausgebauten Probenpellet nach der Desorptionsmessung wieder (Abb. 5.9).

[A] Die Signalqualität der ATR-Sonde kann für statische Messungen (keine Umwandlungsreaktion) durch die Spektrometereinstellungen gesteigert werden (z. B. durch höhere Scanzahlen => Mittelung aus Wiederholungsmessungen). Allerdings ist dies durch die sich kontinuierlich ändernde spektrale Form im Desorptionsverlauf nicht möglich, da hohe Scanzahlen mit längeren Messzeiten einhergehen.

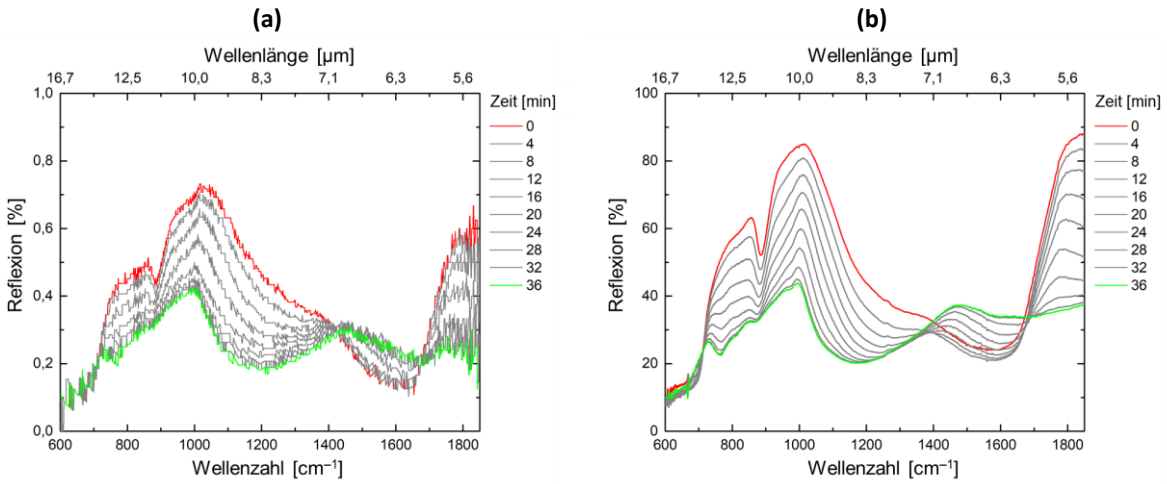


Abb. 5.8: a) Spektrale Aufnahme des Desorptionsverlaufs mittels ATR-Messsonde (Auflösung: 4 cm^{-1}; Scans: 4) und b) Vergleichsmessung mittels ATR-Küvette (Auflösung: 4 cm^{-1}; Scans: 1) bei 120 °C.

Neben der Desorptionsmessung wurde eine optische Messung der Wasserstoffabsorption angestrebt. Die Teflondichtung innerhalb der Rohrverschraubung konnte die Messsonde allerdings nicht ausreichend gegen den angelegten Wasserstoffdruck fixieren. Bereits bei 55 bar H_2 wurde die Sonde aus der Reaktionskammer gedrückt. Diesem Umstand wäre durch Verwendung einer in den Schaft der Sonde einschneidenden metallischen Dichtung leicht zu begegnen. Als Leihgabe durfte die Sonde jedoch keine bleibenden Beschädigungen erfahren. Daher mussten die Absorptionsversuche vorzeitig abgebrochen werden. Der Trend des reversiblen spektralen Verlaufs hin zu den Anfangsbedingungen für ein voll beladenes Pellet war dennoch ersichtlich (Messdaten in Anhang 9.5.1).

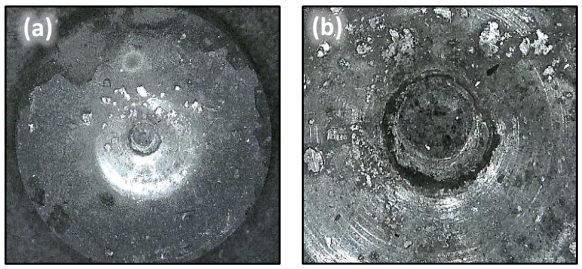


Abb. 5.9: a) Aufnahme der Kontaktfläche der Sonde zur $NaAlH_4$–Probe (Ø 10 mm) mit b) Detailansicht.

5.1.4 Zusammenfassung

Anhand der Voruntersuchungen konnten wesentliche Erkenntnisse zum optischen Verhalten des Sensormaterials und der angestrebten Sensorlösung gewonnen werden. Bezüglich des Materials besteht die wichtigste Beobachtung in der Unzugänglichkeit des Messprinzips für den optisch sichtbaren Spektralbereich. Die Sensorentwicklung orientiert sich daher weiter an den für das Material charakteristischen Schwingungsbanden im mittleren Infrarotbereich. Dies ist speziell für die Auswahl eines passenden Wellenlängenbereichs für das Messsystem (Quelle / Detektor) von hoher Relevanz.

Auf technischer Seite zeigte sich die angestrebte faserbasierte Lösungsvariante als zu verlustbehaftet für einen Füllstandssensor auf Grundlage einer einfachen Absorptionsmessung. Aus dem Dialog mit dem Sonden- und Faserhersteller *artphotonics GmbH* ergab sich die Möglichkeit zum Test einer neuentwickelten fasergebundenen Messsonde mit flachem Diamant-ATR-Element. Zur Untersuchung einer möglichen Anwendbarkeit zur Füllstandsmessung wurde die Sonde kostenneutral als Leihgabe zur Verfügung gestellt. Dabei ließ sich das grundlegende Messprinzip zur Füllstandsermittlung, wie es auch für die Sensorrealisierung angedacht ist, als funktionsfähig verifizieren. Dennoch erscheint die fertige Sondenlösung durch die hohen Investitionskosten nicht für einen kommerziellen Sensor geeignet.

Für die Sensorkonzeptionierung bedarf das Grundkonzept zur Signalführung einer Überarbeitung. Die ursprünglich angedachte Signalleitung mit IR-Fasern wird daher zu einer rein reflektiven Lösungsvariante mit Spiegeloptiken und Rohrdurchführungen als Hohlleitern abgeändert. Der Verzicht auf die stark verlustbehaftete und kostenintensive Faseroptik bietet zugleich ein erhebliches Einsparpotenzial.

5.2 Tanksystem

Übergeordnetes Ziel der Sensorentwicklung ist die Demonstration des Messprinzips zur Anwendung an Feststoff-Wasserstofftanks. Da kommerziell lediglich kleinere vorkonfektionierte Flaschensysteme mit Niedertemperatur-Metallhydriden erhältlich sind, bedarf es der Eigenentwicklung eines Testtanksystems. Eine Tankentwicklung im Sinne einer Design- und Parameteroptimierung ist nicht Aufgabe der aktuellen Untersuchungen. Hierzu sind vielseitige Studien in der Literatur zu finden, welche sich auch speziell mit Fragestellungen der Designprinzipien befassen [176, 239–241]. Das System wird daher möglichst einfach, kompakt und universell für die Anwendung ausgelegt.

5.2.1 Planung des Gesamtsystems

Ausschlaggebend für die Gesamtkonzeption sind zwei grundsätzliche Fragestellungen: Wie wird der Tank gefüllt (Pellet oder Pulver)? Wie erfolgt das Thermomanagement (innen- oder außenliegend)?

Eine Pelletfüllung (z. B. in Form von Pelletstapeln) bietet einige Vorteile gegenüber einer klassischen Pulverschüttung. Durch die Komprimierung werden die volumetrische Speicherkapazität und die Wärmeleitfähigkeit erhöht [62, 65, 218]. Letzteres stellt bei Pulverschüttungen durch den geringen Wärmeleitkoeffizienten eine erhebliche Problematik bei der Abfuhr entstehender Reaktionswärme dar. Die Gesamtperformance des Tanksystems ist daher häufig über technische Rahmenbedingungen, anstatt der intrinsischen bzw. kinetischen Materialeigenschaften, begrenzt. Zudem bieten Pellets ein vereinfachtes Handling und eine reduzierte Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser, was den Sicherheitsaspekten entgegen kommt [64]. Die Untersuchungen zum Desorptionsverlauf von Pulvermaterial zeigten maßgebliche Abweichungen gegenüber Pellets (Kapitel 4.4). Daher fiel die Entscheidung auf eine Pelletfüllung, um das Desorptionsverhalten zwischen Sonde und Speichermaterial besser abbilden zu können.

Das Desorptionsverhalten wird primär durch die Parameter Druck und Temperatur bestimmt. Um eine möglichst uniforme Wasserstoffdesorption im gesamten Tank- und Sensorvolumen zu erhalten, gilt es daher möglichst gleichförmige Druck- und Temperaturverteilungen zu schaffen. Seitens der Druckverhältnisse ist dies aus technischer Sicht unproblematisch, da der Druckausgleich im Volumen unmittelbar stattfindet. Somit kommt der Temperaturverteilung und -regulierung eine zentrale Rolle bei der Steuerung der Ab-/Desorptionsprozesse zu. Für den Tankaufbau ergibt sich aus der geringen Wärmeleitung des Speichermaterials folgender Leitsatz: Große Tankdurchmesser mit hohem Volumen benötigen ein innenliegendes Wärmetauschsystem, wohingegen kleine Tankdurchmesser über ein äußeres System reguliert werden können. Gleichwohl sind innenliegende Systeme durch die aufwendige Verrohrung anspruchsvoller im Aufbau als äußere Systeme. Für den geplanten Testtank wurde daher ein äußeres Wärmetauschsystem gewählt. Abb. 5.10 gibt einen Überblick möglicher Tankkonzepte.

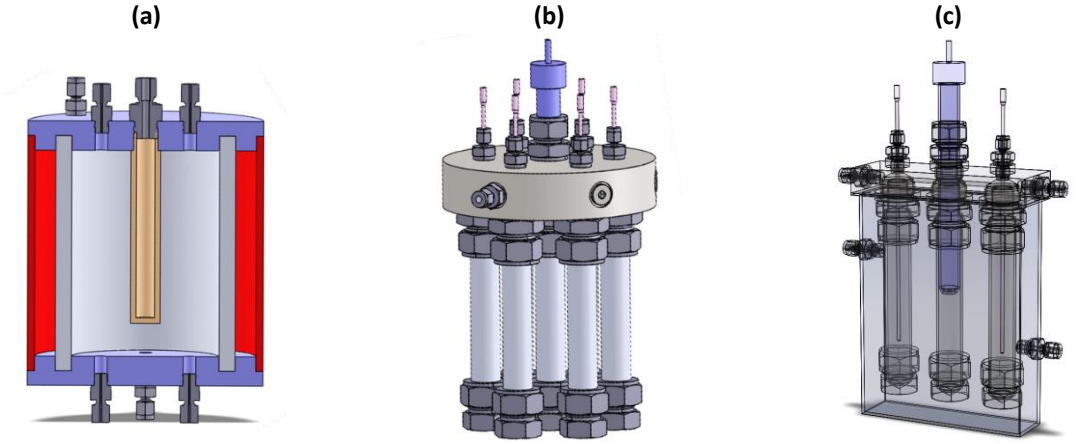


Abb. 5.10: Tankdesigns mit außenliegendem Wärmetauschsystem: a) Tankeinheit mit großem Volumen gegenüber der Mantelfläche (umliegende Spülkammer für Thermofluid – rot), b) modulare Tankeinheit mit schmalen Speicherrohren zum Eintauchen in ein Thermobad und c) modulare Tankeinheit mit schmalen Speicherrohren und Spülkammer für Thermofluid.

Aus den Erkenntnissen zu den Materialeigenschaften ergeben sich eine Vielzahl von Randbedingungen und limitierender Faktoren. Speziell ein leichter Austausch des Referenzpellets bei einer Signalverschlechterung muss konstruktiv gelöst werden. Die wesentlichen Anforderungen sind nachfolgend aufgeführt:

Randbedingungen:

- Speichermöglichkeit für eine relevante Menge an Wasserstoff zum Test des Sensorprinzips.
- Temperierung (inklusive Kühlung) des Aufbaus auf 80 – 160 °C.
- Wasserstoffversorgung bis 120 bar.
- Einfaches Wechseln des Speichermaterials und des Sensors.

Limitierende Faktoren:

- Die Ab- und Zufuhr der Reaktionswärme begrenzt die Wanddicke des Tanks, die wiederum druckbedingt den Tankdurchmesser limitiert.
- Größe und Leistung des Thermomanagements (z. B. Bad-Thermostat) begrenzt den Aufbau.
- Abfuhr der Reaktionsenthalpie begrenzt die Pelletgröße auf Durchmesser < 4 cm (Gefahr des Aufschmelzens) [242].
- Berücksichtigung der Volumenausdehnung der Pellets im Tank.

Besonderes Augenmerk ist auf die Größendimensionierung und dadurch auf die Wanddicke der Tankhülle zu legen. Ein Innendurchmesser von beispielsweise 100 mm erfordert eine Wandstärke von 11 mm (siehe Druckstufe PN160 aus Anhang 9.5.4). Durch die hohe Wanddicke und der geringen Wärmeleitfähigkeit von Edelstahl wäre eine effektive und schnelle Zu-/Abfuhr der Reaktionswärme nicht mehr zu realisieren. Das Tankdesign beschränkt sich daher zugunsten der Temperaturregelung auf kleine Tankdurchmesser.

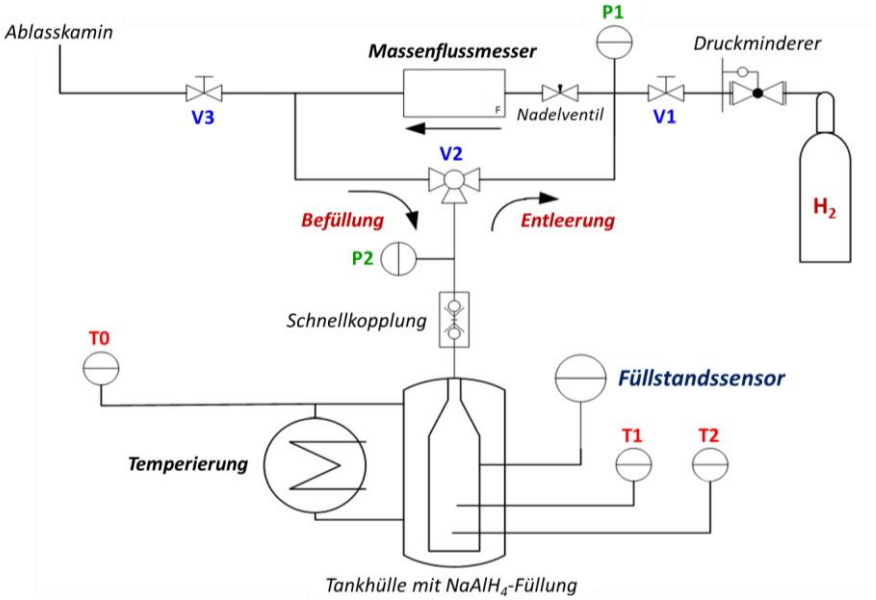


Abb. 5.11: Schema zur Verrohrung und Instrumentierung (R&I-Plan) des Testtanks inklusive Mess- und Regelungstechnik.

Für den Gesamtaufbau des Tanksystems mit Füllstandssensor wurde der Verrohrungs- und Instrumentalisierungsplan entsprechend Abb. 5.11 entwickelt[A]. Für die Erprobung des Füllstandssensors ist dadurch eine kontrollierte Be-/Entladung des Tanks mit Wasserstoff gewährleistet. Anhand der Verrohrung in Form einer Parallelschaltung wird der Massenflussmesser bei der Befüllung und Entleerung des Tanks immer in Messrichtung durchströmt. Die Steuerung der Tanktemperatur erfolgt mittels Thermobad (auch Thermostat) und einer

[A] Die Messdatenerfassung des Systemdrucks und der Tanktemperaturen erfolgte mittels „NI-USB9001“ Messkarte von *National Instruments* mit vorgeschalteten Umsetzern (0 – 10 V). Die Temperatur des Speichermaterials innerhalb der Tankröhren wurde über PT100 Temperaturfühler aufgenommen. Die Druckmessung erfolgte über Drucktransmitter des Modells 716-926 von *TC Direct* (0 – 400 bar, Genauigkeit ± 0,5 %). Die Gasflussmessung wurde mittels Massenflussmesser (MFM) „F-122M-ABD-44-W“ der *Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH* realisiert. Dieser wurde speziell auf die Tankanforderungen angepasst und ist geeignet für einen Durchfluss von 4 – 120 ln min^{-1} (ln: Normliter) bis zu einem Druck von 120 bar (Messgenauigkeit: ± 0,5 % + 120 ml; Datenaufnahme: RS232-Schnittstelle).

LabVIEW-Routine. Die Datenaufnahme des entwickelten Füllstandssensors findet über einen Messwandler mit Mikrocontroller statt, der die Werte drahtlos per WiFi an den Messrechner übermittelt.

Die Wasserstoffbeladung des Tanks erfolgt durch die Öffnung des Einlassventils (V1) und Ausrichtung des Umschaltventils (V2) in Befüllrichtung. Dazu ist das Ablassventil (V3) geschlossen und der Gasstrom läuft durch den Flussmesser in die Tankröhren. Der Durchfluss wird über das Nadelventil begrenzt. Umgekehrt wird zur Entleerung des Tanks das Einlassventil (V1) geschlossen und das Umschaltventil (V2) in Ablassrichtung ausgerichtet. Die Wasserstoffabgabe erfolgt erneut über den Flussmesser bei geöffnetem Ablassventil (V3). Weiterhin müssen zur Befüllung und Entleerung auch die entsprechenden Prozessparameter anliegen (z. B. Absorption: 120 °C bei 100 bar H_2; Desorption: $T > 100$ °C gegen Umgebungsdruck).

5.2.2 Tankaufbau

Anhand der gegebenen Anforderungen wurde eine modulare Lösungsvariante der Tankkonstruktion erarbeitet, wie in Abb. 5.12 dargestellt. Diese ermöglicht sowohl das Speichermaterial als auch die Sensorsonde über ein Thermobad zu temperieren und mit Wasserstoff zu versorgen. Der Aufbau umfasst zwei Speicherröhren und ein Sensorrohr[A], die bei Bedarf leicht zu wechseln sind. Ein Tankrohr beinhaltet eine Menge von etwa 64 g pelletiertem HZG-Speichermaterial (ca. 15 L H_2 pro Rohr). Durch die geeignete Badgröße und Temperierleistung[B] wurde als Thermostat das „Dyneo DD-900F“ der Firma *Julabo* verwendet, in dem zur Temperierung die Tankröhren mit Sensoreinheit eingelassen werden (Thermosilikonöl: Thermal H20S). Der umgesetzte Messaufbau mit integriertem Füllstandssensor ist in Abb. 5.13 dargestellt. Der detaillierte Sensoraufbau wird in Kapitel 5.3 behandelt.

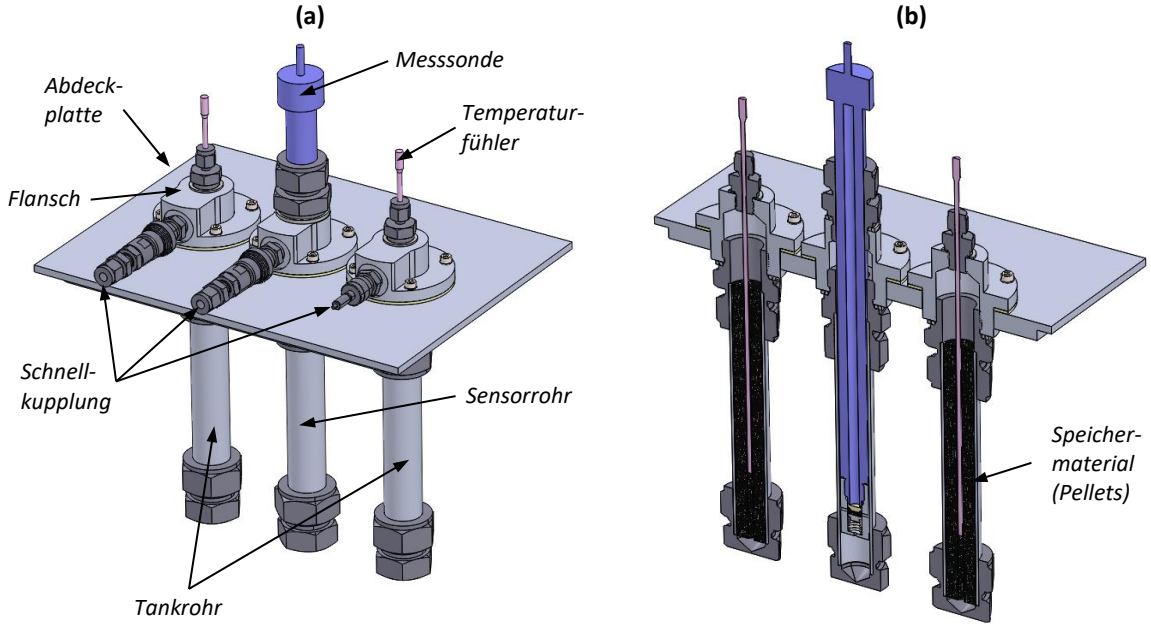


Abb. 5.12: a) Aufbau des modularen Tanksystems mit Speicher- und Sensorrohr und b) zugehöriges Schnittbild.

[A] Die Edelstahlröhren (Innendurchmesser: 21 mm; Wanddicke: 2 mm) sind über einen Flansch und Rohrverschraubungen abgedichtet (Standard-Lieferprogramm von *Swagelok)*. Die Verbindung der Gasräume und Gasversorgung erfolgt über Druckschläuche mit Schnellkupplungen. Lediglich der Flansch und die Messsonde sind aufwändiger zu fertigende Teile. Zur Integration des Tanksystems in den Badeinlass wurde eine maßgefertigte Abdeckplatte genutzt. Für die thermisch stabile Abdichtung der Temperaturfühler wurde eine Lösung mittels Klemmringverschraubung entwickelt, bei der die Fühler in ein kurzes Rohr mit größerem Durchmesser und dickerer Wandung eingeklebt wurden (einfache Wandung der Fühler erwies sich für die druckdichte Verschraubung als zu dünn). Für das blasenfreie Einbringen des temperatur- und druckfesten Klebers wurden eigens erstellte Dispenser verwendet (3D-Druckteile unterhalb der weißen Kabelfassung aus Abb. 5.13b,c).

[B] Eine Abschätzung der benötigten Temperierleistung ist in Anhang 9.5.4 gegeben.

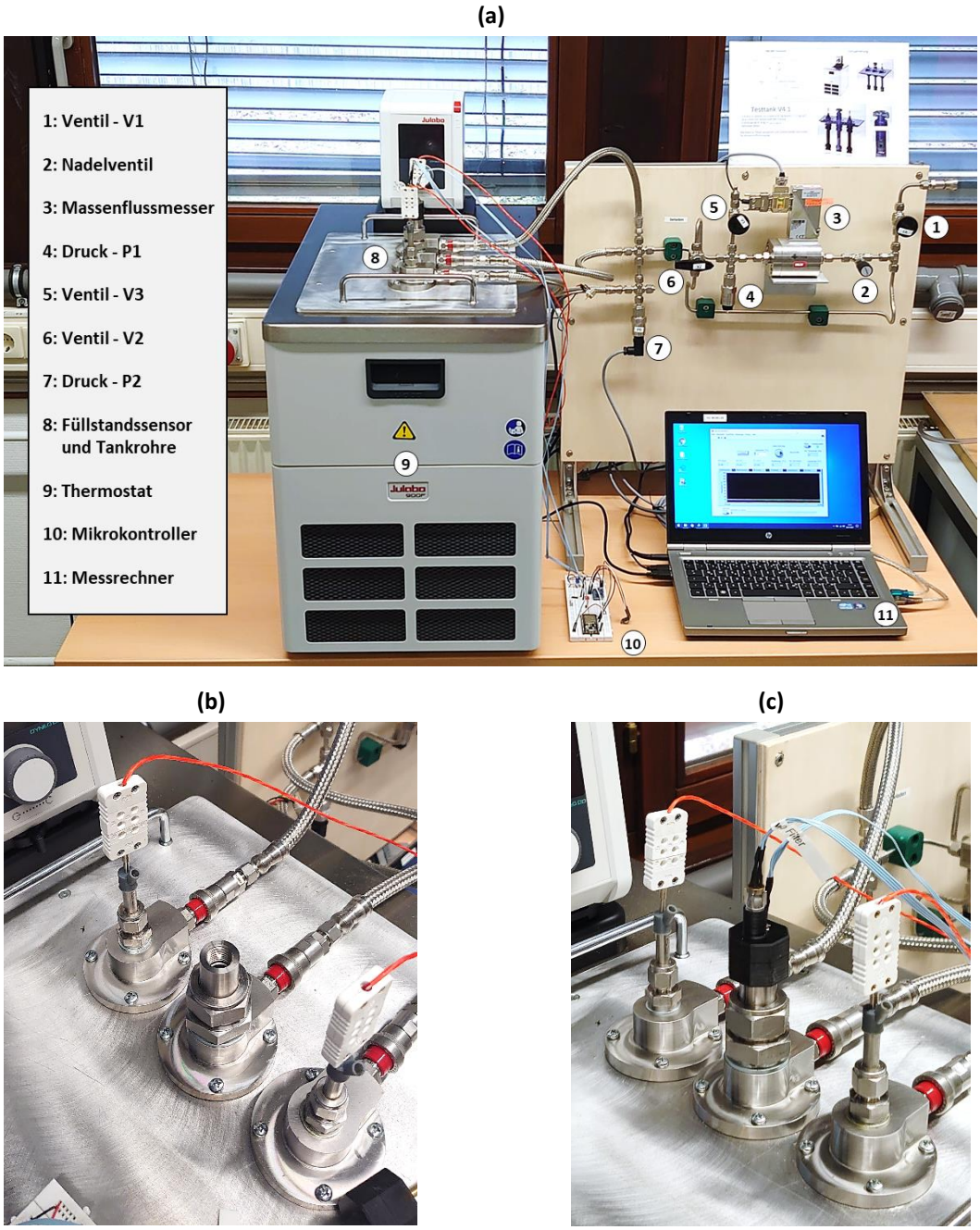


Abb. 5.13: a) Gesamtaufnahme des Tanksystems mit Sensoreinheit und Gasverrohrung. b) Detailaufnahme der Tankrohre mit offenem Sensorrohr und c) aufgesetztem Sensorgehäuse mit Quelle und Detektor.

5.2.3 Tankbefüllung mit Speichermaterial

Die Befüllung der Tankröhren mit $NaAlH_4$ (HZG-Material) erfolgte anhand spezieller Pellets mit einer zentralen Lochdurchführung. Diese ist für die Temperaturfühler zur Überwachung und Regelung der Tanktemperatur angedacht. Die Kompaktierung erfolgte analog zu der in Kapitel 3.1 dargestellten Vorgehensweise. Als Pressmatrize wurde eine Spezialanfertigung der *Maassen GmbH* verwendet (siehe Anhang 9.2.2). Abb. 5.14 zeigt die zur Befüllung der Tankröhren vorgenommenen Einzelschritte. Jede Röhre wurde unter Schutzatmosphäre mit 16 Pellets bestückt (pro Pellet ca. 4 g, h = 10 mm und Ø = 20 mm – vgl. Anhang 9.5.5). Anschließend wurde die Verschlusskappe mit dem Thermoelement eingeführt und gasdicht verschraubt. Die Messspitze des Thermoelements sitzt in der Mitte der Tankröhre und kann beliebig versetzt werden. Vor Einbau der Tankröhren in das Thermostat wurden diese evakuiert, wodurch eine bessere initiale Befüllung mit Wasserstoff gewährleistet ist.

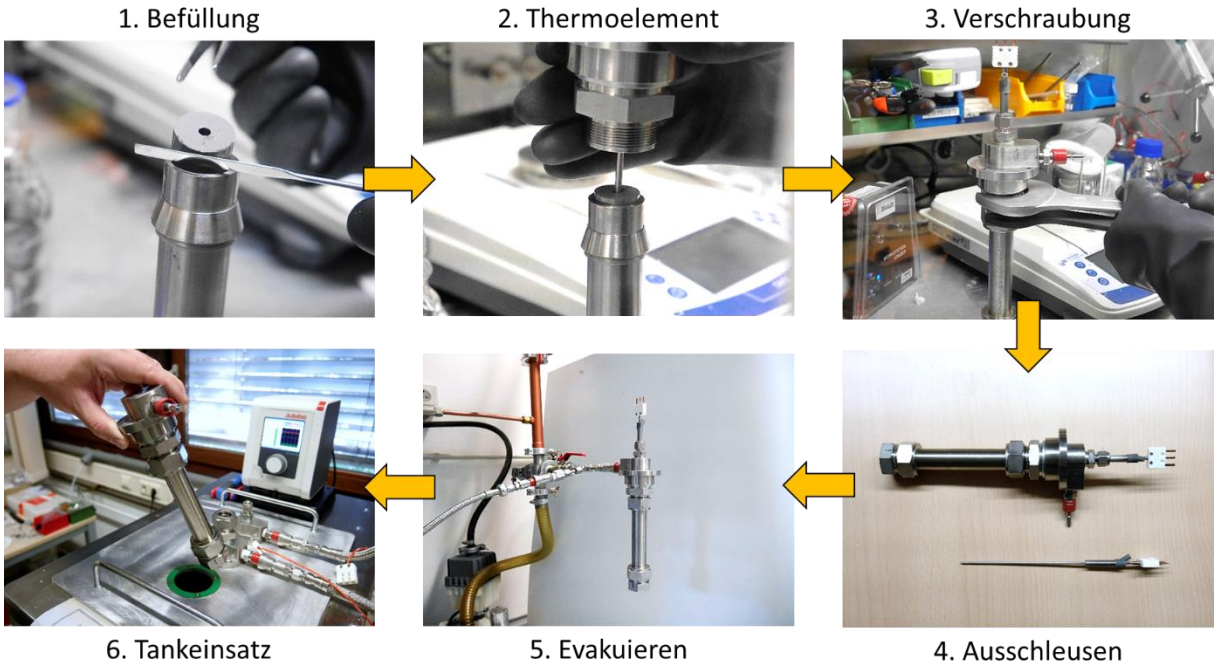


Abb. 5.14: Einzelschritte zur Befüllung der Tankröhren mit $NaAlH_4$-Pellets (HZG-Material). Die Schritte 1 – 3 finden innerhalb der Handschuhbox unter N_2-Schutzatmosphäre statt, wohingegen die Schritte 4 – 6 an Umgebungsatmosphäre erfolgen können.

5.3 Sensoreinheit

Aus den gesammelten Erkenntnissen der materialspezifischen Eigenschaften des Speicher- bzw. Sensormaterials folgt die Notwendigkeit eines einfachen Wechsels des Referenzpellets bei einer Signalverschlechterung. Durch den modularen Tankaufbau kann die Sensoreinheit unabhängig von den Speicherrohren entnommen werden. Dazu müssen lediglich die Verschraubung des Flanschs zur Abdeckplatte und die Schnellkupplung zur Gasverrohrung gelöst werden (Abb. 5.15).

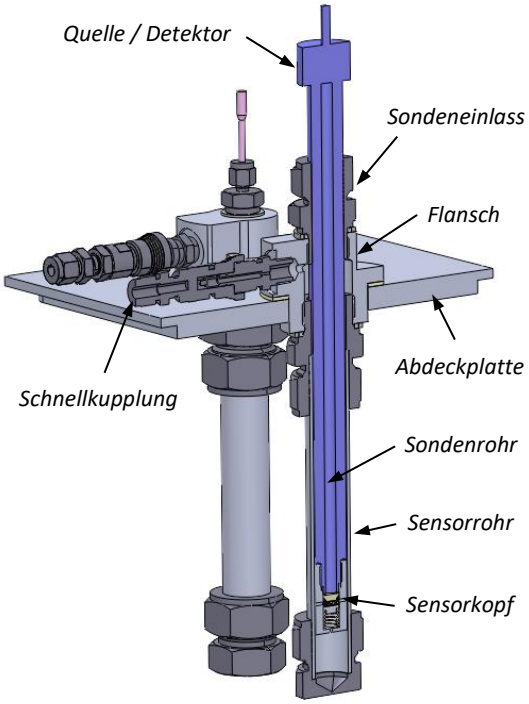


Abb. 5.15: Seitliche Ansicht des Schnittbilds der innerhalb des Tanksystems verbauten Sensoreinheit.

Die Messsonde ist über eine Rohrverschraubung am Sondeneinlass abgedichtet und bildet mit dem Sensorrohr einen von der Umgebung abgetrennten Gasraum. Für die Gasleitung ist zwischen dem äußeren Sensorrohr und dem innenliegenden Sondenrohr eine schmale Lücke berücksichtigt. Zum Austausch des Pellets wird das Sondenrohr aus dem Sensorrohr entnommen. Im Sensorkopf befindet sich das Referenzpellet mit ATR-Element und Anpressfeder, die durch einen Rahmen mit dem Sondenrohr verschraubt sind. Durch die Anpressfeder ist die Kontaktierung zum ATR-Element gewährleistet und thermisch wie auch strukturell bedingte Volumenänderungen bei der Phasenumwandlung des Referenzpellets können ausgeglichen werden. Im weiteren Verlauf werden die einzelnen Entwicklungsschritte der jeweiligen Komponenten hin zum umgesetzten Sensoraufbau erläutert.

5.3.1 Auswahl von Quelle und Detektor

Durch die genutzten Molekülschwingungen im mittleren Infrarotbereich ist die Auswahl von Quelle und Detektor stark eingegrenzt. Allgemein kann zwischen zwei Strategien zur Signalbereitstellung unterschieden werden: Die gleichzeitige Einstrahlung über den gesamten Wellenlängenbereich mit entsprechenden Filtern am Detektor oder die gezielte Einkopplung ausgewählter Wellenlängen durch schmalbandige Quellen (oder Filter an der Quelle) und Verwendung eines Detektors ohne Filter. Hierbei entspricht die erstere Strategie dem etablierten Verfahren, wie es z. B. auch bei CO-Gassensoren angewendet wird [243]. Für den angestrebten Füllstandssensor wurde ebenfalls ein solcher Aufbau angestrebt, was sich folgend begründet:

Schmalbandige IR-Quellen, z. B. in Form von LEDs, sind für den benötigten mittleren Infrarotbereich quasi nicht verfügbar. Kommerzielle IR-LEDs enden bei einer maximalen Wellenlänge von 4,6 μm. Thermische Lichtquellen, z. B. in Form von Halogenlampen, können durch die beschränkte Transmission der verwendeten Gläser nur im nahen Infrarotbereich genutzt werden. Als verwendbare Quellen kommen daher nur heiße Filamente oder mikrostrukturierte Temperaturstrahler in Frage, wie in Abb. 5.16 gezeigt.

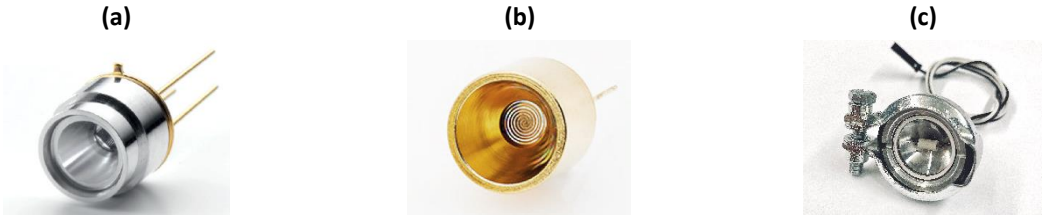


Abb. 5.16: Übersicht gängiger thermischer IR-Quellen: a) Membranemitter (*Heimann*), b) spiralgewundener Filamentemitter (*MicroHybrid*) und c) Keramik Heizelement (*Emerson*).

Für die Auswahl des Empfängers kommen primär sogenannte nicht-dispersive Infrarotdetektoren (NDIR) in Betracht (vgl. Abb. 5.17). Zwei kommerzielle Sensortypen stehen zur Verfügung, die sich in der Art des Messprinzips unterscheiden – die Thermosäule (Thermopile) und der pyroelektrische Detektor. Die Thermosäule liefert ein konstantes Messsignal, das linear mit der Strahlungsintensität wächst. Der pyroelektrische Detektor reagiert auf Signaländerungen, etwa einer Strahlungszu-/abnahme. Dieser ist empfindlicher, benötigt jedoch eine Signalmodulation mit hohen Frequenzen und kann durch das Auftreten eines Mikrofoneffekts das eigentliche Messsignal stören [244]. Daher erscheint eine Thermosäule zur Füllstandserfassung geeigneter und ist zudem deutlich kostengünstiger in der Beschaffung. Thermosäulen in kompakter Bauform (TO-Gehäuse, Ø ≈ 10 mm) können seitens der Hersteller zur simultanen Messung von bis zu vier Kanälen mit individuellen Filtern belegt werden (z. B. Aufnahme eines konstanten Referenzwertes und weiterer wellenlängenabhängiger veränderlicher Intensitätswerte). Nachfolgend wird anhand der spektralen Intensitätsänderungen während der Desorption eine Filtersimulation zur Abschätzung der resultierenden Signalverläufe und Auswahl geeigneter Filtertypen vorgenommen.

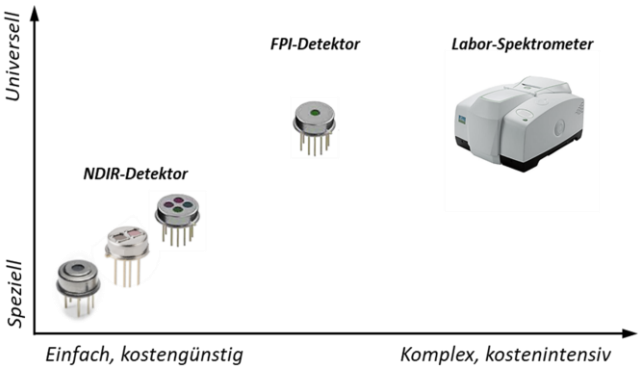


Abb. 5.17: Schaubild verschiedener Detektorsysteme für den mittleren IR-Bereich: Deuteriertes Triglycinsulfat (DTGS) oder Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT) für Laboranwendungen, pyroelektrische Detektoren mit durchstimmbarem Fabry-Pérot-Interferometer (FPI) für Spezialanwendungen mit begrenztem Spektralbereich und nicht-dispersive Infrarotdetektoren (NDIR) zur Messung festgelegter Wellenlängen (bis 4 Kanäle).

Optische Analyse – Filtersimulation: Für die Filterauswahl wurde eine Simulation der qualitativen Intensitätssignale durchgeführt (wie sie am Detektor auftreten würden). Hierzu ist in Abb. 5.18a der spektrale Verlauf einer Desorption über den gesamten erfassbaren Wellenlängenbereich des FTIR-Spektrometers dargestellt. Das rot hervorgehobene Spektrum kennzeichnet den Zustand vor der Desorption und das grün markierte Spektrum den Zustand nach beendeter Desorption. Die stärksten Intensitätsänderungen treten bei Wellenzahlen von ca.

1000 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} auf. Eine hohe Intensitätsänderung bedeutet für den Sensor ein hohes Auflösungsvermögen und ist daher zu bevorzugen. Die Intensitätsänderungen der Molekülschwingungen bei 1630 cm^{-1} ($NaAlH_4$) und 1256 cm^{-1} (Na_3AlH_6) sind demgegenüber verhältnismäßig gering, skalieren jedoch gegenüber der restlichen optischen Signaländerungen direkt mit der gravimetrischen Messung (siehe Kapitel 4.1). Da die FTIR-ATR-Messungen bei 1630 cm^{-1} ($NaAlH_4$) mit einem nichtlinearen Reflexionsverhalten einhergingen, wird diese für die weitere Analyse nicht herangezogen. Nach Anwendung der simulierten optischen Filter (Gaußform der Durchlasskurve mit spektraler Breite von 100 cm^{-1} und 70 % Transmission) mit einer maximalen Transmission bei Wellenzahlen von 1000, 1200 und 1800 cm^{-1} entspricht das optische Signal ebenfalls dem der jeweiligen Filterkurve (Abb. 5.18b). Der filterabhängige Kanal eines Mehrkanaldetektors würde dabei die Strahlungsintensität über die gesamte Breite des entsprechenden Filters detektieren, was der integralen Intensität über den gesamten Wellenzahlbereich entspricht. Diese Messungen sind in Abb. 5.18c im zeitlichen Verlauf der Desorption aufgeführt (normierte Darstellung zur besseren Vergleichbarkeit). Dabei zeigt sich, dass die charakteristischen Verläufe nur geringe Abweichungen zueinander aufzeigen. Da das gesamte optische Signal, ausgenommen bei 1630 cm^{-1} ($NaAlH_4$), im Verlauf der Desorption abnimmt, zeigt auch das aufsummierte Intensitätssignal über den kompletten Spektralbereich (ohne optischen Filter) einen qualitativ ähnlichen Verlauf (Abb. 5.18d). Damit erscheint eine Sensorausführung auch ohne optische Filter als realisierbar. Allerdings sind Aufbauten ohne optische Filter häufig sehr anfällig gegenüber Störsignalen. Daher wurde zur einfachen Detektorvariante ohne Filter auch die Ausführung von Detektoren mit Filtern im Bereich von 1800 cm^{-1} verfolgt. Neben den in diesem Bereich vorliegenden größten Intensitätsänderungen im Messsignal bieten zudem die thermischen IR-Quellen eine höhere Strahlungsleistung gegenüber spektralen Bereichen mit geringeren Wellenzahlen bzw. höheren Wellenlängen.

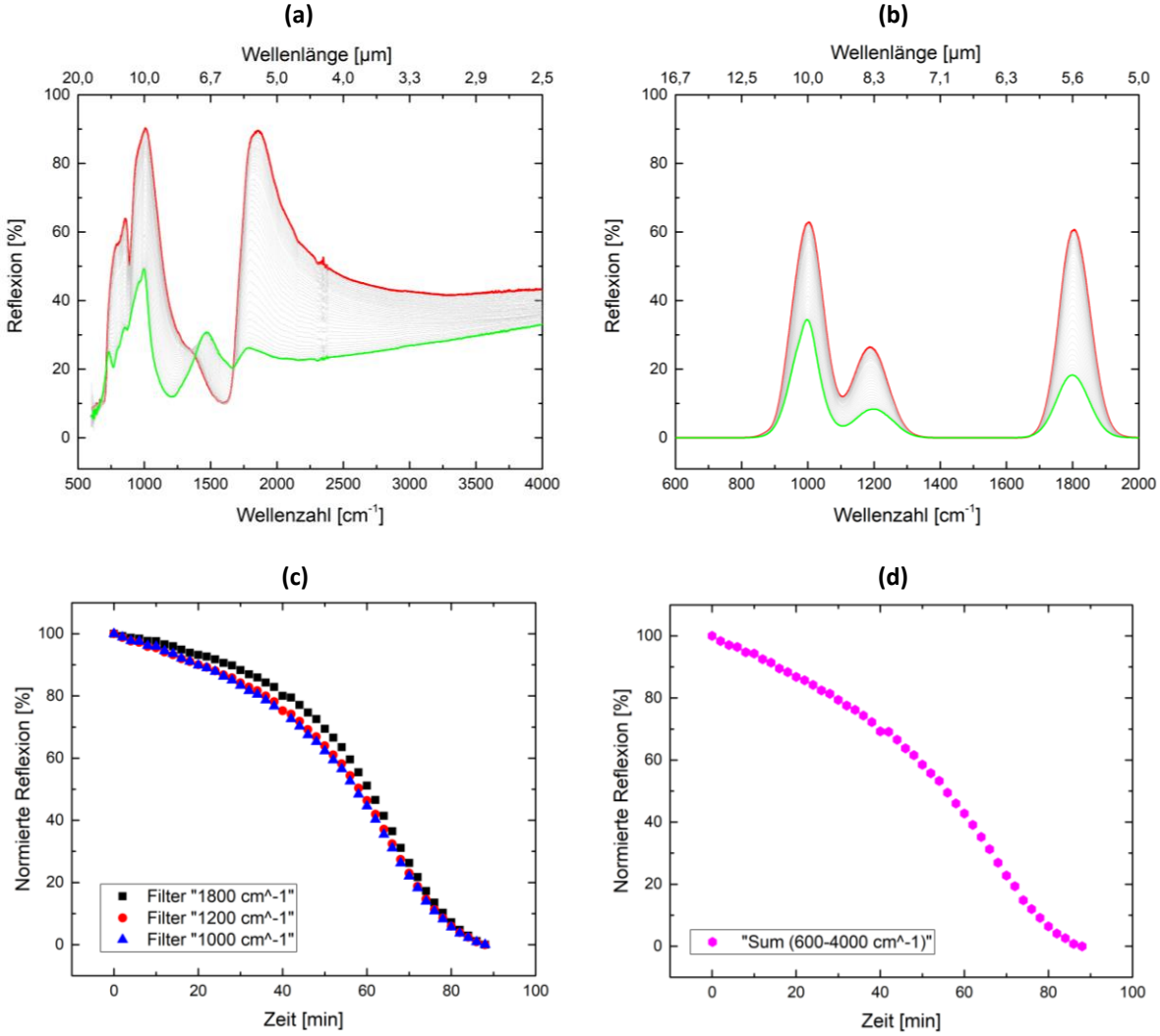


Abb. 5.18: Spektrale Simulation zur Filterauswahl: a) Spektraler Verlauf einer Desorption über den gesamten mittels FTIR-Spektrometer erfassbaren Wellenlängenbereich. b) Überlagerte Darstellung der simulierten Einzelergebnisse bei der Anwendung von drei Filtern bei einer Wellenzahl von 1000, 1200 und 1800 cm^{-1}. c)

Normiertes Signal der aufsummierten Reflexionswerte der entsprechenden Filter im zeitlichen Verlauf der Desorption. d) Signal der aufsummierten Reflexionswerte über den gesamten Spektralbereich ohne Filter.

Filterauswahl: Für die gezielte Filterauswahl zeigt Abb. 5.19a,b die Gegenüberstellung der reinen Reflexionssignale des HSRM- und HZG-Materials. Das Untergrundspektrum wurde in diesem Fall nicht herausgerechnet, da aus technischer Betrachtung das reine Reflexionssignal dem am Detektor des Füllstandssensors auftretenden Signal am ehesten entspricht. Das HSRM-Material zeigt im Vergleich zum HZG-Material deutlich stärker ausgeprägte Signaländerungen bei qualitativ ähnlichem Verlauf. Abb. 5.19c,d verdeutlichen den Zusammenhang über die Darstellung des Differenzsignals (Peak für beide Materialeien bei ca. 1800 cm^{-1}).

Zur exakten Bestimmung der charakteristischen Wellenlängen und Auswahl möglicher Filter zeigt Abb. 5.20 den Vergleich der Differenzsignale des HSRM- und HZG-Materials im Bereich der größten Intensitätsänderung (um 1800 cm^{-1}). Da die Anfertigung maßgeschneiderter optischer Interferenz-Filter durch die hohen Gesamtkosten nicht durchführbar ist (kosteneffizienter Beschichtungsprozess nur für hohe Stückzahlen), muss auf kommerziell vorhandene Filter zurückgegriffen werden. Das schwedische Unternehmen *Spectrogon AB* ist einer der führenden Hersteller und Entwickler optischer Filter und kann auf eine breite Palette bestehender Produkte zurückgreifen. Aus dem vorhandenen Sortiment wurden hierzu passende Lösungen herausgesucht und zu den spektralen Verläufen ergänzt (siehe auch Anhang 9.5.6). Die blauen Linien in Abb. 5.20 kennzeichnen schmalbandige Filter und die pink und blau hervorgehobenen Regionen zeigen den Transmissionsbereich optischer Breitbandfilter. Die schmalen Filter decken teils die Peaks in hoher Übereinstimmung ab, würden durch die starke Signalbeschneidung am Detektor jedoch nur zu äußerst geringen Signaländerungen führen. Die Wahl fiel daher auf den Breitbandfilter „BBP-5040-5715c“ (pink), da dieser für beide Materialien (HSRM und HZG) die relevanten Intensitätsverläufe bestmöglich abdeckt.

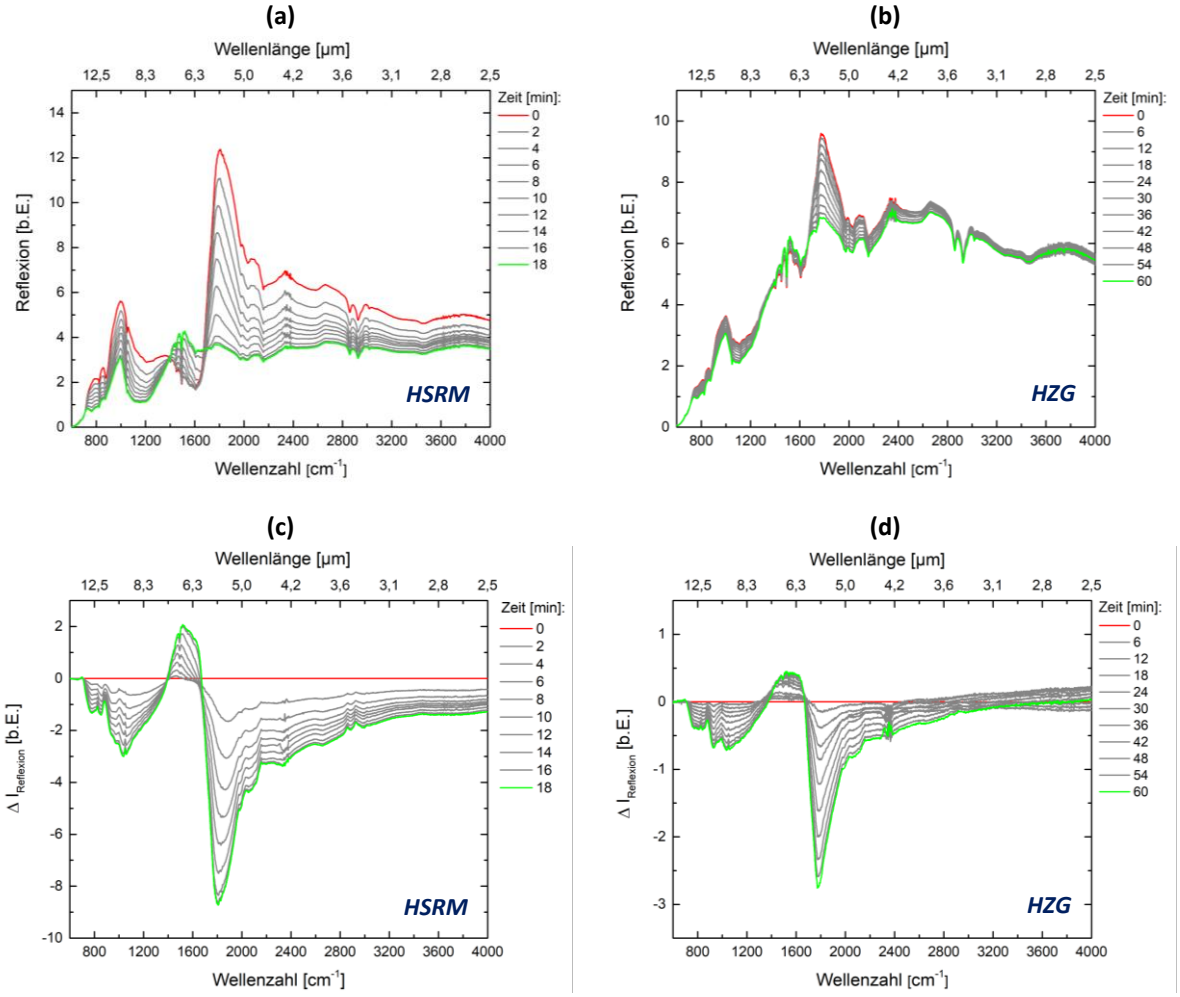


Abb. 5.19: Charakteristische Spektralverläufe während der $NaAlH_4$-Desorption inklusive Untergrundsignal: a) HSRM-Material und b) HZG-Material. Zugehörige Differenzsignale (Intensitätsänderung zum Startspektrum): c) HSRM-Material und d) HZG-Material.

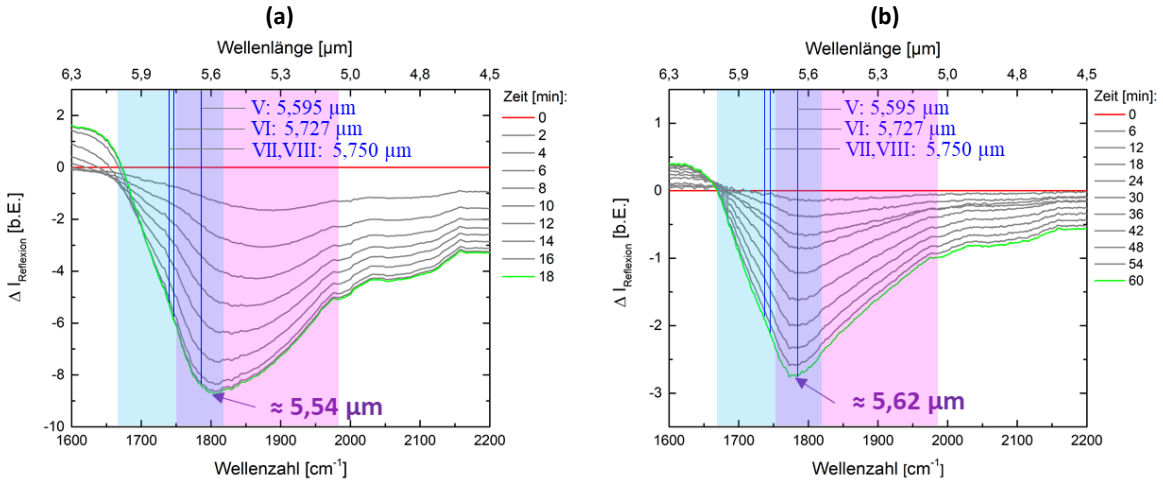


Abb. 5.20: Vergleich der Differenzsignale im Bereich der größten Intensitätsänderung (1800 cm^{-1}) während der $NaAlH_4$-Desorption inklusive Untergrundsignal: a) HSRM-Material und b) HZG-Material. (pink/blau gefärbte Bereiche => optische Breitbandfilter; blaue Linien => schmalbandige optische Filter; Hersteller => *Spectrogon*).

Auswahl von Quelle und Detektor: In Frage kommen Quellen mit einer möglichst gerichteten Abstrahlcharakteristik in dem Wellenlängenbereich um 5,5 μm, da dort die größte Signaländerung über den Ab-/Desorptionsverlauf zu erwarten ist. Für die Detektoren gelten ähnliche Anforderungen, wobei die Filterbestückung die Erkenntnisse der optischen Analyse beinhaltet. Unter Berücksichtigung der späteren Einsatzbedingungen wurden geeignete Varianten ausgewählt (Tabelle 5.1) und in der Anwendung erprobt.

Tabelle 5.1: Ausgewählten Quellen und Detektoren (Details zu Kenndaten und Filtern in Anhang 9.5.6).

Art	Hersteller	Typ	Beschreibung	Eigenschaft
Quelle	Heimann (Axetris)	EMIRS 50	Membranemitter mit Reflektor	sehr kompakt (ca. 5 mm)
		EMIRS 200	Membranemitter mit Reflektor	kompakt (ca. 10 mm)
	Microhybrid	JSIR450-R	Filamentemitter mit Reflektor	kompakt (ca. 10 mm)
	Emerson	-	Keramikemitter mit Reflektor	hohe Leistung, aber groß (ca. 35 mm)
Detektor	Heimann	HISA22	Thermopile ohne Filter (offen)	geringer Signalverlust
			Thermopile mit Thermofilter	Transmission: 3 – 6 µm
			Thermopile mit Spezialfilter	Transmission: 5,04 – 5,71 µm

5.3.2 Signalanalyse von Quelle und Detektor mittels ATR-Küvette

Um die Anwendbarkeit der ausgewählten Quellen-/Detektortypen zu überprüfen und die Nutzung des Summensignals (Breitbandmessung) zu validieren, wurden diese mit Hilfe der ATR-Küvette untersucht. Dazu wurde erneut die Geometrie der Halbkugel ausgenutzt (vgl. Kapitel 5.1.2). Durch die kompakte Bauform mit zusätzlichen Reflektoren[A] zur Strahlformung zeigten sich die Quellen der *Axetris AG* aus Abb. 5.21a am geeignetsten (Vertrieb über *Heimann Sensor GmbH*).

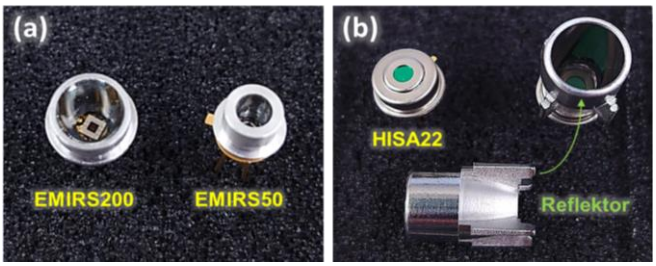


Abb. 5.21: a) Membran-IR-Emitter der EMIRS-Serie und b) Einkanaldetektoren mit Filter und aufgesetztem Sammelreflektor (Kenndaten zu Quellen, Detektoren und Filtern => Anhang 9.5.6).

Für die Testmessungen wurde daher als Emitter der EMIRS 200 herangezogen. Als Empfänger wurde eine zu den Detektoren von *Heimann* (Abb. 5.21b) vergleichbare Variante von *Melexis*[B] mit Si-Breitband-Filter verwendet. Zur Ausrichtung von Quelle und Detektor am ATR-Element einer Küvette wurden mittels 3D-Druck passende Adapter[C] gefertigt (vgl. Abb. 5.22). In der genutzten Testkonfiguration wurden Quelle und Detektor nahe dem Fokuspunkt der ZnSe-Halbkugel positioniert. Dadurch befanden sich diese räumlich nahe zum ATR-Element (vorteilhaft für die optische Datenaufnahme), aber auch dicht an der beheizten Küvette (nachteilig für das Signal-zu-Rauschverhalten durch hohe Temperaturen am Detektor). Die Desorptionsmessungen wurden am Zyklierstand für verschiedene Proben durchgeführt. Durch zyklisches Ein-/Ausschalten[D] des Emitters wurde dessen zusätzliche IR-Strahlung der Wärmestrahlung der aufgeheizten Küvette mit Probe überlagert. Dadurch wurde punktuell und frequenzabhängig ein zusätzliches Strahlungssignal am Detektor in Form eines erhöhten Signalwerts (hier Temperatur [°C]) erfasst. Die Signaldifferenz zwischen ein- und ausgeschalteter Quelle ist wiederum durch die erhöhte IR-Absorption von Na_3AlH_6 vom H_2-Beladungszustand des Alanatpellets abhängig – je höher der H_2-Füllstand, desto höher die Signaldifferenz.

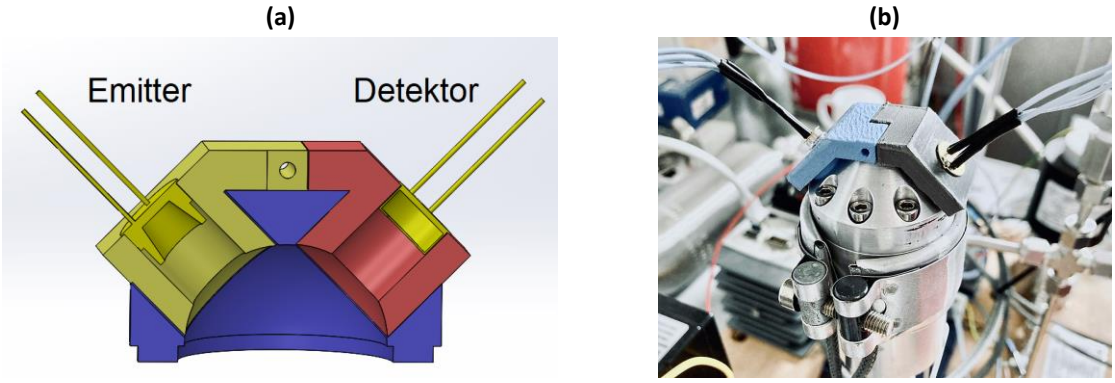


Abb. 5.22: a) Schnittbild des Adapters zur Befestigung von Quelle und Detektor an der ATR-Küvette. b) Aufnahme der Messkonfiguration der Testmessungen.

[A] Reflektoren (Spiegelschichten) zur Strahlformung haben gegenüber Linsen den Vorteil, dass diese kaum Reflexionsverluste mit sich bringen und zudem für einen breiten Wellenlängenbereich anwendbar sind. Linsen benötigen eine hohe Transmission für den entsprechenden Wellenlängenbereich. Die Optiken für den mittleren Infrarotbereich sind daher meist vergleichsweise teuer und können durch die hohen Brechzahlunterschiede (z. B. $n_{Silizium}$ = 3,42) auch hohe Reflexionsverluste beinhalten, sofern keine Antireflexbeschichtung aufgebracht wurde.

[B] Typ „MLX90614ESF_BAA“: Bei dem Detektor werden die analogen Messdaten gegenüber den Empfängern von *Heimann* bereits im Sensorgehäuse digitalisiert und als Temperaturwert ausgegeben (Umrechnungsfaktor: 15,5 mV °C^{-1}). Die Ausgabe von Temperaturwerten ergibt sich aus deren Hauptanwendungsgebiet im medizinischen Bereich (Körpertemperatur-/Atemgasmessung), wodurch im vorliegenden Anwendungsfall die Strahlungswerte des ATR-Signals ebenfalls in Temperaturen ausgegeben werden.

[C] Zur besseren Wärmeleitung wurde auf der Detektorseite edelstahlgefülltes Polyoxymethylene (POM) und auf der Emitterseite günstigeres glasfasergefülltes Polypropylen (PP) verwendet.

[D] Schaltzeitverhältnis = 1:4 [s]

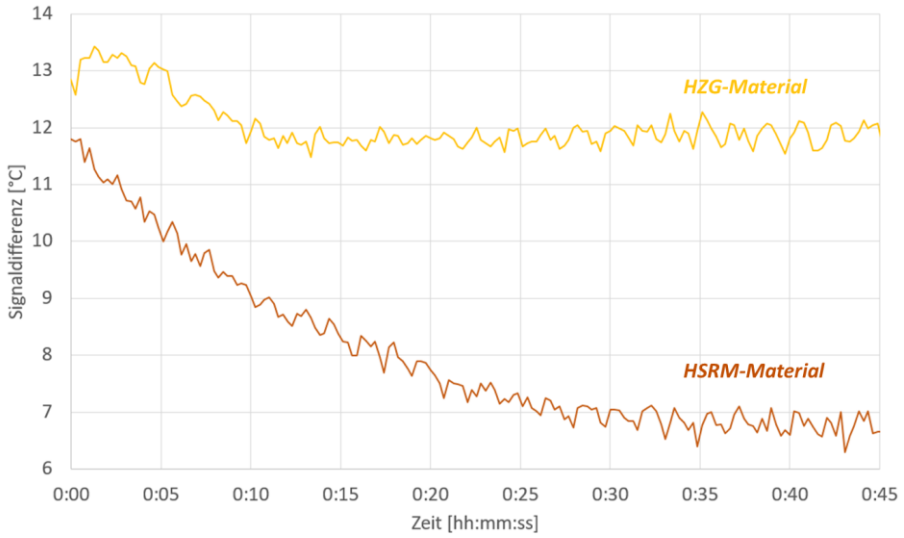


Abb. 5.23: Vergleich der optischen Desorptionsverläufe von Pellets des HZG- und HSRM-Materials (T_{Des} = 120 °C; IR-Detektor: MLX90614ESF_BAA/digital; IR-Quelle: EMIRS 200).

Exemplarisch sind die Differenzsignale im Verlauf der Desorption für HZG- und HSRM-Material in Abb. 5.23 dargestellt. Analog zu den Versuchen am FTIR-Messplatz zeigt das HZG-Material gegenüber dem HSRM-Material eine geringere Intensitätsänderung mit kürzerer Desorptionszeit. Die Signalverläufe beider Materialien liegen im Erwartungsbereich der Desorptionsprozesse. Die Signalgüte entspricht durch das Signal-Rausch-Verhalten einer mittleren Qualität. Dies ist vorwiegend dem Schaltzeitverhältnis wie auch der Nähe der Komponenten zur heißen Küvette geschuldet. Von einer Optimierung wurde an dieser Stelle abgesehen, da das Testszenario nicht den realen Betriebsbedingungen entsprach. Dennoch demonstrierte die vergleichsweise einfache Messung die Anwendbarkeit des Messprinzips zur Erfassung des Füllgrads mit den ausgewählten Quellen und Detektoren und einer Breitbandmessung (IR-Summensignal).

5.3.3 ATR-Einheit

Prinzipiell sind für die Konzeption der ATR-Einheit vielseitige Designansätze möglich (vgl. Anhang 9.5.2). Um eine kompakte Messsonde zu realisieren, sollte der Strahlverlauf entlang der gleichen optischen Achse (in-axis) stattfinden. D. h. die Ein-/Auskopplung des Signals verläuft räumlich über den annähernd gleichen Weg. Die Vorgabe schränkt mögliche ATR-Geometrien erheblich ein. Ein Ansatz besteht in der kombinierten Nutzung des ATR-Elements zur Signalabnahme und Signalführung in Form eines länglichen Zylinderstabs (Abb. 5.24a). Jedoch bringt die dazu erforderliche Baugröße des ATR-Elements erhebliche Material- und Fertigungskosten mit sich. Ein weiterer Ansatz liegt in der Einpressung des ATR-Elements in die Probe (Abb. 5.24b). Zwar erwies sich die Abformung einer ATR-Geometrie mittels Stempelstruktur als möglich (Anhang 9.5.2), jedoch erscheint eine konstante Kontaktierung unter Berücksichtigung der thermisch und mechanisch wechselnden Belastungen während der Ab-/Desorption nur schwer realisierbar. Daher wurde ein Designansatz entsprechend Abb. 5.24c mit geführter Probenanpressung gewählt. Neben der Form des ATR-Elements galt es die Materialauswahl entsprechend der optischen sowie der mechanischen und thermischen Anforderungen zu berücksichtigen (Anhang 9.5.2). Ideal wäre, durch die zugleich hohe chemische Stabilität, die Verwendung eines Diamant-Elements. Daraus würden allerdings enorm hohe Material- und Fertigungskosten resultieren. Zirkonoxid (ZrO_2) als gängiger Diamantersatz zeigte ebenfalls keine Festkörperreaktion zu $NaAlH_4$, scheidet aber durch den zu geringen Transmissionsbereich aus (Anhang 9.5.2). Daher wurde analog zum Aufbau der Messküvetten ein ATR-Element aus Zinkselenid mit einem dünnen Diamantblättchen (100 μm) als Schutzschicht verwendet[A]. Die Aufnahme des gefertigten ZnSe-Kristalls (*Korth Kritsalle GmbH*) mit Diamantscheibe (*DiamondMaterials*) ist in Abb. 5.24d dargestellt.

[A] Die chemische Abscheidung einer dünnen Diamantschicht auf der Oberfläche eines ZnSe-Elements ergab sich nach der Rücksprache mit Herstellern optischer Elemente als technisch nicht durchführbar (Problematik der Schichttrennung).

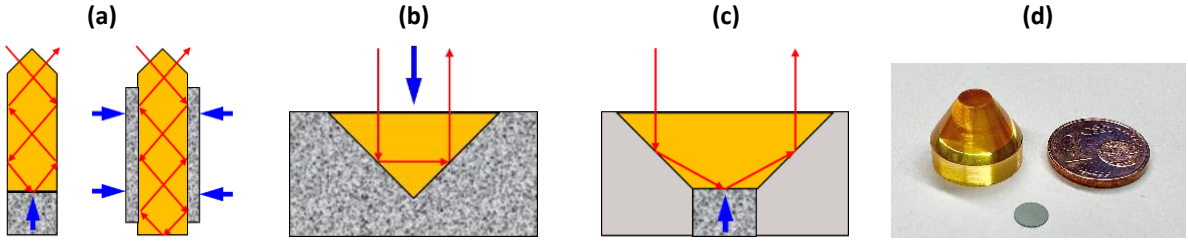


Abb. 5.24: Übersicht verschiedener Geometrien der ATR-Einheit (rote Pfeile = Strahlverlauf; blaue Pfeile = Anpresskraft): a) Mehrfachreflexion (Zylinderstab), b) Doppelreflexion (2 Hotspots) und c) Dreifachreflexion (1 Hotspot). d) Gefertigtes ZnSe-ATR-Element in Form eines Kegelstumpfs mit Diamantblättchen.

Die Geometrie ermöglicht eine gezielte Signalführung bei Anpressung eines Probenpellets mit 5 mm Durchmesser. Die reduzierte Probengröße hilft die Gesamtgröße des Sensors zu reduzieren und gewährleistet durch die geringere Kontaktfläche eine gleichmäßigere Anpressung. Abb. 5.25 gibt eine Übersicht zum vorgesehenen Strahlverlauf und dem ausgeleuchteten Kontaktfeld zur Probe. Die räumlich begrenzte Strahleinkopplung an der Oberseite des ATR-Elements verformt den Bündelquerschnitt durch die konstruktionsbedingt runden Flächen des Kristalls bei der Reflexion am Kegelmantel. Dies führt zu einer keulenförmigen Intensitätsverteilung auf der Probenoberfläche (nähere Erläuterungen in Anhang 9.5.2).

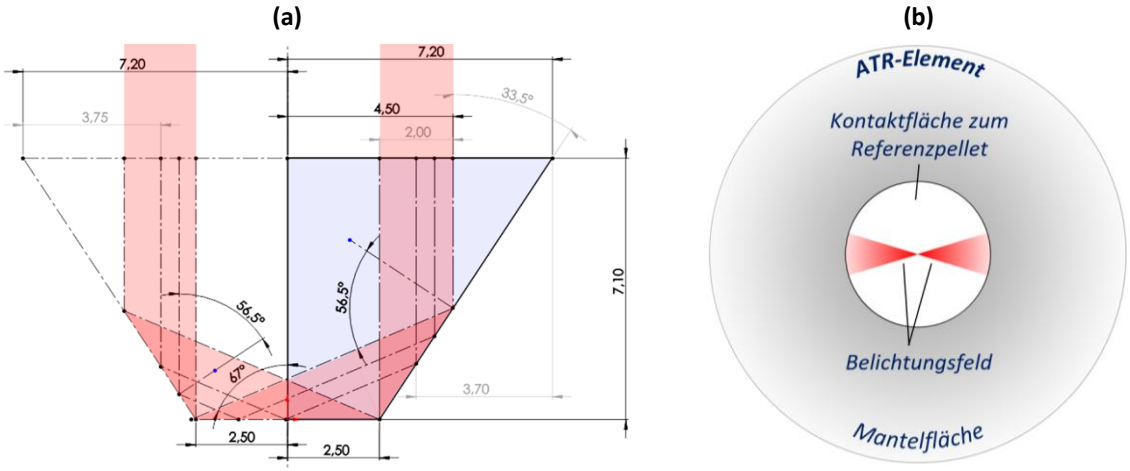


Abb. 5.25: a) Maßskizze [mm] mit Strahlverlauf im Querschnitt des ATR-Elements und b) ausgeleuchtetes Kontaktfeld zum Referenzpellet (Ansicht von unten).

5.3.4 Umgesetzte Signalleitung und Sensoraufbau

Eine Integration von Quelle und Detektor ins Innere des Tanks nahe dem ATR-Element kommt durch die zur Ab-/Desorption des Materials notwendigen Temperaturen (> 100 °C) nicht in Frage[A]. Dies erfordert eine Signalleitung von der Quelle in den Tank zum ATR-Element und wieder aus dem Tank zum Detektor. Die Erprobung von IR-Fasern zeigte hohe Intensitätsverluste (vgl. Kapitel 5.1.2), wodurch der konstruktive Lösungsansatz spezifische Untersuchungen zur Umsetzung einer verlustarmen Signalleitung voraussetzt.

Der Übergang vom ATR-Element zum Tank muss den Betriebsbedingungen standhalten (10 MPa H_2 bis 130 °C). Die Anforderungen[B] fanden innerhalb des konzipierten Sensordesigns aus Abb. 5.26 durch die mechanische Stützung des Kristalls bei gleichzeigt möglichst hoher Strahlungseinkopplung Berücksichtigung. Die Anpressfeder gewährleistet die Kontaktierung zum ATR-Element und gleicht thermisch und strukturell bedingte Volumenänderungen des Referenzpellets aus. Über die im Sondenrahmen integrierten Gaskanäle findet der Gasaustausch zum Referenzpellet statt. Die gefertigten Edelstahlteile sind in Abb. 5.27a gezeigt.

[A] Eine hohe Temperatur am Detektor führt zu einem starken dem Messsignal unterliegenden Hintergrundsignal und verringert die Empfindlichkeit (Differenz zwischen Signal und Rauschen wird zu gering). Weiterhin sollten zugunsten der Sicherheitsaspekte elektrische Komponenten innerhalb des Tanks vermieden werden.

[B] Die Simulationsdaten zur mechanischen Belastung des ATR-Elements sind in Anhang 9.5.2 gegeben.

Trotz der mittels Reflektor erzeugten Richtcharakteristik des Emitters, ließ sich die angestrebte ideale Strahlführung nicht realisieren. Ansätze den Strahlverlauf über ein verspiegeltes Prisma (Abb. 5.27b,c) und eine bauliche Trennung mit Metallstreifen als Trennwand (Abb. 5.27d) zwischen den Lichtwegen von Emitter und Detektor zu optimieren, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Die hohe Streuung und Reflexion innerhalb des Sensorrohrs zeigte einen zu geringen Anteil an nutzbarem Signal[A]. Daher musste eine Lösung gefunden werden, die das eigentliche Messsignal gegenüber dem Signalrauschen bevorzugt weiterleitet und ohne größere Anpassungen am Sensorrohr verbaut werden kann. Weiterhin sollten die bereits erfolgreich an der Küvette getesteten Emitter und Detektoren zur Anwendung kommen. Als Lösung wurde eine Strahlführung mittels innen reflektiver Rohre gefunden[B].

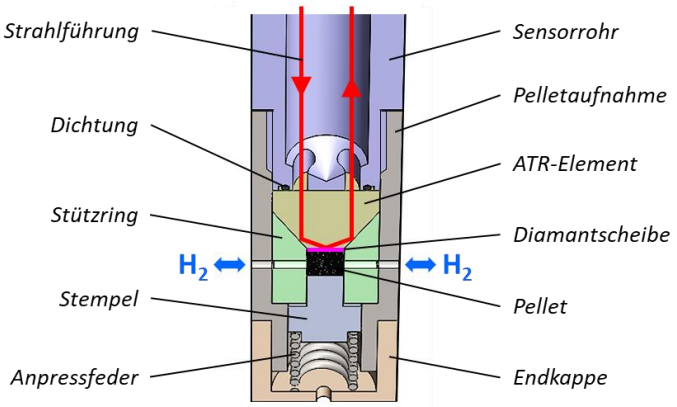


Abb. 5.26: Schnittbild vom Sensorkopf zur Detailansicht des inneren Aufbaus mit idealer Strahlführung (3D-Modell).

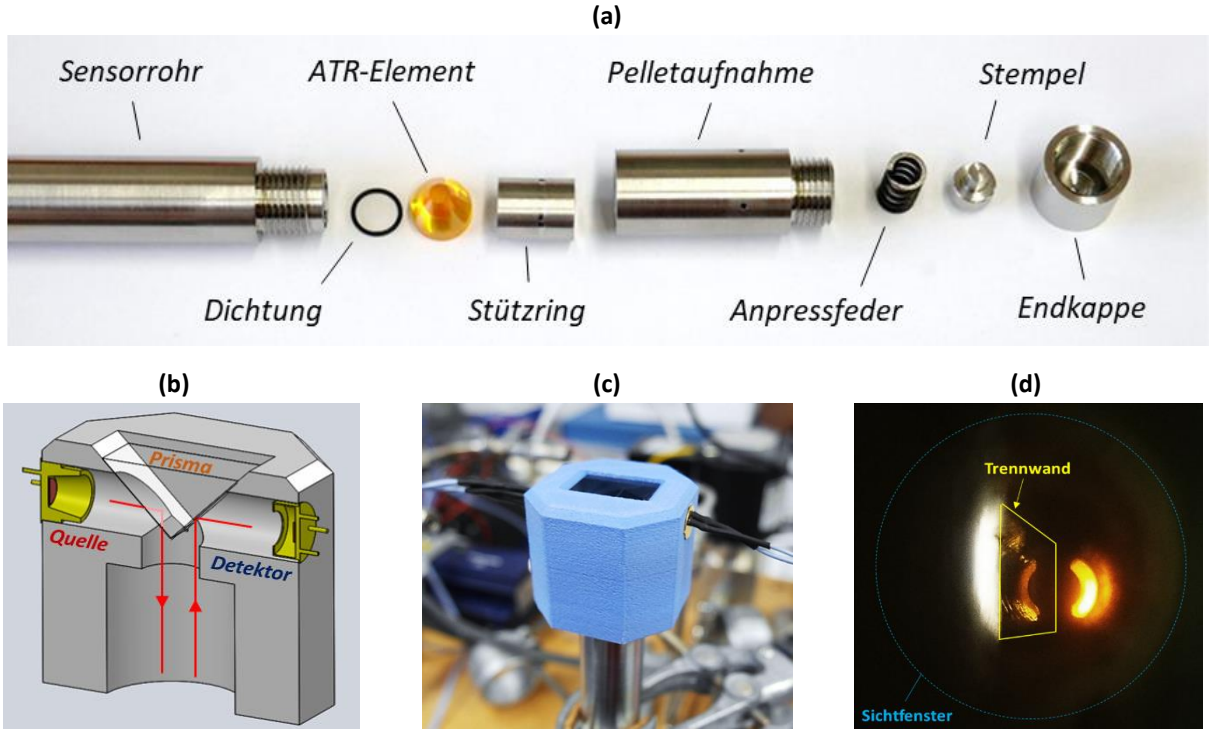


Abb. 5.27: a) Übersicht der gefertigten Edelstahlteile mit ATR-Element. b) Schnittbild des 3D-Modells zur Aufnahme und Ausrichtung der optischen Komponenten (Quelle: EMIRS 200, Detektor: HIS-A22 – ohne Filter) und c) gefertigtes Sensorgehäuse. d) Aufnahme an der Detektorseite bei Einstrahlung von Weißlicht (LED) an der Emitterseite mit Metallstreifen zur Trennung der optischen Wege.

Signalführung mittels Rohrleitungen: Für eine optimierte Signalführung mittels reflektiver Rohre wurden Untersuchungen bezüglich des Strahlverlaufs, der daraus resultierenden Signalintensität und der Ein-/Auskopplung des Signals zum ATR-Element durchgeführt (vgl. Anhang 9.5.3). Prinzipiell gilt es den Zusammenhang zwischen der Reflexionsanzahl und dem Rohrdurchmesser zu berücksichtigen, da die metallische

[A] Emitter: EMIRS 200; Detektor HIS-A22 (ohne Filter) – Die Messung ergab bei höchster Sendeleistung nur ein geringes Differenzsignal (ca. 50 mV) und ab einer Pellet-Temperatur von ca. 65 °C ging der Detektor durch den hohen Rauschanteil der Hintergrundstrahlung in Sättigung.

[B] Eine gerichtete Strahlführung wäre auch durch den Einsatz eines Lasers realisierbar. Lasersysteme für den mittleren IR-Bereich sind aufwendig und mit hohen Investitionskosten verbunden, was dem Grundgedanken der Entwicklung eines einfachen und kommerziellen Füllstandssensors widerspricht. Gleiche Aspekte gelten für empfindlichere Detektorsysteme.

Reflexion gegenüber der Totalreflexion verlustbehaftet stattfindet. Somit führen kleine Rohrdurchmesser zu vielen Reflexionen und dadurch zu hohen Verlusten. Entsprechend der Versuchsanordnung aus Abb. 5.28 wurden Reflexionsrohre mit unterschiedlichen Durchmessern bei einer Länge von 30 cm (entspricht Hin-/Rückweg im Sensorrohr) ausgemessen. Zur jeweiligen Quelle und Detektorvariante (ohne Filter, Breitbandfilter, schmalbandiger Spezialfilter) wurde die Signaldifferenz zwischen eingeschalteter und abgeschalteter Quelle am Detektor erfasst.

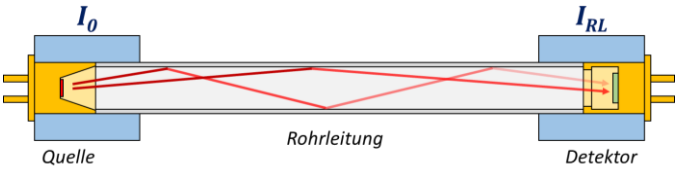


Abb. 5.28: Schematischer Versuchsaufbau zur Erfassung der Reflexionsverluste mittels Rohleitungen.

Die Kombination aus Rohrleitungen mit einem maximalen Außendurchmesser von 4 mm (3,4 mm Innendurchmesser) und der Detektorvariante ohne und mit 3 – 6 μm Filter erwiesen sich am geeignetsten. Für die Detektorvariante mit schmalbandigem Spezialfilter konnten nur geringe Signalintensitäten erfasst werden, wodurch diese keine hinreichende Empfindlichkeit bereitstellt. Als Quelle zeigten sich beide Emittervarianten (EMIRS 200 und EMIRS 50) als nahezu gleichwertig. Der EMIRS 200 kann größenbedingt allerdings nur bei einer Strahlführung mit Umlenkprisma verwendet werden, was wiederum die effiziente Kopplung zu den Rohrleitungen erschwert. Zur direkten Einkopplung kommt daher lediglich der kompakte EMIRS 50 in Betracht.

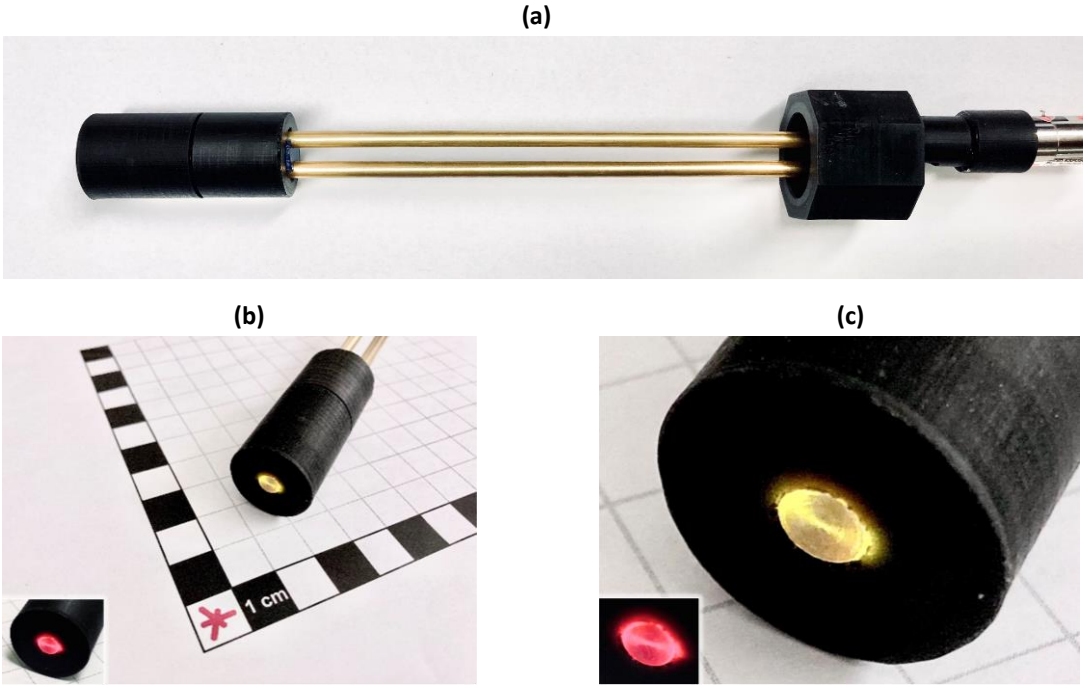


Abb. 5.29: a) Testaufbau zur Integration und Ausrichtung der optischen und elektronischen Komponenten (Reflexionsrohr, ATR-Element, Quelle und Detektor). b) Detailaufnahmen des Sensorkopfs mit c) Strahlverlauf (weiße LED und Diodenlaser).

Zur Verifizierung der gefundenen Lösungsvariante wurden alle relevanten Komponenten (Emitter, Detektor, Messingröhrchen, ATR-Element) in einen 3D-gedruckten Testaufbau integriert (Abb. 5.29a). Hierzu wurde das Sensorgehäuse angepasst, wodurch Emitter und Detektor ohne Umlenkprisma in linearer Ausrichtung zum Sensorrohr stehen. Die Tests ergaben ein um den Faktor vier[A] besseres Signal gegenüber der Variante ohne reflektiver Rohrführung. Da die IR-Strahlung nicht sichtbar ist und mit einer Thermokamera keine befriedigenden Bilder erzeugt werden konnten, wurde die Überprüfung mit einem gerichteten roten Diodenlaser und einer diffusen Weißlicht-LED ergänzt (Abb. 5.29b,c). Die Beobachtung des keulenförmigen Belichtungsfelds folgte den theoretischen Überlegungen zum Strahlverlauf (vgl. Kapitel 5.3.3).

[A] Messung bei Raumtemperatur ergaben ein Differenzsignal von ca. 14 °C entsprechend 210 mV (15,5 mV °C^{-1}).

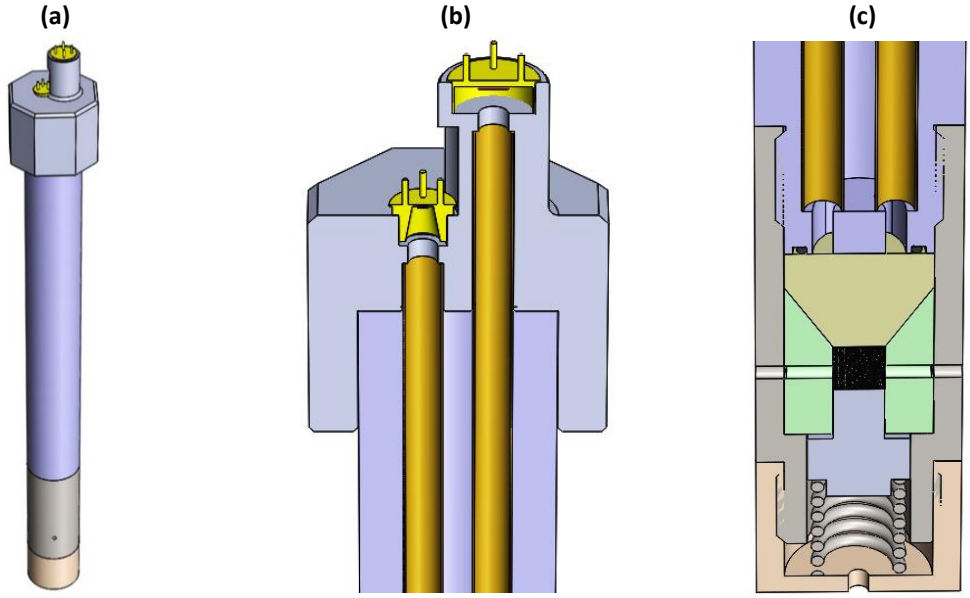


Abb. 5.30: Umgesetzter Sensorentwurf: a) Gesamtdarstellung, b) Querschnitt des oberen Sensorgehäuses mit Quelle und Detektor und c) Querschnitt des optischen Sensorkopfs mit ATR-Element, Referenzprobe und Anpressmechanismus.

Umgesetzter Sensoraufbau: Für den Aufbau wurden die Edelstahlteile für die Positionierung der Rohleitungen im Sensorrohr leicht angepasst. Die lineare Ausrichtung von Quelle/Detektor zu den Sensorrohren mit dem 3D-gedruckten Gehäuse wurde übernommen. Abb. 5.30 zeigt das 3D-Modell des Gesamtaufbaus. Transmissionstests lieferten die gleichen Resultate zum zuvor vermessenen Testaufbau.

5.3.5 Sensorbestückung mit Referenzpellet

Für die Bestückung des Füllstandssensors mit $NaAlH_4$ (HSRM-Material) wurden Pellets mit 5 mm Durchmesser verwendet[A]. Die Kompaktierung erfolgte analog zu der in Kapitel 3.1 dargestellten Vorgehensweise. Abb. 5.31a,b zeigt die Aufnahme eines Sensorpellets zur Bestückung des Sondenrohrs. Die Reflexionen an der Kontaktfläche kennzeichnen die optische Oberflächengüte.

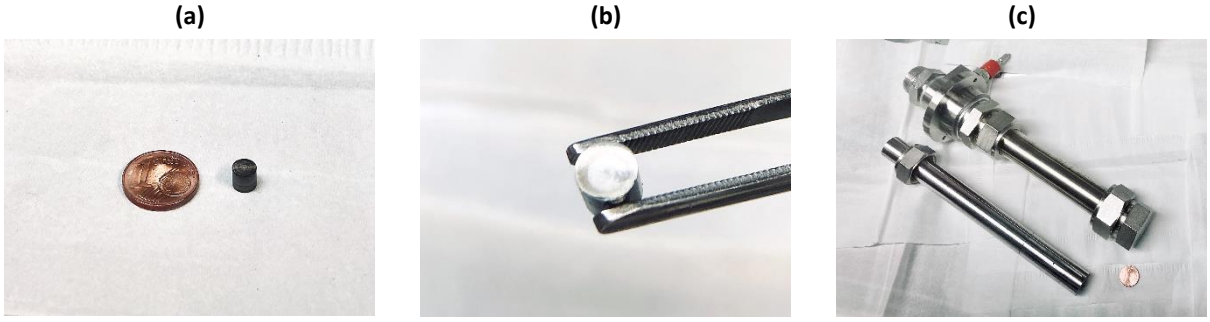


Abb. 5.31: a) Gesamtaufnahme und b) Kontaktfläche eines Sensorpellets (Ø = 5 mm) aus $NaAlH_4$ zum Einbau als Referenzmaterial in den Sensorkopf des c) inneren Sondenrohrs (vorne) mit äußerem Sensorrohr (hinten).

Für die Integration zum Tank wird das innere Sondenrohr aus Abb. 5.31c in das äußere Sensorrohr eingeführt und druckdicht verschraubt. Der Aufbau aus Sonden- und Sensorrohr kann anschließend in das Thermobad eingefügt und mit dem Sensorgehäuse inklusive Sensorelektronik (Quelle / Detektor) verbunden werden.

[A] Pressmatrize der *Maassen GmbH* – Anhang 9.2.2.

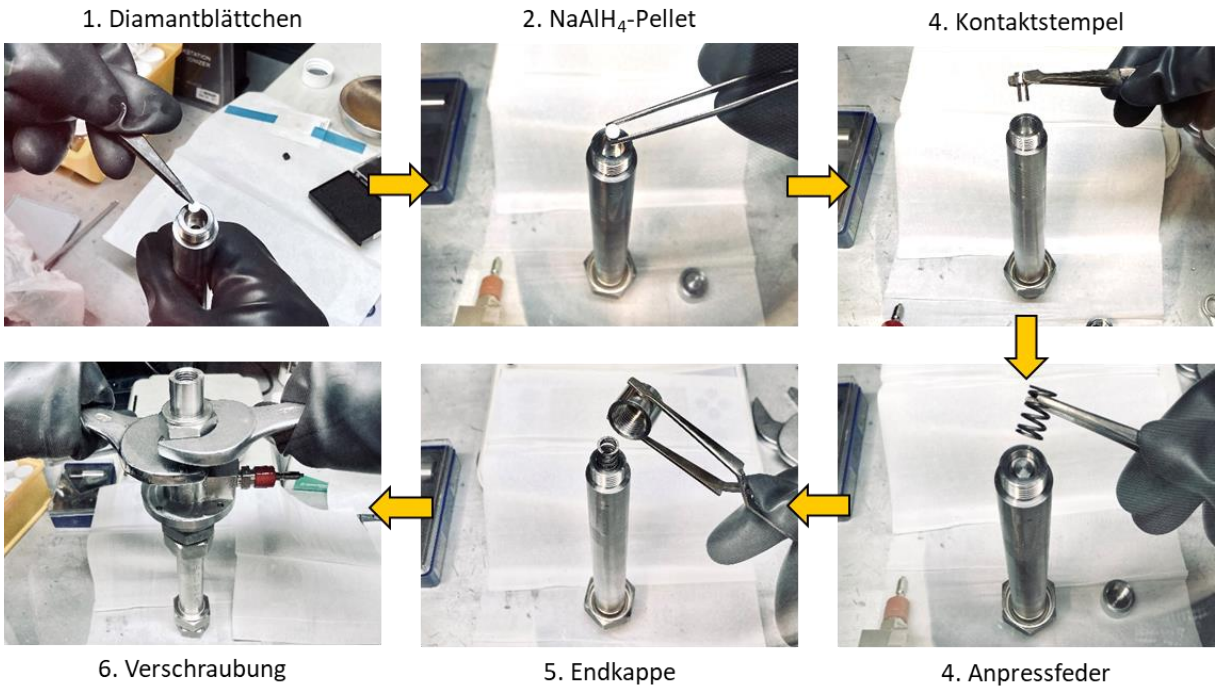


Abb. 5.32: Einzelschritte zur Bestückung des Füllstandssensors mit einem $NaAlH_4$-Pellet als Referenzmaterial. Alle Schritte fanden innerhalb der Handschuhbox unter N_2-Schutzatmosphäre statt.

Die Einzelschritte zur Probenbestückung des Sondenrohrs sind in Abb. 5.32 gezeigt. Alle Schritte wurden unter Schutzatmosphäre durchgeführt. In die Pelletführung mit ATR-Element wird zunächst ein dünnes Diamantblättchen (100 μm; Ø = 5 mm) als Schutzschicht eingelegt. Anschließend kann das $NaAlH_4$-Pellet in die entsprechende Führung eingesetzt werden[A]. Folgend zur Pelletbestückung werden der Kontaktstempel und die Anpressfeder eingesetzt. Durch die Verschraubung der Endkappe zum Sondenrohr erfolgt die Anpressung der Probe zum ATR-Element. Nach der Verschraubung des äußeren Sensorrohrs mit dem Sondenrohr ist dieses von der umgebenden Atmosphäre abgetrennt. Vor dem Einbau in den Thermostat wurde der Sensor analog zur Befüllung der Tankröhren evakuiert (Kapitel 5.2.3), um eine initiale Befüllung mit Wasserstoff zu erleichtern.

[A] Hierbei ist besonders ein Verkanten des Referenzpellets zu vermeiden um Ablösungen kleiner Körner zu umgehen. Diese können zwischen Diamantblättchen und Referenzpellt zu kleinen Lücken führen und somit die Kontaktierung behindern.

(*diese Seite ist absichtlich leer*)

6 Betriebsverhalten

Das aufgebaute Testtanksystem ermöglicht das Sensorverhalten unter Betriebsbedingungen zu erfassen, was Rückschlüsse für die Anwendung in realen Tanksystemen zulässt. Bei der Befüllung und speziell bei der Wasserstoffentnahme wird primär auf den Verlauf der optischen Signale geachtet. Im Fokus der Beobachtung stehen die Signalstabilität und auftretende Abweichungen von den Laborergebnissen sowie eine Analyse der möglichen Ursachen.

6.1 Tanksystem: Be-/Entladung und thermisches Verhalten

Zunächst galt es das Aufheiz-/Abkühlverhalten des Thermostats zu erfassen. Dazu wurden die Tankröhren ersatzweise mit feinkörnigem NaCl befüllt, um eine Aussage zur Wärmeleitung und zum thermisch induzierten Ansprechverhalten des Sensor- und Tanksystems zu erhalten.

Für den Test wurde die Zieltemperatur auf 120 °C gesetzt und der Temperaturverlauf beim Aufheizen und Abkühlen beobachtet. Durch die Messdaten aus Abb. 6.1 ließ sich eine Heizrate von 2,4 °C min^{-1} und eine Kühlrate von 1 °C min^{-1} für den Betrieb ermitteln. Die Kerntemperatur der Tankröhren war immer um ca. 1 °C niedriger als die Badtemperatur. Das stabile Plateau zeigt die hohe Konstanz der Temperaturregelung. Die Innentemperatur der Speicherröhren folgte der Badtemperatur für die Aufheizphase (ca. 40 min) mit ca. 3 min Verzögerung. Für die Abkühlphase (ca. 100 min) waren die Verläufe annähernd identisch.

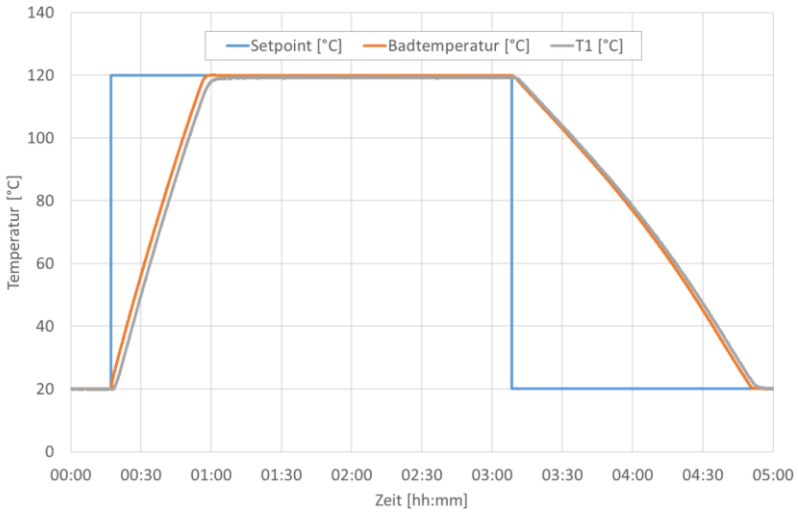


Abb. 6.1: Bestimmung der Heiz-/Kühlrate anhand einer mit feinkörnigem NaCl-Pulver befüllten Tankröhre (bei 10 MPa H_2).

Im nächsten Schritt wurde die vordere Tankröhre (T1) mit Pellets beladen und bei 120°C Badtemperatur und 10 MPa mit Wasserstoff befüllt. Das Nadelventil wurde dabei auf eine Öffnung von 1 % des Maximalwerts gesetzt um bei gedrosseltem H_2-Zufluss die reaktionsbedingte Temperaturerhöhung und das Verhalten des Thermostats zu ermitteln. Mit der Wasserstoffbefüllung stieg die Kerntemperatur des Metallhydridtanks auf 150 °C an (Abb. 6.2). Die Wärmeabfuhr durch die Tankwandung an das Ölbad und die Dimensionierung der Pellets sind somit ausreichend um eine mögliche thermische Veränderung bzw. ein Aufschmelzen[A] des Materials zu unterbinden. Ergänzende Versuche zeigten auch bei voll geöffnetem Nadelventil einen maximalen Anstieg der Kerntemperatur auf 155 °C. Der Temperaturverlauf des Speichermaterials (T1 – gelbe Kurve) folgte der H_2-Flussrate für die Absorption. Dadurch ist zusätzlich die Möglichkeit zur Überwachung des Absorptionsprozesses anhand der Temperaturfühler gegeben. Ebenso war eine leichte Druckabnahme ersichtlich, die sich anschließend wieder ausglich. Die Absorption fand primär innerhalb der ersten 7 min statt, wobei der Großteil der Speicherkapazität erreicht wurde. Im weiteren Verlauf fand eine geringe Wasserstoffaufnahme über einen Zeitraum von 30 – 50 min statt.

[A] Der Schmelzpunkt des Alanats liegt bei 180 °C.

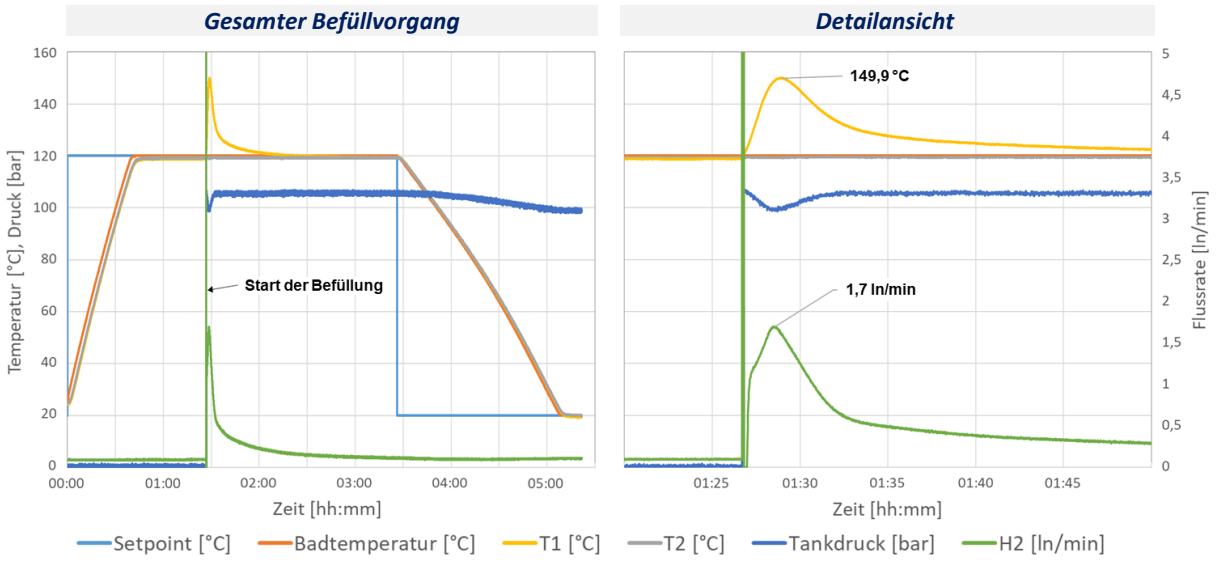


Abb. 6.2: Temperaturverhalten bei der Wasserstoffbeladung der Tankröhre (T1) mit Detailansicht des Befüllvorganges.

Abb. 6.3 zeigt anhand der Volumenflüsse exemplarisch zwei Befüll- und Entleerungszyklen mit Wasserstoff. Messungen am HZG-Material im ATR-Messstand ergaben eine Speicherkapazität von ca. 2,1 Gew.%, was umgerechnet einer erwartbaren Füllmenge von ca. 30 L H_2 für das Tanksystem entspricht. Die Ab-/Desorptionen am Tanksystem zeigten, dass mit ca. 26 – 29 L H_2 in etwa die Laborwerte erreicht wurden. Die Werte der Absorption liegen leicht oberhalb der Werte der Desorption, da durch den Messaufbau teilweise Gasflüsse in vorhandene Totvolumina mit in die Messung eingehen. Die Desorptionszeit bzw. die Raten entsprechen ebenfalls den zuvor erfassten Laborwerten.

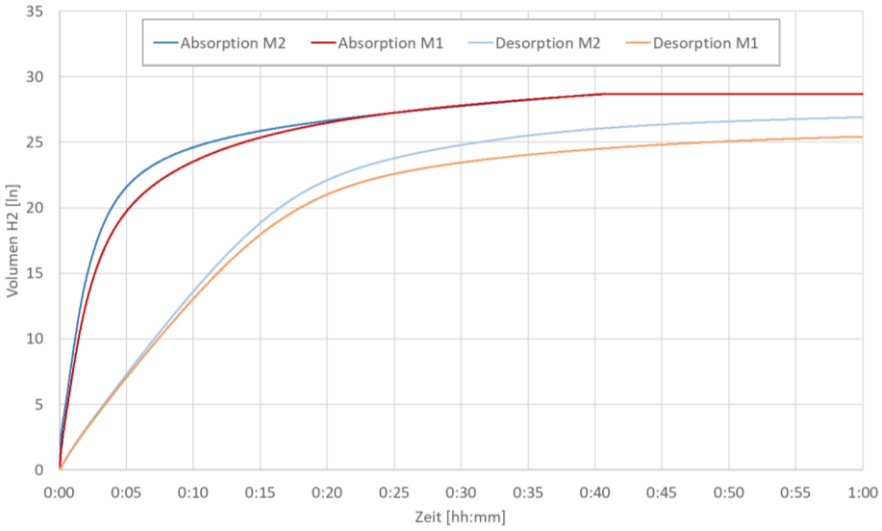


Abb. 6.3: Volumenfluss zur Befüllung und Entleerung des Tanksystems mit Wasserstoff (p_{Abs} = 10 MPa, T_{Abs} = T_{Des} = 120°C).

6.2 Sensoreinheit: Signalverläufe der Ab-/Desorption

Die Vermessung des Referenzpellets innerhalb der Messsonde des Tanksystems erfolgte in Anlehnung an die Untersuchungen aus Kapitel 4.4 bei 120 °C mit wechselnder Be-/Entladung. Für die Versuche wurde der Emitter gepulst betrieben. Zur Aufnahme eines Datenpunkts wurde der Emitter 20-mal ein-/ausgeschaltet, wodurch im Abstand von 10 ms je drei Messwerte am Detektor erfasst und gemittelt wurden (vgl. Abb. 6.4).

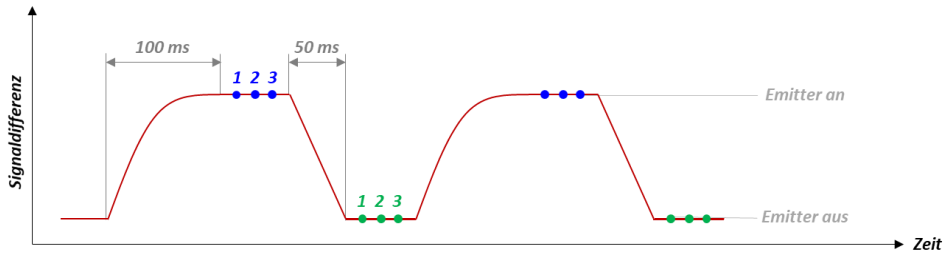


Abb. 6.4: Schema zur optischen Messdatenerfassung über zwei Schaltzyklen (Emitter an/aus).

Aus den 40 Messwerten (20 pro Zustand) für den ein- und ausgeschalteten Emitter wird über die Signaldifferenz ca. alle fünf Sekunden ein neuer Datenpunkt berechnet. Entsprechend der Vorversuche wurde als Detektor das Thermopile (HIS A22 G2150) mit einem 3 – 6 μm Breitbandfilter genutzt. Die Verwendung eines Detektors ganz ohne Filter (offen) erwies sich durch die zu hohe Datenstreuung als zu ungenau[A].

6.2.1 Testmessungen zum optischen Signalverhalten

Der Signalverlauf für zwei Ab-/Desorptionsprozesse mit einem 4 mol% $TiCl_3$-dotiertem Referenzpellet ist beispielhaft in Abb. 6.5 dargestellt. Die Signalzunahme während dem Absorptionsprozess entspricht einem erhöhten Reflexionswert am Detektor, welcher aus der mit Wasserstoff beladenen Phase im Pellet hervorgeht (Umwandlung: Na_3AlH_6 => $NaAlH_4$). Die optische Messung des Sensorsignals zeigt einen vergleichbaren Kurvenverlauf zur Absorptionsmessung der Speicherrohre mittels Massenflussmesser (vgl. Abb. 6.3). Nach ca. 15 min verläuft das Signal annähernd konstant und streut (ca. ± 0,5 mV) um den Mittelwert. Der Messbereich umfasst eine Spannungsänderung von etwa 10 mV. Die Einzelmessungen zeigen eine Abweichung im Absolutwert zueinander, umfassen jedoch einen vergleichbaren Messbereich.

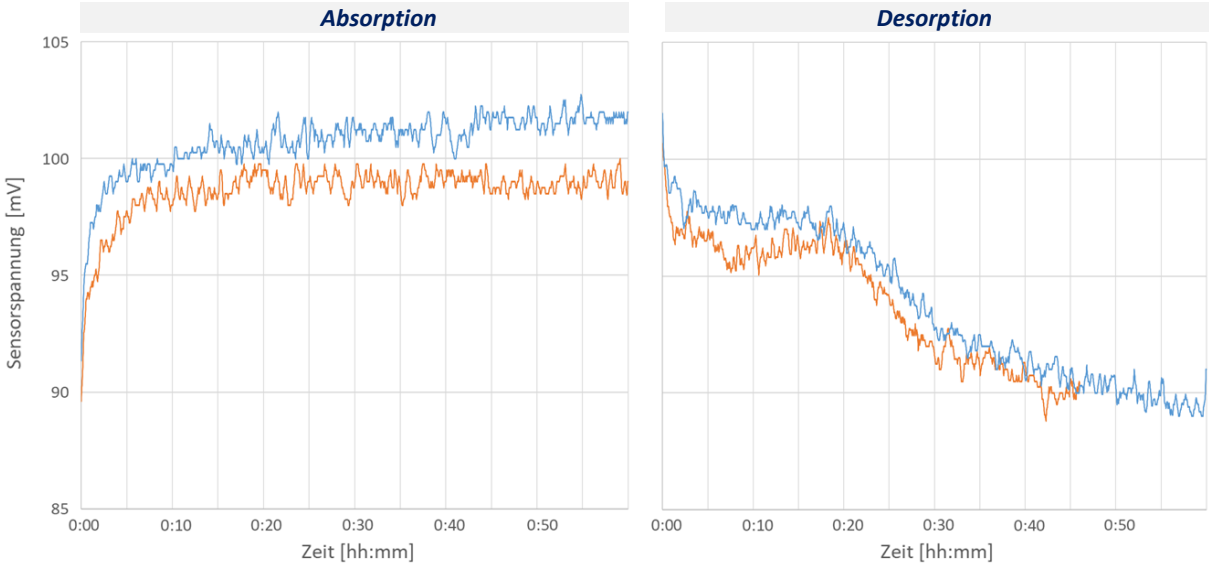


Abb. 6.5: Messung zweier Ab-/Desorptionen am Referenzpellet des Füllstandssensors (T_{Abs} = T_{Des} = 120 °C, Emitter: EMIRS 50, Detektor: HIS A22 mit 3 – 6 µm Breitbandfilter, obere Kurve: Zyklus 13, untere Kurve Zyklus 14).

[A] Die Signalstreuung ergibt sich potentiell durch die Luftkonvektion im Sensorrohr und den damit einhergehenden Temperaturschwankungen am Detektor.

Für die Desorption wurde eine Signalabnahme umgekehrt zur Absorption erwartet, analog zum Desorptionsverlauf der Tankröhren aus Abb. 6.3. Stattdessen fiel das Signal zunächst auf einen Plateauwert, der etwa für 20 min konstant verblieb und erst anschließend für den restlichen Verlauf der Desorption die erwartete Kurve vorwies. Die Sensorspannung und Streuung lagen in einem vergleichbaren Bereich zur Absorption.

Abb. 6.6: Pyrodetektor „LME-336-11" der Firma *InfraTec*.

An dieser Stelle gilt es die Qualität der Messdaten zu diskutieren. Die Spannungsdifferenz des Thermopile-Detektors bei Raumtemperatur ergab Werte von über einem Volt. Demgegenüber erreichte die Messung unter Einsatzbedingungen (T_{TANK} = 120 °C) eine Spannungsdifferenz von lediglich 10 mV. Die vorteilhaften Eigenschaften des Thermopile-Detektors, z. B. gleichförmiges Temperatur-Spannungs-Verhältnis, können wahrscheinlich durch die zu hohen Temperaturen am Sondenrohr nicht länger vorteilhaft genutzt werden. Dadurch bietet dieser eine zu geringe Auflösung zur Datenerfassung. Dies erforderte den Wechsel zu einem alternativen Messprinzip bei gleichem Messaufbau. Pyroelektrische Detektoren haben im Gegensatz zu Thermopiles eine höhere Empfindlichkeit[A], erfassen aber nur Temperaturänderungen. Durch den gepulsten Emitterbetrieb war diesem Umstand bereits Rechnung getragen. Nach Wechsel zu einem pyroelektrischen Detektor mit 3 – 6 μm Breitbandfilter (Abb. 6.6) wurde ein um eine Größenordnung stärkeres Differenzsignal erzielt. Eine hohe Differenz zwischen be-/entladenem Zustand ist vorteilhaft für die Korrelation mit dem Beladungszustand im Tank, da die Zielgröße des Wasserstofffüllgrads genauer ermittelt werden kann.

Abb. 6.7 zeigt exemplarisch den mittels pyroelektrischen Detektor erfassten Ab-/Desorptionsverlauf für drei Sorptionsprozesse (gleiches Pellet wie bei Thermopile). Die Absorptionsverläufe folgen qualitativ den Messkurven des Thermopile-Detektors, sind aber deutlich besser aufgelöst. Die abgeflachten Signalverläufe ab ca. 15 min waren ebenso bei den Messungen der Tankröhren mittels Massenflussmesser zu beobachten (Abb. 6.5). Der Messbereich umfasst Spannungsänderungen von ca. 150 mV bei einer Streuung[B] von etwa 4 mV. Die Einzelmessungen zeigen Abweichungen im Endwert[C] von ca. 30 mV zwischen höchster und niedrigster Kurve (20 % relative Abweichung), bilden den Absorptionsprozess jedoch hinreichend gut ab.

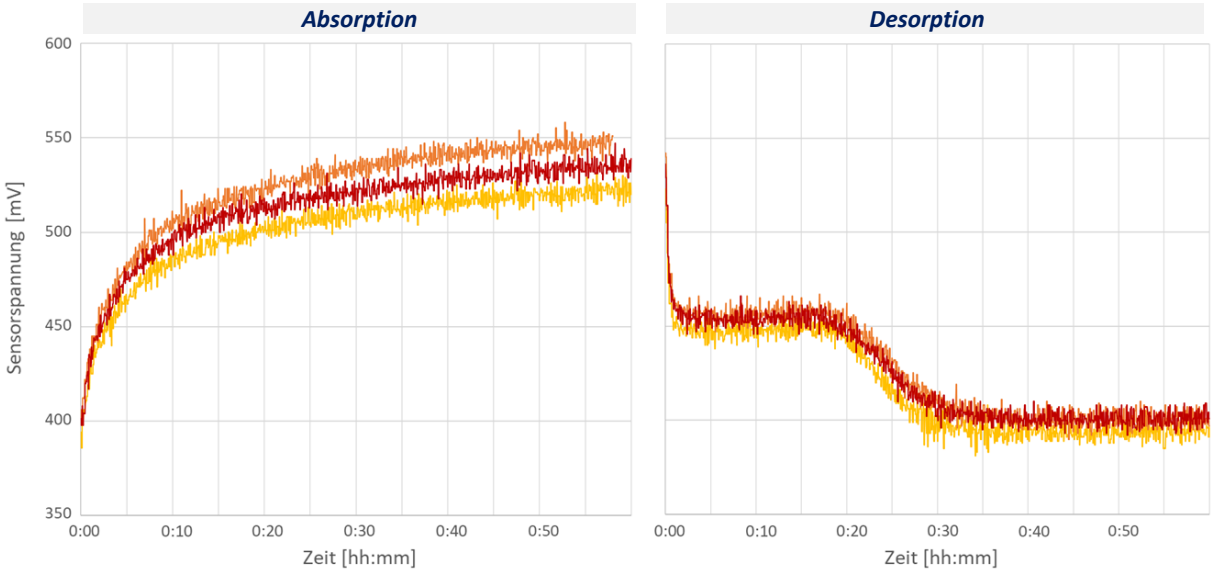


Abb. 6.7: Messung dreier Ab-/Desorptionen am Referenzpellet des Füllstandssensors (T_{Abs} = T_{Des} = 120 °C, Emitter: EMIRS 50, Detektor: LME-336-11 mit 3 – 6 µm Breitbandfilter, von oberer zu unterer Kurve: Zyklus 15 – 17).

Für die Desorptionsmessung mittels pyroelektrischen Detektor wurde ebenso ein ähnlicher Signalverlauf zur Thermopilemessung beobachtet. Der unerwartete Messverlauf ist somit nicht der verringerten Auflösung des

[A] Seitens pyroelektrischer Detektoren besteht allerdings eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Vibrationen, dem teilweise durch die Wahl einer geeigneten Pulsfrequenzen begegnet werden kann.

[B] Eine nachträgliche Datenglättung wurde nicht durchgeführt, da diese für die Füllstandserfassung in Echtzeit auch nicht zur Verfügung steht. Eine weitere Verbesserung durch Anwendung verschiedenster mathematischer Methoden ist möglich.

[C] Bei Anwendung einer Normierung liegen die Kurven übereinander (hier nicht dargestellt).

Thermopiles geschuldet. Durch die höhere Auflösung des pyroelektrischen Detektors zeigte sich mit Ablass des Wasserstoffdrucks (10 MPa) zu Beginn der Desorption ein deutlicher Signalsprung, der wiederum der Druckänderung und den damit einhergehenden wechselnden mechanischen Belastungen im Sensorkopf zugeschrieben werden kann. Anschließend lief das Sensorsignal erneut in einen Plateauwert und zeigte ab ca. 20 min für den restlichen Verlauf der Desorption die erwartete Kurvenform. Für die Desorption ergab sich analog zur Absorption ein vergleichbarer Signalbereich der Sensorspannung. Eine zyklierbedingte Verschlechterung des Signals war auch nach 35 Zyklen noch nicht zu beobachten, was für die Stabilität des Messprozesses spricht (vgl. Anhang 9.6.1).

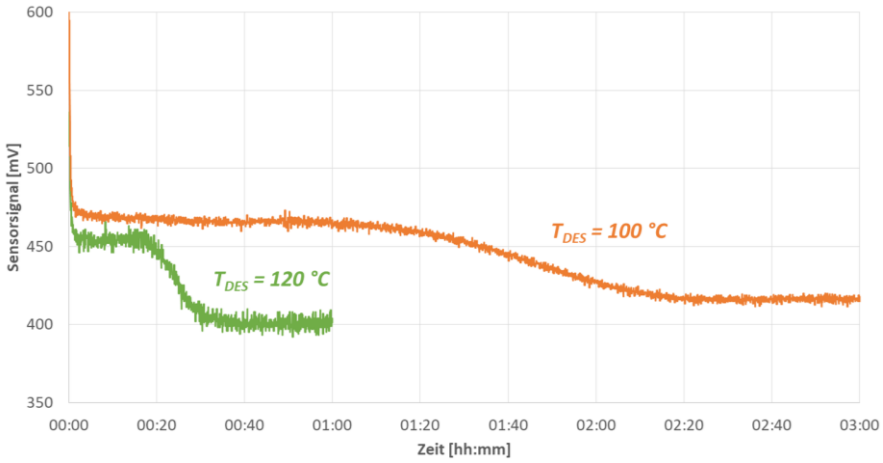


Abb. 6.8: Vergleich der Desorptionsverläufe bei 100 °C und 120 °C Emitter: EMIRS 50, Detektor: LME-336-11 mit 3 – 6 µm Breitbandfilter, untere Kurve Zyklus 19, obere Kurve Zyklus 20).

Während der Absorptionsverlauf eine plausible Kurvenform aufwies, zeigte die Desorptionskurve ein abweichendes Verhalten. Anhand weiterer Testreihen mit unterschiedlichen Desorptionstemperaturen konnte der erfasste Signalverlauf eindeutig dem Sensorpellet und nicht etwa einer fehlerhaften Datenerfassung zugeordnet werden (vgl. Abb. 6.8). Bei einer niedrigeren Desorptionstemperatur lief der Desorptionsprozess ebenfalls langsamer ab – die Kurvenform[A] blieb erhalten. Der Ursprung des Plateaus konnte nicht abschließend identifiziert werden. Eine gehemmte Desorption, im Sinne eines Induktionsprozesses, erscheint abwegig. Eine mögliche Erklärung läge in einer Problematik bezüglich der veränderlichen mechanischen Anpressung. Eine verlängerte Gerade des abfallenden Bereichs würde ungefähr im Startpunkt kurz vor dem Signaleinbruch enden. Für den Fall einer mangelnden Anpressung würde das abfallende Messsignal bei ca. 20 min (Abb. 6.7) erst durch die Volumenausdehnung des Pellets und der dadurch höheren Anpressung an das ATR-Element aufgenommen. Testmessungen bei voll gestauchter Anpressfeder und somit stark erhöhter Anpressung konnten den Effekt allerdings nicht eliminieren. Als weiteren Einflussfaktor gilt es den optischen Strahlverlauf im ATR-Element mit einzubeziehen. Durch die spezielle Form des ATR-Elements führt dieses zu einer inhomogenen Intensitätsverteilung auf der Pelletoberfläche, was wiederum das Messsignal beeinflussen kann (vgl. Anhang 9.5.2 – III). Die finale Klärung erfordert eine Überarbeitung des Strahlverlaufs durch die Anpassung der ATR-Geometrie wie auch des Sondendesigns und ist Bestandteil zukünftiger Untersuchungen.

Anhand der durchgeführten Messreihen zeigte sich eine abweichende Desorptionscharakteristik zwischen Tank- und Sensorsystem. Hierzu sind in Abb. 6.9 die volumetrischen Messungen der Tankröhren den optischen Messungen des Sensors für die Ab-/Desorption gegenübergestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die volumetrischen Desorptionsdaten mit invertierter Achse dargestellt.

[A] Weiterhin zeigte die Desorption bei Anlegen eines Gegendrucks von 4 MPa Stickstoff einen Stopp bzw. konstanten Spannungsverlauf, der nach Ablassen des Gegendrucks wieder dem Signalverlauf folgte (hier nicht gezeigt). Die hohe Reproduzierbarkeit spricht ebenfalls für einen durch das Sensorpellet hervorgerufenen Zusammenhang.

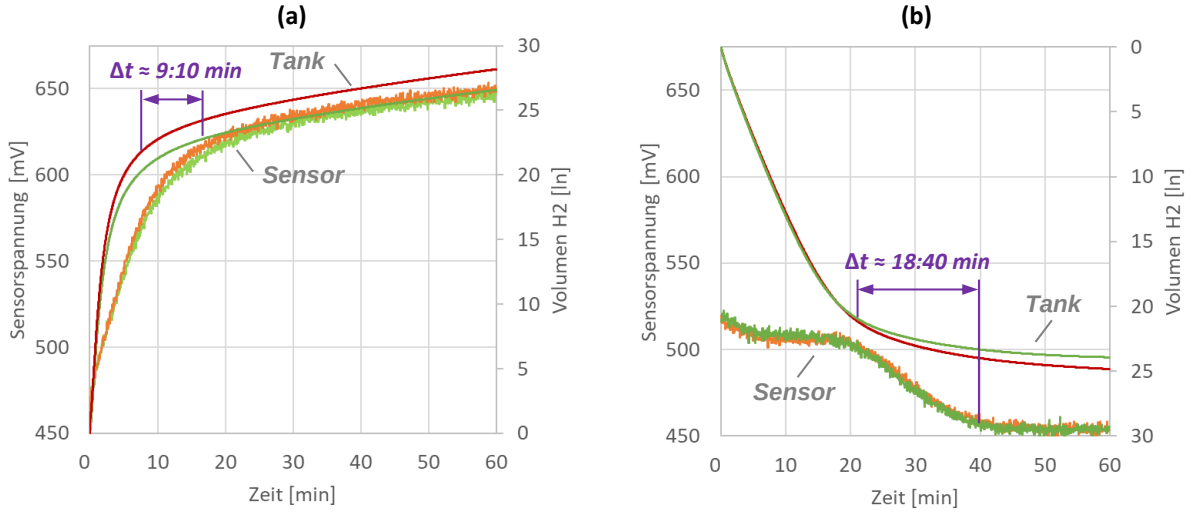


Abb. 6.9: Gegenüberstellung der volumetrischen Gasflussmessung der Tankröhren zur Sensormessung: a) Absorption bei 120 °C mit 10 MPa H_2 und b) Desorption bei 120 °C.

Die Gegenüberstellung offenbart einen zeitlichen Versatz (Δt) der Endpunkte zum jeweiligen Prozess. Das Sensormaterial läuft dem Tankmaterial hinterher. Die Beobachtung ist in Übereinstimmung zu den Desorptionsmessungen aus Kapitel 4.4.1.3. Daher bedarf es der Anpassung der Reaktionsraten zwischen Sensor- und Tankmaterial, was nachfolgend aufgezeigt wird.

6.2.2 Anpassung der Sorptionsraten zwischen Sensor- und Speichermaterial

Um den zeitlichen Versatz zwischen den Endpunkten der Desorptionsprozesse von Tankmaterial und Sensormaterial anzupassen, wurde das für die Testmessungen verwendete Referenzpellet mit 4 mol% $TiCl_3$ gegen ein Pellet mit 6 mol% $TiCl_3$-dotiertem Material ausgetauscht. Abb. 6.10 zeigt das Sensorsignal der Ab-/Desorptionskurven dreier Messreihen. Die Kurvenverläufe zeigen eine ähnliche Form zu den vorherigen Testreihen (Abb. 6.7) jedoch mit deutlich höheren Spannungsänderungen. Diese umfassen für die Absorption einen Bereich von ca. 400 mV. Für die Desorption wurde zugunsten der besseren Darstellbarkeit der Spannungsbereich eingegrenzt. Wie bei den vorherigen Messungen trat ein Signaleinbruch mit Ablass des Wasserstoffdrucks auf (von ca. 920 mV auf 800 mV). Die Spannungsänderung während der Desorption umfasst somit einen Bereich von ca. 300 mV. Die erhöhten Werte sind probenspezifisch und entstammen einer besseren Kontaktierung und nicht dem erhöhten Katalysatorgehalt. Durch die höheren Spannungsänderungen sind auch höhere Abweichungen der Einzelmessungen zueinander erkennbar.

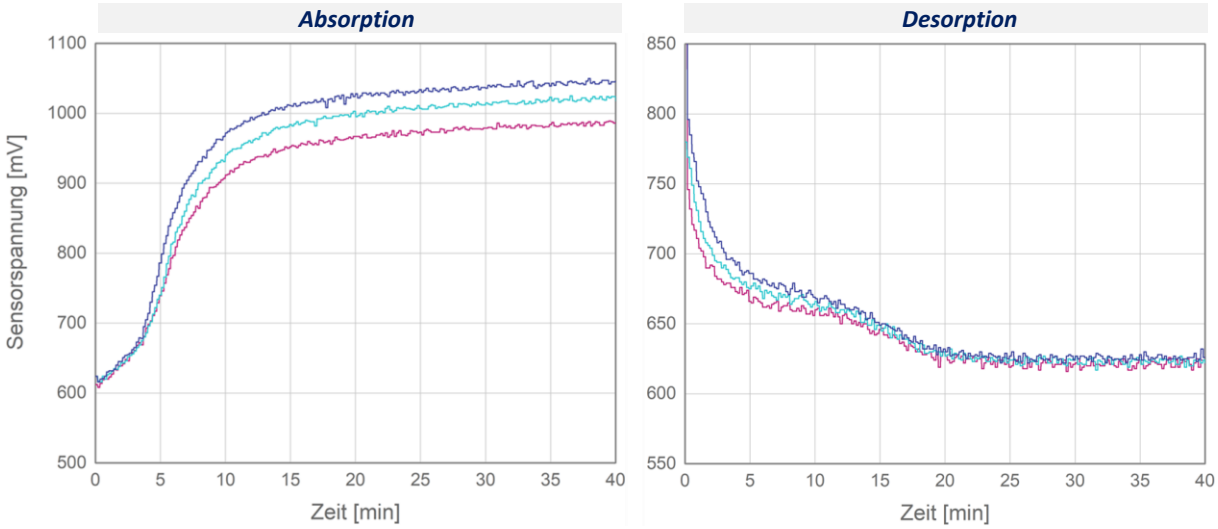


Abb. 6.10: Messung dreier Ab-/Desorptionen am Referenzpellet des Füllstandssensors (Zyklus 15 – 17: von unterer zu oberer Kurve, $T_{Abs} = T_{Des} = 120$ °C, Emitter: EMIRS 50, Detektor: LME-336-11 mit 3 – 6 µm Breitbandfilter).

Die relevanteste Charakteristik zeigt sich zu Beginn der Absorption durch den abweichenden Kurvenverlauf in Form einer S-Kurve. Eine solche Kurvenform ist üblicherweise bei Nukleations- und Keimwachstumsprozessen zu beobachten, die jedoch im Rahmen der kinetischen Analyse (Kapitel 4.4) nicht vorgefunden wurde. Vorwiegend kommen zur Erklärung daher veränderliche Kontaktierungsverhältnisse in Frage. Für die gezielte Klärung des Phänomens besteht weiterhin die Notwendigkeit der Überarbeitung des Sensorkopfdesigns, speziell der Geometrie des ATR-Elements.

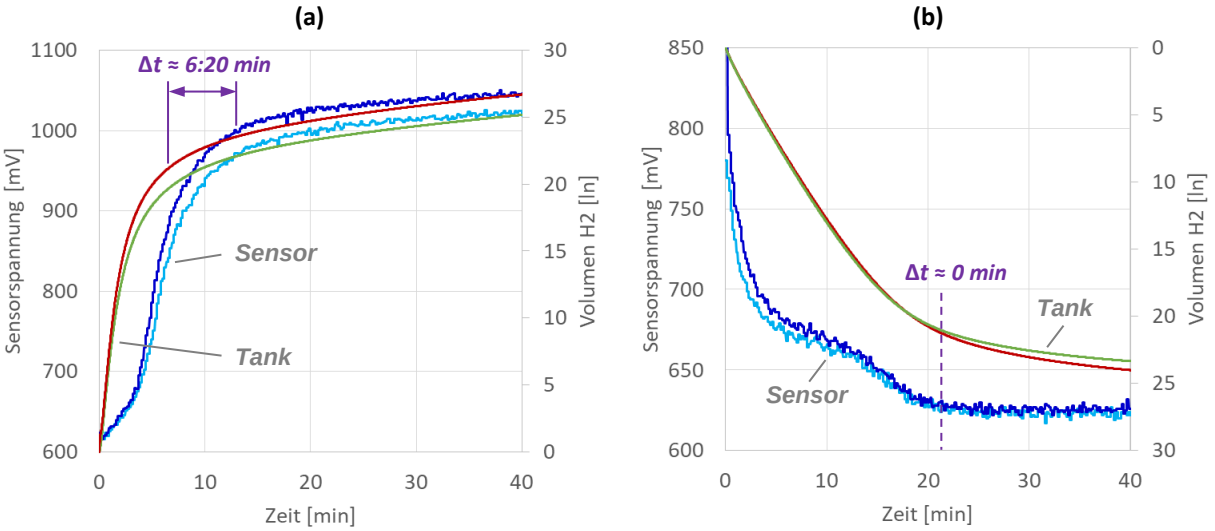


Abb. 6.11: Gegenüberstellung der volumetrischen Gasflussmessung der Tankröhren [ln] zur optischen Sensormessung [mV]: a) Absorption bei 120 °C mit 10 MPa H_2 und b) Desorption bei 120 °C.

Durch den Austausch des Referenzpellets gegen ein Pellet mit erhöhtem Katalysatorgehalt wurde ein schnellerer Reaktionsverlauf erreicht. Analog zu den vorherigen Tests (Abb. 6.9) wurden die volumetrischen Messungen der Tankröhren dem optischen Sensorsignal der Ab-/Desorption gegenübergestellt (Abb. 6.11). Der zeitliche Versatz bei der Absorption ist weiterhin vorhanden, wurde aber deutlich verringert. Bei der Desorption konnten hingegen durch den Pelletaustausch die Endpunkte der Messsignale von volumetrischer Tankmessung und optischer Sensormessung in Übereinstimmung gebracht werden. Eine exaktere Anpassung der Sorptionsraten erscheint mit den hier verwendeten Materialien, auch bei gesteigerter Katalysatorzugabe, nur begrenzt möglich.

Idealerweise werden das Referenz- und Speichermaterial über eine identische Syntheseroute hergestellt, um eine bestmögliche Übereinstimmung der Sorptionscharakteristiken zu erreichen. Dennoch würden sich Differenzen bzw. Einschränkungen bei der Zugabe von Additiven ergeben – etwa zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit. Beispielsweise schließt die gängige Zumischung von Graphit, bei der Verwendung als Speichermaterial, eine Nutzung als Referenzmaterial durch die zu hohe IR-Absorption aus. An dieser Stelle könnte für das Referenzmaterial alternativ ein höherer Aluminiumgehalt oder eine Zumischung ähnlicher Stoffe zur Steigerung der Wärmeleitung Anwendung finden (weiterhin bei gleicher Syntheseroute). Verbleibende Sorptionsunterschiede, aufgrund einer abweichenden Wärmeleitung zwischen Sensor- und Tankmaterial, könnten analog zum hier dargestellten Vorgehen über eine Variation des Katalysatorgehalts angepasst werden.

Ein wesentlich komplexerer Ansatz zum Angleich von Sensor- und Tanksignal, besteht in der Verwendung zweier Referenzpellets für die getrennte Betrachtung des Absorptions- und Desorptionsprozesses. Für das Monitoring des Füllstandes wären die Referenzpellets bezüglich ihrer Materialzusammensetzung auf den jeweiligen Prozess optimiert. Ein solcher Lösungsansatz erfordert allerdings einen höheren apparativen Aufwand in Form von getrennten Signalpfaden und Detektorkanälen oder der Verwendung zweier separater Messsonden für den Absorptions- und Desorptionsprozess.

(*diese Seite ist absichtlich leer*)

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde durch Vereinfachung und Anpassung einer komplexen optischen Labormethode ein sondenbasiertes Sensorkonzept zur Füllstandsmessung an Metallhydridtanks mit Natriumalanat realisiert. Für die Sensorentwicklung galt es eine Vielzahl verschiedenartiger physikalischer, materialwissenschaftlicher und messtechnischer Fragestellungen unter Berücksichtigung der jeweiligen anwendungstechnischen Rahmenparamter zu beantworten. Anhand von Vorüberlegungen ergaben sich dazu drei übergeordnete Kernpunkte, an denen sich die Sensorentwicklung orientierte. Diese sind das Materialverhalten sowie die Konzeptionierung der Sensorsonde und des Testtanksystems (Abb. 7.1). Hierbei zeigte sich die Komplexität der Gesamtproblematik, da viele Fragestellungen aufeinander einwirken und nicht getrennt voneinander betrachtet werden können. Beispielsweise orientieren sich elementare Komponenten des Sensors, wie Quelle und Detektor, an den optischen Eigenschaften des Speichermaterials. Konstruktive Aspekte der Messsonde, wie die druckdichte und thermisch stabile Durchführung zum Tank, werden hingegen vom Tankdesign beeinflusst. Letzteres richtet sich durch das benötigte Thermomanagement und Druckniveau wiederum nach den Materialeigenschaften.

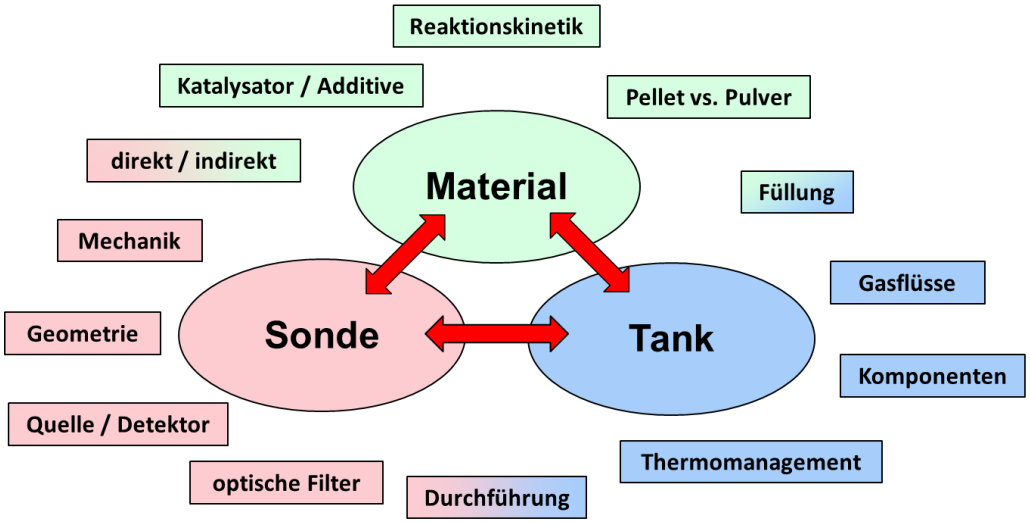


Abb. 7.1: Übersicht bearbeiteter Kernpunkte und Teilaspekte zur durchgeführten Sensorentwicklung.

Trotz gegenseitiger Abhängigkeiten dominieren die materialspezifischen Fragestellungen, da ohne deren Beantwortung keine zielgerichteten Lösungsansätze für die Sensor- und Tankkonzeptionierung gefunden werden können. Daraus ließ sich folgende Methodik ableiten: Zunächst galt es das relevante Materialverhalten für das Sensorkonzept[A] zu erfassen. Auf Grundlage der Erkenntnisse zur Materialanalyse folgte die Bearbeitung der Fragestellungen bezüglich der Sensorgestaltung. Hierfür wurden bereits Aspekte des späteren Tanksystems mitberücksichtigt und umgekehrt. So ergab sich die Notwendigkeit zur Verwendung zweier unterschiedlich hergestellter Alanatmaterialien – das Speichermaterial für den Testtank und das Sensormaterial als Referenz im Füllstandssensor.

Entsprechend dem zuvor erläuterten Vorgehen wurden die jeweiligen Untersuchungen und Analysen bezüglich des verwendeten Speichermaterials Natriumalanat, als auch betreffend der technischen Seite zur Überführung der Labormethode in eine Sensoranwendung, bearbeitet. Die wesentlichen Erkenntnisse sind nachfolgend aufgeführt. Für eine detaillierte Erörterung und Diskussion der Messergebnisse sei auf die jeweiligen Zusammenfassungen der Unterkapitel verwiesen.

Materialspezifische Untersuchungen: Zentrales Thema der materialspezifischen Untersuchungen war die Betrachtung des Desorptionsprozesses des ersten und zweiten Reaktionsschritts ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6 =>

[A] Dies gilt allgemein für alle materialspezifischen Sensorsysteme und auch für alternative optische sowie nicht-optische Sensorkonzepte.

NaH) von $CeCl_3$- und $TiCl_3$-dotierten Pelletproben. Für die erste Umwandlungsreaktion wurde für das optische und gravimetrische Messsignal eine annähernd gleichförmig verlaufende Wasserstoffabgabe beobachtet. Der zweite Zersetzungsschritt zeigte durch die ungleichförmige Desorption und den geringen spektralen Intensitätsänderungen hingegen erhebliche Hürden in Hinblick auf eine einfache Füllstandsermittlung. Weiterhin erfordert die zweite Reaktionsstufe höhere Desorptionstemperaturen bei vergleichsweise geringer Restwasserstoffmenge im Material. Als Konsequenz wurde für den Sensoraufbau die Füllstandsermittlung auf den ersten Reaktionsschritt beschränkt. Dadurch konnte der Sensoraufbau vereinfacht werden, da keine weiteren optischen Messkanäle für die zweite Umwandlungsreaktion erforderlich wurden.

Die optischen Untersuchungen zum Einfluss der Materialzusammensetzung auf die spektralen Charakteristiken wiesen einen erheblichen Einfluss des im Tankmaterial als Additiv enthaltenen Graphits nach. Dadurch ergaben sich zu geringe Intensitätsänderungen der Schwingungsbanden während der Umwandlungsreaktion, was die Verwendung zweier unterschiedlicher Materialien begründet – als Referenz im Sensor und zur Wasserstoffspeicherung im Tank. Für das Referenzmaterial kam somit die Zumischung von Graphit nicht in Betracht. Was die verwendeten Katalysatoren ($TiCl_3$ und $CeCl_3$) angeht, konnten hingegen keine relevanten Veränderungen auf die Form der Spektren festgestellt werden.

Ein weiterer Einfluss auf die Spektrenform äußerte sich anhand der anomalen Dispersion. Für den umgesetzten Füllstandssensor hat diese durch die gewählte Messanordnung keine Auswirkung auf das Messsignal. Jedoch zeigten die Untersuchungen die Möglichkeit auf, den Effekt vorteilhaft durch eine veränderte Messgeometrie zu nutzen. Dadurch kann eine gezielte Form- und Intensitätsveränderung der Spektren erreicht werden, etwa um Intensitätsveränderungen in einem günstiger zu messenden Wellenzahlbereich zu verstärken. Aufgrund der Beobachtungen konnte zudem eine Abschätzung zum Brechungsindex des verwendeten $NaAlH_4$-Materials erfolgen ($n_{NaAlH4} \approx 1{,}7$ für den Wellenlängenbereich $> 4{,}5\ \mu$m).

Für die technische Nutzung spielt das Zyklierverhalten, d. h. die Änderung der Materialeigenschaften durch wiederholte Ab-/Desorption, eine entscheidende Rolle. Über die Zyklierung kann sich die Oberflächenmorphologie einer Pelletprobe aufgrund der verschiedenen Materialveränderungen (z. B. Granularität, Volumen, Zusammensetzung) verändern und in unerwünschter Weise zu den spektralen Veränderungen beitragen. Daher wurde der erste Reaktionsschritt ($NaAlH_4 => Na_3AlH_6$) des Referenzmaterials im Hinblick auf die Stabilität des optischen Signals untersucht. Es wurde festgestellt, dass sich das optische Signal mit zunehmender Anzahl von Ab-/Desorptionszyklen verschlechtert. Anhand abgeänderter Zyklierparameter zeigte sich, dass Temperaturwechsel zwischen Betriebs- und Ruhezuständen (respektive > 100 °C und 20 °C Umgebungstemperatur) das Signal weiter verschlechtern. Mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie wurde zudem eine Aufrauhung der Pelletoberfläche als Folge der Zyklierung beobachtet. Anhand verschiedenartiger Ansätze zur Gewährleistung einer langfristigen Signalkopplung stellten sich zudem Maßänderungen in der Oberflächenebenheit als dominierender Einflussfaktor für die Qualität des optischen Signals heraus. Die Ergebnisse legen daher nahe, die Kontaktfläche zu verkleinern, um den Einfluss der Ebenheit zu reduzieren. Im Zusammenhang mit der entwickelten Messsonde wurde dies durch die Halbierung der Pelletdurchmesser von 10 mm (Labormethode) auf 5 mm (Sensor) berücksichtigt. Weiterhin zeigte die Messsonde, dass die Vermeidung einer wechselnden Kontaktkraft zu ATR-Element vorteilhaft für die Signalstabilität ausfällt – Anpressvorrichtung zur ATR-Kontaktfläche und Referenzpellet sind im gleichen Gasraum.

Neben dem optischen Zyklierverhalten galt es, das Verhalten zur Wasserstoffdesorption während der Zyklierung zu erfassen. Dies ist insbesondere für den Angleich der Desorptionsrate des Sensormaterials zum Tankmaterial von Relevanz. Im Rahmen von Zyklierversuchen zeigte der Aktivierungsprozess, hin zu einer gleichbleibenden Wasserstoffdesorption, Abweichungen zwischen Tank- und Sensormaterial. Bezüglich der Speicherkapazität erreichten beide Materialien im Lauf der Zyklierung einen konstanten Wert von ca. 2,1 Gew.% (> 10 Zyklen, $NaAlH_4 => Na_3AlH_6$). Jedoch verblieben deutliche Unterschiede in der jeweiligen Desorptionsrate – das Sensormaterial lief dem Tankmaterial hinterher. Zur Anpassung wurde eine Variation der Katalysatorzugabe am Sensormaterial vorgenommen. Die resultierenden Materialkenndaten, u. a. der ratenlimitierende Schritt, wurden anhand einer kinetischen Analyse bestimmt. Dabei lag der Fokus auf den Aktivierungsenergien, da diese den Temperaturbereich der Umwandlungsreaktion festlegen. Der Reaktionsmechanismus hingegen bestimmt die Form der Desorptionskurve. Weichen die Mechanismen zu stark voneinander ab, kann keine ausreichende Anpassung des Desorptionsverhaltens erfolgen. Für das Tankmaterial wurde eine Aktivierungsenergie von 92,7 kJ mol^{-1} berechnet, was den Zielbereich darstellt. Aus der Analyse erwies sich das $CeCl_3$-dotierte

Material durch die bereits hohe Aktivierungsenergie des unzyklierten Materials als ungeeignet (E_a = 115,2 kJ mol^{-1} bei 2 mol%). Das $TiCl_3$-dotierte Material zeigte dagegen bei gleicher Katalysatormenge einen Wert von 84,7 kJ mol^{-1}. Für das zyklierte Material wurde ein Wert von 101,5 kJ mol^{-1} erfasst. Erhöhte Mengenzugaben von 4 mol% und 6 mol% lagen mit 89,9 kJ mol^{-1} und 98,5 kJ mol^{-1} in einer ähnlichen Größenordnung. Die Umwandlungsreaktionen des Sensormaterials finden somit innerhalb eines zum Tankmaterial vergleichbaren Temperaturbereichs statt. Bezüglich der Desorptionsrate lag das mit 6 mol% $TiCl_3$-dotierte Material am nächsten zum Tankmaterial. Als Reaktionsmechanismus folgten die Pelletproben des Sensormaterials, unabhängig vom verwendeten Katalysator und auch bei zusätzlicher Zugabe von Graphit, einem Reaktionsablauf nach dem Modell Nullter-Ordnung (oberflächenlimitiert). Demgegenüber zeigte das Tankmaterial einen Reaktionsverlauf nach dem Modell des zweidimensionalen Grenzflächenmechanismus der geometrischen Kontraktion (shrinking core). Da die unterschiedlichen Mechanismen allerdings einen ähnlichen Reaktionsverlauf vorweisen, können die unterschiedlichen Materialien dennoch für eine Anpassung des Desorptionsverhaltens herangezogen werden. Anders äußerte sich das Verhalten von pulverförmigem Material. Hier wurde für Tank- und Sensormaterial primär eine schnellere Desorption mit stark abfallender Rate zum Reaktionsende beobachtet. Diesbezüglich wurde für beide Materialien in Pulverform ein gegenüber Pellets abweichender Reaktionsmechanismus nach dem Modell der zweidimensionalen Diffusion ermittelt. Die Verwendung einer Pulverschüttung zur Tankfüllung ist somit nicht möglich, da durch die Differenzen im Desorptionsverlauf kein akkurates Monitoring des Füllgrades über ein im Sensorkopf verbautes Referenzpellet gewährleistet ist.

Es lassen sich folgende Kernaussagen treffen:

- Für Pellets zeigt der erste Schritt ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) eine gleichförmige Wasserstoffabgabe, wohingegen der zweite Schritt (Na_3AlH_6 => NaH) eine unstetige Desorption bei geringer spektraler Intensitätsänderung vorweist.
- Als tendenziell größter Einflussfaktor auf die spektrale Form und den ratenlimitierenden Mechanismus kommt die Syntheseroute zur Materialherstellung in Betracht.
- Die Materialzyklierung verringert die optische Signalqualität durch eine veränderte Oberflächenmorphologie am Pellet.
- Für eine stabile Kontaktierung zwischen Pelletprobe und ATR-Element ist eine reduzierte Kontaktfläche von Vorteil. Ebenso sollten die Probe und Anpressvorrichtung zum ATR-Element in einer Druckebene installiert werden, um eine gleichförmige Anpressung zu gewährleisten.
- Die Desorptionscharakteristiken zwischen Pellet- zu Pulvermaterial sind durch zu hohe Differenzen im Kurvenverlauf nicht aneinander angleichbar.

Technische Untersuchungen: Anhand der Analyse der optischen Intensitätsänderungen wurde der Wellenlängenbereich um etwa 5,5 μm als besonders geeignet ermittelt, da dort die größten Intensitätsänderungen während der Umwandlungsreaktion auftreten. Als passende IR-Quelle für diesen Bereich wurde ein thermischer Membranemitter gefunden. Für die Signalaufnahme und den Betrieb im Sensor erwies sich ein pyroelektrischer Detektor als geeignet. Für die Auswahl optischer Filter wurde eine Simulation zum Verlauf der qualitativen Intensitätssignale am Detektor durchgeführt. Dabei zeigte das aufsummierte Intensitätssignal über den komplett erfassbaren Spektralbereich (ohne optischen Filter) einen qualitativ ähnlichen Signalverlauf zu simulierten Filtern in den Bereichen mit hoher Intensitätsänderung. Aus den Simulationsergebnissen folgte die Auswahl eines schmalbandigen Filters und eines Breitbandfilters zur Erfassung der gesamten spektralen Intensitätsänderungen im mittleren Infrarotbereich. Im Test war der schmalbandige Filter jedoch durch die zu geringe Lichtausbeute nicht verwertbar. Bezüglich der Signalleitung stellte sich eine faserbasierte Lösungsvariante zur Signalführung als zu verlustbehaftet für das kommerziell gut verfügbare Emitter-Detektor-Konzept heraus. Daher wurde eine rein reflektive Lösung unter Benutzung innenverspiegelter Rohre (Hohlleiter) entwickelt, deren Vorteil in den geringen Kosten und der einfachen Handhabung liegt. Für die IR-Optiken im Sensorkopf wurde das Konzept der Labormethode, mit einem ATR-Element aus Zinkselenid und einem Diamantblättchen als Schutzschicht, übernommen.

Die Konzeptionierung des Testtanksystems orientierte sich ebenfalls an den zuvor erlangten Materialerkenntnissen, woraus entsprechende Randparameter und limitierende Faktoren für den Tankaufbau definiert wurden. Als Ergebnis wurde eine modulare Lösungsvariante mit äußerem Thermomanagement gefunden. Das

System besteht aus zwei mit Pellets gefüllten Speicherrohren und einem Sensorrohr zur Aufnahme des entwickelten Füllstandssensors. Dadurch wurde für die Systemerprobung eine möglichst gleichförmige Druck- und Temperaturverteilungen für Sensor- und Speichermaterial geschaffen.

Es lassen sich folgende Kernaussagen treffen:

- Die Auswahl von Quelle und Detektor orientierte sich an den größten spektralen Intensitätsänderungen im Bereich von 5,5 μm.
- Da im Wesentlichen das gesamte optische Signal im Verlauf der Desorption abnimmt, kann auf die Nutzung schmalbandiger optischer Filter verzichtet werden. Dies liefert zudem eine höhere Signalausbeute.
- Größter Kostentreiber bleiben die teuren Infrarotoptiken.

Sensorverhalten: Anhand von Testläufen wurde zunächst das Verhalten des Tanksystems und der Speicherrohe aufgenommen und anschließend die entwickelte Sensorsonde integriert. Für das Referenzpellet im Sensor wurde auf Grundlage der Materialanalysen 6 mol% $TiCl_3$-dotiertes Material verwendet, um die Anpassung von Sensor- an Tanksignal zu realisieren. Für die Bewertung des Sensorverhaltens erfolgte eine Gegenüberstellung der volumetrischen Messungen der Tankröhren zu dem optischen Sensorsignal bei der Ab-/Desorption. Hierbei zeigte sich ein zeitlicher Versatz von Sensor- zu Tanksignal für den Absorptionsprozess. Für den Desorptionsprozess konnten hingegen die Endpunkte der Messsignale von volumetrischer Tankmessung und optischer Sensormessung in Übereinstimmung gebracht werden. Allerdings trat eine Plateauentwicklung auf, welche die Gesamtmessung des Füllgrades erheblich einschränkt. Untersuchungen zur Ursache der Plateauentwicklung deuten auf einen von der Geometrie des verwendeten ATR-Elements hervorgerufenen Effekt hin. Dieses wurde in Form eines Kegelstumpfs ausgeführt, was eine inhomogene Intensitätsverteilung des Belichtungsfeldes auf die Kontaktfläche des Referenzpellets zur Folge hat. Eine detailliertere Klärung des Phänomens erfordert die Überarbeitung des Sensordesigns und der ATR-Geometrie und sollte daher bei zukünftigen Entwicklungen Berücksichtigung finden. Eine exaktere Anpassung zwischen Tank- und Sensorsignal erscheint mit den hier verwendeten Materialien, auch bei gesteigerter Katalysatorzugabe, nur begrenzt möglich. Beispielsweise würde eine Optimierung des Absorptionsprozesses zu Lasten der Übereinstimmung dess Desorptionsprozesses ausfallen. Trotz der Einschränkungen konnten innerhalb des Sensorprototyps mehr als 50 Zyklen durchlaufen werden, ohne dass es zu einer merklichen Signalverschlechterung kam. Nach bestem Wissen ist dies zugleich der erste Versuch, durch die gezielte Beeinflussung der Materialeigenschaften zweier verschieden hergestellter Metallhydride deren Desorptionseigenschaften einander anzunähern.

Technische Hürden und ergänzende Forschungsfragen: Als größte Hürde seitens des Materials zeigte sich die Reproduzierbarkeit des optischen Signals. Hierzu bedarf es auch zukünftig der Entwicklung neuer Herangehensweisen. Insbesondere ist zu klären, wie die Schnittstelle vom ATR-Element zur Pelletoberfläche dauerhaft zugänglich bleiben kann. Durch die Berücksichtigung der untersuchten Materialeigenschaften im Sensordesign wurde diesem Aspekt zwar bereits Rechnung getragen: Die Sensortests zeigten dabei besonders bezüglich der Zyklusstabilität vielversprechende Resultate, die aber noch durch Untersuchungen zum Langzeitverhalten ergänzt werden müssen. Neben einer verkleinerten Pelletgeometrie zur verbesserten Kontaktierung hat sich insbesondre ein Angleichen der Druckniveaus zwischen Pellet und Anpressvorrichtung als vorteilhaft für ein dauerhaft stabiles Signal erwiesen.

Größte technische Hürde war (und bleibt zu gewissen Teilen) die effiziente Signalleitung. Hierzu, als auch zur weiteren Sondenoptimierung, steht die Prüfung zur Möglichkeit einer Miniaturisierung des Sondensystems noch aus. Da die Hohlleiter nicht in beliebiger Größe und Länge zur Anwendung kommen können, sollten auch alternative Messprinzipien erprobt werden. Speziell die Signalleitung wäre bei einer Messung basierend auf dem Raman-Effekt mit einer Laserstrahlungsquelle einfacher zu handhaben. Jedoch müssten dazu, verbunden mit höheren apparativen Kosten, Lichtquellen im NIR/VIS-Bereich genutzt werden. In Bezug auf die kostenintensiven IR-Optiken (ATR-Element aus ZnSe und Diamantblättchen) gilt es Alternativen zu finden. Erste Untersuchungen diesbezüglich wurden bereits mit Zirconia und IR-Keramiken durchgeführt, benötigen jedoch weiterer Testphasen, um die Materialverträglichkeiten und die Verschiebung der Signalaufnahme zu

kürzeren Wellenlängenbereichen auszuloten. Nicht zuletzt beruht die ATR-Methode auch auf Brechzahlunterschieden, die wiederum ein erweitertes Messprinzip abseits von spezifischen Schwingungsbanden ermöglichen sollten.

Weiterhin gilt es abseits des Testszenarios in einem kompakten Tanksystem Skalierungseffekte zu erfassen: Was für ein Verhalten tritt bei größeren Pellets und/oder einem größeren Tankvolumen auf? Die Entstehung ungleichmäßiger Reaktionszonen würde zum akkuraten Monitoring ein Mehrsondensystem erfordern. Ebenso könnte ein Mehrsondensystem für eine getrennte Messung der Ab-/Desorption verwendet werden, um über für den jeweiligen Prozess optimierte Pellets eine präzisere Aufnahme des Füllgrades zu ermöglichen.

Sind diese Fragestellungen erfolgreich beantwortet, müssen Füllstandssensor und Tanksystem unter realen Betriebsparametern getestet werden, d. h. es ist zu beantworten, wie sich das System verhält, wenn es gegen einen Gegendruck (< 1 MPa) arbeitet und nicht-isothermen Betriebsparametern ausgesetzt ist.

Weitere Aspekte betreffen die Abnutzung, Lebensdauer und speziell die Sicherheit der Messsonde. Die realisierten Abdichtmaßnahmen am ATR-Element basieren im Wesentlichen auf O-Ring-Lösungen. Für einen breiten Einsatz müsste der Sicherheitsaspekt erheblich gesteigert werden, etwa durch den kompletten Verguss der einzelnen Sondenkomponenten zu einer einzigen formschlüssigen Einheit.

Verwertbarkeit im Sinne eines fortgeschriebenen Verwertungsplans: Der entwickelte Sensor wird nach derzeitigem Dafürhalten auch für andere Speichermaterialien aus der Stoffklasse komplexer Metallhydride, als das im Rahmen der Arbeit genutzte Natriumalanat, einsetzbar sein. Die Anwendbarkeit auf klassische Metallhydride (Wasserstoffeinlagerung auf Zwischengitterplätzen) bleibt zu überprüfen. Auch andere Anwendungen außerhalb des Feldes der Wasserstoffspeichermaterialien, z. B. im Bereich der Materialforschung, insbesondere der Pulveranalytik, aber auch der Prozessüberwachung und Messung an flüssigen Reaktionsstoffen (z. B. LOHCs), sind vorstellbar. Gegenüber den verhältnismäßig teuren IR-Fasern und faserbasierten Messsonden könnte sich ein hohes Anwendungspotential ergeben. Der realisierte Sensoraufbau ist zudem seitens der Anwendung der ATR-Methode mit den sonst nur in der Gassensorik und Temperaturmessung benutzten IR-Quellen/Detektoren hervorzuheben. Dies sollte zukünftig den Aufbau einfacher, kostengünstiger und spezifischer Messsysteme mit sehr kompakter Bauweise ermöglichen, wie sie derzeit noch nicht auf dem Markt erhältlich sind.

8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

[1] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press (**2014**).

[2] G. A. Florides und P. Christodoulides, „Global warming and carbon dioxide through sciences“, *Environment International* (**2009**) *35*, 390–401.

[3] I. Staffell *et al.,* „The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system“, *Energy & Environmental Science* (**2019**) *12*, 463–491.

[4] M. Yue *et al.,* „Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (**2021**) *146*, 111180–111201.

[5] *FAQ zur Umsetzung der Clean Vehicles Directive (CVD) in Deutschland.* [Online] Verfügbar unter: https://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Artikel/G/clean-vehicles-directive-faq.html (Zugriff am: 10. Juni 2022).

[6] *Die Nationale Wasserstoffstrategie.* [Online] Verfügbar unter: https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/die-nationale-wasserstoffstrategie.html (Zugriff am: 30. Oktober 2021).

[7] M. Neuwirth, T. Fleiter, P. Manz und R. Hofmann, „The future potential hydrogen demand in energy-intensive industries - a site-specific approach applied to Germany“, *Energy Conversion and Management* (**2022**) *252*, 115052–115071.

[8] M. Kunowsky, J. P. Marco-Lózar und A. Linares-Solano, „Material Demands for Storage Technologies in a Hydrogen Economy“, *Journal of Renewable Energy* (**2013**) *2013*, 1–16.

[9] *DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles.* [Online] Verfügbar unter: https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles (Zugriff am: 30. Oktober 2021).

[10] *Hydrogen storage for residential homes: New solutions for a new idea.* [Online] Verfügbar unter: https://news.pminnovationblog.com/blog/hydrogen-storage-for-residential-homes-new-solutions-for-a-new-idea (Zugriff am: 13. Dezember 2022).

[11] J. Stiebich, „Wasserstoffsensoren basierend auf Magnesium-Nickel-Dünnschichten“. *Diplomarbeit,* Justus-Liebig-Universität, Gießen (**2006**).

[12] F. Heubner, „Volumenänderungsverhalten von Metallhydrid-Verbundwerkstoffen während zyklischer Hydrierung und Auswirkungen auf die Reaktortechnologie“. *Dissertation,* Technische Universität Dresden, Dresden (**2020**).

[13] I. Franke *et al.,* „Parallel FTIR-ATR and gravimetrical in-situ measurements on sodium alanate powder samples during hydrogen desorption“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2013**) *38*, 16161–16167.

[14] I. Franke, T. Flick, H.-D. Bauer und B. Scheppat, „Hydrogen desorption kinetics of CeCl3-doped sodium aluminum hydride compacts measured by parallel in situ FTIR-ATR-spectroscopy and gravimetry“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2015**) *40*, 4175–4183.

[15] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, I. Chorkendorf und S. Suda, „Properties of Hydrogen“ in *Hydrogen as a future energy carrier*, A. Züttel (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (**2004**).

[16] R. von Helmolt und U. Eberle, „Fuel cell vehicles: Status 2007“, *Journal of Power Sources* (**2007**) *165*, 833–843.

[17] A. Züttel, „Hydrogen Storage in Molecular Form“ in *Hydrogen as a future energy carrier*, A. Züttel (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (**2004**).

[18] L. Schlapbach und A. Züttel, „Hydrogen-storage materials for mobile applications“, *Nature* (**2001**) *414*, 353–358.

[19] P. A. Rosen, „Beitrag zur thermischen und geometrischen Optimierung von Wasserstoffdruckbehältern für die automobile Anwendung“. *Dissertation,* Technische Universität Chemnitz, Chemnitz (**2017**).

[20] E. Rivard, M. Trudeau und K. Zaghib, „Hydrogen Storage for Mobility: A Review“, *Materials* (**2019**) *12*, 1973.

[21] M. C. Galassi *et al.,* „Onboard Compressed Hydrogen Storage: Fast Filling Experiments and Simulations“, *Energy Procedia* (**2012**) *29*, 192–200.

[22] P. Preuster, C. Papp und P. Wasserscheid, „Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free Hydrogen Economy“, *Accounts of chemical research* (**2017**) *50*, 74–85.

[23] M. Mohan, V. K. Sharma, E. A. Kumar und V. Gayathri, „Hydrogen storage in carbon materials—A review“, *Energy Storage* (**2019**) *1*, e35.

[24] M. U. Niemann *et al.,* „Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review“, *Journal of Nanomaterials* (**2008**) *2008*, 1–9.

[25] H. W. Langmi, J. Ren, B. North, M. Mathe und D. Bessarabov, „Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review“, *Electrochimica Acta* (**2014**) *128*, 368–392.

[26] K. L. Lim, H. Kazemian, Z. Yaakob und W. R. W. Daud, „Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review“, *Chemical Engineering & Technology* (**2010**) *33*, 213–226.

[27] K. Mark Thomas, „Adsorption and desorption of hydrogen on metal–organic framework materials for storage applications: Comparison with other nanoporous materials“, *Dalton Transactions* (**2009**) *9*, 1487–1505.

[28] *DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles.* [Online] Verfügbar unter: https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles (Zugriff am: 23. September 2021).

[29] C. Weidenthaler und M. Felderhoff, „Complex Hydrides“ in *Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage*, M. Hirscher (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (**2010**).

[30] D. Stolten, R. C. Samsun und N. Garland (Hrsg.), *Fuel Cells: Data, Facts and Figures*. Weinheim: Wiley-VCH (**2016**).

[31] D. Mori *et al.,* „Hydrogen Storage Materials for Fuel Cell Vehicles High-pressure MH System“, *Journal of the Japan Institute of Metals* (**2005**) *69*, 308–311.

[32] B. Duret und A. Saudin, „Microspheres for on-board hydrogen storage“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**1994**) *19*, 757–764.

[33] D. K. Kohli, R. K. Khardekr, R. Singh und P. K. Gupta, „Glass micro-container based hydrogen storage scheme“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2008**) *33*, 417–422.

[34] W. L. Mao *et al.,* „Hydrogen clusters in clathrate hydrate“, *Science* (**2002**) *297*, 2247–2249.

[35] L. J. Florusse *et al.,* „Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate“, *Science (New York, N.Y.)* (**2004**) *306*, 469–471.

[36] H. Buchner, *Energiespeicherung in Metallhydriden*. Wien: Springer (**1982**).

[37] M. Hirscher (Hrsg.), *Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage*. Weinheim: Wiley-VCH (**2010**).

[38] J. Huot, „Metal Hydrides“ in *Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage*, M. Hirscher (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (**2010**).

[39] G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), *Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties*. Berlin, Heidelberg: Springer (**1978**).

[40] W. M. Mueller, J. P. Blackledge und G. G. Libowitz, *Metal Hydrides*. Burlington: Elsevier Science (**2013**).

[41] Q. Lai *et al.,* „How to Design Hydrogen Storage Materials?: Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks“, *Advanced Sustainable Systems* (**2019**) *3*, 1900043.

[42] M. Dornheim, „Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrides“ in *Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage*, M. Hirscher (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (**2010**).

[43] G. Sandrock, „A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view“, *Journal of Alloys and Compounds* (**1999**) *293-295*, 877–888.

[44] W. Grochala und P. P. Edwards, „Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen“, *Chemical reviews* (**2004**) *104*, 1283–1316.

[45] E. Fromm, *Kinetics of Metal-Gas Interactions at Low Temperatures: Hydriding, Oxidation, Poisoning*. Berlin, Heidelberg: Springer (**1998**).

[46] A. Züttel, „Metal Hydrides“ in *Hydrogen as a future energy carrier*, A. Züttel (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (**2004**).

[47] I. Darmadi, „Polymer-Nanoparticle Hybrid Materials for Plasmonic Hydrogen Detection“. *Dissertation,* Chalmers University of Technology, Gothenburg (**2021**).

[48] Gérard, N., Ono, S, „Hydride Formation and Decomposition Kinetics“ in *Hydrogen in Intermetallic Compunds II: Surface and Dynamic Properties, Applications*, L. Schlapbach (Hrsg.), Berlin, Heidelberg: Springer (**1992**).

[49] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*. Weinheim: Wiley-VCH (**2008**).

[50] J. Atilio Puszkiel, „Tailoring the Kinetic Behavior of Hydride Forming Materials for Hydrogen Storage“ in *Gold Nanoparticles - Reaching New Heights*, M. Rahman und A. M. Asiri (Hrsg.), IntechOpen (**2019**).

[51] M. Yamaguchi und E. Akiba, „Ternary Hydrides“ in *Materials science and technology*, E. Lifshin (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (**2005**).

[52] L. Schlapbach, „Surface properties and activation“ in *Hydrogen in Intermetallic Compunds II: Surface and Dynamic Properties, Applications*, L. Schlapbach (Hrsg.), Berlin, Heidelberg: Springer (**1992**).

[53] T. Voskuilen, Y. Zheng und T. Pourpoint, „Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2010**) *35*, 10387–10395.

[54] G. Friedlmeier, M. Schaaf und M. Groll, „How to Measure Pressure-Concentration-Isotherms Representative for Technical Applications*“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (**1994**) *183*, 185–195.

[55] J. Kapischke und J. Hapke, „Measurement of the pressure-composition isotherms of high-temperature and low-temperature metal hydrides“, *Experimental Thermal and Fluid Science* (**1998**) *18*, 70–81.

[56] H.-P. Klein, „Betriebsverhalten einer zweistufigen Metallhydrid-Sorptionsanlage zur Kälteerzeugung“. *Dissertation,* Universität Stuttgart, Stuttgart (**2007**).

[57] Y. Fukai, „Site Occupancy and Phase Stability of some Metal Hydrides*“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (**1989**) *163*, 165–174.

[58] L. Schlapbach und I. B. J.P. Anderson, „Hydrogen in metals“ in *Material science and technology, Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics. Part. 2*, K.H.J. Buschow (Hrsg.), VCH (**1994**).

[59] B. Bogdanović, M. Felderhoff und F. Schüth, „Complex Hydrides“ in *Hydrogen as a future energy carrier*, A. Züttel (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (**2004**).

[60] B. Bogdanović, R. A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi und J. Tölle, „Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2000**) *302*, 36–58.

[61] S. Kalinichenka, L. Röntzsch und B. Kieback, „Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Ni–Y alloys“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2009**) *34*, 7749–7755.

[62] C. Pohlmann *et al.,* „Tailored heat transfer characteristics of pelletized LiNH2–MgH2 and NaAlH4 hydrogen storage materials“, *Journal of Power Sources* (**2012**) *205*, 173–179.

[63] G. A. Lozano *et al.,* „Optimization of hydrogen storage tubular tanks based on light weight hydrides“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2012**) *37*, 2825–2834.

[64] Y. F. Khalil, S. M. Opalka und B. L. Laube, „Experimental and theoretical investigations for mitigating NaAlH4 reactivity risks during postulated accident scenarios involving exposure to air or water“, *Process Safety and Environmental Protection* (**2013**) *91*, 463–475.

[65] G. A. Lozano, J. M. Bellosta von Colbe, R. Bormann, T. Klassen und M. Dornheim, „Enhanced volumetric hydrogen density in sodium alanate by compaction“, *Journal of Power Sources* (**2011**) *196*, 9254–9259.

[66] K. J. Kim, B. Montoya, A. Razani und K.-H. Lee, „Metal hydride compacts of improved thermal conductivity“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2001**) *26*, 609–613.

[67] B. Bogdanović und M. Schwickardi, „Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials“, *Journal of Alloys and Compounds* (**1997**) *253-254*, 1–9.

[68] T. N. Dymova, N. G. Eliseeva, S. I. Bakum und Y.M. Dergachev, „Direct synthesis of alcali metal alumohydrides in melts“, *Doklady Akademii Nauk SSSR* (**1974**) *215*, 1369–1372.

[69] J. W. Lauher, D. Dougherty und P. J. Herley, „Sodium tetrahydroaluminate“, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* (**1979**) *35*, 1454–1456.

[70] K. J. Gross, G. J. Thomas und C. M. Jensen, „Catalyzed alanates for hydrogen storage“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2002**) *330-332*, 683–690.

[71] E. Rönnebro, D. Noréus, K. Kadir, A. Reiser und B. Bogdanović, „Investigation of the perovskite related structures of NaMgH3, NaMgF3 and Na3AlH6“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2000**) *299*, 101–106.

[72] K. J. Gross, S. Guthrie, S. Takara und G. Thomas, „In-situ X-ray diffraction study of the decomposition of NaAlH4“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2000**) *297*, 270–281.

[73] J. O. Jensen, Q. Li, R. He, C. Pan und N. J. Bjerrum, „100–200 C polymer fuel cells for use with NaAlH4“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2005**) *404-406*, 653–656.

[74] P. Pfeifer, C. Wall, O. Jensen, H. Hahn und M. Fichtner, „Thermal coupling of a high temperature PEM fuel cell with a complex hydride tank“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2009**) *34*, 3457–3466.

[75] D. J. Ross, M. D. Halls, A. G. Nazri und R. F. Aroca, „Raman scattering of complex sodium aluminum hydride for hydrogen storage“, *Chemical Physics Letters* (**2004**) *388*, 430–435.

[76] S. M. Opalka und D. L. Anton, „First principles study of sodium–aluminum–hydrogen phases“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2003**) *356-357*, 486–489.

[77] J.-P. Bastide, B. Bonnetot, J.-M. Létoffé und P. Claudy, „Polymorphisme de l'hexahydroaluminate trisodique Na3AlH6“, *Materials Research Bulletin* (**1981**) *16*, 91–96.

[78] P. Claudy, B. Bonnetot, G. Chahine und J. M. Letoffe, „Etude du comportement thermique du tetrahydroaluminate de sodium NaAlH4 et de l'hexahydroaluminate de sodium Na3AlH6 DE 298 A 600 K“, *Thermochimica Acta* (**1980**) *38*, 75–88.

[79] B. Bogdanović, M. Felderhoff und A. Züttel, „Complex Hydrides“ in *Hydrogen as a future energy carrier*, A. Züttel (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (**2004**).

[80] G. Sandrock *et al.,* „Engineering considerations in the use of catalyzed sodium alanates for hydrogen storage“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2002**) *330-332*, 696–701.

[81] S. S. Srinivasan, H. W. Brinks, B. C. Hauback, D. Sun und C. M. Jensen, „Long term cycling behavior of titanium doped NaAlH4 prepared through solvent mediated milling of NaH and Al with titanium dopant precursors“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2004**) *377*, 283–289.

[82] B. Bogdanović *et al.,* „Cycling properties of Sc- and Ce-doped NaAlH4 hydrogen storage materials prepared by the one-step direct synthesis method“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2009**) *471*, 383–386.

[83] K. J. Michel und V. Ozoliņš, „Recent advances in the theory of hydrogen storage in complex metal hydrides“, *MRS Bull.* (**2013**) *38*, 462–472.

[84] A. Léon *et al.,* „SEM and TEM characterization of sodium alanate doped with TiCl3 or small Ti clusters (Ti13·6THF)“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2006**) *414*, 190–203.

[85] F. Schüth, B. Bogdanović und M. Felderhoff, „Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage“, *Chemical communications* (**2004**) *20*, 2249–2258.

[86] B. Bogdanović *et al.,* „Investigation of hydrogen discharging and recharging processes of Ti-doped NaAlH4 by X-ray diffraction analysis (XRD) and solid-state NMR spectroscopy“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2003**) *350*, 246–255.

[87] J. Tölle, „Ti- oder Ti- und Fe-dotierte Natriumalanate als neue reversible Wasserstoffspeichermaterialien“. *Dissertation,* Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr (**1998**).

[88] H. Clasen, „Alanat-Synthese aus den Elementen und ihre Bedeutung“, *Angewandte Chemie* (**1961**) *73*, 322–331.

[89] E. C. Ashby, G. J. Brendel und H. E. Redman, „Direct Synthesis of Complex Metal Hydrides“, *Inorganic Chemistry* (**1963**) *2*, 499–504.

[90] J. M. Bellosta von Colbe, M. Felderhoff, B. Bogdanović, F. Schüth und C. Weidenthaler, „One-step direct synthesis of a Ti-doped sodium alanate hydrogen storage material“, *Chemical communications* (**2005**) *72*, 4732–4734.

[91] N. Eigen, M. Kunowsky, T. Klassen und R. Bormann, „Synthesis of NaAlH4-Based Hydrogen Storage Material Using Milling under Low Pressure Hydrogen Atmosphere“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2007**) *430*, 350–355.

[92] K.J. Gross, E.H. Majzoub und S.W. Spangler, „The effects of titanium precursors on hydriding properties of alanates“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2003**) *356-357*, 423–428.

[93] C. M. Jensen, R. Zidan, N. Mariels, A. Hee und C. Hagen, „Advanced titanium doping of sodium aluminum hydride:: segue to a practical hydrogen storage material?“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**1999**) *24*, 461–465.

[94] G.P. Meisner, G.G. Tibbetts, F.E. Pinkerton, C.H. Olk und M.P. Balogh, „Enhancing low pressure hydrogen storage in sodium alanates“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2002**) *337*, 254–263.

[95] M. Onkawa, „Dehydrogenation kinetics of Ti-doped NaAlH4—Influence of Ti precursors and preparation methods“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2008**) *33*, 718–721.

[96] M. Resan, M. Hampton, J. Lomness und D. Slattery, „Effect of TixAly catalysts on hydrogen storage properties of LiAlH4 and NaAlH4“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2005**) *30*, 1417–1421.

[97] A. Zaluska, L. Zaluski und J. O. Ström-Olsen, „Sodium alanates for reversible hydrogen storage“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2000**) *298*, 125–134.

[98] R. A. Zidan, S. Takara, A. G. Hee und C. M. Jensen, „Hydrogen cycling behavior of zirconium and titanium–zirconium-doped sodium aluminum hydride“, *Journal of Alloys and Compounds* (**1999**) *285*, 119–122.

[99] G.J. Thomas, K.J. Gross, N.Y.C. Yang und C. Jensen, „Microstructural characterization of catalyzed NaAlH4“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2002**) *330-332*, 702–707.

[100] P. Wang und C. M. Jensen, „Preparation of Ti-Doped Sodium Aluminum Hydride from Mechanical Milling of NaH/Al with Off-the-Shelf Ti Powder“, *The journal of physical chemistry. B* (**2004**) *108*, 15827–15829.

[101] D. L. Anton, „Hydrogen desorption kinetics in transition metal modified NaAlH4“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2003**) *356-357*, 400–404.

[102] N. Eigen, F. Gosch, M. Dornheim, T. Klassen und R. Bormann, „Improved hydrogen sorption of sodium alanate by optimized processing“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2008**) *465*, 310–316.

[103] G. A. Lozano, N. Eigen, C. Keller, M. Dornheim und R. Bormann, „Effects of heat transfer on the sorption kinetics of complex hydride reacting systems“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2009**) *34*, 1896–1903.

[104] G. A. Lozano *et al.,* „Empirical kinetic model of sodium alanate reacting system (I). Hydrogen absorption“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2010**) *35*, 6763–6772.

[105] J. Wang, A. D. Ebner, T. Prozorov, R. Zidan und J. A. Ritter, „Effect of graphite as a co-dopant on the dehydrogenation and hydrogenation kinetics of Ti-doped sodium aluminum hydride“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2005**) *395*, 252–262.

[106] K. J. Gross, E. Majzoub, G. J. Thomas und G. Sandrock (Hrsg.), *Hydride development for hydrogen storage*. Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review, Golden, Colorado (**2002**).

[107] G. Streukens, B. Bogdanović, M. Felderhoff und F. Schüth, „Dependence of dissociation pressure upon doping level of Ti-doped sodium alanate—a possibility for “thermodynamic tailoring” of the system“, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* (**2006**) *8*, 2889–2892.

[108] G. Sandrock, K. Gross und G. Thomas, „Effect of Ti-catalyst content on the reversible hydrogen storage properties of the sodium alanates“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2002**) *339*, 299–308.

[109] P. Rangsunvigit, Y. Suttisawat, B. Kitiyanan und S. Kulprathipanja, „Effects of Different Ti-compounds on the Reversibility of NaAlH4“, *International Journal of Energy Research* (**2013**) *37*, 713–719.

[110] O. Kircher und M. Fichtner, „Hydrogen exchange kinetics in NaAlH4 catalyzed in different decomposition states“, *Journal of Applied Physics* (**2004**) *95*, 7748–7753.

[111] A. Léon, J. Rothe, K. Chłopek, O. Zabara und M. Fichtner, „Fluorescence XAFS study of NaAlH4 doped with a Ce-based precursor“, *Physical chemistry chemical physics* (**2009**) *11*, 8829–8834.

[112] T. Schmidt, L. Röntzsch, T. Weißgärber und B. Kieback, „Influence of transition metal dopants and temperature on the dehydrogenation and rehydrogenation kinetics of NaAlH4“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2012**) *37*, 4194–4200.

[113] A. Zaluska, L. Zaluski und J. O. Ström-Olsen, „Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: A systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage“, *Applied Physics A Materials Science & Processing* (**2001**) *72*, 157–165.

[114] A. Léon, *Hydrogen Technology: Mobile and portable applications*. Berlin, Heidelberg: Springer (**2008**).

[115] E. H. Majzoub und K. J. Gross, „Titanium–halide catalyst-precursors in sodium aluminum hydrides“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2003**) *356-357*, 363–367.

[116] G.-J. Lee, J.-H. Shim, Y. Whan Cho und K. Sub Lee, „Reversible hydrogen storage in NaAlH4 catalyzed with lanthanide oxides“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2007**) *32*, 1911–1915.

[117] P. Wang und C. M. Jensen, „Method for preparing Ti-doped NaAlH4 using Ti powder: Observation of an unusual reversible dehydrogenation behavior“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2004**) *379*, 99–102.

[118] X. Xiao, L. Chen, X. Wang, Q. Wang und C. Chen, „The hydrogen storage properties and microstructure of Ti-doped sodium aluminum hydride prepared by ball-milling“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2007**) *32*, 2475–2479.

[119] B. Bogdanović *et al.,* „Improved Hydrogen Storage Properties of Ti-Doped Sodium Alanate Using Titanium Nanoparticles as Doping Agents“, *Advanced Materials* (**2003**) *15,* 1012–1015.

[120] M. Fichtner, J. Engel, O. Fuhr, O. Kircher und O. Rubner, „Nanocrystalline aluminium hydrides for hydrogen storage“, *Materials Science and Engineering: B* (**2004**) *108*, 42–47.

[121] C. P. Baldé, B. P.C. Hereijgers, J. H. Bitter und K. P. de Jong, „Sodium Alanate Nanoparticles – Linking Size to Hydrogen Storage Properties“, *Journal of the American Chemical Society* (**2008**) *130*, 6761–6765.

[122] J. J. Vajo, „Influence of nano-confinement on the thermodynamics and dehydrogenation kinetics of metal hydrides“, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (**2011**) *15*, 52–61.

[123] J. Gao *et al.,* „Confinement of NaAlH4 in Nanoporous Carbon: Impact on H2 Release, Reversibility, and Thermodynamics“, *The Journal of Physical Chemistry C* (**2010**) *114*, 4675–4682.

[124] P. Adelhelm *et al.,* „Comprehensive Study of Melt Infiltration for the Synthesis of NaAlH 4 /C Nanocomposites“, *Chemistry of Materials* (**2010**) *22*, 2233–2238.

[125] M. H. W. Verkuijlen *et al.,* „Solid-State NMR Studies of the Local Structure of NaAlH 4 /C Nanocomposites at Different Stages of Hydrogen Desorption and Rehydrogenation“, *The Journal of Physical Chemistry C* (**2010**) *114*, 4683–4692.

[126] B. Bogdanović, M. Felderhoff, A. Pommerin, F. Schüth und N. Spielkamp, „Advanced Hydrogen-Storage Materials Based on Sc-, Ce-, and Pr-Doped NaAlH4“, *Advanced Materials* (**2006**) *18*, 1198–1201.

[127] D. Pukazhselvan, M. S. L. Hudson, B. K. Gupta, M. A. Shaz und O. N. Srivastava, „Investigations on the desorption kinetics of Mm-doped NaAlH4“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2007**) *439*, 243–248.

[128] Y. Wang *et al.,* „A facile two-step synthesis and dehydrogenation properties of NaAlH4 catalyzed with Co–B“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2010**) *35*, 11004–11008.

[129] C. M. Jensen und K. J. Gross, „Development of catalytically enhanced sodium aluminum hydride as a hydrogen-storage material“, *Applied Physics A Materials Science & Processing* (**2001**) *72*, 213–219.

[130] J. Wang, A. D. Ebner, R. Zidan und J. A. Ritter, „Synergistic effects of co-dopants on the dehydrogenation kinetics of sodium aluminum hydride“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2005**) *391*, 245–255.

[131] X. Xiao *et al.,* „Influence of temperature and hydrogen pressure on the hydriding/dehydriding behavior of Ti-doped sodium aluminum hydride“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2007**) *32*, 3954–3958.

[132] T. Schmidt und L. Röntzsch, „Reversible hydrogen storage in Ti–Zr-codoped NaAlH4 under realistic operation conditions“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2010**) *496*, L38-L40.

[133] Y. Suttisawat, P. Rangsunvigit, B. Kitiyanan und S. Kulprathipanja, „A reality check on using NaAlH4 as a hydrogen storage material“, *Journal of Solid State Electrochemistry* (**2010**) *14*, 1813–1819.

[134] P. Wang, X.-D. Kang und H.-M. Cheng, „KH+Ti co-doped NaAlH4 for high-capacity hydrogen storage“, *Journal of Applied Physics* (**2005**) *98*, 74905–74910.

[135] A. Blomqvist, C. Moysés Araújo, P. Jena und R. Ahuja, „Dehydrogenation from 3d-transition-metal-doped NaAlH4: Prediction of catalysts“, *Applied Physics Letters* (**2007**) *90*, 141904–141907.

[136] Y. Liu *et al.,* „Development of Catalyst-Enhanced Sodium Alanate as an Advanced Hydrogen-Storage Material for Mobile Applications“, *Energy Technology* (**2018**) *6*, 487–500.

[137] M. Felderhoff *et al.,* „Combined TEM-EDX and XAFS studies of Ti-doped sodium alanate“, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* (**2004**) *6*, 4369–4374.

[138] T. J. Frankcombe, „Proposed Mechanisms for the Catalytic Activity of Ti in NaAlH 4“, *Chemical reviews* (**2012**) *112*, 2164–2178.

[139] H. Gunaydin, K. N. Houk und V. Ozolins, „Vacancy-mediated dehydrogenation of sodium alanate“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* (**2008**) *105*, 3673–3677.

[140] A. Borgschulte *et al.,* „Hydrogen-deuterium exchange experiments to probe the decomposition reaction of sodium alanate“, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* (**2008**) *10*, 4045–4055.

[141] X.-D. Kang, P. Wang und H.-M. Cheng, „Electron microscopy study of Ti-doped sodium aluminum hydride prepared by mechanical milling NaH/Al with Ti powder“, *Journal of Applied Physics* (**2006**) *100*, 34914–34920.

[142] S. Singh *et al.,* „The TiCl3 catalyst in NaAlH4 for hydrogen storage induces grain refinement and impacts on hydrogen vacancy formation“, *Acta Materialia* (**2007**) *55*, 5549–5557.

[143] E. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov und V. Boldyrev, „Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage“, *Journal of the Less Common Metals* (**1987**) *131*, 25–29.

[144] J. M. Bellosta von Colbe, W. Schmidt, M. Felderhoff, B. Bogdanović und F. Schüth, „Hydrogen-Isotope Scrambling on Doped Sodium Alanate“, *Angewandte Chemie International Edition* (**2006**) *45*, 3663–3665.

[145] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher und J. r. Rothe, „Small Ti clusters for catalysis of hydrogen exchange in NaAlH4“, *Nanotechnology* (**2003**) *14*, 778–785.

[146] W. Lohstroh und M. Fichtner, „Rate limiting steps of the phase transformations in Ti-doped NaAlH4 investigated by isotope exchange“, *Physical Review B* (**2007**) *75*, 184106–184112.

[147] Q. J. Fu, A. J. Ramirez-Cuesta und S. C. Tsang, „Molecular aluminum hydrides identified by inelastic neutron scattering during H2 regeneration of catalyst-doped NaAlH4“, *The Journal of Physical Chemistry B* (**2006**) *110*, 711–715.

[148] M. Fichtner, P. Canton, O. Kircher und A. Léon, „Nanocrystalline alanates—Phase transformations, and catalysts“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2005**) *404-406*, 732–737.

[149] D. Sun, S. S. Srinivasan, G. Chen und C. M. Jensen, „Rehydrogenation and cycling studies of dehydrogenated NaAlH4“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2004**) *373*, 265–269.

[150] A. Peles und C. G. van de Walle, „Role of charged defects and impurities in kinetics of hydrogen storage materials: A first-principles study“, *Physical Review B* (**2007**) *76*, 214101–214106.

[151] B. Bogdanović und G. Sandrock, „Catalyzed Complex Metal Hydrides“, *MRS Bulletin* (**2002**) *27*, 712–716.

[152] C. E. Mortimer und U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie: Kapitel 16 - Reaktionskinetik*. Stuttgart: Thieme (**2014**).

[153] P. W. Atkins und L. Jones, *Chemie - einfach alles: Kapitel 13 - Die Chemische Kinetik*. Weinheim: Wiley-VCH (**2006**).

[154] G. A. Lozano *et al.,* „Empirical kinetic model of sodium alanate reacting system (II). Hydrogen desorption“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2010**) *35*, 7539–7546.

[155] A. Khawam und D. R. Flanagan, „Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals“, *The journal of physical chemistry. B* (**2006**) *110*, 17315–17328.

[156] J. D. HANCOCK und J. H. SHARP, „Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and BaCO3“, *J American Ceramic Society* (**1972**) *55*, 74–77.

[157] E. Akiba, „Metal Hydrides“ in *Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications*, D. Stolten (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (**2010**).

[158] G. Barkhordarian, T. Klassen und R. Bormann, „Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb2O5 contents“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2006**) *407*, 249–255.

[159] J. E. House, *Principles of chemical kinetics*. Amsterdam: Elsevier/AP (**2007**).

[160] Y. Pang und Q. Li, „A review on kinetic models and corresponding analysis methods for hydrogen storage materials“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2016**) *41*, 18072–18087.

[161] L. Fedunik-Hofman, A. Bayon und S. W. Donne, „Kinetics of Solid-Gas Reactions and Their Application to Carbonate Looping Systems“, *Energies* (**2019**) *12*, 2981–3016.

[162] M. H. Mintz und Y. Zeiri, „Hydriding kinetics of powders“, *Journal of Alloys and Compounds* (**1995**) *216*, 159–175.

[163] J. H. Sharp, G. W. Brindley und B. N. Narahari Achar, „Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations“, *Journal of the American Ceramic Society* (**1966**) *49*, 379–382.

[164] C. H. Bamford (Hrsg.), *Reactions in the solid state*. Amsterdam: Elsevier (**1980**).

[165] X. Fan *et al.,* „Thermodynamics, Kinetics, and Modeling Investigation on the Dehydrogenation of CeAl 4 -Doped NaAlH 4 Hydrogen Storage Material“, *The Journal of Physical Chemistry C* (**2011**) *115*, 22680–22687.

[166] S. Vyazovkin und C. A. Wight, „Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data“, *Thermochimica Acta* (**1999**) *340-341*, 53–68.

[167] N. Sbirrazzuoli, „Advanced Isoconversional Kinetic Analysis for the Elucidation of Complex Reaction Mechanisms: A New Method for the Identification of Rate-Limiting Steps“, *Molecules* (**2019**) *24*,

[168] B. Janković, S. Stopić, A. Güven und B. Friedrich, „Kinetic Analysis of Isothermal Decomposition Process of Zinc Leach Residue in an Inert Atmosphere. The Estimation of the Apparent Activation Energy Distribution“, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* (**2013**) *35*, 239–256.

[169] S. Vyazovkin und N. Sbirrazzuoli, „Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers“, *Macromolecular Rapid Communications* (**2006**) *27*, 1515–1532.

[170] H. L. Friedman, „Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic“, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* (**1964**) *6*, 183–195.

[171] S. Vyazovkin, „Computational aspects of kinetic analysis“, *Thermochimica Acta* (**2000**) *355*, 155–163.

[172] K. N. Ninan, „Kinetics of solid state thermal decomposition reactions“, *Journal of Thermal Analysis* (**1989**) *35*, 1267–1278.

[173] J. E. Bird, T. D. Humphries, M. Paskevicius, L. Poupin und C. E. Buckley, „Thermal properties of thermochemical heat storage materials“, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* (**2020**) *22*, 4617–4625.

[174] P. Modi und K.-F. Aguey-Zinsou, „Room Temperature Metal Hydrides for Stationary and Heat Storage Applications: A Review“, *Frontiers in Energy Research* (**2021**) *9*, 616115–616140.

[175] M. Raju und S. Kumar, „Optimization of heat exchanger designs in metal hydride based hydrogen storage systems“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2012**) *37*, 2767–2778.

[176] C. Na Ranong *et al.,* „Concept, Design and Manufacture of a Prototype Hydrogen Storage Tank Based on Sodium Alanate“, *Chemical Engineering & Technology* (**2009**) *32*, 1154–1163.

[177] S. Mellouli, H. Dhaou, F. Askri, A. Jemni und S. Ben Nasrallah, „Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2009**) *34*, 9393–9401.

[178] G. A. Lozano Martinez, „Development of hydrogen storage systems using Sodium alanate“. *Dissertation,* Technische Universität Hamburg, Hamburg (**2010**).

[179] H. Günzler und H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. Weinheim: Wiley-VCH (**2003**).

[180] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie: Mit 72 Tabellen*. Braunschweig {: Vieweg (**1995**).

[181] C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner (**2010**).

[182] B. Schrader und D. Bougeard (Hrsg.), *Infrared and Raman spectroscopy: Methods and applications*. Weinheim: VCH (**1995**).

[183] H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie: Eine Einführung*. Berlin: Springer (**1990**).

[184] P. R. Griffiths und J. A. DeHaseth, *Fourier transform infrared spectrometry*. Hoboken: Wiley-Interscience (**2007**).

[185] J. Fahrenfort, „Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds“, *Spectrochimica Acta* (**1961**) *17*, 698–709.

[186] N. J. Harrick, *Internal reflection spectroscopy*. Ossining, New York: Harrick Scientific Corporation (**1979**).

[187] P. Larkin, *Infrared and raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation*. Amsterdam, Birmingham, USA: Elsevier (**2011**).

[188] S. Nunn und K. Nishikida, „Advanced ATR Correction Algorithm“, *Thermo Fisher Scientific* (**2008**).

[189] X. Cao und G. Fischer, „Infrared spectra of monomeric l-alanine and l-alanine-N-d3 zwitterions isolated in a KBr matrix“, *Chemical Physics* (**2000**) *255*, 195–204.

[190] N. J. Harrick, „Electric Field Strengths at Totally Reflecting Interfaces“, *Journal of the Optical Society of America* (**1965**) *55*, 851–857.

[191] F. L. Pedrotti (Hrsg.), *Optik : eine Einführung: Introduction to optics / Optik für Ingenieure*. München: Prentice Hall (**1996**).

[192] F. Goos und H. Hänchen, „Ein neuer und fundamentaler Versuch zur Totalreflexion“, *Annalen der Physik* (**1947**) *436*, 333–346.

[193] F. M. Mirabella, „Internal Reflection Spectroscopy“, *Applied Spectroscopy Reviews* (**1985**) *21*, 45–178.

[194] H.-J. Eichler, „Dispersion und Absorption des Lichtes“ in *Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik: Wellen- und Teilchenoptik*, H. Niedrig, H.-J. Eichler, L. Bergmann und C. Schaefer (Hrsg.), Berlin, New York: De Gruyter (**2004**).

[195] K. Weber, „Polarisation und Doppelbrechung des Lichtes“ in *Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik: Wellen- und Teilchenoptik*, H. Niedrig, H.-J. Eichler, L. Bergmann und C. Schaefer (Hrsg.), Berlin, New York: De Gruyter (**2004**).

[196] J.-C. Bureau, Z. Amri, P. Claudy und J.-M. Létoffé, „Comparative study of lithium and sodium hexahydrido- and hexadeuterido-aluminates. I - IR and raman spectra of Li3 - and Na3AlH6 and Li3AlD6“, *Materials Research Bulletin* (**1989**) *24*, 23–31.

[197] H. Yukawa *et al.,* „Raman scattering and lattice stability of NaAlH4 and Na3AlH6“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2007**) *446-447*, 242–247.

[198] W. Demtröder, *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. München: Oldenbourg (**2003**).

[199] G. Turrell, *Infrared and Raman spectra of crystals*. London: Academic Pr (**1972**).

[200] A. M. Glazer, „VIBRATE!: A program to compute irreducible representations for atomic vibrations in crystals“, *Journal of Applied Crystallography* (**2009**) *42*, 1194–1196.

[201] H. C. Gupta und U. Tripathi, „Phonons at the zone center for α-NaAlH4“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (**2006**) *67*, 2536–2541.

[202] E. Majzoub, K. McCarty und V. Ozoliņš, „Lattice dynamics of NaAlH4 from high-temperature single-crystal Raman scattering and ab initio calculations: Evidence of highly stable AlH4− anions“, *Physical Review B* (**2005**) *71*, 24118–24128.

[203] S. Gomes *et al.,* „Effects of milling, doping and cycling of NaAlH4 studied by vibrational spectroscopy and X-ray diffraction“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2005**) *390*, 305–313.

[204] S. F. Parker, „Spectroscopy and bonding in ternary metal hydride complexes—Potential hydrogen storage media“, *Coordination Chemistry Reviews* (**2010**) *254*, 215–234.

[205] *Technical Information: Guidelines for sample amount and ball charge.* [Online] Verfügbar unter: https://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-100/information-downloads/ (Zugriff am: 1. Juni 2022).

[206] R. Urbanczyk *et al.,* „Aluminium alloy based hydrogen storage tank operated with sodium aluminium hexahydride Na3AlH6“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2014**) *39*, 17118–17128.

[207] H. Qi *et al.,* „Optical properties of zinc selenide slabs at 373 and 423 K in the wavelength 2–15 μm“, *Optik* (**2016**) *127*, 5576–5584.

[208] R. L.C. Wu, A. W. McCormick, P. P. Pronko und J. Keeley, „Surface hardening of ZnSe, ZnS, and ZnS/ZnSe optical materials by implantation of 1 MeV hydrogen ions“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (**1991**) *59-60*, 1232–1235.

[209] R. S. Balmer *et al.,* „Chemical vapour deposition synthetic diamond: Materials, technology and applications“, *Journal of Physics: Condensed Matter* (**2009**) *21*, 364221–364244.

[210] R. Berger, A. L. Domanski und S. A.L. Weber, „Electrical characterization of organic solar cell materials based on scanning force microscopy“, *European Polymer Journal* (**2013**) *49*, 1907–1915.

[211] B. H. Toby und R. B. von Dreele, „GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package“, *Journal of Applied Crystallography* (**2013**) *46*, 544–549.

[212] *Diamond ATR Touch Probe - art photonics.* [Online] Verfügbar unter: https://artphotonics.com/product/diamond-atr-touch-probe/ (Zugriff am: 27. Januar 2022).

[213] K. Suárez Alcántara, J. R. Tena Garcia und R. Guerrero Ortiz, „Alanates, a Comprehensive Review“, *Materials* (**2019**) *12*, 2724–2788.

[214] J. Šubrt und K. Tobola, „DTA study of the kinetics of sodium hydride decomposition“, *Journal of Thermal Analysis* (**1976**) *10*, 5–12.

[215] C. Weidenthaler *et al.,* „Evidence for the existence of β-Na3AlH6: Monitoring the phase transformation from α-Na3AlH6 by in situ methods“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2005**) *398*, 228–234.

[216] B. Kartick, S. K. Srivastava und a. I. Srivastava, „Green Synthesis of Graphene“, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (**2013**) *13*, 4320–4324.

[217] J.-J. Max und C. Chapados, „Influence of Anomalous Dispersion on the ATR Spectra of Aqueous Solutions“, *Applied Spectroscopy* (**1999**) *53*, 1045–1053.

[218] M. Sulic, M. Cai und S. Kumar, „Cycling and engineering properties of highly compacted sodium alanate pellets“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2012**) *37*, 15187–15195.

[219] J. Khan und I. P. Jain, „Chloride catalytic effect on hydrogen desorption in NaAlH4“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2016**) *41*, 8271–8276.

[220] Rafi-ud-din *et al.,* „Improved hydrogen storage performances of MgH2–NaAlH4 system catalyzed by TiO2 nanoparticles“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2014**) *604*, 317–324.

[221] C. Pohlmann, L. Röntzsch, S. Kalinichenka, T. Hutsch und B. Kieback, „Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2010**) *35*, 12829–12836.

[222] C. Pohlmann *et al.,* „Hydrogen storage properties of compacts of melt-spun Mg90Ni10 flakes and expanded natural graphite“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2011**) *509*, S625-S628.

[223] S. Börries *et al.,* „Optimization and comprehensive characterization of metal hydride based hydrogen storage systems using in-situ Neutron Radiography“, *Journal of Power Sources* (**2016**) *328*, 567–577.

[224] B. A. van Hassel *et al.,* „Engineering improvement of NaAlH4 system“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2012**) *37*, 2756–2766.

[225] M. Dieterich, C. Pohlmann, I. Bürger, M. Linder und L. Röntzsch, „Long-term cycle stability of metal hydride-graphite composites“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2015**) *40*, 16375–16382.

[226] J. Jepsen *et al.,* „Compaction pressure influence on material properties and sorption behaviour of LiBH4–MgH2 composite“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2013**) *38*, 8357–8366.

[227] M. Sulic, M. Cai und S. Kumar, „Controlled degradation of highly compacted sodium alanate pellets“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2013**) *38*, 3019–3023.

[228] Rafi-ud-din *et al.,* „Superior Catalytic Effects of Nb 2 O 5 TiO 2 and Cr 2 O 3 Nanoparticles in Improving the Hydrogen Sorption Properties of NaAlH 4“, *The Journal of Physical Chemistry C* (**2012**) *116*, 11924–11938.

[229] C. L. Carr *et al.,* „Anomalous H2 Desorption Rate of NaAlH4 Confined in Nitrogen-Doped Nanoporous Carbon Frameworks“, *Chemistry of Materials* (**2018**) *30*, 2930–2938.

[230] M. Termtanun, P. Rangsunvigit, B. Kitiyanan, S. Kulprathipanja und W. Tanthapanichakoon, „Effect of metal type and loading on hydrogen storage on NaAlH 4“, *Science and Technology of Advanced Materials* (**2005**) *6*, 348–351.

[231] W. Luo und K. J. Gross, „A kinetics model of hydrogen absorption and desorption in Ti-doped NaAlH4“, *Journal of Alloys and Compounds* (**2004**) *385*, 224–231.

[232] T. Kiyobayashi, S. S. Srinivasan, D. Sun und C. M. Jensen, „Kinetic Study and Determination of the Enthalpies of Activation of the Dehydrogenation of Titanium- and Zirconium-Doped NaAlH4 and Na3AlH6“, *The Journal of Physical Chemistry A* (**2003**) *107*, 7671–7674.

[233] H. Yang, A. Ojo, P. Ogaro und A. J. Goudy, „Hydriding and Dehydriding Kinetics of Sodium Alanate at Constant Pressure Thermodynamic Driving Forces“, *The Journal of Physical Chemistry C* (**2009**) *113*, 14512–14517.

[234] M. J. van Setten, V. A. Popa, G. A. de Wijs und G. Brocks, „Electronic structure and optical properties of lightweight metal hydrides“, *Physical Review B* (**2007**) *75*, 2249.

[235] M. Slaman, R. Westerwaal, H. Schreuders und B. Dam (Hrsg.), *Optical hydrogen sensors based on metal-hydrides*. Photonic Applications for Aerospace, Transportation, and Harsh Environment III, Baltimore (**2012**).

[236] V. Artyushenko, A. Bocharnikov, T. Sakharova und I. Usenov, „Mid-infrared Fiber Optics for 1 - 18 μm Range“, *Optik & Photonik* (**2014**) *9*, 35–39.

[237] M. Kleber, „Aufbau eines Messplatzes zur Infrarotspektroskopie mittels Lichtwellenleitern“. *Bachelorarbeit,* Labor für Wasserstofftechnik, Hochschule RheinMain, Rüsselsheim (**2018**).

[238] J. Fahrenfort und W. M. Visser, „On the determination of optical constants in the infrared by attenuated total reflection“, *Spectrochimica Acta* (**1962**) *18*, 1103–1116.

[239] J. M. Bellosta von Colbe *et al.,* „Design, sorption behaviour and energy management in a sodium alanate-based lightweight hydrogen storage tank“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2015**) *40*, 2984–2988.

[240] J. M. Bellosta von Colbe *et al.,* „Behavior of scaled-up sodium alanate hydrogen storage tanks during sorption“, *International Journal of Hydrogen Energy* (**2012**) *37*, 2807–2811.

[241] C. Na Ranong *et al.,* „Modellgestützte verfahrenstechnische Berechnung eines Metallhydridspeichers auf Natriumalanatbasis im Technikumsmaßstab“, *Chemie Ingenieur Technik* (**2009**) *81*, 645–654.

[242] J. Franzen, *Modellierung und Simulation eines Wasserstoffspeichers auf der Basis von Natriumalanat*. Düsseldorf: VDI (**2009**).

[243] J. Y. Wong und R. L. Anderson, *Non-dispersive infrared gas measurement*. IFSA Publishing (**2012**).

[244] N. Neumann und V. Banta, „P12 - Comparison of Pyroelectric and Thermopile Detectors“ in *Proceedings IRS² 2013*, Nürnberg (**2013**).

[245] P. Canton, M. Fichtner, C. Frommen und A. Léon, „Synchrotron X-ray studies of Ti-doped NaAlH4“, *The journal of physical chemistry. B* (**2006**) *110*, 3051–3054.

[246] *Seagull™ Variable Angle Reflection Accessory.* [Online] Verfügbar unter: https://harricksci.com/seagull-variable-angle-reflection-accessory/ (Zugriff am: 27. Januar 2022).

[247] *Zinc Selenide (ZnSe) Optical Material.* [Online] Verfügbar unter: https://www.crystran.co.uk/optical-materials/zinc-selenide-znse (Zugriff am: 27. Januar 2022).

[248] *Selecting Infrared Optical Materials Jay Vizgaitis University of Arizona Optics ppt download.* [Online] Verfügbar unter: https://slideplayer.com/slide/7773051/ (Zugriff am: 30. Januar 2022).

[249] M. Stops, „Quantifizierung des absorbierten Wasserstoffs in Natriumaluminiumhydrid durch Kombination von ATR-spektroskopischer und gravimetrischer Messung“. *Bachelorarbeit,* Labor für Wasserstofftechnologien, Hochschule RheinMain, Rüsselsheim (**2012**).

[250] *Zinkselenid: Korth Kristalle.* [Online] Verfügbar unter: https://www.korth.de/material/detail/Zinkselenid (Zugriff am: 28. Januar 2022).

8.2 Abkürzungen, Formelzeichen, Einheiten

Abkürzungen

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl.: attenuated total reflection)
b. E.	Beliebige Einheit
BPR	Ball-Powder Ratio (Kugel-zu-Pulver-Verhältnis; Gewichtswerte)
C.P.	Charakteristischer Punkt
CIR	Chalkogenid-IR-Glasfasern
CVD	Engl.: chemical vapor deposition
DoE	United States Department of Energy
DSC	Engl.: differential scanning calorimetry
DTA	Differential-Thermoanalyse
EGD	European Green Deal
ENG	Engl.: natural expanded graphite
ERS	Externe Reflexions-Spektroskopie
FET	Feldeffekt Transistor
FIR	Fernes Infrarot
FKM	Fluorkautschuk-Mischung
FPI	Fabry-Pérot-Interferometer
FTIR	Fouriertransformations-Infrarot-(Spektroskopie)
GF	Grenzfläche
GUI	Engl.: graphical user interface
H.E.	High Energy Ball Mill (Hochleistungskugelmühle)
HSRM	Hochschule RheinMain
HT	Hochtemperatur
HT-PEM	Hochtemperatur-Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzelle
HZG	Helmholtz-Zentrum Geesthacht
IFAM	Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung
IP	Engl.: in plane
IR	Infrarot
IRS	Interne Reflexions-Spektroskopie
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow (Kinetikmodell)
KB	Kombinationsbande
KDI	Konzentrations-Druck-Isotherme
LED	Engl.: light emitting diode
LOHCs	Engl.: liquid organic hydrogen carriers
LSPR	Engl.: local surface plasmon resonance
LT	Niedertemperatur (engl.: low temperature)
Me	Metall
MH, MeH	Metallhydrid
MIR	mittleren Infrarotbereich
MIR	Mittleres Infrarot
MIS	Metal-Insulator-Semiconductor
MOF	Metal Organic Frameworks
MT	Mitteltemperatur
NDIR	Nicht-dispersive Infrarot(-Detektoren)
NIR	Nahes Infrarot
OOP	Engl.: out of plane
PB	Engl.: phase boundary
PEEK	Polyetheretherketon
PID	Proportional, Integral und Differential
PIR	Polykristalline-IR-Glasfasern
POM	Polyoxymethylene
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
R&I	Verrohrungs- & Instrumentierungsplan
RT	Raumtemperatur
SEM	Engl.: scanning electron microscope
SFM	Engl.: scanning force microscope
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TM	Engl.: transition metal
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbarer Spektralbereich (engl.: visible spectrum)
XANES	Engl.: X-ray absorption near-edge structure spectroscopy
XRD	Engl.: X-ray diffraction
ZO	Engl.: zero order

Formelzeichen

α	Wert; Winkel; Phase
β	Phase
δ	Gangunterschied; Wegdifferenz im Kristall, Bragg-Gleichung
ε	Tiefe der Potentialmulde, Lennard-Jones-Potential
Θ,	(Einfalls-)Winkel
Θ_G	Grenzwinkel, kritischer Winkel
λ	Wellenlänge
μ	reduzierte Masse
$\hat{\mu}$	Dipolmomentoperator
π	Pi
σ	Teilchenabstand bei dem eine Nullstelle liegt, Lennard-Jones-Potential
$\chi(R)$	Charakter der Matrix D(i) zur Beschreibung der Symmetrieoperation *R* an einem Molekül
$\chi_i(R)$	Charaktere der irreduziblen Darstellungen
ψ	Eigenfunktion
ψ^*	Konjugiert komplexe Funktion
ψ_n''	Wellenfunktion des angeregten Schwingungszustandes
$\psi_v'^*$	Wellenfunktion des Ausgangszustandes
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Frequenz des Morsepotentials (Verknüpft mit der Teilchenmasse *m* und der Konstante *a* [molekülspezifische Größe]
h	Planck'sches Wirkungsquantum
$\hbar$	$h/2\pi$
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$A(\tilde{\nu})$, A	(Wellenzahlabhängige) Absorption; Präexponentialfaktor
c	Lichtgeschwindigkeit; Konzentration
C	Komponentenanzahl, Gibbssche Phasenregel
c_H	Wasserstoffkonzentration
d	Abstand der jeweiligen Netzebene im Kristall
D_e	Spektroskopische Dissoziationsenergie
d_e	Effektive Probendicke
d_p	Eindringtiefe des evaneszenten Feldes
E, $E(z)$	Elektrische Feldstärke (im Anstand z)
$E(\tilde{\nu})$	Wellenzahlabhängige Extinktion
E', E''	Energiezustand
$E_{...}$	Energie; Energiezustand; Energieform (potentiell, chemisch etc.)
E_0	Feldstärke in der Grenzfläche
E_a	Aktivierungsenergie
E_r	Rotationsenergie eines Moleküls
E_v	Energiezustände (Energieeigenwerte des Oszillators); Empirisches Morse-Potential
E_v	Schwingungsenergie
f	Frequenz; Freiheitsgrad, Gibbssche Phasenregel
F	Rückstellkraft
$F(J)$	Rotationsterm
$f(p)$	Funktionaler Zusammenhang des Drucks
$f(\alpha)$	Funktionaler Zusammenhang der morphologischen Veränderungen des Materials, differentielle Form
g	Ordnung der Gruppe (Anzahl der Symmetrieoperatoren innerhalb der Punktgruppe)
$G(v)$	Schwingungsterm
$g(\alpha)$	Funktionaler Zusammenhang der morphologischen Veränderungen, integrale Form; theoretische Modellgleichung
H	Hamilton-Operator
I	Trägheitsmoment; Intensität
I, $I(\tilde{\nu})$, $I(\Delta x)$	(Wellenzahl-/wegabhängiges) Intensitätssignal
J	Rotationsquantenzahl; Teilchenstromdichte
k	Federkonstante
$k(T)$	Proportionalitäts-, Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
k_i	Anzahl der Normalmoden
$k_s(R)$	Anzahl der Symmetrieelemente in einer Klasse
L_{GK}	Abstand zwischen Glasfaserende und Halbkugeloberfläche
m	Steigung; Parameter; Masse
n_1, n_2	Brechzahlen von Medium 1 und 2
n_{21}	Brechzahlverhältnis von optisch dichterem zu dünnerem Medium,
P	Phasenanzahl, Gibbssche Phasenregel
p	(Wasserstoff-) Druck
p_{eq}	Gleichgewichtsdruck
Q	Wärmemenge
R	Allgemeine Gaskonstante
R, $R(\tilde{\nu})$	(Wellenzahlabhängige) Reflexion
$r_{...}$	Abstand
R^2	Korrigiertes-R-Quadrat (Bestimmtheitsmaß)
R_{max}	Maximaler Rauwert (peak to valley)
R_q	Quadratischer Mittelrauwert

R_v	Übergangsdipolmoment
s	Schwerpunkt
t	Zeit
T	kinetische Energie
$T_{Abs, Des...}$	Temperatur (zur Zyklierung, Ab-/Desorption…)
N	Parameter
T_g	Glastemperatur
$V(\Delta r)$	Potentielle Energie (Auslenkung eines Moleküls)
$V(z)$	Lennard-Jones-Potential
ν	Schwingungsfrequenz des Oszillators
V	Potentielle Energie
v	Schwingungsquantenzahl
v_r	Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsrate
x, y, z	Verfahrweg; Raumkoordinate; Variable
x_e	Anharmonizitätskonstante
Z	Freiheitsgrad (Anzahl)
ΔH	Enthalpieänderung
ΔH_R^0	Standard-Reaktionsenthalpie
ΔH_s	Lösungsenthalpie
$\Delta I_{Reflexion}$	Signaldifferenz (Reflexionsintensitäten)
Δr	Auslenkung
ΔS	Entropieänderung
ΔS_s^0	Standard-Reaktionsentropie
Δx	Verschiebung

Einheiten

°C	Celsius
Å	Ångström
bar	Bar (Druck)
dB	Dezibel
g	Gramm
Gew.%	Prozentualer Gewichtsanteil
h	Stunde
J	Joule
K	Kelvin
L	Liter
ln	Normliter
m	Meter
min	Minute
mol	Mol
mol%	Prozentualer Molanteil
N	Newton
Pa	Pascal (Druck)
ppm	Engl.: parts per million
rpm	Engl.: rounds per minute
s	Sekunde
V	Volt
W	Watt

8.3 Erklärung laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO
Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version Übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt

§8 Abs. 1 lit. d PromO
Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 lit. PromO
Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO
Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

_____

Darmstadt, 19.12.2022 *Matthias Enders*

9 Anhang

9.1 Ergänzende Grundlagen

Charakteristische Verläufe ausgewählter Reaktionsmodelle:

Zur Veranschaulichung der typischen Kurvenverläufe, die entsprechend dem ratenlimitierenden Mechanismus auftreten, sind nachfolgend exemplarisch die zeitlichen Reaktionsverläufe gängiger Mechanismen aufgeführt.

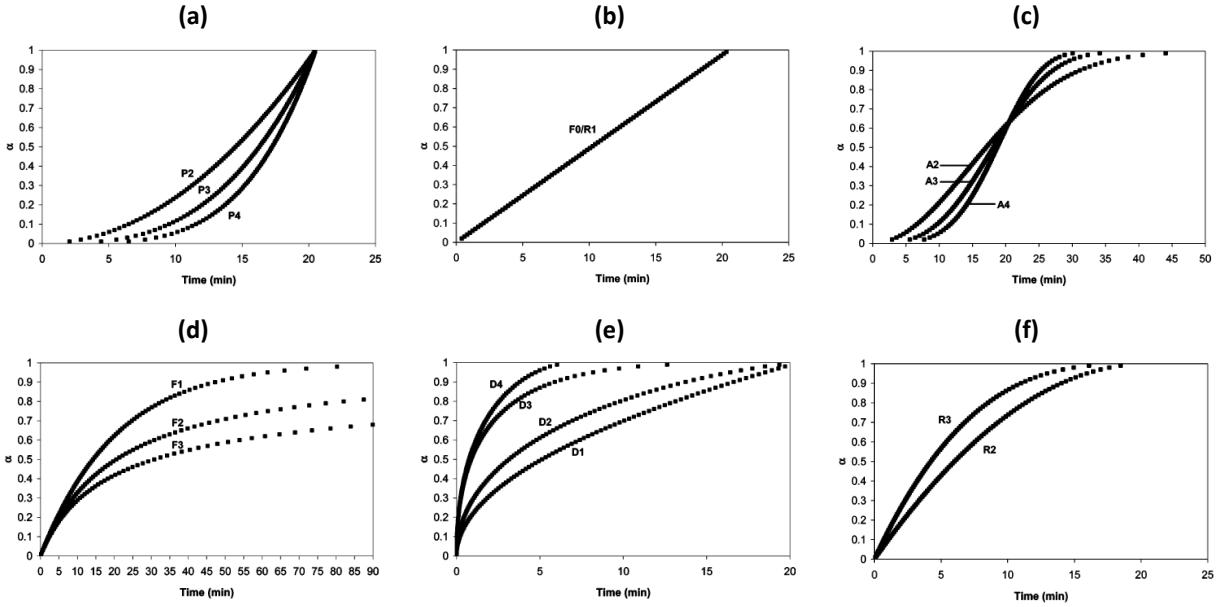


Abb. 9.1: Simulierte Reaktionsverläufe (k = 0,049 min^{-1}) der Reaktionsmodelle aus [155]: a) Exponentilagesetz, b) Reaktion nullter Ordnung, c) Avrami-Erofeev Nukleation d) Ordnungsreaktionen, e) Diffusion und f) geometrische Kontraktion.

9.2 Materialsynthese

9.2.1 Einwaage zur Materialsynthese

Für die Desorptionsmessungen wurden zwei verschiedene Katalysatormaterialien betrachtet – Titan-(III)-chlorid und Cer-(III)-chlorid. Beide Katalysatoren liegen in pulverförmigem Zustand vor und wurden zusammen mit dem Speichermaterial vermahlen. Die Katalysatoreinwaage wurde nach Gl. 9.1 berechnet:

$$m_{Kat} = \frac{m_{NaAlH4}}{M_{NaAlH4}} \cdot P_{mol} \cdot M_{Kat} \tag{9.1}$$

$[P_{mol}]$	Stoffmengenanteil des Katalysators, Einheitenlos, prozentuale Dezimalangabe
$[m_{Kat}] = \mathrm{g}$	Masse des Katalysators
$[m_{NaAlH4}] = \mathrm{g}$	Masse des Metallhydrids (respektive Natriumalanat)
$[M_{Kat}] = \mathrm{g/mol}$	Molare Masse des Katalysators
$[M_{NaAlH4}] = \mathrm{g/mol}$	Molare Masse des Natriumalanats/Metallhydrids

Anmerkung: Die Angabe der Katalysatorzugabe in mol%, wie sie oft in der Literatur verwendet wird, ist nicht klar definiert. Beispielsweise kann sich die Angabe auf die Zumischung an Katalysator zum Speichermaterial oder den Anteil im Verhältnis zur Gesamtstoffmenge beziehen. Auch Literaturwerte sind an dieser Stelle oft nicht eindeutig abgegrenzt. Für Werte < 10 mol% sind die Unterschiede in den zugegebenen Katalysatormengen, je nach Berechnungsart, allerdings nur sehr gering und spielen keine merkliche Rolle. Abb. 9.2 verdeutlicht den Zusammenhang beispielhaft an der verbleibenden Speicherkapazität der ersten Zersetzungsreaktion nach Berechnung als Zumischung oder Anteil zur Gesamtstoffmenge von $TiCl_3$.

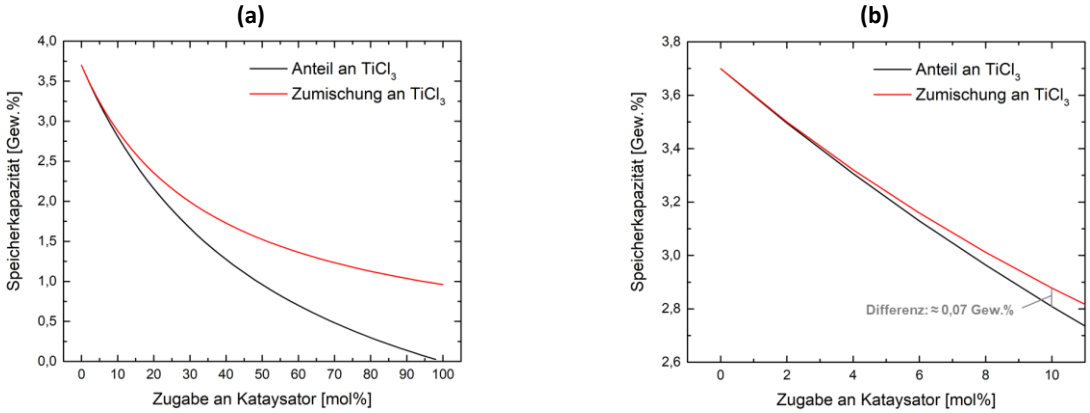


Abb. 9.2: Gegenüberstellung der verbleibenden Speicherkapazität für die erste Zersetzungsreaktion von $NaAlH_4$ in Abhängigkeit zur Katalysatormenge ($TiCl_3$) als Zumischung oder Anteil zur Gesamtstoffmenge: a) 0 – 100 mol%, b) 0 – 10 mol%.

9.2.2 Pressmatrizen zur Herstellung von Ø 5 mm und Ø 20 mm Pellets

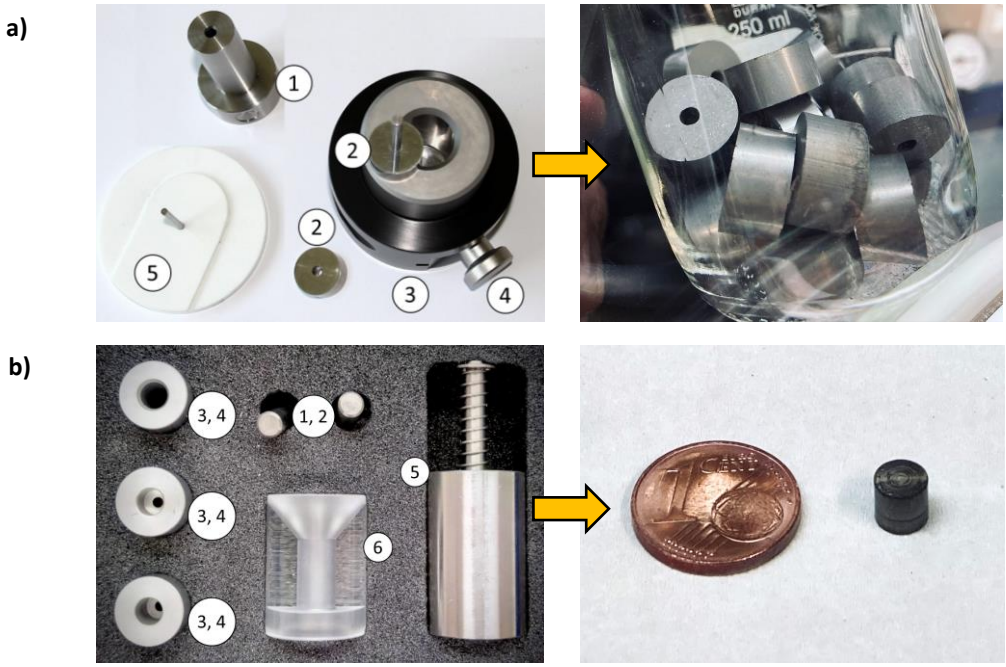


Abb. 9.3: Aufnahmen des Presswerkzeugs zur Herstellung von a) Ø = 20 mm (4 mm Innenloch) und b) Ø = 5 mm Pellets (*Maassen GmbH*; 1 = Pressstempel; 2 = Pressplatte; 3 = Gehäuse; 4 = Bodenplatte; 5 = Auspresshilfe; 6 = Einfüllhilfe).

9.2.3 Pulveranalyse

Zur Qualitätskontrolle wurden Röntgenbeugungsmessungen (XRD) an Pulverproben nach unterschiedlichen Behandlungen durchgeführt. Abb. 9.4a zeigt die Messung an einer unbehandelten Probe und Abb. 9.4b einer Probe nach 30-minütiger Vermahlung. Die XRD-Muster zeigen keine zusätzlichen Reflexionen von Verunreinigungen oder Fremdphasen (vgl. Abb. 9.6a). Als Folge der Vermahlung entsteht ein geringer Intensitätsanstieg für den Bereich kleiner Beugungswinkel (< 30°). Im Pulverdiffraktogramm der $TiCl_3$-dotierten Probe aus Abb. 9.4c sind die Reflexe enthalten, die den Verbindungen $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 sowie elementarem Aluminium zugeordnet werden können (vgl. Abb. 9.6b). Dieses Ergebnis entspricht den Untersuchungen von P. CANTON *et. al* [245].

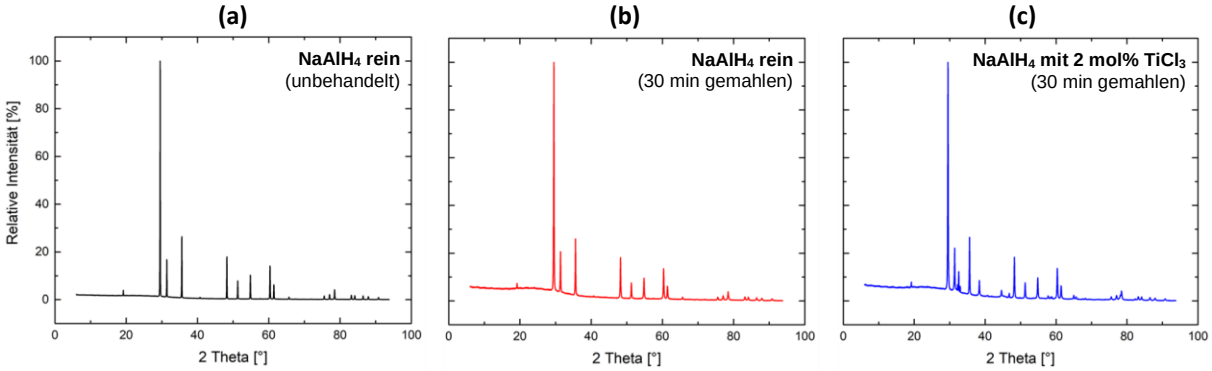


Abb. 9.4: Röntgenbeugungsmessung an Pulverproben von a) unbehandeltem, b) aufgemahlenem und c) mit 2 mol% $TiCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ (Mahlzeit => jeweils 30 min; Mahlparameter => analog zu Kapitel 3.1).

Um die Qualität des Mahlprozesses zu gewährleisten, wurden dotierte Pulverproben nach unterschiedlichen Vermahlzeiten miteinander verglichen (Tabelle 9.1, Rietveld-Methode). Grundsätzlich sind nach allen Mahlschritten die Reaktionsprodukte aus der Zersetzungsreaktion der Wasserstoffdesorption ersichtlich. Nach der langen Vermahlzeit von 8 h sind zusätzlich NaH-Verbindungen aus dem zweiten Zersetzungsschritt und NaCl-Verbindungen aus der Reaktion mit dem Katalysator erkennbar (vgl. Abb. 9.6c).

Tabelle 9.1: Materialzusammensetzung von 2 mol% $TiCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ nach unterschiedlichen Vermahlzeiten (Mahlparameter analog zu Kapitel 3.1)

Komponente	Mahlzeit			
	30 min	***2 h***	***4 h***	***8 h***
$NaAlH_4$	87 %	92 %	88 %	59 %
Na_3AlH_6	8 %	4 %	8 %	22 %
Al	5 %	4 %	4 %	12 %
NaCl	-	-	-	5 %
NaH	-	-	-	2 %

Die Rietveld-Verfeinerung zur Probe nach 8 h Vermahlung ergab zudem, dass drei Reflexe (bei 31,471; 35,732; 48,339 °/2 θ) nicht sauber angepasst werden konnten. Dies deutet darauf hin, dass eine weitere kristalline Phase vorliegt. Eine Verbindung mit Reflexen direkt an den zuvor genannten Lagen ist Wolframcarbid. Dieses könnte zum Beispiel aus dem Abrieb am Mahlbecher oder den Mahlkugeln entstammen oder als Verunreinigung bei der Probenpräparation zugeraten sein. Auf eine nähere Untersuchung wurde verzichtet, da für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Synthesen eine Vermahlzeit von einer Stunde festgesetzt wurde. SEM-Aufnahmen zur Abschätzung der Pulvergrößenverteilung sind in Abb. 9.5 gegeben.

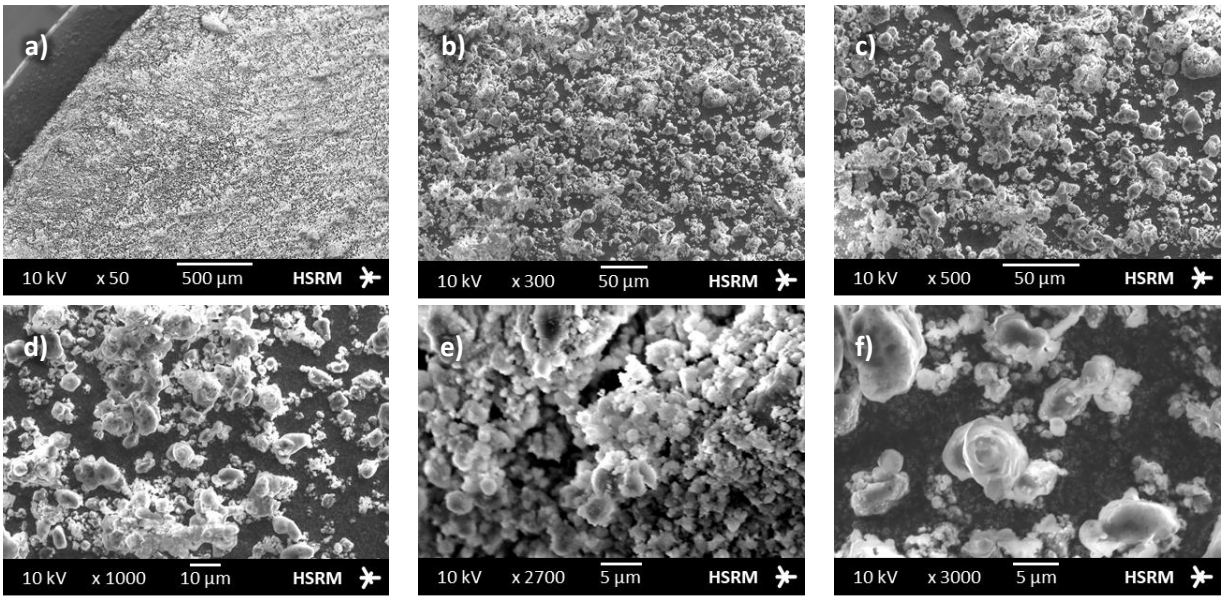


Abb. 9.5: SEM-Aufnahmen einer Pulverprobe von 2 mol% $TiCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ (Vermahlung nach Kapitel 3.1) bei verschiedenen Vergrößerungen: a)50x, b) 300x, c) 500x, d) 1000x, e) 2700x und f) 3000x.

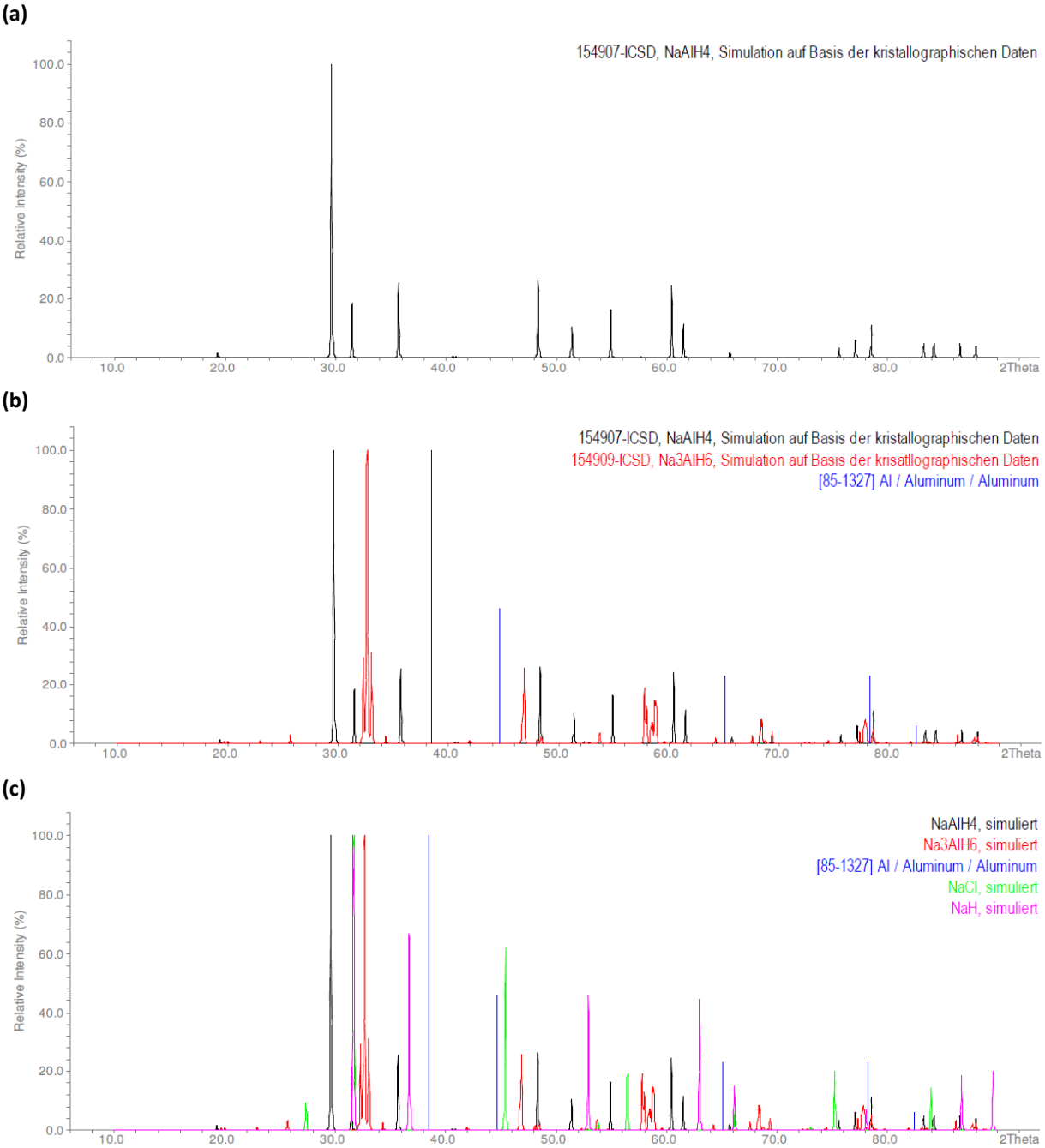


Abb. 9.6: Simulation der kristallographischen Daten von a) reinem $NaAlH_4$, b) $TiCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ mit kurzer Vermahlzeit von 30 min und c) $TiCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ mit langer Vermahlzeit von 8 h (Farbschema: $NaAlH_4$ => schwarz, Na_3AlH_6 => Rot, Aluminium => Blau, NaCl => Grün, NaH => Magenta).

9.3 Weiterführende Betrachtungen zur Messmethodik

9.3.1 FTIR-Messplatz und ATR-Küvette

I. Seagull®–Strahlengang und Belichtungsfeld der ATR-Küvette

Im Folgenden wird die Darstellung der realen Strahlführung anhand der „Seagull“ Reflexionsoptik von *Harrick* aufgeführt. Dies dient insbesondere zur Abschätzung des Belichtungsfeldes innerhalb der ZnSe-Halbkugel und somit des lateralen Aufnahmebereichs durch die evaneszente Welle an der Probe.

Die Seagull-Optik verwendet ein 1:1 Bildgebungssystem um den Strahl auf die Probe neu zu fokussieren, wie in Abb. 9.7 schematisch dargestellt. Der ZnSe-ATR-Kristall ist eine Hemisphäre, sodass er zusätzlich den Strahl fokussiert bzw. formt. Das Belichtungsfeld an der Probe hängt von der Strahlgeometrie des Spektrometers und vom Einfallswinkel ab. Über die Stellung der Ellipsoidspiegel kann der Einfallswinkel (5° – 85°) angepasst werden. Die Umlenkspiegel geben weitere Möglichkeiten zur Positionierung verschiedener optischer Elemente (z. B. Polarisationsfilter). Wenn die Strahlgeometrie des Spektrometers und die Spotgröße bekannt ist, kann die Größe der Aufnahmefläche aus einfachen geometrischen Betrachtungen berechnet werden.

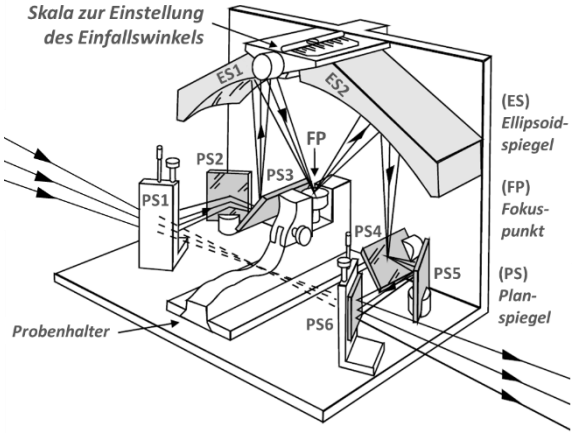


Abb. 9.7: Strahlenverlauf der Seagull®–Reflexionsoptik (Angabe seitens Hersteller) [246].

Durch den freien Aufbau mit der Küvette hat das ATR-Element nicht mehr exakt die gleiche Position wie bei dem Aufbau zur Reflexionsmessung von Harrick. Daher ist auch die Strahlführung leicht verändert. Die eigentliche Schwierigkeit besteht in der Aufnahme des Messfeldes durch die nicht sichtbare Strahlung im Infrarotbereich und der prinzipbedingten Totalreflexion am ATR-Element. Zur Abschätzung wurde daher mit einer Lichtquelle im optisch sichtbaren Bereich gearbeitet. Zudem wurde zur besseren Sichtbarkeit ein Kristall aus ZrO_2 hinzugezogen.

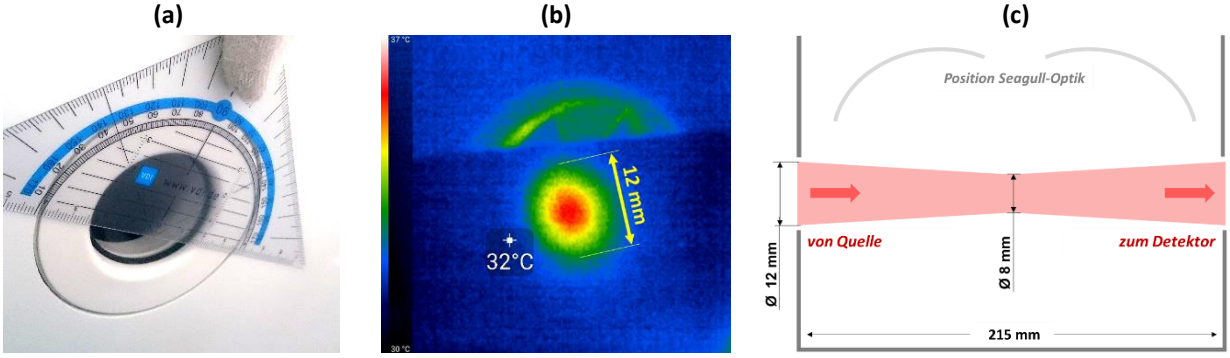


Abb. 9.8: Aufnahme des a) Austrittfensters der IR-Strahlung des Spektrometers, b) zugehörige Wärmebildaufnahme und c) schematischer Verlauf des Strahlungsfeldes innerhalb des Probenraums (seitliche Ansicht).

Zunächst wurde mittels einer Wärmebildkamera der Strahlverlauf innerhalb des Probenraums des FTIR-Spektrometers erfasst (Abb. 9.8). Anschließend wurde ein ähnlicher Strahlverlauf mittels einer Weißlicht-LED rekonstruiert (Abb. 9.9). Dabei zeigte sich eine deutliche Abweichung gegenüber des seitens des Herstellers gegebenen Strahlverlaufs. Noch vor Bestrahlung der Halbkugel bildet sich bereits eine Strahlüberschneidung bzw. ein Fokuspunkt, wie in Abb. 9.9a dargestellt. Dadurch wird die Kontaktfläche zwischen ATR-Element und Probe nicht punktuell in einem scharfen Spot, sondern flächig entsprechend Abb. 9.9b und c belichtet. Abb. 9.9d verdeutlicht den Verlauf anhand einer Simulation der Strahlengänge. Es sei angemerkt, dass auch bei Berücksichtigung der leicht zusammenlaufenden Strahlform (vgl. Abb. 9.8c) ein ähnliches Bild resultiert.

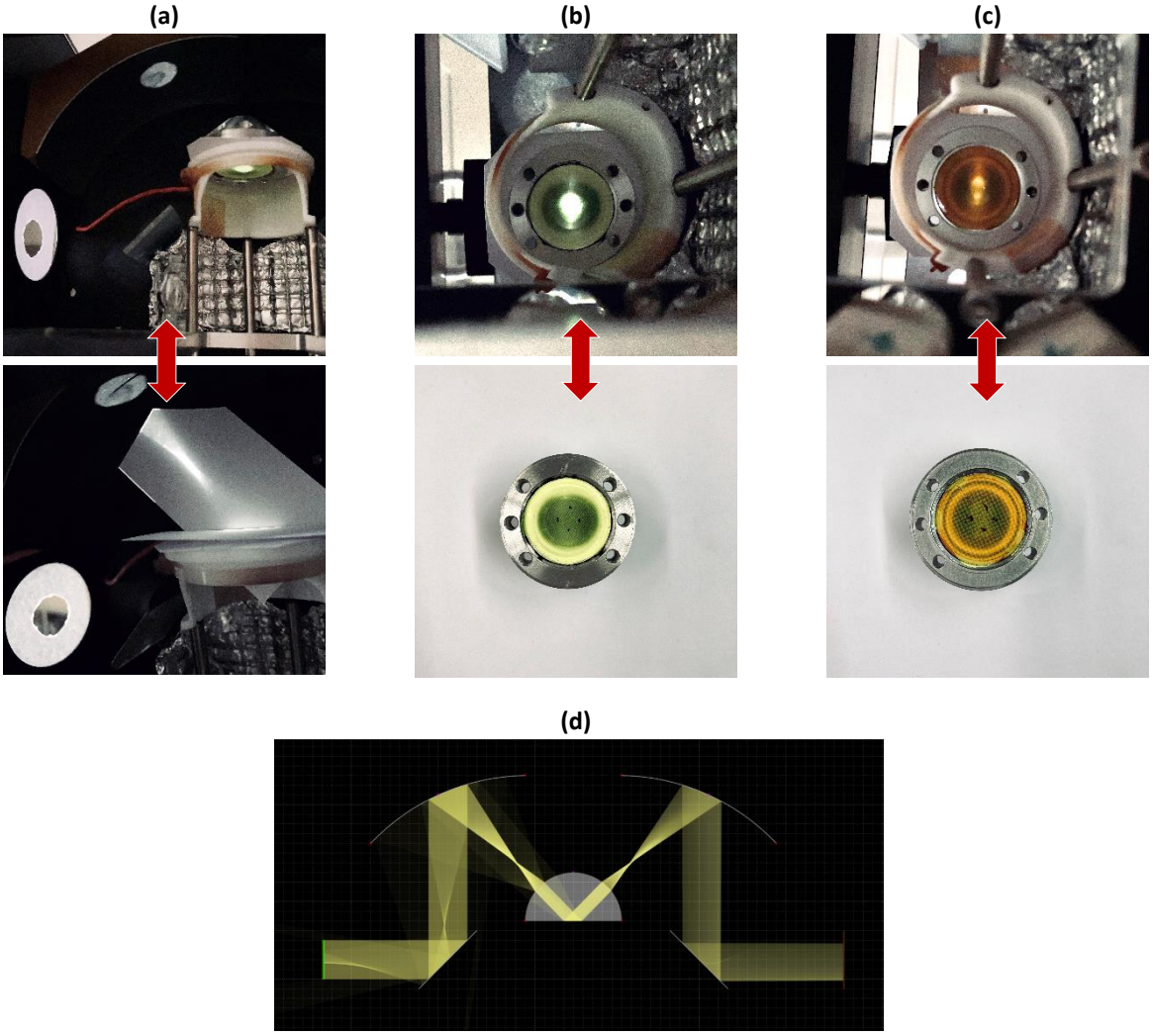


Abb. 9.9: a) Aufnahme des innerhalb der Reflexionsoptik positionierten Küvettenkopfes mit ATR-Element und zugehöriger Strahlverlauf. b) Belichtungsfeld am ZrO_2- und c) ZnSe-Kristalls – zur Visualisierung sind die ATR-Elemente mit einer Diffusorfolie beklebt. d) Simulierter Strahlverlauf des Messaufbaus.

Durch den schrägen Einfallswinkel formt sich an dem Kontaktpunkt von ATR-Element zu Probe ein ellipsenförmiges Bestrahlungsfeld ab, wie in Abb. 9.10 aufgezeigt. Zwar ist die Aufnahme des Bestrahlungsfeldes durch die vergleichsweise einfache und somit fehleranfällige Rekonstruktion des realen Strahlverlaufs ebenfalls von einigen Ungenauigkeiten begleitet, jedoch kann eine punktförmige Probenbestrahlung ausgeschlossen werden. Dies ist insbesondere für die ATR-Methode relevant, da somit die spektrale Aufnahme immer über eine hinreichend große Fläche gemittelt wird, wodurch probenspezifische Abweichungen lokaler Messpunkte entfallen.

Das Bestrahlungsfeld vergrößert sich bei steigenden Eintrittswinkeln, was aus der einfachen geometrischen Betrachtung hervorgeht. Durch den Aufbau des Küvettenkopfes mit ATR-Element beschränken sich die nutzbaren Einstrahlwinkel auf ca. 30° – 60°. Andernfalls wird das Strahlenbündel beschnitten (siehe Abb. 9.11). Zugleich wird deutlich, dass durch die Form einer Halbkugel des ATR-Elements nie ein einziger Einfallswinkel auftritt, sondern dieser entlang des Strahlenquerschnitts leicht variiert (außer bei spezieller Einstrahlung zur Kollimation des Strahlverlaufs innerhalb des Kristalls).

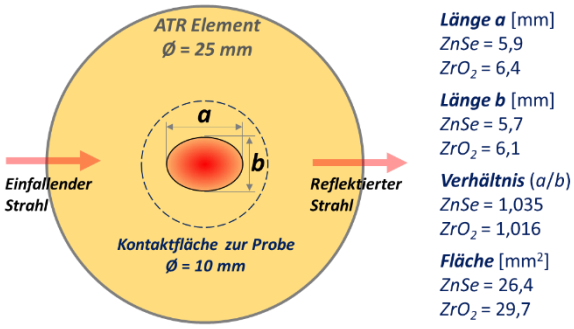


Abb. 9.10: Schaubild zur Größe des Belichtungsfeldes (Einfallswinkel = 40°; gestrichelter Kreis = Probe; rote Ellipse = Belichtungsfeld).

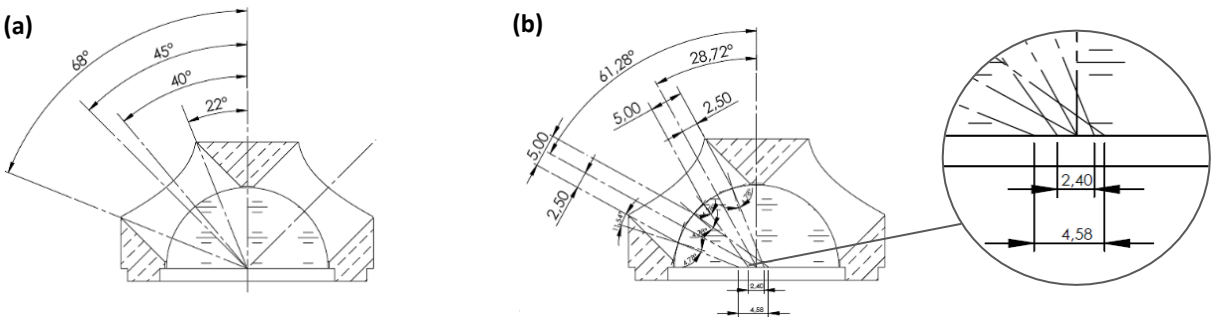


Abb. 9.11: Schnittansicht des Küvettenkopfs mit ATR-Element: a) Mögliche Eintrittswinkel eines idealen Strahls von 22° – 68° und b) Eintrittswinkel eines realen Strahlenbündels von ca. 30° – 60°. Unterschiedliche Einstrahlwinkel führen zu verschiedenen Belichtungsfeldern an der Kontaktfläche zur Probe.

II. Pelleteinbau und Vorbereitung der Messküvette

Innerhalb eines Handschuhkastens mit Schutzatmosphäre wurden die vorgepressten Probenpellets in die Messküvette eingesetzt. Dazu wird ein Pellet zusammen mit einem Stützring in das Kopfteil mit ATR-Element eingelegt. Anschließend wird das Kopfteil mit dem Küvettenkörper verschraubt. Da der Küvettenkörper eine starke Feder zum Anpressen der Probe an das ATR-Element enthält, wird ein Vorspanner zum Zusammenführen von Küvettenkopf und Küvettenkörper genutzt (siehe Abb. 9.12a). Andernfalls können die empfindlichen Aluminiumgewinde beschädigt werden. Der Küvettenkopf wird auf den Drehteller der Spannschraube angesetzt und das Ende des Vorspanners auf der Unterseite der Küvette fixiert. Das Unterteil des Fußes kann zur besseren Handhabung an der thermischen Trennung abgeschraubt werden. Küvettenkopf und Küvettenkörper werden in eingespanntem Zustand von der Unterseite über vier M4-Schrauben mit einem Drehmomentschlüssel und einem Anzugsmoment 1,3 Nm zusammengeschraubt. Dadurch wird ein Abreißen der Schrauben verhindert und das Gewinde geschützt.

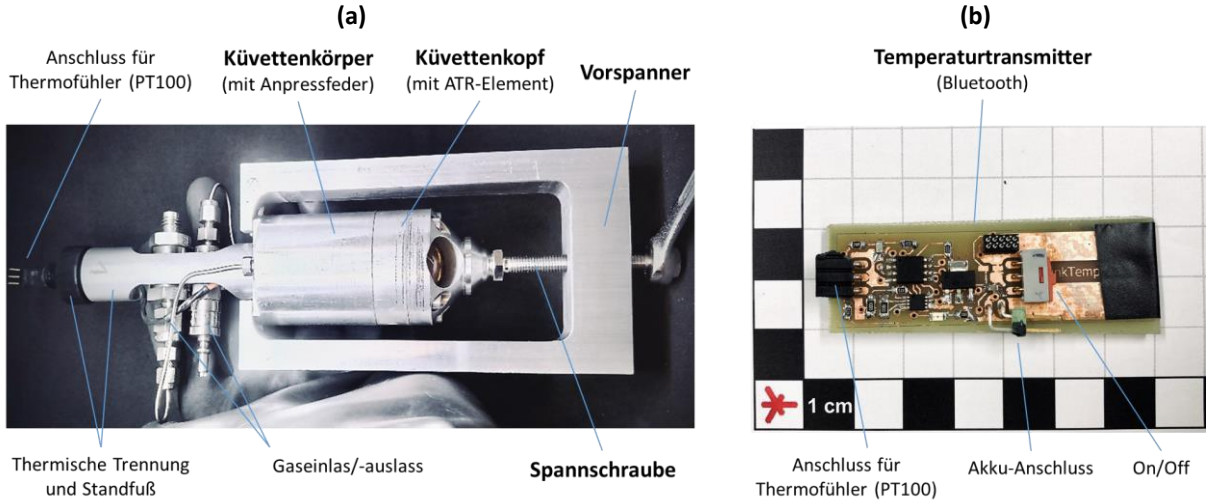


Abb. 9.12: a) Vorrichtung zur Zusammenführung von Küvettenkopf und Küvettenkörper beim Ein-/Ausbau der Probenpellets. b) Aufnahme des Bluetooth-Temperaturtransmitters zur kontaktlosen Temperaturregelung der ATR-Küvetten.

Nachdem die Küvette mit Probe verschraubt wurde, kann diese aus dem Handschuhkasten ausgeschleust werden. Vor der Messung wird der Küvettenfuß wieder befestigt. In diesem findet der Temperaturtransmitter Platz (Abb. 9.12b), welcher an den innerhalb der Küvette verbauten Thermofühler angesteckt wird.

III. Spektraler Untergrund der ATR-Küvetten

Als Untergrund wird der spektrale Fingerabdruck der Peripherie bezeichnet (Quelle, Spiegel, Linsen, Einbettungsmittel…). Dies umfasst die spektrale Charakteristik der Quelle sowie aller Materialien, die nicht die Probe darstellen. Durch Kenntnis des Untergrundspektrums kann dieses vom Einkanalspektrum (Untergrund + Probe) abgezogen werden, woraus das Probenspektrum resultiert. Dies ist besonders bei vorhandenen Schwingungsbanden innerhalb der optischen Komponenten der Messapparaturen von hoher Relevanz. Als Beispiel sei die Transmissionskurve von Zinkselenid aus Abb. 9.13 herangezogen. Diese zeigt für den Wellenlängenbereich von 2,5 – 13 μm eine nahezu konstante Transmission von ca. 72 %. Ein Probenspektrum innerhalb dieses Bereichs wird z. B. bei der ATR-Messung mit optischem Element aus Zinkselenid in der Intensität beeinflusst, jedoch nicht in der spektralen Form. Für höhere Wellenlängen hat die ZnSe-Optik durch die eigenen Banden wiederum einen direkten Einfluss auf die Form des Einkanalspektrums. Die dargestellte ZnSe-Transmissionskurve entspricht einem Probenspektrum (spektrale Charakteristik der IR-Quelle wurde bereits abgezogen).

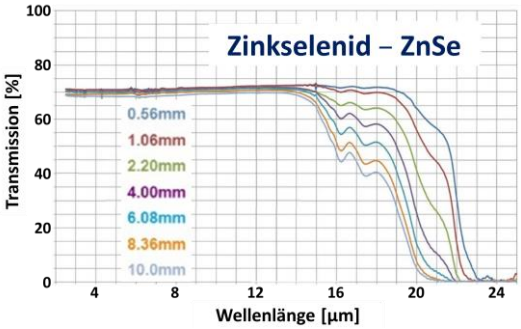


Abb. 9.13: Transmissionskurve von Zinkselenid für verschiedene Probendicken [247].

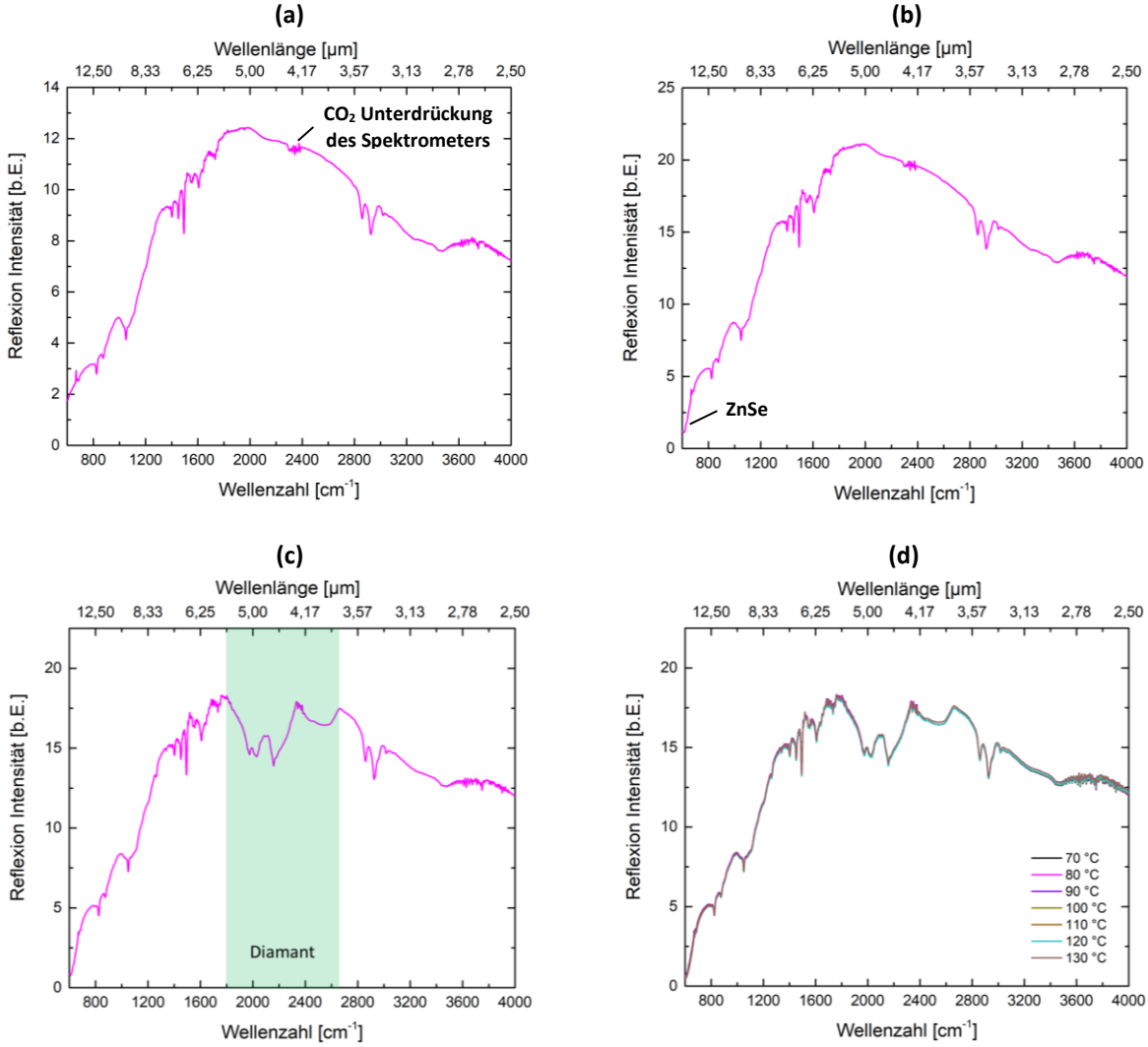


Abb. 9.14: Spektrale Aufnahme des Untergrunds der Seagull-Reflexionsoptik für einen Einfallswinkel von 40° a) mit Al-Spiegel als Küvettenersatz, b) mit ATR-Küvette exklusive und c) inklusive Diamantblättchen. d) Spektraler Untergrund der ATR-Küvette mit Diamantblättchen für den Temperaturbereich von 70 – 130 °C.

Zur näheren Erläuterung wird die spektrale Aufnahme des Untergrunds am bestehenden Messplatz mit Seagull-Reflexionsoptik betrachtet. Abb. 9.14a zeigt den Untergrund mit eingesetzten Al-Spiegel ohne Messküvette. Durch quasi keine vorhandenen Absorber (außer Luft) entspricht die Aufnahme hauptsächlich dem Spektrum der IR-Quelle. Diese hat die höchste Strahlungsemission bei ca. 2000 cm^{-1} bzw. 5 μm. Demgegenüber zeigt Abb. 9.14b den Untergrund mit eingesetzter Messküvette (nur ZnSe-Element). Bevor eine Untergrundaufnahme an einer Küvette erfolgte, wurde diese bei 100 °C für 10 min mit Stickstoff gespült. Durch die gute Transmission des ZnSe-Elements sind die Spektren annähernd identisch. Lediglich für kleinere Wellenzahlen (nahe 700 cm^{-1}) bzw. größere Wellenlängen (ab 13 μm) sind minimale Abweichungen durch die Absorption von ZnSe erkennbar. Zum Schutz des ATR-Elements gegenüber einer Festkörperreaktion mit der $NaAlH_4$-Probe wurde ein dünnes Diamantblättchen (100 μm) als Trennschicht verwendet. Das daraus resultierende Spektrum aus Abb. 9.14c bildet den Gesamtuntergrund (ZnSe + Diamant), der vom Einkanalspektrum abzuziehen ist. Durch die hohen Schmelz- bzw. Glastemperaturen der verwendeten Optiken bleibt das Untergrundspektrum unverändert im Bereich der üblichen Messtemperaturen entsprechend Abb. 9.14d. Die minimalen spektralen Schwankungen entstehen vorwiegend durch die thermische Materialausdehnung der Küvette, was einen leicht geänderten Strahlverlauf innerhalb des ATR-Elements und der Probenkammer zur Folge hat. Zur Aufnahme des Untergrunds, inklusive der spektralen Charakteristik des Diamantblättchens, bedarf es einer Kontaktierung zum ATR-Element. Dazu wird ein Goldscheibchen (zugeschnittener Objektträger mit Goldschicht aus Abb. 9.15 an das Diamantblättchen angepresst, wodurch dieses wiederum an das ATR-Element angepresst wird. Anhand des hohen Reflexionsvermögens von Gold (IR-Bereich >99 %) wird der Untergrund von der Goldscheibe nicht beeinflusst.

Abb. 9.15: Aufnahme des Goldscheibchens zur Anpressung des Diamantplättchens an das ATR-Element.

Ein weiterer Einfluss auf den Untergrund hat der verwendete Einfallswinkel bei der ATR-Methode. Die Eintrittswinkel sind konstruktiv durch die Küvettenform auf ca. 30° – 60° beschränkt, bevor es zu Beschneidungen des ein-/ausfallenden Strahlenbündels kommt (vgl. Abb. 9.11; max. Winkelbereich: 22° – 66°). Abb. 9.16a zeigt die entsprechenden Untergründe für Einfallswinkel von 25° – 65° und deren Intensitätsunterschiede bei unveränderter Positionierung der Küvette. Die Messungen von 25° und 65° Grad zeigen wegen der Strahlbeschneidung nur geringe Reflexionswerte. Mit steigender Winkelzahl nimmt die Reflexion bis zu einem Maximum bei 40° zu und nimmt anschließend wieder ab. Abb. 9.16b zeigt die Gegenüberstellung der normierten Untergrundspektren. Für Wellenzahlen < 2000 cm^{-1} bzw. Wellenlängen < 5 μm verlaufen die spektralen Kurvenformen annähernd gleich. Erst bei Wellenzahlen > 2000 cm^{-1} bzw. Wellenlängen < 5 μm zeigen sich Intensitätsunterscheide, wobei die spektralen Formen ebenfalls ähnlich verlaufen. Die Unterschiede können aus dem abweichenden Reflexionsverhalten an der Goldschicht bei verschiedenen Einstrahlwinkeln entstehen.

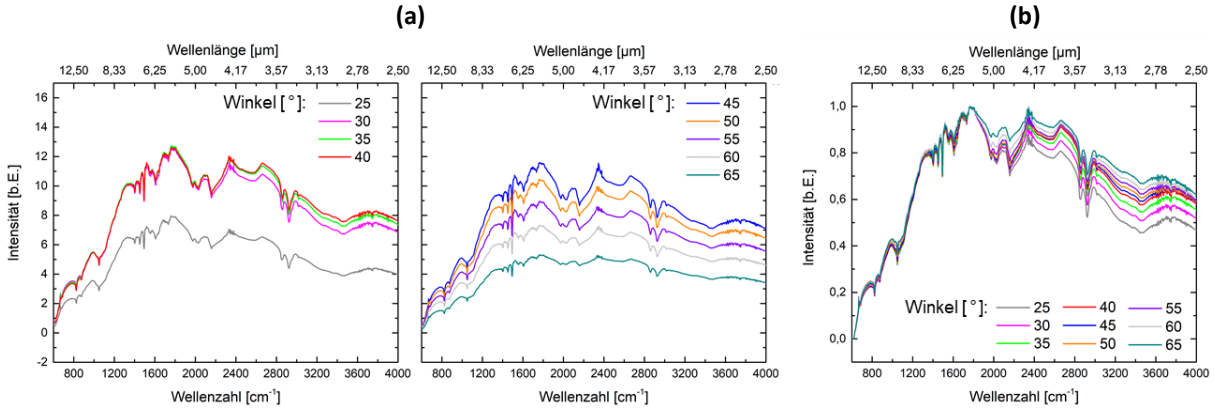


Abb. 9.16: Aufnahmen der Reflexionsspektren des Untergrunds der ATR-Küvette mit Diamantscheibe unter Einfallswinkeln von a) 25° – 65° und b) Darstellung der normierten Werte für 25° – 65°.

IV. Alterung und Verschleiß an den Küvetten

Durch die wechselnden Temperatur- und Druckbelastungen unterlaufen die mechanischen und optischen Komponenten der Küvetten eine Abnutzung wie in Abb. 9.17 zusammengefasst. Zu den häufigsten Erscheinungen gehören defekte Dichtungen, Verschmutzungen durch Probenrückstände und Abrieb an den probenführenden Teilen.

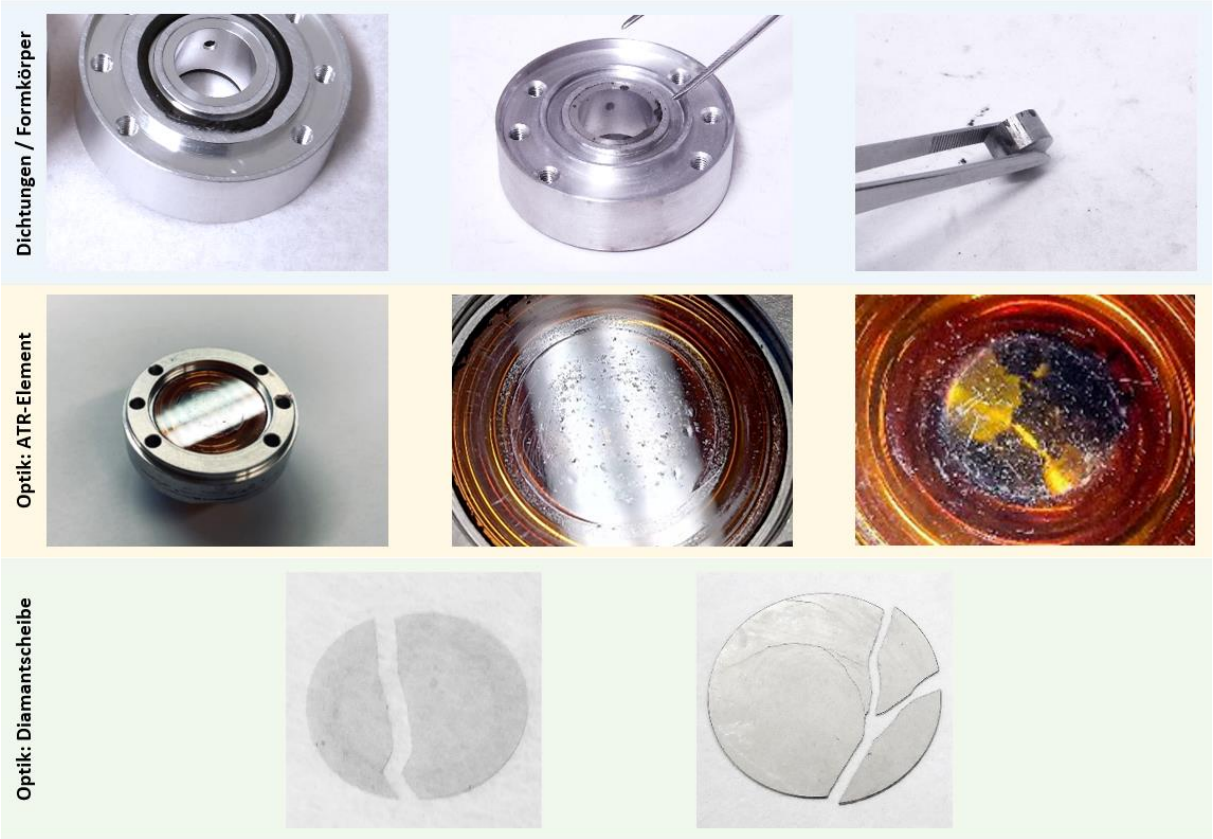


Abb. 9.17: Schema zu typischen Verschleißerscheinungen und Alterungseffekten an den ATR-Küvetten.

Durch die starke Anpressung der Pellets an die optischen Komponenten zeigten sich auch dort deutliche Abnutzungsspuren. Trotz der verwendeten Schutzscheiben aus Diamant sind die ZnSe-ATR-Elemente hiervon nicht unerheblich betroffen, was sich in Form von Einkerbungen und Kratzern zeigte. Werden diese Beschädigungen zu dominant, kann dies einen Einfluss auf das Untergrundspektrum haben und/oder zu schlechten Signal-Rausch-Verhältnissen führen. Die Diamantscheiben hingegen zeigten kaum oberflächliche Beschädigungen. Jedoch sind einige der dünnen Scheiben unter der hohen Last während der Anpressung zerbrochen. Ähnlich gute Beobachtungen für die Oberflächenstabilität wurden auch für Zirkonoxid als optisches Element gemacht (allerdings ungeeignet für den Spektralbereich $> 5\ \mu$m). Für eine hohe Langlebigkeit der Messapparaturen gilt es daher auch die Materialhärte der optischen Komponenten als relevanten Einflussfaktor zu berücksichtigen.

9.3.2 Datenauswertung und Fehlerbetrachtung

I. Optische und gravimetrische Messdaten

Gravimetrische Messdaten: Die Aufnahme der gravimetrischen Messdaten erfolgte im zeitlichen Abstand von einer Sekunde. Durch die Luftbewegung im Raum, Erschütterungen in der Umgebung, leichten Temperaturschwankungen und der Messgenauigkeit des Wägesystems ist dem Messsignal ein Rauschen beaufschlagt. Zur Verbesserung der Signalgüte wurden eine Glättung der Messdaten zur Kompensation der Schwankungen vorgenommen wie beispielhaft in Abb. 9.18a dargestellt (gleitender Mittelwert mit Fensterbreite zwischen 200 – 1000 Messpunkten => je nach Gesamtmessdauer und Signalgüte).

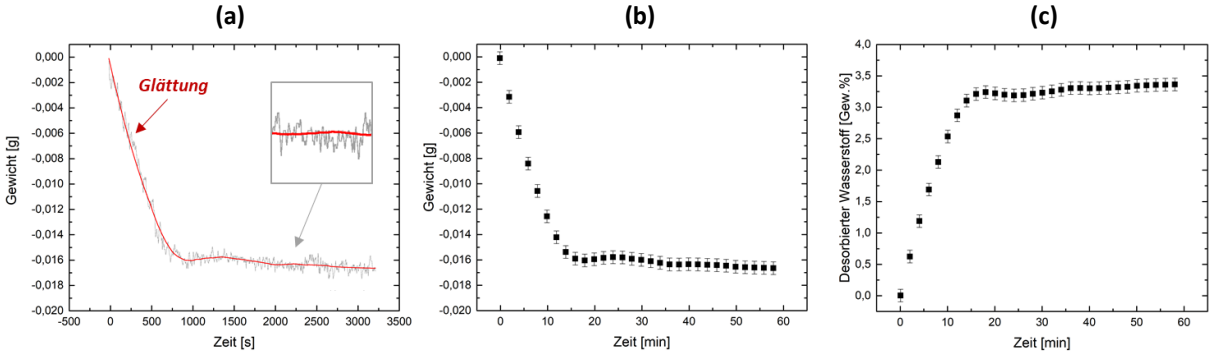


Abb. 9.18: a) Glättung der gravimetrischen Messdaten (gleitender Mittelwert). b) Zuordnung der geglätteten Messdaten entsprechend dem Messintervall der spektralen Aufnahme von 2 min. c) Umrechnung zum desorbierten Wasserstoffmassenanteil einer $NaAlH_4$-Probe.

Aus den so gewonnen Daten der Glättung können analog zu den spektralen Aufnahmen (Messung alle 2 min) die entsprechenden zeitlichen Massensignale entnommen werden (Abb. 9.18b). Der abgeschätzte Messfehler liegt bei ± 0,5 mg. Für die Abschätzung wurde die Standardabweichung aus der Analyse der Messdaten bei konstantem Signalverlauf (parallel zu x-Achse) gebildet und das 2σ-Intervall herangezogen (entspricht einem Wert von ca. ± 0,4 mg). Zudem wurde die Messgenauigkeit der Waage von ± 0,1 mg berücksichtigt. Bezogen auf die Masse eines Pellets (ca. 500 mg) ergibt sich der Verlauf der desorbierten Wasserstoffmenge in Gewichtsprozent aus Abb. 9.18c mit einem entsprechenden Fehler von ± 0,1 Gew.%.

Optische Messdaten: Für die spektralen Messdaten ist die Fehlerabschätzung nur bedingt möglich. Die Reproduzierbarkeit des Intensitätssignals ist sehr hoch und führt nur zu geringen Schwankungen im Bereich von 0,1 % bei einer spektralen Auflösung von 0,5 cm^{-1}. Den größten qualitativen Einfluss hat die Oberflächengüte der Probe bzw. deren Kontaktierung an den ATR-Kristall, die jedoch schwer quantitativ zu beziffern ist. Für die Beschreibung der Umwandlungsreaktion $NaAlH_4 \Rightarrow Na_3AlH_6$ der normierten Intensitätsänderung wurde daher ein Fehler in der gleichen Größenordnung zu den gravimetrischen Messdaten von ± 0,1 Gew.% angesetzt.

II. Kinetische Parameter

1. Berechnung nach lnln-Methode

Geschwindigkeitskonstante $k(T)$: Die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ der Wasserstoffdesorption wurde anhand der JMAK-Gleichung berechnet (Gl. 9.2). Dazu wurden die gemessenen Werte (α und t) grafisch im JMAK-Diagramm dargestellt und anhand einer linearen Regressionsanalyse (mittels OriginPro) die Parameter m und b ermittelt – der Wert für $\ln[k(T)]$ folgt aus b/m.

$$\begin{aligned} \ln[-\ln(1-\alpha)] &= m \ \ln(t) + m \ \ln[k(T)] \\ y &= m \ x + b \end{aligned} \tag{9.2}$$

Für die Fehlerbetrachtung liefert die Regressionsanalyse die Fehler der Steigung Δm und des Ordinatenschnittpunktes $\Delta b = \Delta(m \cdot \ln[k(T)])$. Für den Fehler von $\Delta\ln[k(T)]$ kann durch die lineare Funktionsbeziehung der Variablen folgender Zusammenhang ohne Bildung der partiellen Ableitungen genutzt werden:

$$\left(\frac{\Delta\ln[k(T)]}{\ln[k(T)]}\right)^2 = \left(\frac{\Delta(m \cdot \ln[k(T)])}{m \cdot \ln[k(T)]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 \Rightarrow \Delta\mathbf{ln}[\boldsymbol{k}(\boldsymbol{T})] = \sqrt{\left(\frac{\Delta(m \cdot \ln[k(T)])}{m \cdot \ln[k(T)]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2} \cdot \ln[k(T)] \tag{9.3}$$

Der Fehler der Geschwindigkeitskonstante $\Delta k(T)$ folgt nach:

$$\Delta\boldsymbol{k}(\boldsymbol{T}) = \frac{\Delta\ln[k(T)]}{\ln[k(T)]} \cdot k(T) \tag{9.4}$$

Aktivierungsenergie E_a und Präexponentialfaktor A: Die Berechnung von E_a und A bei der Wasserstoffdesorption erfolgte anhand der Arrhenius-Gleichung (Gl. 9.5). Analog zum vorherigen Vorgehen wurden die berechneten Werte von $\ln[k(T)]$ gegen die reziproke Desorptionstemperatur $1/T$ grafisch im Arrhenius-

Diagramm aufgetragen und anhand einer linearen Regressionsanalyse die Parameter m und b bzw. $E_a = -m/R$ und $A = \exp(b)$ ermittelt.

$$\begin{aligned} \ln[k(T)] &= -\frac{E_a}{R}\,\frac{1}{T} + \ln(A) \\ y &= m\;x + b \end{aligned} \tag{9.5}$$

Für die Fehlerbetrachtung liefert die Regressionsanalyse erneut die Fehler der Steigung $\Delta m = \Delta(E_a/R)$ und des Ordinatenschnittpunktes $\Delta b = \Delta\ln(A)$. Daraus ergeben sich die Fehler des Präexponentialfaktors und der Aktivierungsenergie zu:

$$\Delta \boldsymbol{A} = \frac{\Delta\ln(A)}{\ln(A)} \cdot A \qquad \text{und} \qquad \Delta \boldsymbol{E_a} = \frac{\Delta(E_a/R)}{E_a/R} \cdot E_a \tag{9.6}$$

Fehler der reziproken Temperatur $1/T$: Die Darstellung der Temperatur erfolgt im Arrhenius-Diagramm über die reziproke Temperatur $1/T$ woraus sich der Fehler nach folgender Berechnung ergibt:

$$\Delta\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{T}} = \sqrt{\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{T}\right)^2 \cdot (\Delta T)^2} = \sqrt{\left(-\frac{1}{T^2}\right)^2 \cdot (\Delta T)^2} \tag{9.7}$$

Die Messgenauigkeit der Temperaturregelung via Bluetooth ist mit ± 0,3 K gegeben. Als Fehler für ΔT wurde ein Wert von ± 1 K angenommen um Temperaturschwankungen im Raum mit zu berücksichtigen.

2. Berechnung nach isokonversionaler Methode

Aktivierungsenergie $E_{a,\alpha}$ und Präexponentialfaktor A_α: Bei der isokonversionalen Methode wurden $E_{a,\alpha}$ und A_α der Desorptionsreaktion anhand von Gl. 9.8 berechnet. Hierzu wurden die Werte von $\ln(t_{\alpha,i})$ gegen die reziproke Desorptionstemperatur $1/T_i$ grafisch in einem Diagramm dargestellt und anhand einer linearen Regressionsanalyse wieder die Parameter m und b bzw. $E_a = -m/R$ und $A = \exp(b)$ ermittelt.

$$\begin{aligned} -\ln(t_{\alpha,i}) &= -\frac{E_{a,\alpha}}{R}\,\frac{1}{T_i} + \ln(A_\alpha) \\ y &= m\;x + b \end{aligned} \tag{9.8}$$

Analog zum zuvor gezeigten Vorgehen bei der lnln-Methode liefert die Regressionsanalyse die Fehler der Steigung $\Delta m = \Delta(E_a/R)$ und des Ordinatenschnittpunktes $\Delta b = \Delta\ln(A)$ und so die Fehler des Präexponentialfaktors und der Aktivierungsenergie nach Gl. 9.6.

Fehler der reziproken Temperatur $1/T$: Für die Fehlerbetrachtung gilt selbige Berechnung wie bei der lnln-Methode entsprechend Gl. 9.7.

9.4 Ergänzende Untersuchungen zur Materialcharakterisierung

9.4.1 Desorptionsmessungen von $NaAlH_4$ => Na_3AlH_6 => NaH

Vergleichsmessung: Durch die hohe Desorptionsrate von $TiCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ bei 150 °C wurde der erste Reaktionsschritt ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) innerhalb weniger Minuten abgeschlossen. Der Relaxationsprozess (verbesserte Anpressung nach Ablass des Gegendrucks) war dadurch auch im zweiten Reaktionsschritt (Na_3AlH_6 => NaH) in der optischen Messung ersichtlich. Zur Verdeutlichung des qualitativ ähnlichen Verlaufs zwischen $TiCl_3$- und $CeCl_3$-dotiertem Material ist in Abb. 9.19 die Einzelmessung des zweiten Reaktionsschritts von $TiCl_3$-dotiertem Alanat bei reduzierter Desorptionstemperatur dargestellt. Zuvor wurde der erste Desorptionsschritt wurde zuvor bei verringerter Temperatur getrennt durchgeführt.

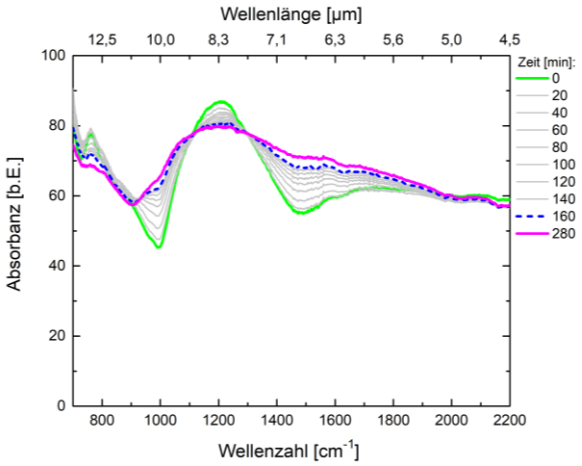


Abb. 9.19: Vergleichsmessung zum spektralen Verlauf aus Abb. 4.3f (Na_3AlH_6 => NaH, T_{Des} = 140 °C).

Messungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie:
Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Proben nach den Desorptionsprozessen aus Abb. 4.3 wurden quantitative Phasenanalysen (Rietveld-Methode) auf Basis der Röntgenpulverdiffraktogramme durchgeführt. Abb. 9.20 und Abb. 9.21 zeigen die dazu genutzten kristallographischen Messdaten und die zugehörigen Simulationen der Komponenten für $TiCl_3$- und $CeCl_3$-dotiertes Material. Weitere Informationen zur Messkonfiguration sind in Kapitel 3.2.3 gegeben.

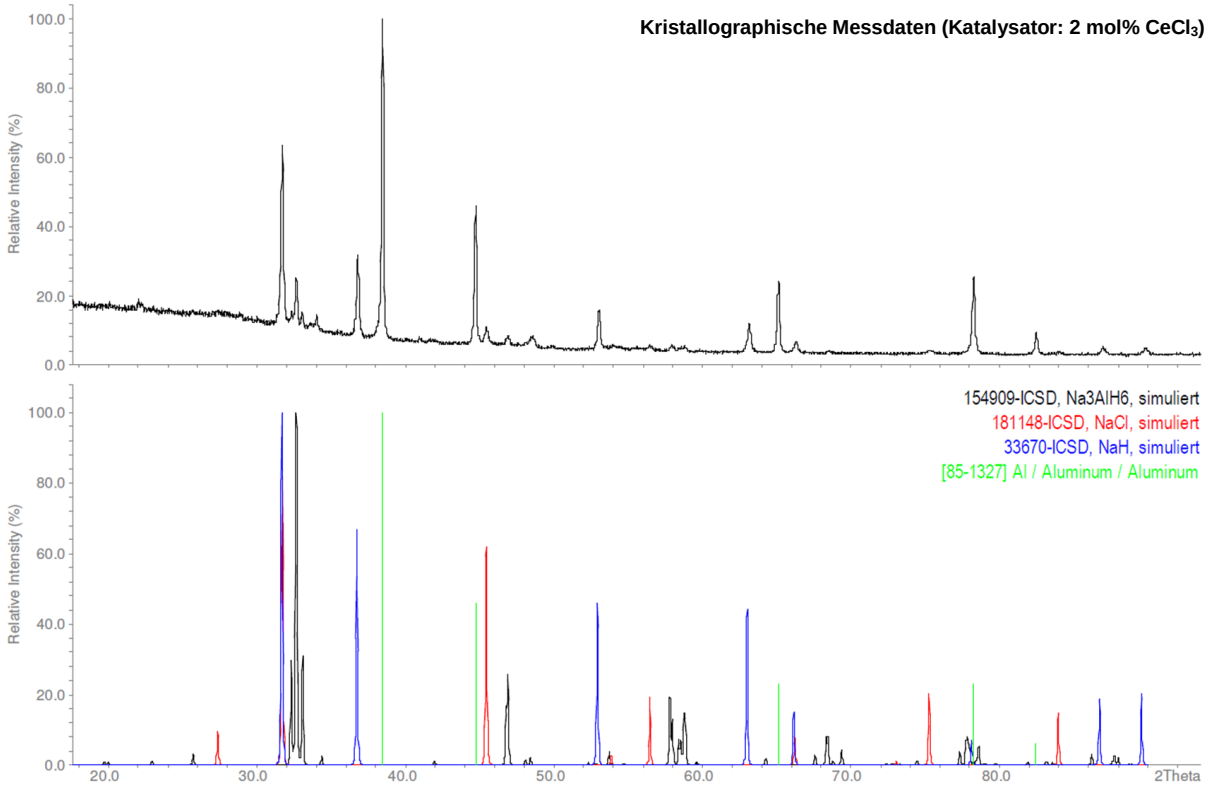


Abb. 9.20: Kristallographische Messdaten und zugehörige Simulation der Komponenten von 2 mol% $CeCl_3$ dotiertem $NaAlH_4$ nach dem Desorptionsprozess aus Abb. 4.3a.

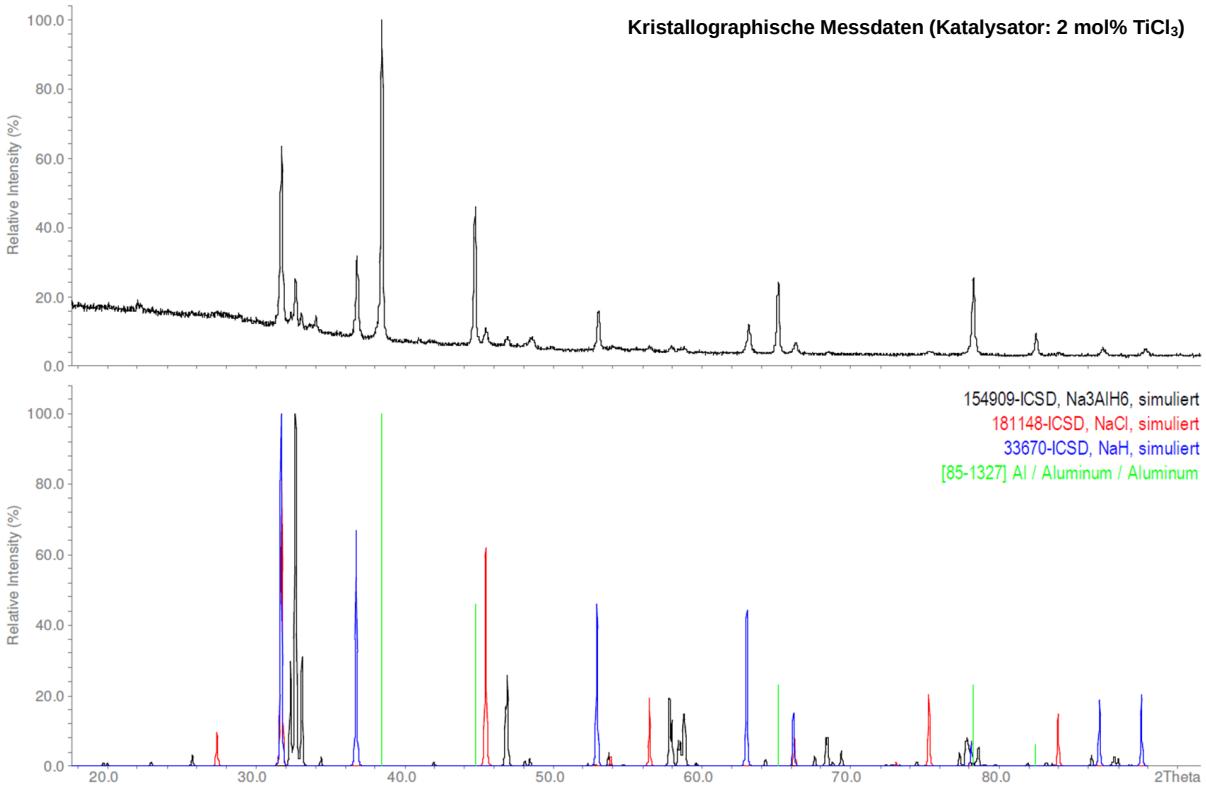


Abb. 9.21: Kristallographische Messdaten und zugehörige Simulation der Komponenten von 2 mol% $TiCl_3$ dotiertem $NaAlH_4$ nach dem Desorptionsprozess aus Abb. 4.3b.

Korrelation des zweiten Reaktionsschritts (Na_3AlH_6 => NaH): Abb. 9.22 zeigt den Vergleich aus den normierten Messdaten (gravimetrisch und spektral) des zweiten Reaktionsschritts aus Abb. 4.3 für $CeCl_3$-dotiertes Material. Da keine direkte Absorptionsbande für die sich bildende NaH-Phase im beobachteten Spektralbereich vorhanden ist, wurden die stärksten Intensitätsänderungen bei 995 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} für die Auswertung herangezogen (Reflexionssignal und umgerechnete Absorbanz). Durch die äußerst geringen Intensitätsänderungen ab 160 min (vgl. Abb. 4.3e), entsteht ein abflachender Kurvenverlauf der normierten optischen Messdaten. Zudem skaliert das optische Signal nicht direkt mit der gravimetrischen Messung. Dennoch können die prägnanteren optischen Intensitätsänderungen (< 160 min) einem Beladungszustand zugeordnet werden. Die Messdaten aus dem flachen Kurvenverlauf (> 160 min) erscheinen hingegen nicht hinreichend aufgelöst.

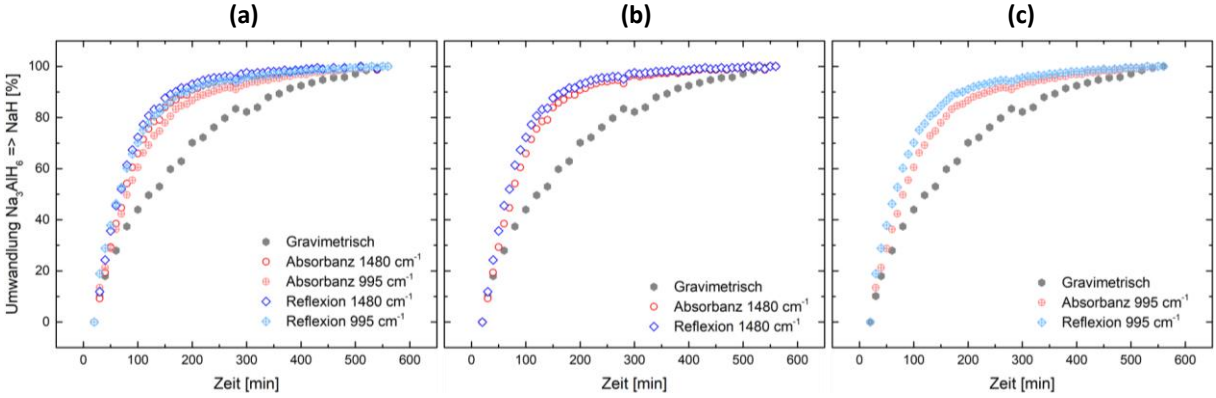


Abb. 9.22: Vergleich der normierten Signale aus gravimetrischer und spektraler Messung (bei 1480 cm^{-1} und 995 cm^{-1}) des zweiten Zersetzungsschritts (Na_3AlH_6 => NaH) für $CeCl_3$-dotiertes Material aus Abb. 4.3: a) Gesamtvergleich, b) Vergleich bei 1480 cm^{-1}, c) Vergleich bei 995 cm^{-1} – Darstellung ohne Messfehler zur besseren Übersichtlichkeit.

Die optische Messung des deutlich langsameren zweiten Reaktionsschritts kann somit nicht direkt über eine vereinfachte, wellenlängenspezifische Absorptionsmessung die gesamte Wasserstoffbeladung der Probe widerspiegeln. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 diskutiert wurde, kann die Desorptionstemperatur bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit auch einen Einfluss auf die Korrelation zwischen optischen und gravimetrischen Messdaten haben. Das gravimetrische Signal bildet die Makrokinetik mit Wärme- und Stofftransporten durch das Pellet ab. Dahingegen werden bei der ATR-Messung, als oberflächennahe Messmethode, solche Effekte vernachlässigt. Dadurch können die beiden Messsignale zu unterschiedlichen Desorptionsraten führen, speziell bei geringen Reaktionsraten bzw. Temperaturen. Eine schnelle Reaktionsrate bei hohen Temperaturen kann daher die Annäherung beider Messsignale bewirken.

9.4.2 Spektrale Charakteristiken

I. Vergleich von simulierten zu gemessenen Schwingungsbanden an $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6

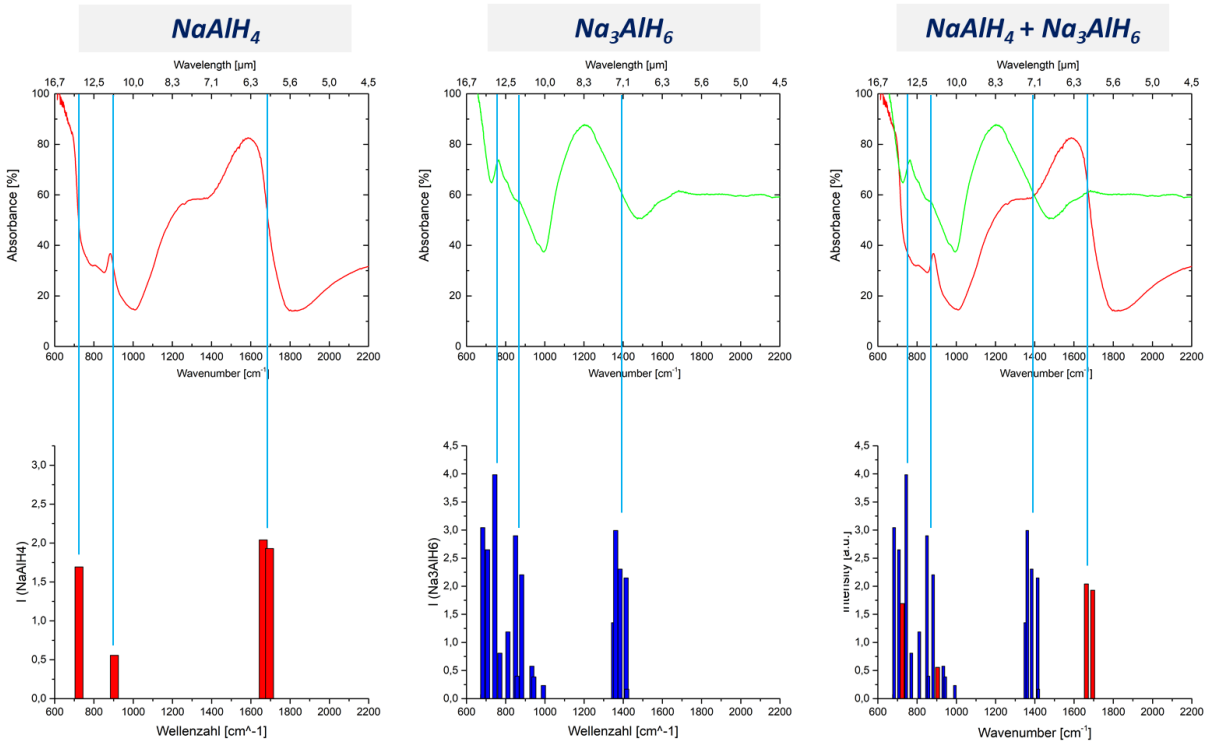


Abb. 9.23: Vergleich simulierter Schwingungsbanden gegenüber gemessenen ATR-Spektren von $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 (*Simulationsdaten bereitgestellt von Dr. P. Jerabek vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht; Arbeitsgruppe: Dr. K. Taube*).

Die berechneten möglichen Absorptionspeaks von $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 folgen aus der Dichtefunktionaltheorie. Für die Simulation betrachtet das Programm alle möglichen Freiheitsgrade des Systems. Sind alle Freiheitsgrade vollständig erschöpft (klassische harmonischen Näherung), folgen keine weiteren Schwingungen (Bereich > 1800 cm^{-1}). Es sei angemerkt, dass auch Banden im Bereich < 600 cm^{-1} auftreten, die jedoch vorwiegend Gitterschwingungen zugeordnet werden können und von wesentlich geringerer Intensität sind.

II. FTIR-ATR-Spektren von HZG- und HSRM-Material (Spektralbereich: 700 – 4000 cm^{-1})

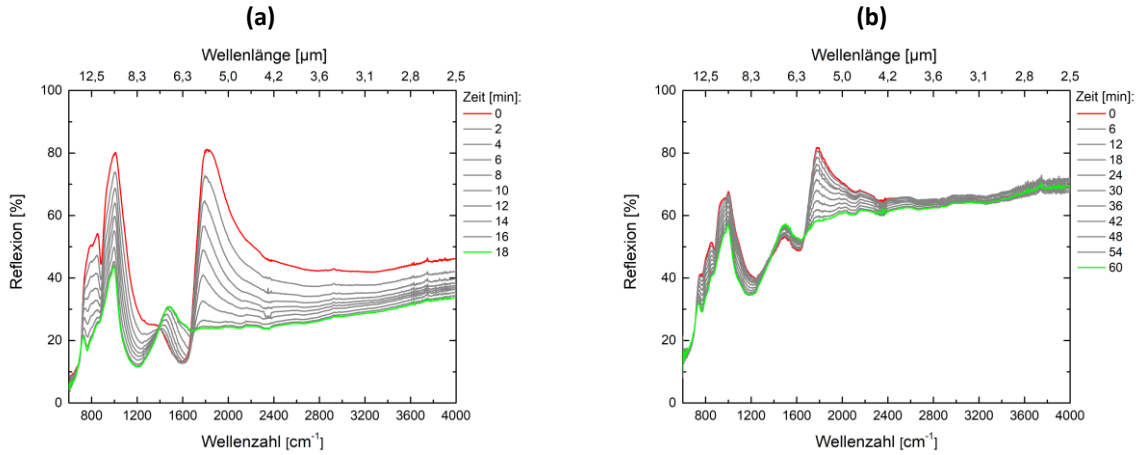


Abb. 9.24: FTIR-ATR-Spektren von $NaAlH_4$ für den Wellenzahlbereich von 700 – 4000 cm^{-1} aus Abb. 4.6: a) HSRM-Material und b) HZG Material.

III. Spektraler Einfluss von Graphit als Additiv

Zur besseren Vergleichbarkeit gegenüber dem HZG-Material wurde dem HSRM-Material ebenfalls 5 Gew.% Graphit beigemischt (*Carl Roth GmbH + Co. KG* – Pulverform, natürlich, amorph). Die Vermahlung erfolgte analog zu Kapitel 3.1 mit einem extra Mahlschritt von 0,5 h nach Zugabe des Graphits.

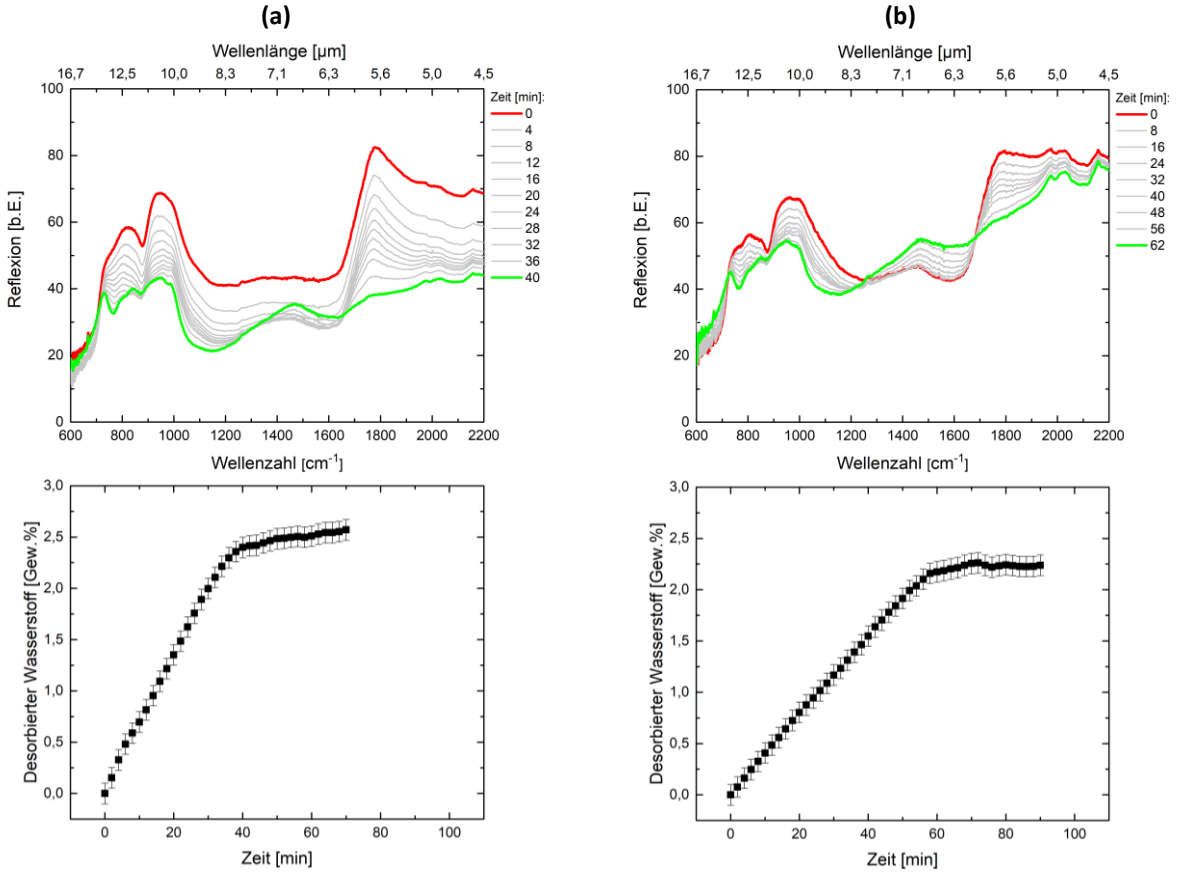


Abb. 9.25: FTIR-ATR-Spektren und zugehörige gravimetrische Messdaten der Desorption von 2 mol% $TiCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ (HSRM-Material) mit 5 Gew.% Graphit als Additiv: a) Einstrahlwinkel θ = 40°; T_{Des} = 110 °C und b) Einstrahlwinkel θ = 50°; T_{Des} = 100 °C.

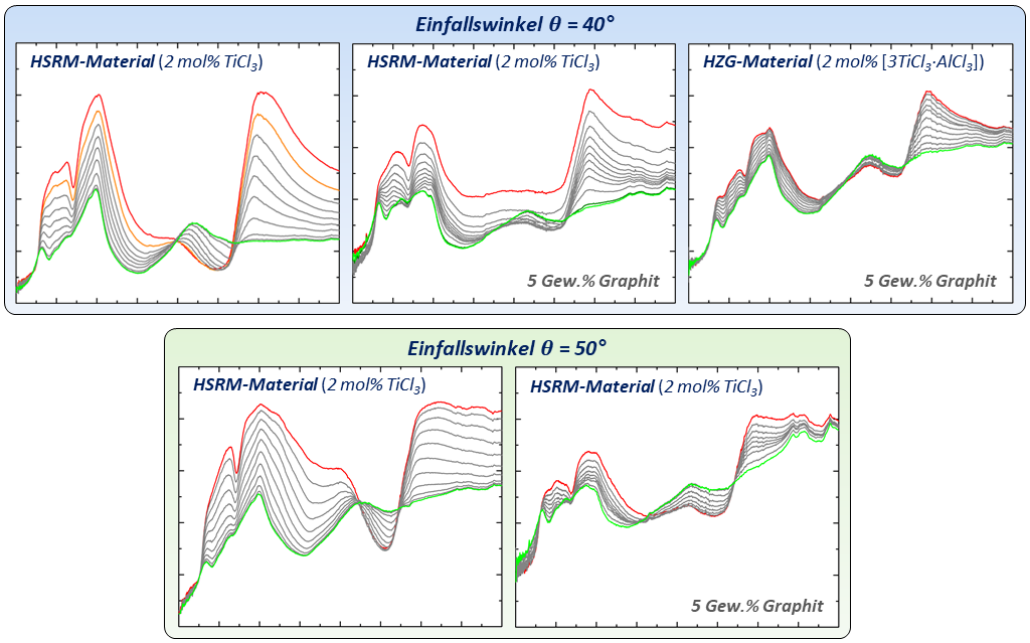


Abb. 9.26: Qualitativer Vergleich der FTIR-ATR-Spektren von $NaAlH_4$ (HSRM- und HZG-Material) mit und ohne Zugabe von 5 Gew.% Graphit bei verschiedenen Einfallswinkeln.

Abb. 9.25 veranschaulicht die zugehörigen Desorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen und Einfallswinkeln. Die gravimetrischen Messdaten zeigen ein lineares Desorptionsverhalten charakteristisch für eine Reaktion Nullter-Ordnung. Durch das zusätzliche Graphit ist zudem ein Kapazitätsverlust auf ca. 2,3 – 2,5 Gew.% ersichtlich. Die typischen Formen der spektralen Kurvenverläufe ($NaAlH_4$ => Na_3AlH_6) sind zwar weiterhin ersichtlich, allerdings mit einer erheblich geringeren Ausprägung.

Zur besseren Vergleichbarkeit ist in Abb. 9.26 die qualitative Gegenüberstellung der optischen Spektren von HSRM-Material mit und ohne Zugabe von Graphit sowie dem HZG-Material gegeben. Die Kurvenform des HSRM-Materials nähert sich unter Zugabe von Graphit jener des HZG-Materials an. Folglich kann die optische Signalabnahme dem beigefügten Graphit zugeordnet werden.

IV. Spektraler Einfluss der Vermahlung

Zur Gegenüberstellung des Einflusses der Vermahlung auf den Desorptionsprozess sind nachfolgend die spektralen Signalverläufe und Pelletaufnahmen (vor und nach der Desorption) von unbehandeltem und aufgemahlenem Alanat aufgeführt (reines Material ohne Katalysator).

A. Desorption von unbehandeltem $NaAlH_4$ (rein – ohne Katalysator)

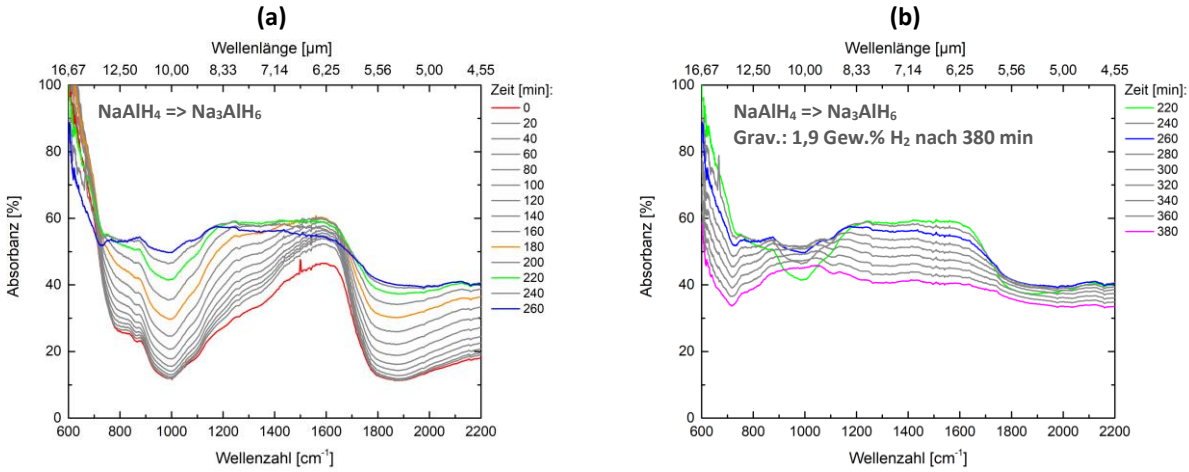


Abb. 9.27: FTIR-ATR-Spektren der Wasserstoffdesorption von unbehandeltem $NaAlH_4$ (rein; T_{Des} = 150 °C): a) Zeitsequenz von 0 – 260 min und b) Zeitsequenz von 220 – 380 min.

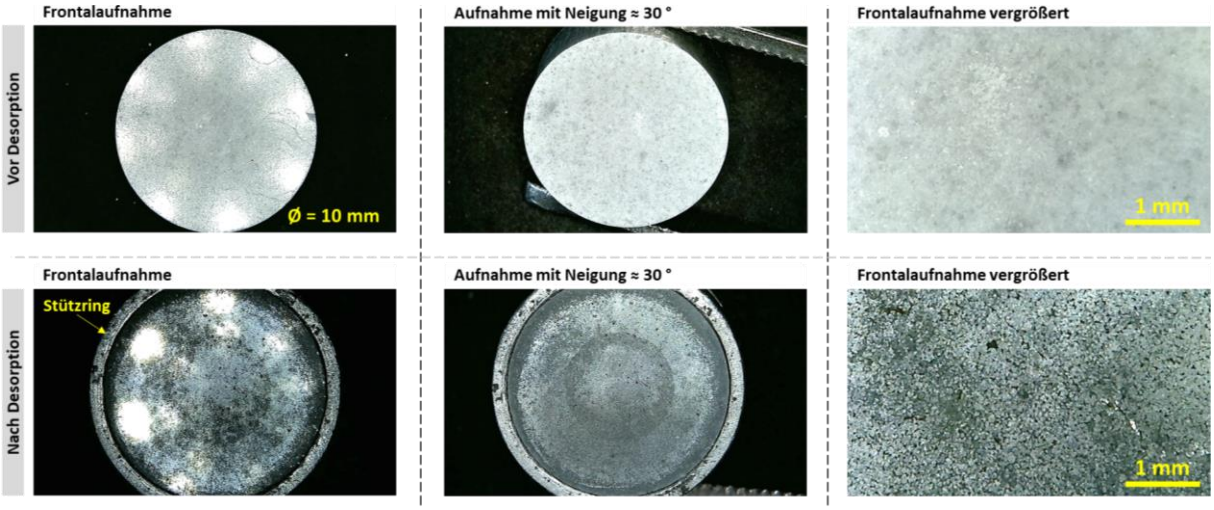


Abb. 9.28: Vergleich der optischen Erscheinung eines $NaAlH_4$-Pellets (unbehandeltes Pulvermaterial) vor und nach der Desorption aus Abb. 9.27. Die Aufnahmen nach der Desorption zeigen eine hohe Reflexion ähnlich zu einer Spiegelschicht. Die Detailaufnahme deutet auf eine poröse Oberflächenstruktur hin. Zudem ist ein Farbumschwung von weißlich zu grau durch den Desorptionsprozess ersichtlich.

B. Desorption von gemahlenem $NaAlH_4$ (rein – ohne Katalysator)

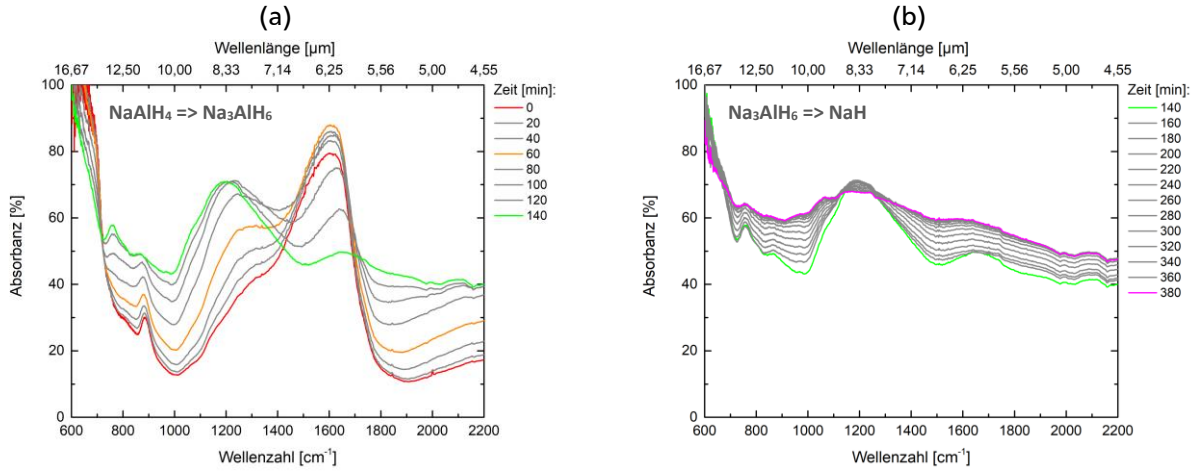


Abb. 9.29: FTIR-ATR-Spektren der Desorption von aufgemahlenem $NaAlH_4$ (rein; T_{Des} = 150 °C; Mahlparameter entsprechend Kapitel 3.1): a) Zeitsequenz von 0 – 140 min und b) Zeitsequenz von 140 – 380 min.

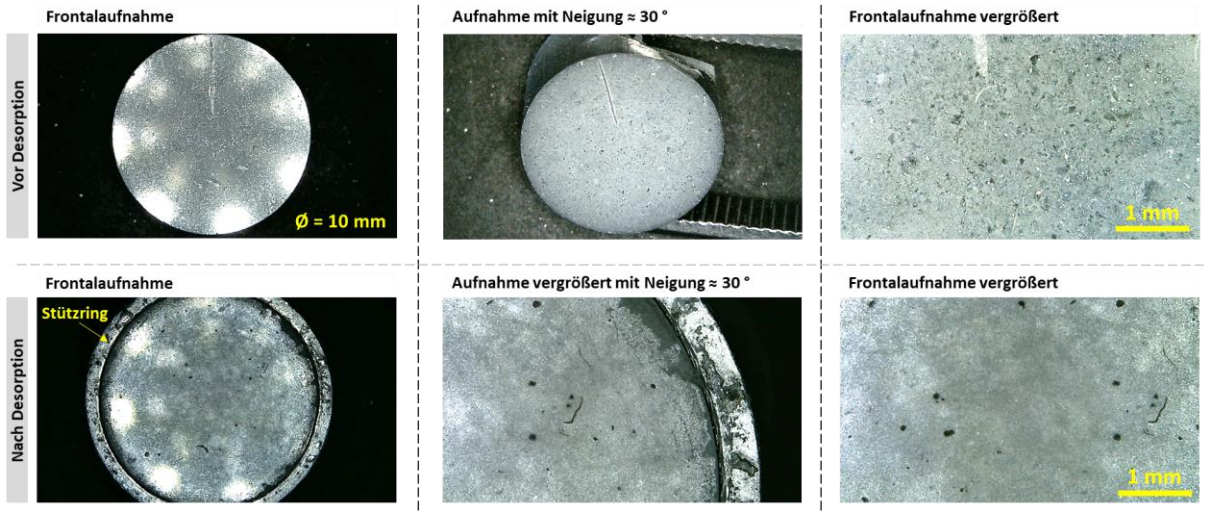


Abb. 9.30: Vergleich der optischen Erscheinung eines $NaAlH_4$-Pellets (rein, vermahlen) vor und nach der Desorption aus Abb. 9.29. Nach der Desorption ist eine gut reflektierende Oberfläche mit uniformer Struktur ersichtlich. Die Detailaufnahmen deuten auf keine größeren Poren hin.

V. Spektraler Einfluss des Katalysators

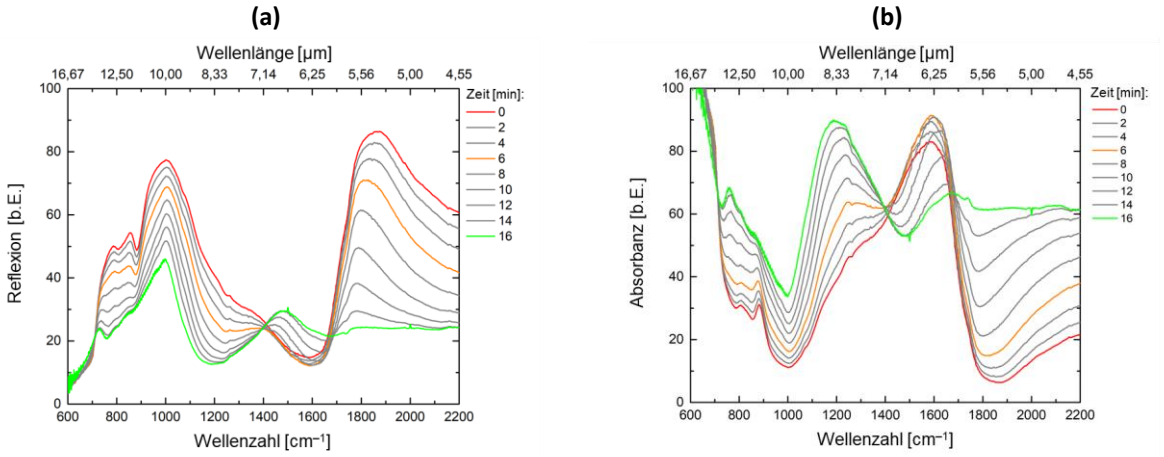


Abb. 9.31: FTIR-ATR-Spektren der Desorption von 2 mol% $CeCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ bei T_{Des} = 150 °C: a) Reflexionsspektren und b) Absorbanz.

VI. Spektraler Einfluss der anomalen Dispersion

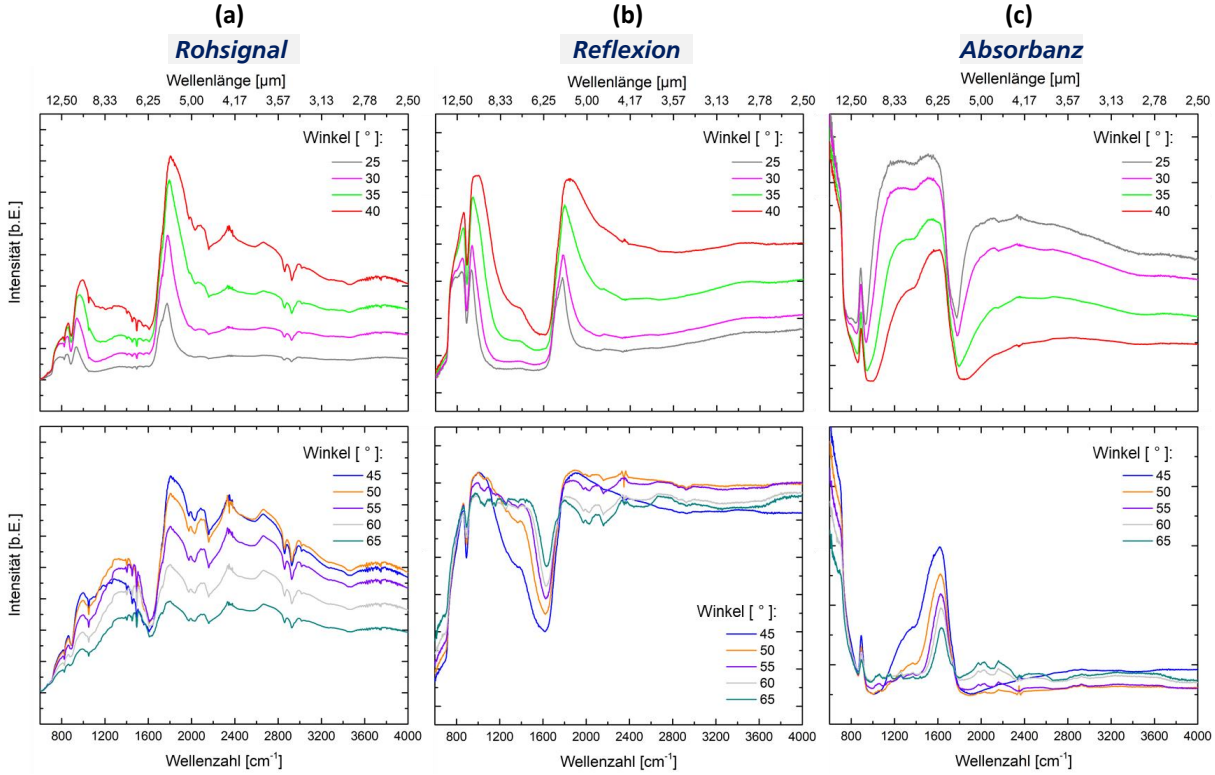


Abb. 9.32: FTIR-ATR-Spektren eines $NaAlH_4$-Pellets (2 mol% $TiCl_3$) unter variablen Einfallswinkeln (oben: 25° – 40°; unten 45° – 65°): a) Rohsignal mit Untergrund, b) Reflexionsspektrum ohne Untergrund und c) Absorbanz ohne Untergrund (vgl. Untergrundmessung in Anhang 9.3.1 – III).

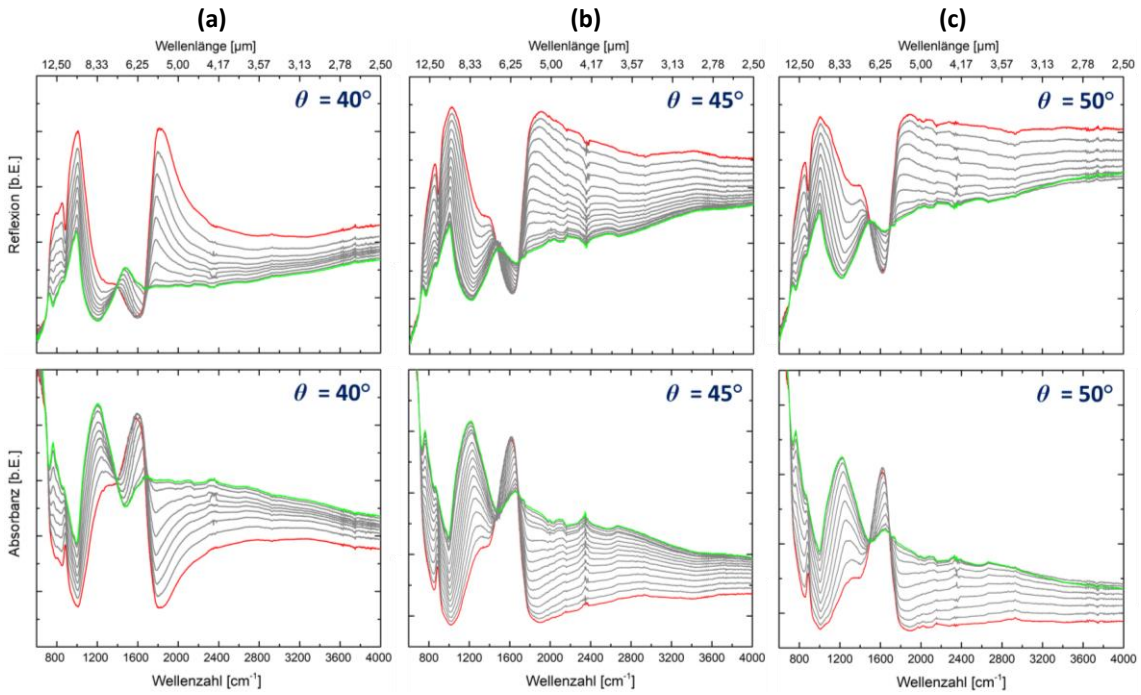


Abb. 9.33: FTIR-ATR-Spektren aus Abb. 4.11 für den erfassbaren Wellenzahlbereich von 600 – 4000 cm^{-1} im Desorptionsverlauf von $NaAlH_4$ (rot) => Na_3AlH_6 (grün) unter verschiedenen Einfallswinkeln: a) θ = 40° b) θ = 45° und c) θ = 50°.

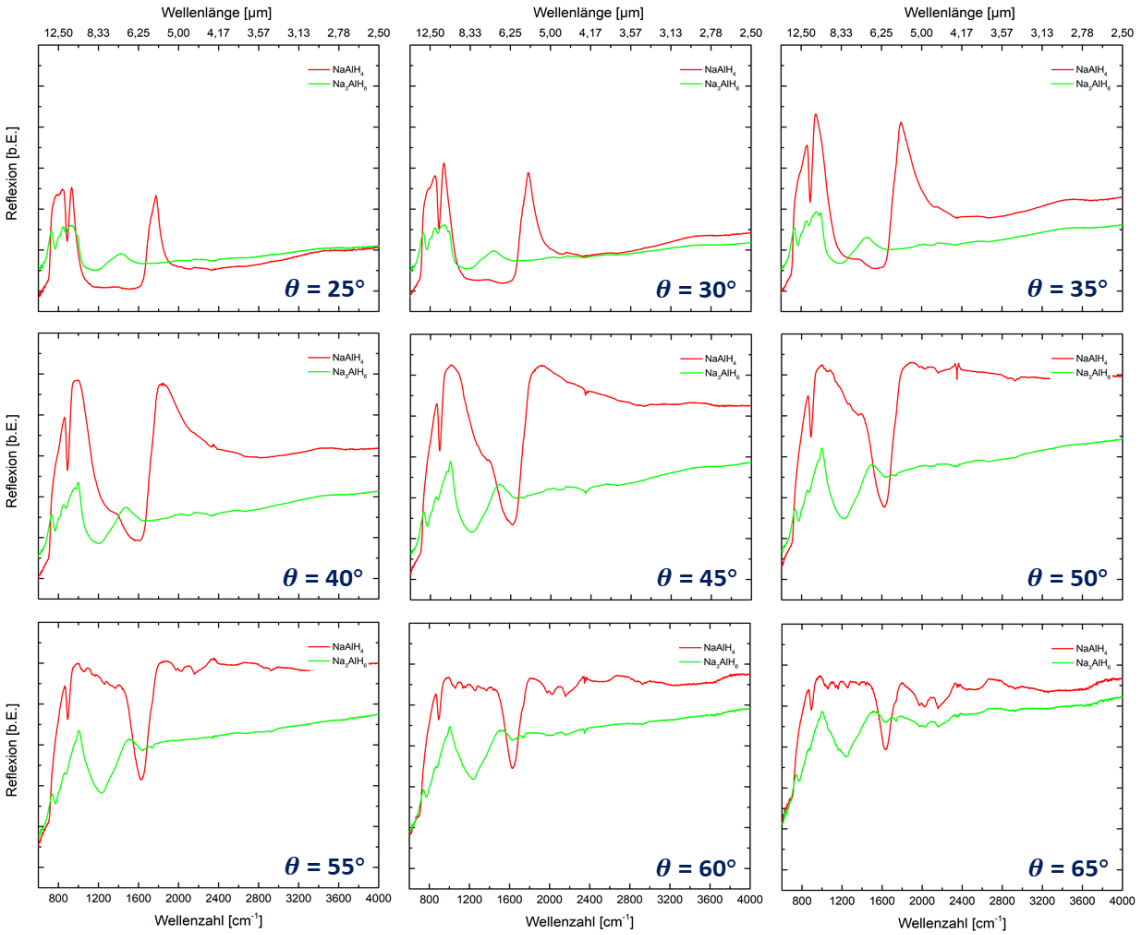


Abb. 9.34: Aufnahmen der Reflexionsspektren als getrennte Einzelmessung von $NaAlH_4$ (rot) und Na_3AlH_6 (grün) unter Einfallswinkeln von 25°– 65° in 5° Schritten. Hierzu wurde die Probe zunächst vor und anschließend nach dem Desorptionsprozess vermessen. Die Intensitätsverhältnisse konnten durch entsprechende Ausrichtung der Küvette anhand des Monitormodus des Spektrometers reproduziert werden. Für θ = 25° und 65° findet bereits eine Beschneidung des Belichtungsfeldes statt (vgl. Anhang 9.3.1 – I).

9.4.3 Optisches Signalverhalten

I. Diskontinuierliche Kontaktierung

Eine Nachverfolgung charakteristischer Banden nach diskontinuierlichem Kontakt eines $NaAlH_4$-Pellets mit dem ATR-Element der Küvette war nicht mehr gegeben wie beispielhaft in Abb. 9.35 dargestellt (primär Baseline-Shifts). Bereits ein kurzer Ein-/Ausbau des Pellets, z. B. für einen Dichtungstausch, mit folgender Rehydrierung innerhalb der ATR-Küvette führte zu erheblich abweichenden Signalverläufen (Abb. 9.35a). Eine weitere Verschlechterung ergab sich bei einer Rehydrierung der Pellets außerhalb der ATR-Küvette (Abb. 9.35b). Dabei waren die Pelletoberflächen zum Gasraum hin offen und wurde nicht an das ATR-Element gepresst. Folglich kann eine stärkere Oberflächenveränderung auftreten.

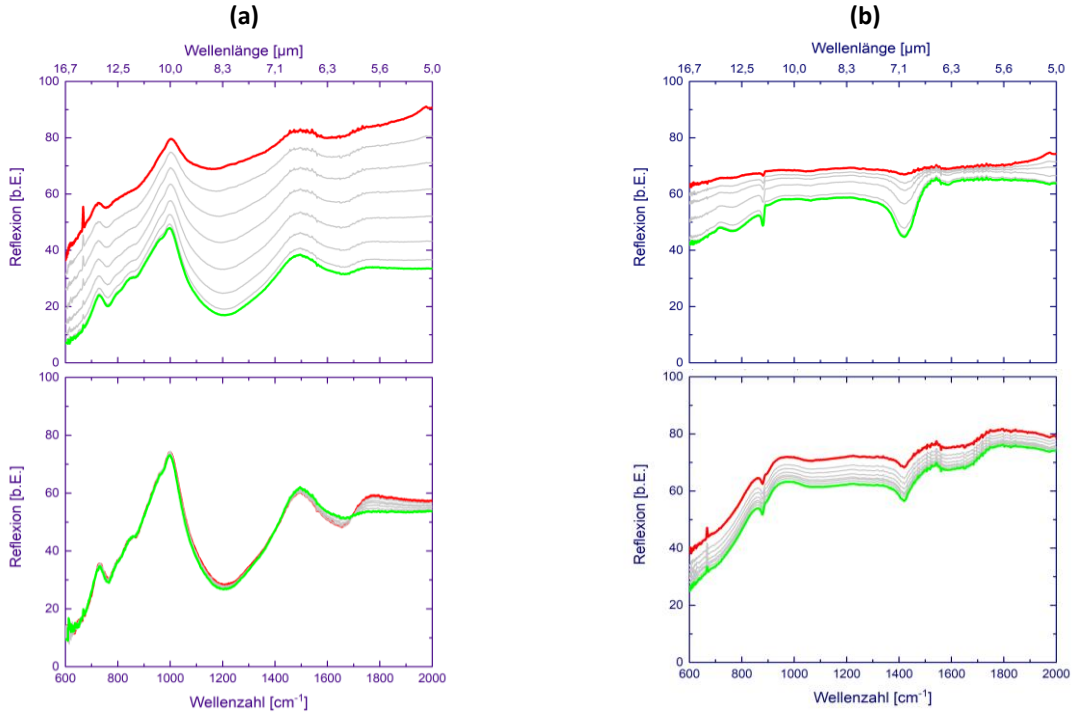


Abb. 9.35: Beispielhafte FTIR-ATR-Spektren nach diskontinuierlichem Kontakt zum ATR-Element (Zyklus 2):
a) Nach zwischenzeitlicher Pelletentnahme mit folgender Rehydrierung innerhalb der ATR-Küvette.
b) Nach zwischenzeitlicher Pelletentnahme und Rehydrierung mittels VIS-Kammer – vgl. Kapitel 5.1.1.
(Desorptionsbeginn => rot, Desorptionsende => grün; Rehydrierung: T_{Abs} = 130 °C, 100 bar H_2, 2 h).

II. Temperatureffekt: Zyklierung mit und ohne Abkühlschritt

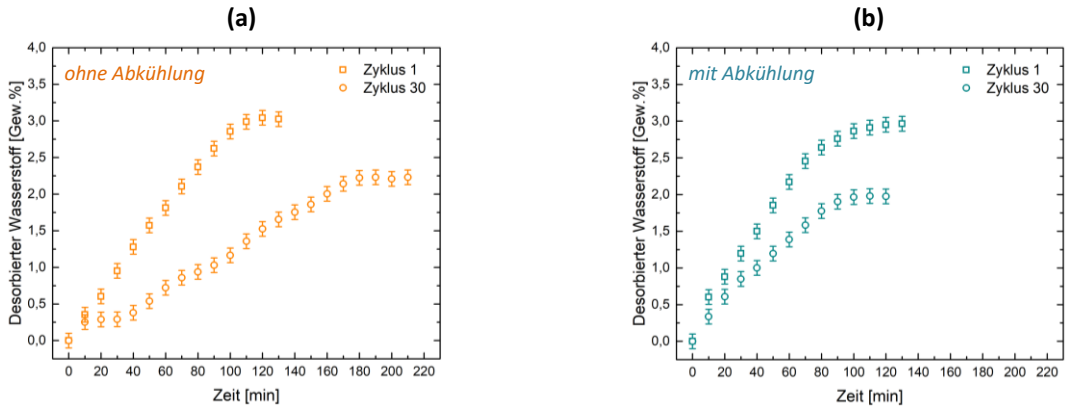


Abb. 9.36: Gravimetrische Messdaten von Zyklus 1 und Zyklus 30 zu den spektralen Aufnahmen aus Abb. 4.16:
a) Pellet ohne Abkühlschritt und b) Pellet mit Abkühlschritt während der Zyklierung.

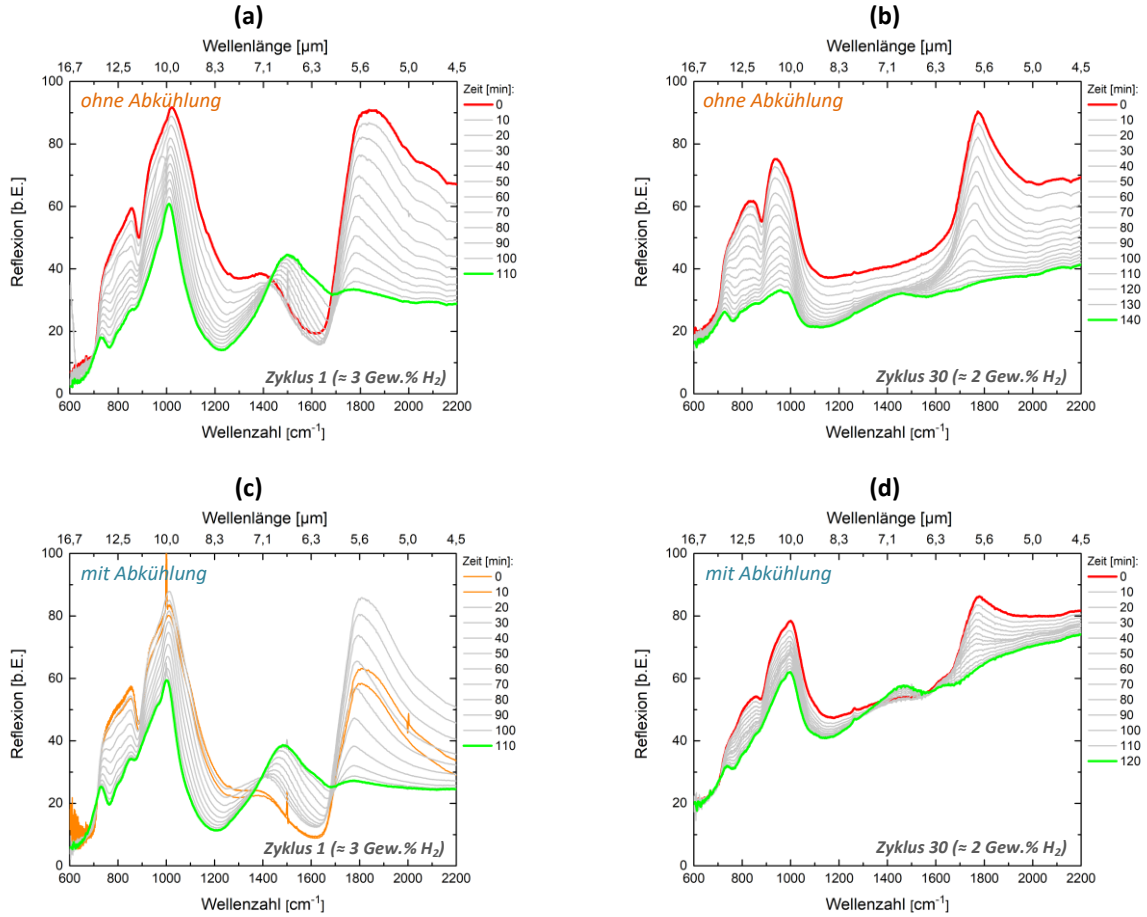


Abb. 9.37: Vergleichsmessungen zu Abb. 4.16: a) Zyklus 1 und b) Zyklus 30 eines $NaAlH_4$-Pellets ohne Abkühlschritt sowie c) Zyklus 1 und d) Zyklus 30 eines $NaAlH_4$-Pellets mit Abkühlschritt (2 mol% $TiCl_3$, T_{Des} = 95 °C). *Anmerkungen: b) Unscharfe Intensitätsänderung im Bereich von ca. 1200 – 1600 cm⁻¹ durch schlechtere Kontaktierung. Dennoch höhere Intensitätsänderungen im Vergleich zur Probe mit Abkühlschritt nach Zyklus 30. c) Versatz der ersten Spektren (0 – 10 min) durch fehlerhafte Selbstjustage des Spektrometers während der Messung.*

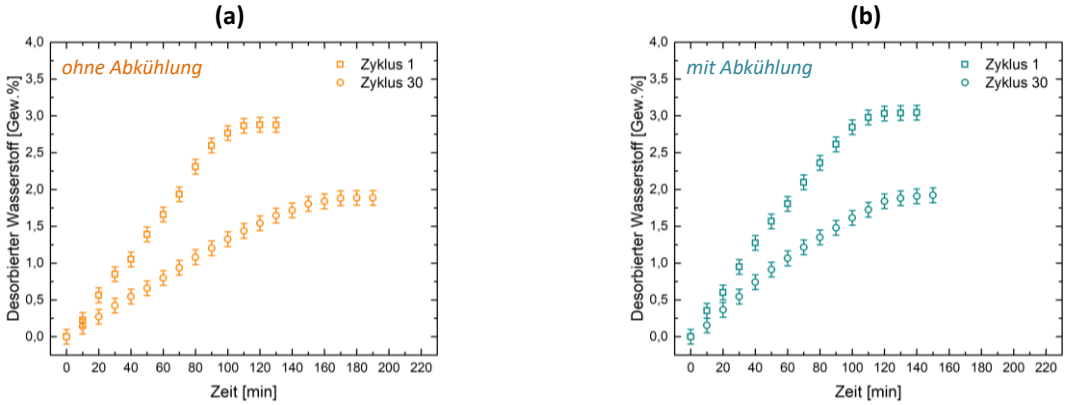


Abb. 9.38: Gravimetrische Messdaten von Zyklus 1 und Zyklus 30 zu den spektralen Vergleichsmessungen aus Abb. 9.37: a) Pellet ohne Abkühlschritt und b) Pellet mit Abkühlschritt während der Zyklierung.

III. Rauwertmessungen

Tabelle 9.2: Messdaten zur Rauwertbestimmung aus Tabelle 4.3.

Probe	I. $NaAlH_4$ (rein)		II. $NaAlH_4$ ($TiCl_3$)		IV. $NaAlH_4$ ($TiCl_3$) (Innenbereich)		(Außenbereich)		III. $NaAlH_4$ ($TiCl_3$)	
Messung Nr.	*0 Zyklen*		*0 Zyklen*		*20 Zyklen*				*28 Zyklen*	
	R_q [nm]	R_{max} [µm]	R_q [nm]	R_{max} [µm]	R_q [nm]	R_{max} [µm]	R_q [nm]	R_{max} [µm]	R_q [nm]	R_{max} [µm]
1	37	0,56	74	0,72	104	1,14	196	1,83	52	0,41
2	48	0,63	69	0,57	187	1,44	56	0,41	233	1,40
3	46	0,51	53	0,44	169	1,03	46	0,42	133	1,02
4	80	0,42	67	0,60	245	1,27	95	0,69	207	1,70
5	41	0,53	47	0,35	127	0,85	35	0,49	147	0,92

Tabelle 9.3: Messdaten zur Rauwertbestimmung aus Abb. 4.18.

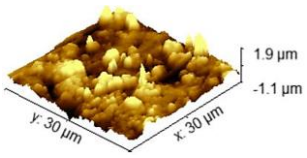
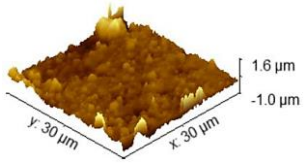
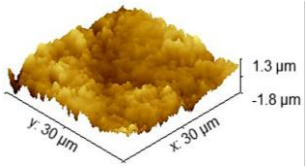
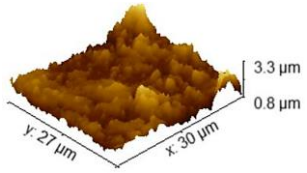
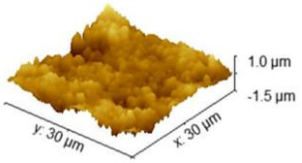
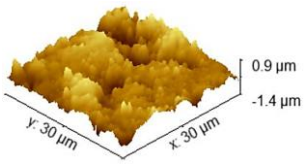
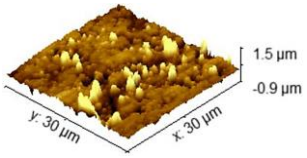
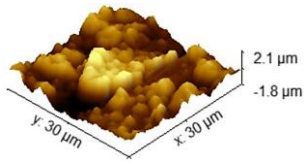
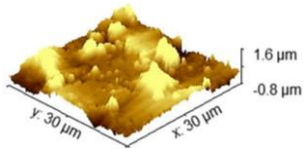
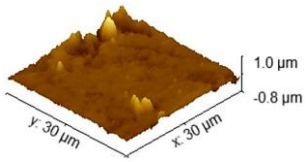
Messpunkt	Pellet ohne Abkühlung (T_{Zyk} = 120 °C)	Pellet mit Abkühlung (T_{Zyk} = RT…120 °C)
1	R_q: 265 nm R_{max}: 3,0 µm 	R_q: 188 nm R_{max}: 2,6 µm 
2	R_q: 371 nm R_{max}: 3,1 µm 	R_q: 262 nm R_{max}: 2,5 µm 
3	R_q: 287 nm R_{max}: 2,5 µm 	R_q: 322 nm R_{max}: 2,4 µm 
4	R_q: 178 nm R_{max}: 2,4 µm 	R_q: 592 nm R_{max}: 3,9 µm 
5	R_q: 279 nm R_{max}: 2,4 µm 	R_q: 111 nm R_{max}: 1,8 µm 

Tabelle 9.4: Messdaten zur Rauwertbestimmung nachgepresster Pellets aus Tabelle 4.5.

Pellet	Messung	1	2	3	4	5
375 MPa (3 t)	R_q [nm]	33	107	118	116	42
	R_{max} [µm]	0,36	1,52	1,22	1,39	0,85
500 MPa (4 t)	R_q [nm]	104	116	56	62	62
	R_{max} [µm]	1,53	1,81	0,80	1,19	0,95

IV. Maßnahmen zur optischen Signalstabilisierung

Additive zur verstärkten optischen Signaleinkopplung: Prinzipbedingt verlangt die ATR-Methode einen innigen Kontakt zwischen dem ATR-Element und der Probe. Unebenheiten oder Poren in der Oberfläche können eine Kontaktierung verhindern, wie es im „Normalfall“ häufig zustande kommt (Abb. 9.39a). Das evaneszente Feld fällt dabei bereits merklich ab, bevor es in das Probenmedium eindringt.

Ein Ansatz um diesem Effekt entgegenzuwirken, besteht in der Porenfüllung durch Zumischung von Nanopartikeln mit dem gleichen Brechungsindex wie das ATR-Element (Abb. 9.39b – Partikelgröße deutlich unterhalb der Körnung bzw. Porengröße des Pellets). Als Folge entstünde theoretisch eine einzige Phasengrenze, allerdings nicht ideal plan-verlaufend. Dadurch würde das evaneszente Feld an dem Ort entstehen, wo es auch „gebraucht“ wird. Da die Oberfläche eines Pellets in direktem Kontakt zum Diamantblättchen steht (Schutzschicht zwischen ATR-Element und Probe), wurden $NaAlH_4$-Pellets mit einer 5 Vol.% Zumischung an 10 nm-Diamantpulver von *SigmaAldrich* hergestellt (Mahlbecher/-kugeln aus Zirkonoxid, analoge Vermahlung zu Kapitel 3.1 mit 2 mol% $TiCl_3$,).

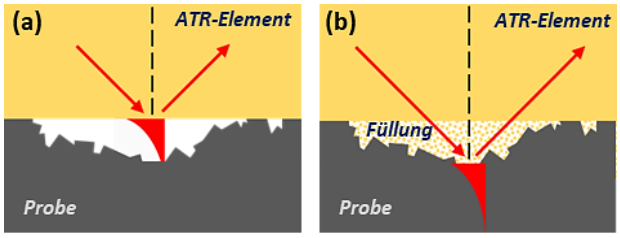


Abb. 9.39: Schema zur Kontaktierung von ATR-Element und Probe: a) „Normalfall“ und b) Sonderfall der „Transmersion“.

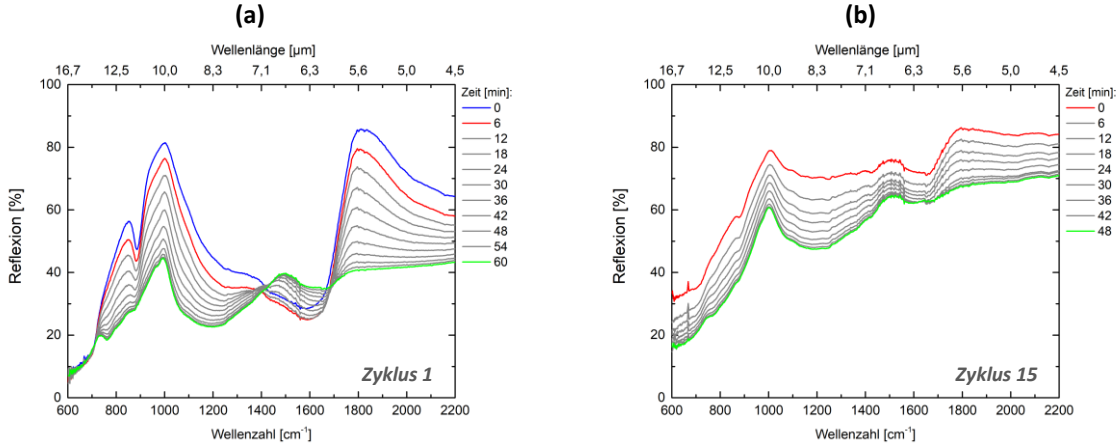


Abb. 9.40: Desorptionsspektren eines Pellets mit einer Zumischung von 5 Vol.% an 10 nm-Diamantnanopulver nach a) Zyklus 1 und b) Zyklus 10 bei einer Desorptionstemperatur von 110 °C.

Abb. 9.40a zeigt den spektralen Verlauf der ersten und Abb. 9.40b der zehnten Desorptionsmessung. Entgegen der Erwartung zeigte sich eine deutliche Verschlechterung des optischen Signals. Zudem hatten die Pellets bei der Verpressung und besonders nach der Zyklierung eine erheblich geringere Formstabilität. Die Zumischung des Diamantnanopulvers wirkte daher wie ein Trennmittel und führte zu einer reduzierten inneren Bindung des Materials zueinander. Bei der Zyklierung kann dies wiederum eine verstärkte Aufrauhung bzw. Versprödung der Oberfläche zur Folge haben, was sich in einer Signalverschlechterung äußert. Die Verwendung alternativer Materialien zur Beimischung stellte sich als schwierig heraus, da zugleich Anforderungen an eine hohe chemische Stabilität, einen passenden Brechungsindex und einen geeigneten Transmissionsbereich gestellt werden müssen. Der Lösungsansatz zur Signalstabilisierung über Beimischungen von Additiven wurde daher mangels geeigneter Materialien nicht weiter verfolgt.

Vorzyklierung und Anpassung der Prozessparameter der Absorption: Spezifische Desorptionsmessungen deuteten darauf hin, dass der Anpressdruck des Pellets zum ATR-Kristall während der Rehydrierung möglicherweise zu schwach war, was zu einer Aufrauhung der Oberflächen während der Materialumwandlung bei den Sorptionsprozessen führte. Um eine verbesserte Kontaktierung der Pelletoberfläche zum ATR-Kristall zu ermöglichen, wurde in einem ersten Schritt der Wasserstoffdruck von 10 MPa auf 7 MPa reduziert. Dies erlaubt bei konstanter Federkraft eine stärkere Anpressung zwischen dem Pellet und dem ATR-Element, da ein geringerer Wasserstoffdruck aus dem Probenraum durch die Kontaktfeder kompensiert werden muss (Probe und Kontaktfeder befinden sich in unterschiedlichen Gasräumen, vgl. Kapitel 3.2.1). In einem weiteren Schritt

wurden bereits vorzyklierte Pellets (10 Zyklen) erneut vermahlen (analog zu Kapitel 3.1) und neu pelletiert, um Einflüsse der Materialumformungen zu verringern.

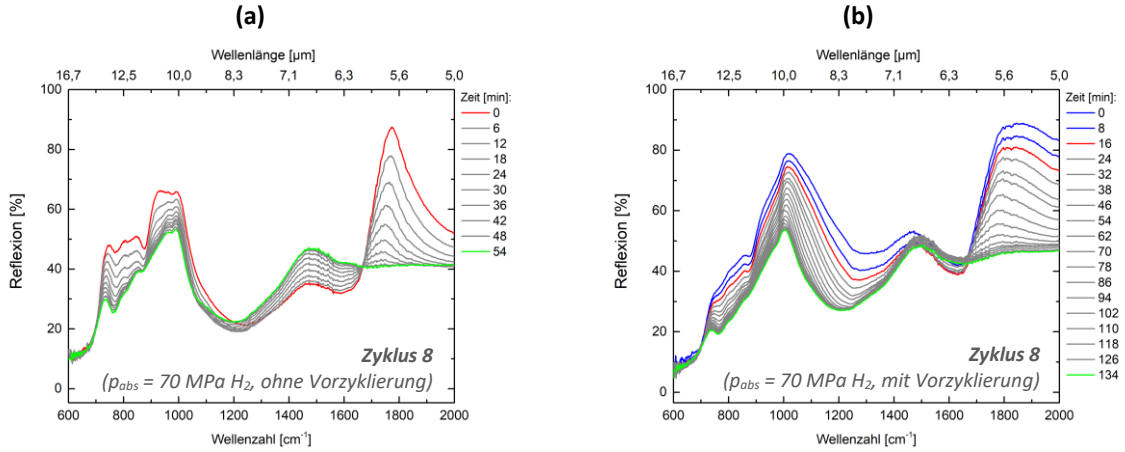


Abb. 9.41: Spektrale Messung zweier $NaAlH_4$-Pellets (2 Mol% $TiCl_3$) bei 110 °C bei einem verringertem Wasserstoffdruck von 70 bar bei der Rehydrierung. a) Desorption eines Pellets ohne Vorzyklierung und b) eines Pellets mit vorzykliertem Material (10 Zyklen).

Abb. 9.41a zeigt die spektrale Messung der achten Desorption eines Pellets mit verringertem Absorptionsdruck bei der Rehydrierung. Die spektrale Kurvenform verlief dabei seit dem dritten Zyklus qualitativ identisch. Für geringere Wellenlängen, insbesondere für den Peak bei ca. 5,7 μm, ist der spektrale Verlauf der Desorption gegenüber dem zuvor gezeigten Verhalten (Vergleich zu Zyklus 8 aus Abb. 4.13) weiterhin gut nachzuverfolgen. Eine weitere Verbesserung des spektralen Signals ergab sich durch die Verwendung von vorzyklierten und neu verpressten Pellets (siehe Abb. 9.41b). Der spektrale Verlauf der Phasenumwandlung ist hier auch im höheren Wellenlängenbereich (>7 μm) weiterhin zugänglich. Abb. 9.42 gibt einen Überblick der erzielten Ergebnisse über den qualitativen Vergleich der charakteristischen Spektren für Pellets mit und ohne Prozessanpassung. Die Spektren mit angepasster Prozessführung (gelb und grün hinterlegt) zeigen gegenüber solchen ohne angepasster Prozessführung (rot hinterlegt – Phasenumwandlung nicht mehr optisch nachverfolgbar) eine höhere Signalgüte.

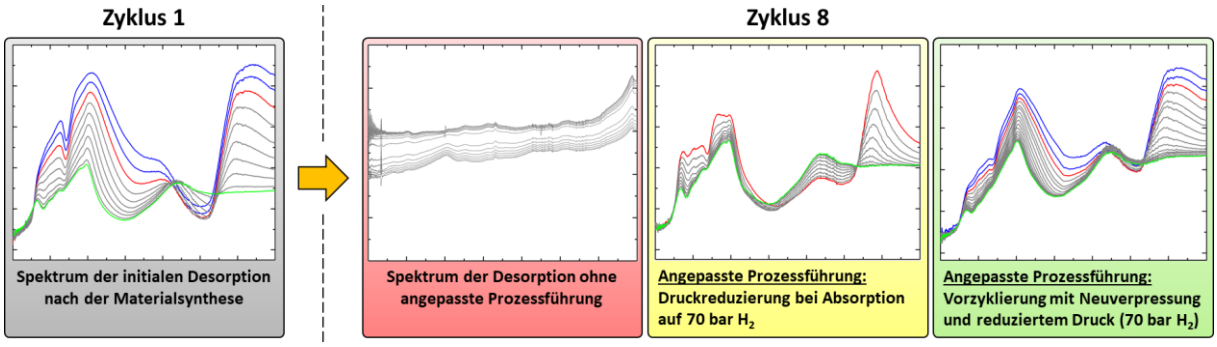


Abb. 9.42: Vergleich der optischen Spektren zyklierter Pellets mit und ohne angepasster Prozessführung gegenüber dem spektralen Verlauf der ersten Desorption.

Trotz der erreichten Verbesserungen zeigte sich bei höheren Zyklenzahlen eine erneute Signalverschlechterung wie in Abb. 9.43 dargestellt. Die charakteristischen Bandenformen weichen dabei deutlich von der zu erwartenden Kurvenform ab. Qualitativ wandelt sich das Signal kontinuierlich zu einem Verhalten entsprechend eines Baseline-Shifts ohne Auftreten der spezifischen Absorptionsbanden um. Eine konsistente Nachverfolgung des Füllstandes erscheint dadurch nicht mehr gegeben.

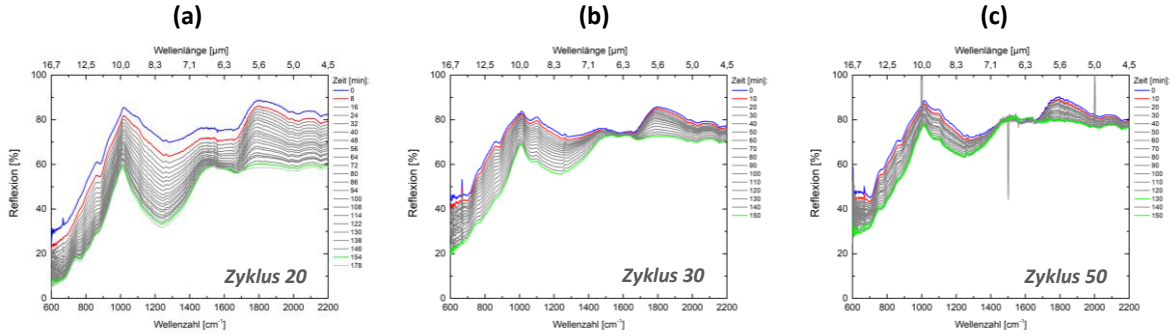


Abb. 9.43: Spektrale Messungen bei erhöhter Zyklenzahl von $NaAlH_4$-Pellets (2 Mol% $TiCl_3$) nach Vorzyklierung und verringertem H_2-Druck von 70 bar bei der Rehydrierung: a) Zyklus 20, b) Zyklus 30 und c) Zyklus 50.

Nachverpressung zyklierter Proben: Die Oberflächenaufnahmen aus Abb. 9.44 zeigen eine zuvor über 21 Zyklen behandelte $NaAlH_4$–Probe (2 mol% $TiCl_3$), die anschließend mit 500 MPa nachverpresst wurde. Durch eine leicht verzögerte Einschleusung (15 – 20 sec) des Probenpellets zum SEM fand eine stärkere Oberflächenreaktion mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft statt. Dies äußert sich in einer hell erscheinenden Oxidschicht, die jedoch keine weiteren störenden Strukturumformungen vorweist.

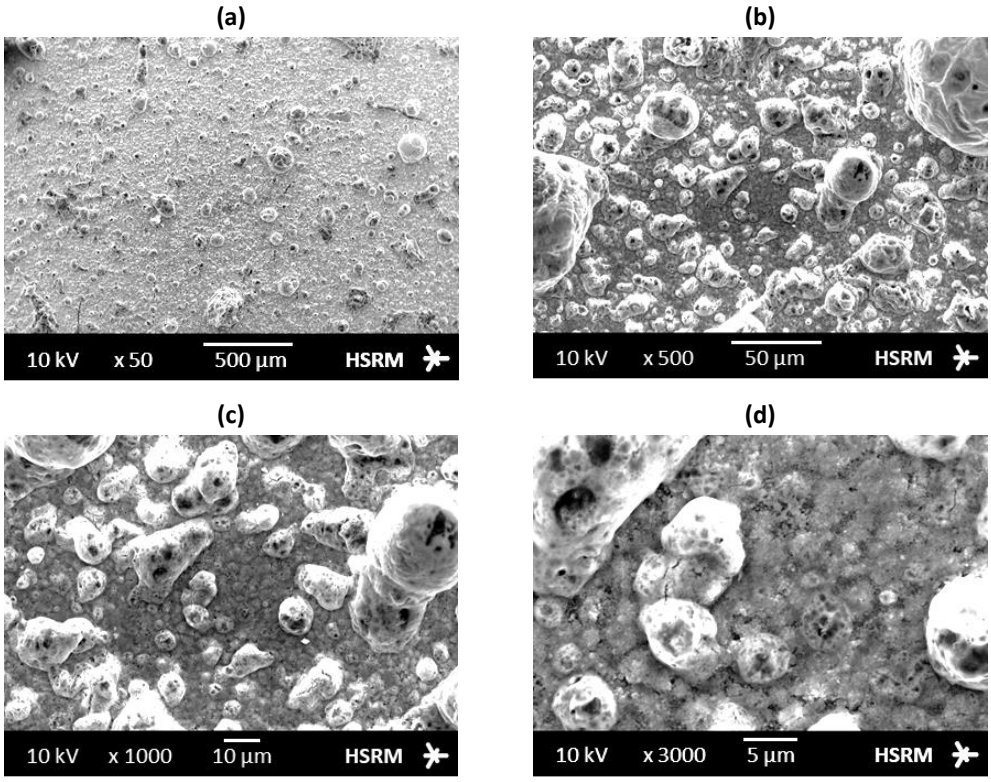


Abb. 9.44: REM-Aufnahmen der Oberfläche eines zuvor mit 21 Zyklen behandelten $NaAlH_4$–Pellets (2 mol% $TiCl_3$) mit anschließender Nachverpressung der Oberfläche mit 500 MPa – vgl. Abb. 4.21: a) 50x Vergrößerung, b) 500x Vergrößerung, c) 1000x Vergrößerung, d) 3000x Vergrößerung.

Bei der kleinsten Vergrößerung (50x) ist eine einheitliche Grundfläche zu erkennen. Dabei sind auch vergleichsweise große Partikel ($\approx 100\,\mu$m) auf der Oberfläche vorhanden, die jedoch nicht zur Grundfläche eingebettet vorzuliegen scheinen. Die Körner können daher Pulverpartikeln entsprechen, die sich nachträglich beim Probenhandling auf der Oberfläche abgelegt haben. Die restlichen Aufnahmen (Abb. 9.44b-d) zeigen eine vergleichbare Struktur zu einem unzyklierten Pellet (Abb. 4.20), jedoch mit größeren Partikeln. Dennoch ist die Oberfläche wieder komplett geschlossen und es sind keine größeren Gräben oder Poren ersichtlich, die eine Kontaktierung zum ATR-Element maßgeblich behindern könnten.

9.4.4 Kinetische Untersuchungen

I. Untersuchungen an kompaktierten Proben

I. Modellierungsgleichungen der Desorptionsmessungen für $CeCl_3$- dotiertes Material:

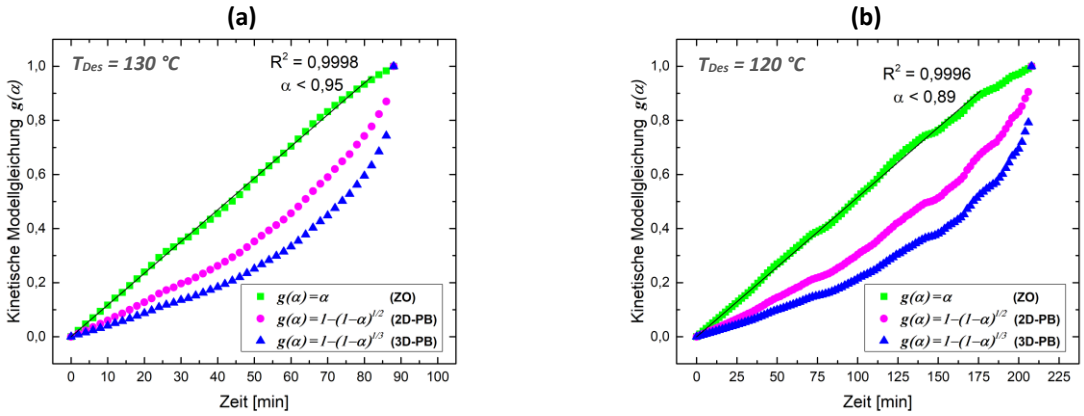


Abb. 9.45: Modellierungsgleichungen $g(\alpha)$ zu den Desorptionsmessungen des ersten Zyklus von 2 mol% $CeCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ (HSRM-Material): a) T_{Des} = 130 °C und b) T_{Des} = 120 °C. Der Reaktionsmechanismus folgt dem Oberflächenmodell nullter Ordnung.

II. Ergänzende Modellierungsgleichungen der Desorptionsmessungen zum HZG-Material:

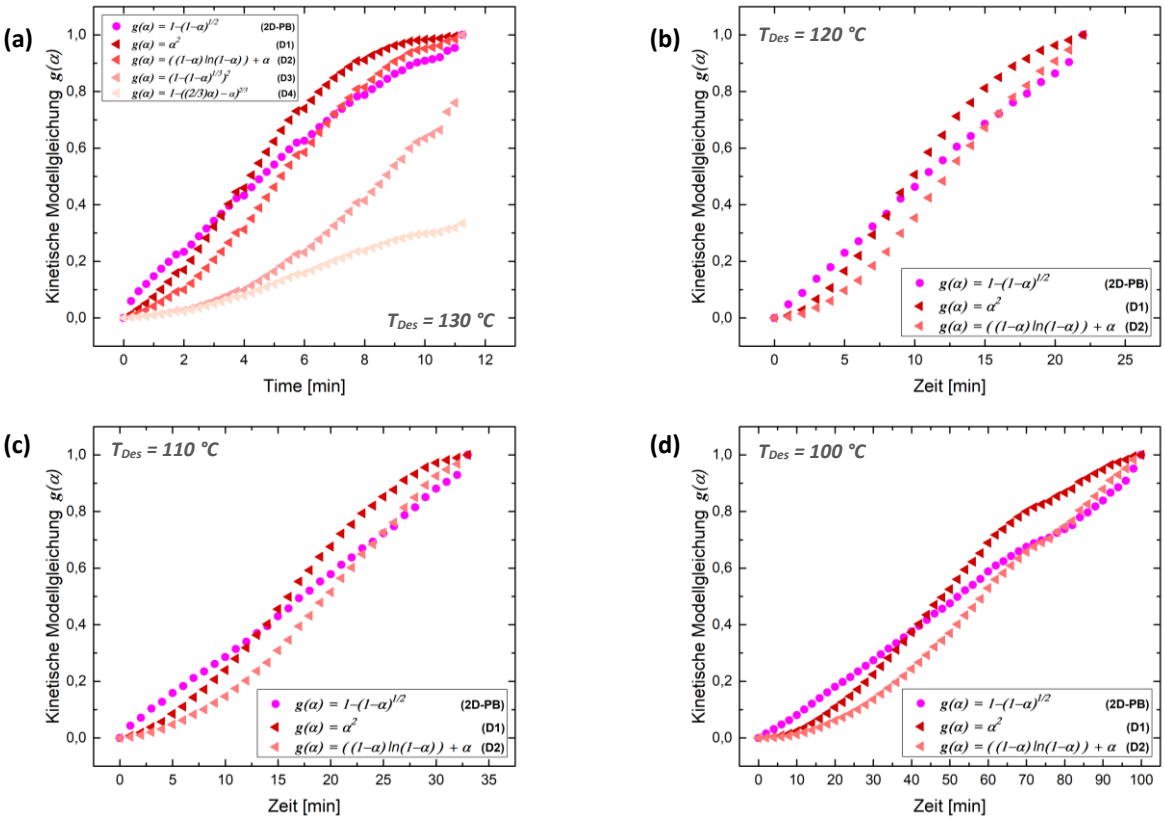


Abb. 9.46: Vergleich der Modellierungsgleichungen $g(\alpha)$ zwischen Diffusions- und Grenzflächenmechanismen zu den Desorptionsmessungen des HZG-Materials: a) T_{Des} = 130 °C, b) T_{Des} = 120 °C, c) T_{Des} = 110 °C und d) T_{Des} = 100 °C. Der Reaktionsmechanismus folgt dem Modell der zweidimensionalen geometrischen Kontraktion.

Durch die Ähnlichkeit der Reaktionsverläufe zwischen diffusionslimitierten und grenzflächenlimitierten Mechanismen, wurden diese durch Vergleich der Messdaten mit den jeweiligen Modellierungsgleichungen $g(\alpha)$ überprüft. Die Diffusionsmodelle D3 und D4 schieden durch die starke Abweichung zum Linearitätsverhalten aus und ebenso die Diffusionsmechanismen D1 und D2 durch den S-förmigen Verlauf. Die beste Anpassung

liefert für den betrachteten Temperaturbereich somit das Modell der zweidimensionalen geometrischen Kontraktion.

III. Desorptionskurven von Pellets aus HSRM-Material (2 mol% $TiCl_3$) mit 5 Gew.% Graphit:

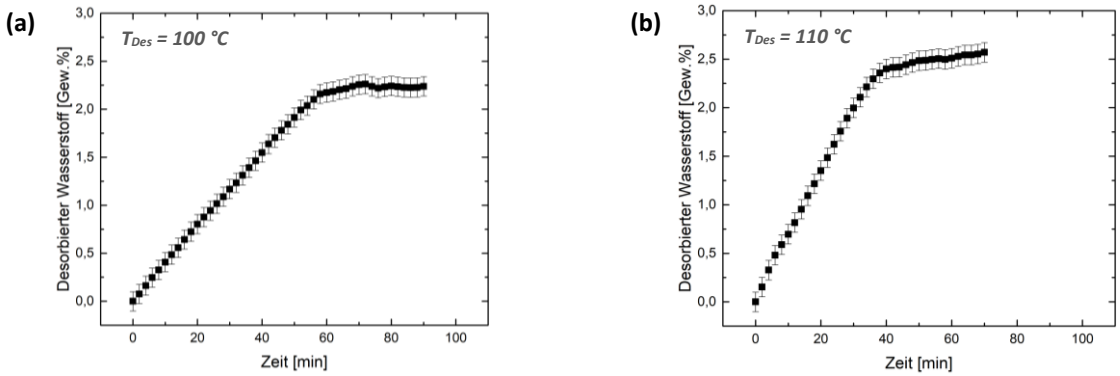


Abb. 9.47: Gravimetrische Desorptionsmessung des ersten Zyklus von 2 mol% $TiCl_3$-dotiertem $NaAlH_4$ (HSRM-Material) mit 5 Gew.% Graphit als Additiv für: a) T_{Des} = 100 °C und b) T_{Des} = 110 °C.

Der Verglich zu HSRM-Material ohne Graphit zeigte keine wesentlichen Abweichungen zu der Kurvenform des Materials mit Graphit. Tendenziell zeigte sich für niedrigere Temperaturen eine leicht schnellere Desorption, was anhand verbesserter Desorptionspfade durch das beigefügte Graphit eintreten kann. Zur genaueren Verifizierung werden weitere Messreihen benötigt. Weiterhin gilt es zu berücksichtigen, dass durch das zufügte Graphit die Speicherkapazität herabgesetzt wurde. Folglich findet bei konstanter Rate die Desorption in einem kürzeren Zeitfenster statt.

IV. Desorptionsraten der Linearitätsbereiche (HSRM und HZG-Material):

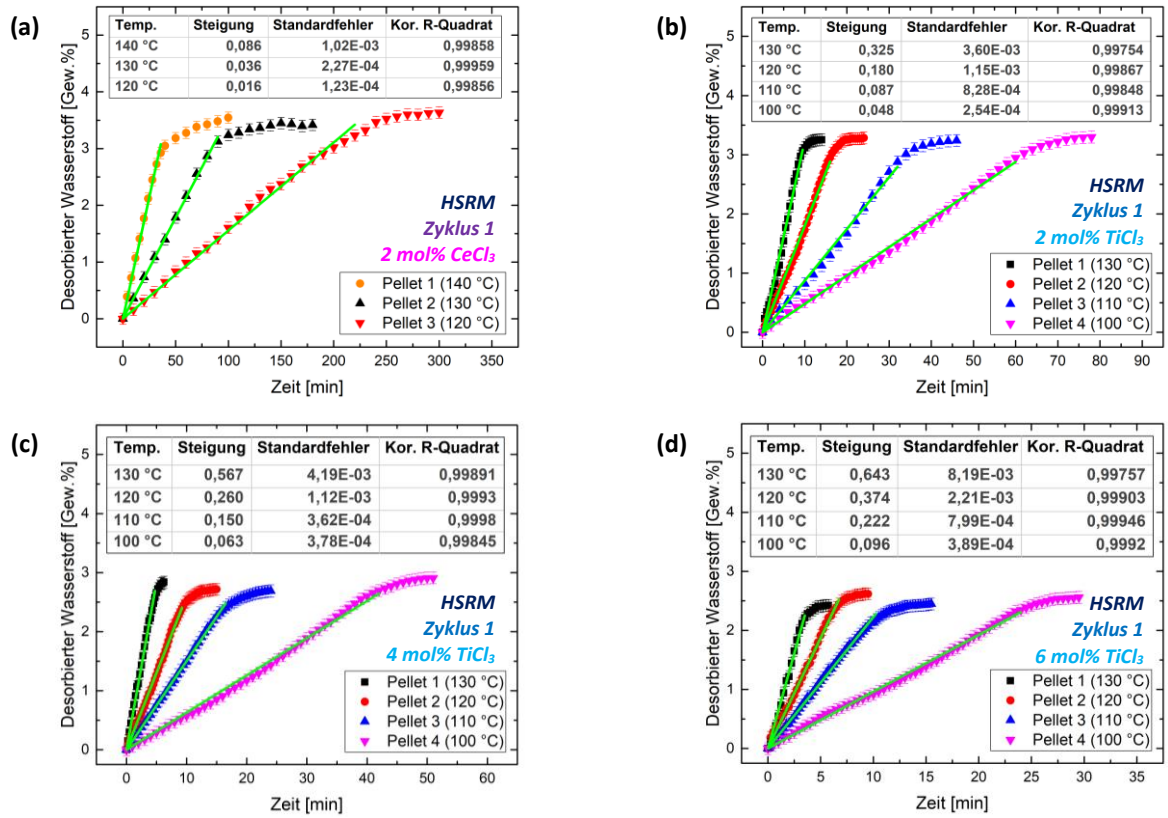


Abb. 9.48: Regressionsgeraden zum Linearitätsbereich der Wasserstoffdesorption von unzyklierten Proben: a) 2 mol% $CeCl_3$, b) 2 mol% $TiCl_3$, c) 4 mol% $TiCl_3$ und d) 6 mol% $TiCl_3$.

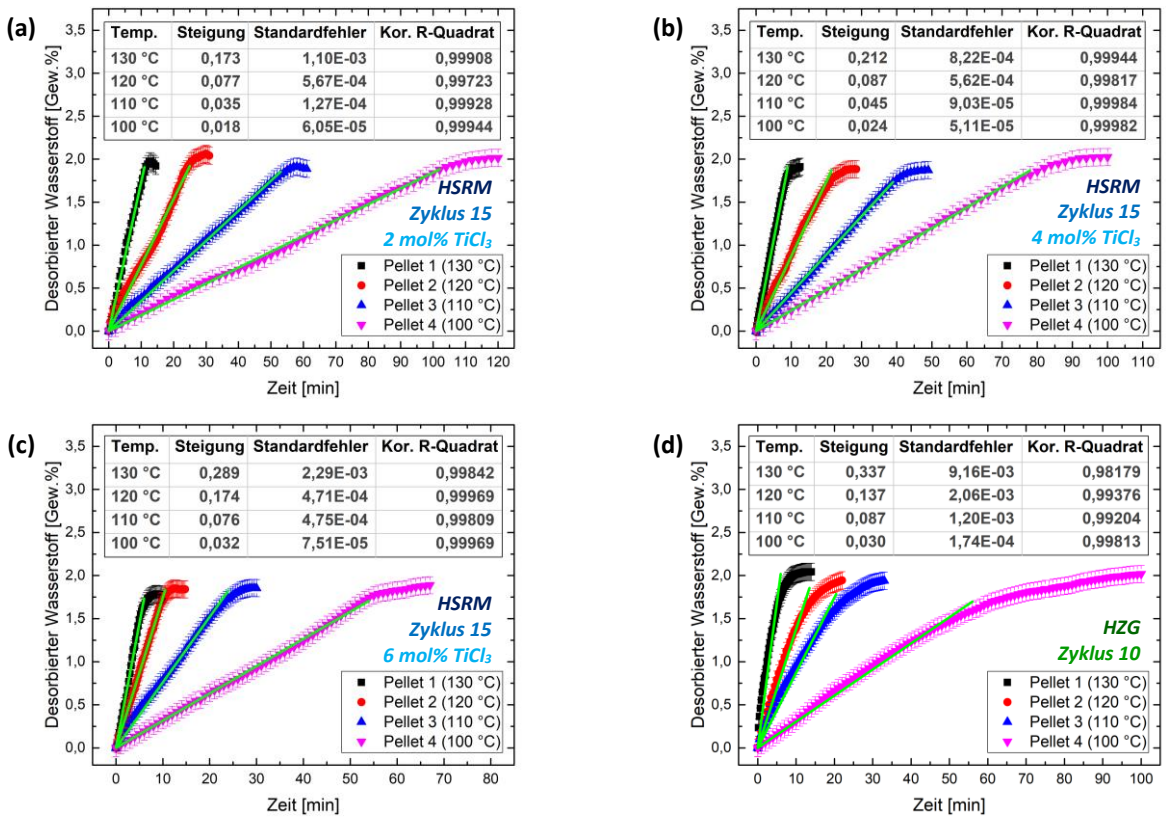


Abb. 9.49: Regressionsgeraden zum Linearitätsbereich der Wasserstoffdesorption von zyklierten Proben: a) 2 mol% $TiCl_3$, b) 4 mol% $TiCl_3$, c) 6 mol% $TiCl_3$ und d) HZG-Material.

9.5 Begleituntersuchungen zur Tank- und Sensorkonzeptionierung

9.5.1 Fasermessungen

I. Hersteller und Eigenschaften von PIR und CIR Glasfasern

Da MIR-Fasern vorwiegend in Spezialanwendungen (auch Militärbereich) zum Einsatz kommen, ist dementsprechend die Zahl der durch die Recherche ermittelten Hersteller überschaubar.

Tabelle 9.5: Übersicht der Eigenschaften von CIR und PIR Glasfasern [236] und Auflistung deren Hersteller.

Fasertyp	CIR – (Chalcogenide IR-Glasfaser)	PIR – (Polykristalline IR-Glasfaser)
Transmissionsbereich	2 – 6, (2 – 10) µm	3 – 18 µm
Core/Clad-Materialien	Chalkogenid Glas As_2S_3/As-S (amorph)	Mischkristall Festlösung AgCl:AgBr (polykristallin)
Core/Clad-Durchmesser	250 – 500 / 300 – 550 µm	200 – 900 / 300 – 1000 µm
Brechungsindex Faserkern	2,44	2,15
Optische Dämpfung	0,2 dB/m @ 2 – 4 µm	0,2 – 0,3 dB/m @ 8 – 12 µm
Betriebstemperatur	280 - 370 K	5 - 400 K
Max. Einsatzlänge	bis zu 50 m	bis zu 20 – 30 m
Vorteile	• Transmission von 0,7 – 6 µm (As-S) oder von 2 – 10 µm (GeAsSeTe) • beständig von 250 – 400 K • nicht-hygroskopisch	• Transmission von 3 – 18 µm • nicht-spröde • ungiftig • beständig von 5 – 600 K • nicht-hygroskopisch
Nachteile	• zerbrechlich • giftig • niedrige *Tg* (450 K) • hohe *dn/dT* • hohe *N*	• hohe Streuung von 0,6 - 3 µm • UV-sensitiv • korrosiv bei Kontakt mit einigen Metallen
Hersteller	• Art Photonics GmbH (Germany) • CorActive (Canada) • IRflex (USA) • SelenOptics (France)	• Art Photonics GmbH (Germany) • Heracle (Germany) • Leonie Fiber Optics (Germany) • Newport (USA) • Sedi-Fibres (France) • Armadillo Sia (USA) • Remspec Corp. (USA)

II. Hollow-Fiber mit 1 mm Innendurchmesser

Zum Test der Signalleitung mittels Hohlleiter wurde seitens der Technischen Hochschule Mittelhessen (THM) eine Hollow-Fiber mit 1 mm Innendurchmesser zur Verfügung gestellt (Abb. 9.50). Die Transmissionsversuche mit den vorhandenen IR-Quellen (thermische Strahler) zeigten keine messbare Signalleitung durch die zu hohen Reflexionsverluste, verursacht durch die zu hohe Strahldivergenz (typische Anwendung => Lasersystem mit geringer Strahldivergenz).

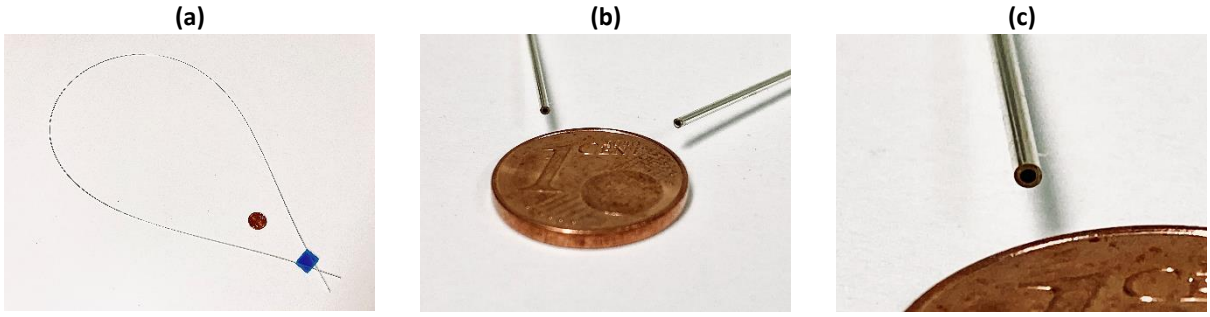


Abb. 9.50: a) Gesamtaufnahme mit Detailansichten aus b) und c) einer Hollow-Fiber mit 1 mm Innendurchmesser und einer Länge von 1 m.

III. Untersuchungen mittels ATR-Messsonde von *artphotonics*

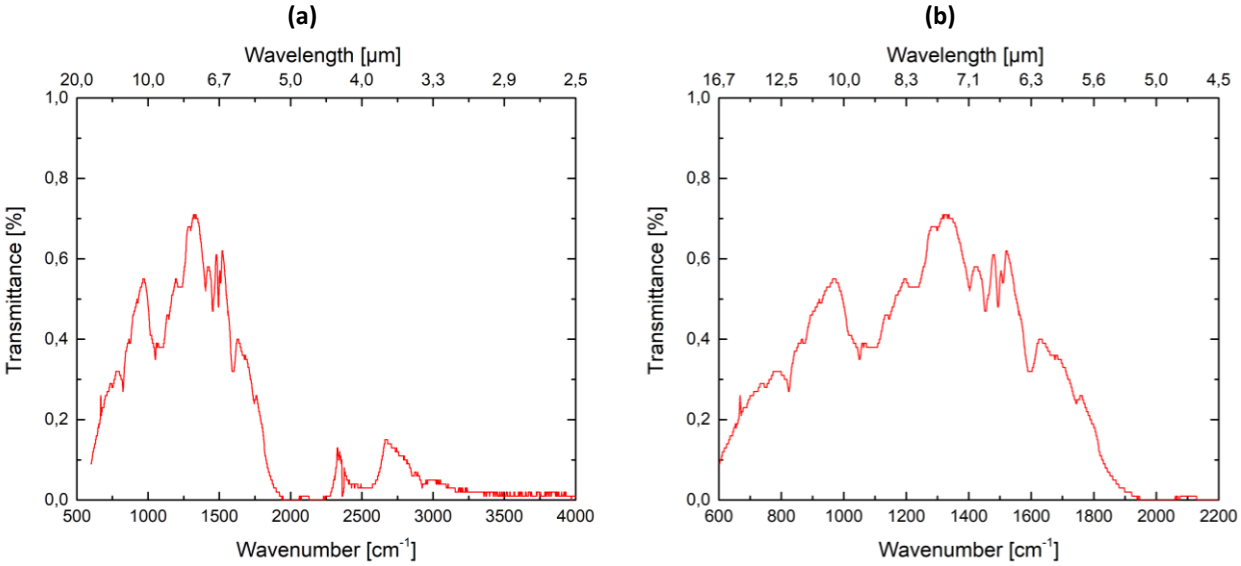


Abb. 9.51: Spektrale Aufnahme des Untergrunds (Messung ohne Probe – offener Sondenkopf) der ATR-Messsonde mit Faserkoppler von *Harrick* für a) 600 – 4000 cm^{-1} und b) 600 – 2000 cm^{-1} (Auflösung: 4 cm^{-1}; Scans: 16).

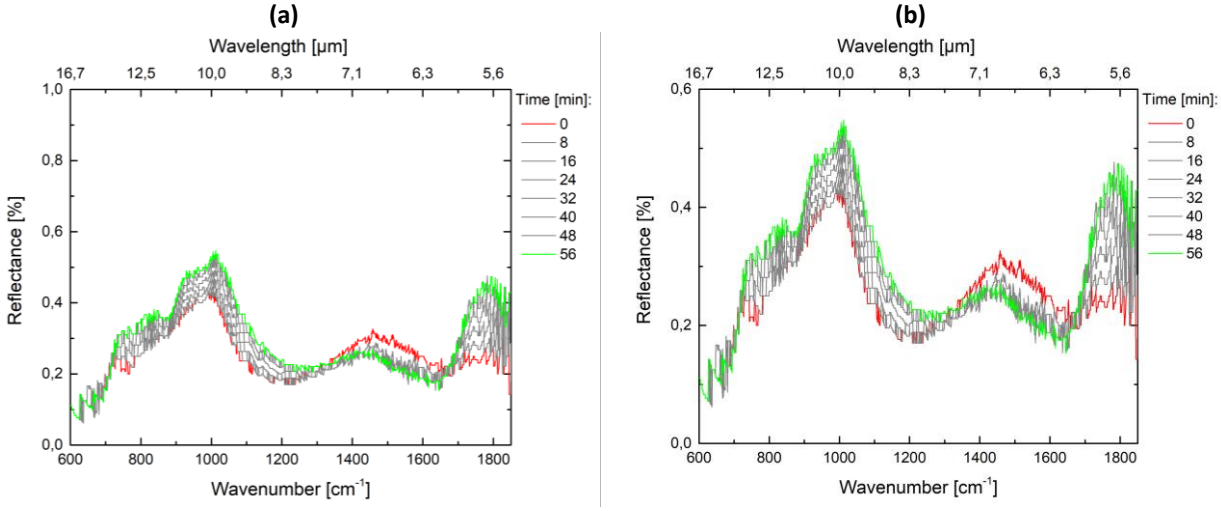


Abb. 9.52: a) Signalverlauf während der Absorption und b) vergrößerte Darstellung. Da die Sonde nicht ausreichend gegen den anliegenden Wasserstoffdruck fixiert werden konnte, war die Absorption auf 55 bar H_2 bei 120 °C beschränkt. Das Pellet wurde dadurch nur teilweise mit Wasserstoff beladen.

9.5.2 ATR-Element der Sensoreinheit

I. Designkonzepte

Abb. 9.53 gibt eine schematische Übersicht gängiger Geometrien. Die Signalaufnahme kann zwischen Einfach- (einzelner Hotspot – single bounce) und Mehrfachreflexion (mehrere Hotspots – multi bounce) sowie der einfachen Signalaufnahme mit einer Mehrfachreflexion zur Signalführung (einzelner Hotspot – multi bounce) unterschieden werden.

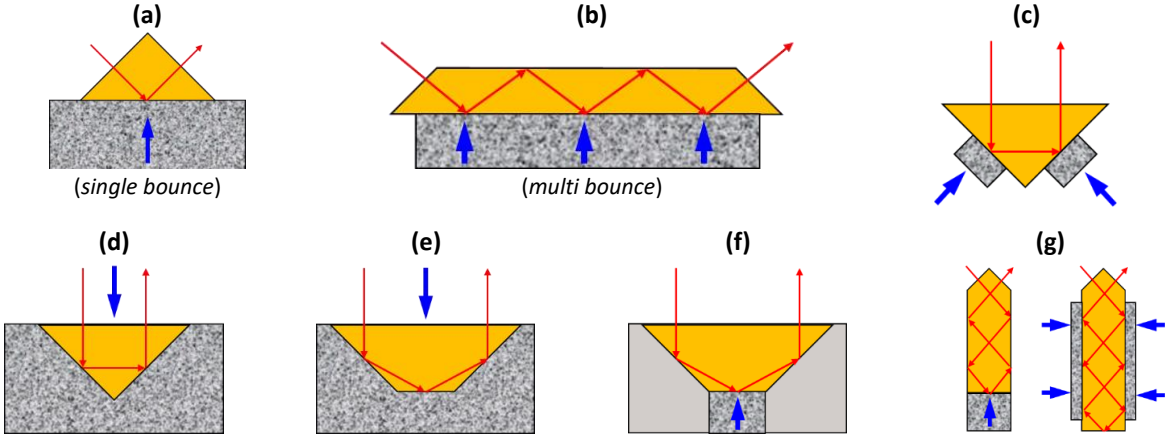


Abb. 9.53: Übersicht gängiger Geometrien der ATR-Einheit (rote Pfeile=> Strahlverlauf; blaue Pfeile => Anpresskraft): a) Einfachreflexion an Prisma, b) Multireflexion mit Stab, c) zwei Einzelproben an Prisma (Doppelreflexion), d) Prisma in Probe (Doppelreflexion), e) Trapez in Probe (Dreifachreflexion), (f) Einzelprobe an Trapez (Dreifachreflexion). f) Kombinierte Nutzung des ATR-Elements zur Signalleitung und Signalaufnahme (langer Stab).

II. Materialtests

1. Abformtests

Die Abformung einer Pressform in ein Pellet zeigte sich als gut durchführbar. Jedoch muss eine hohe Maßgenauigkeit an den Stempel gestellt werden, wenn dieser nicht gleichzeitig schon das ATR-Element darstellt. Toleranzabweichungen führen schnell zu Passungenauigkeiten, wenn das ATR-Element nachträglich eingesetzt werden muss. Gleiches gilt für die Zuführung einer Schutzschicht (z. B. Diamantscheiben). Eine hinreichende Kontaktierung erscheint somit deutlich anspruchsvoller zu bewerkstelligen. Zudem bleibt es fraglich, ob die Pelletform über die Zyklierung erhalten werden kann.

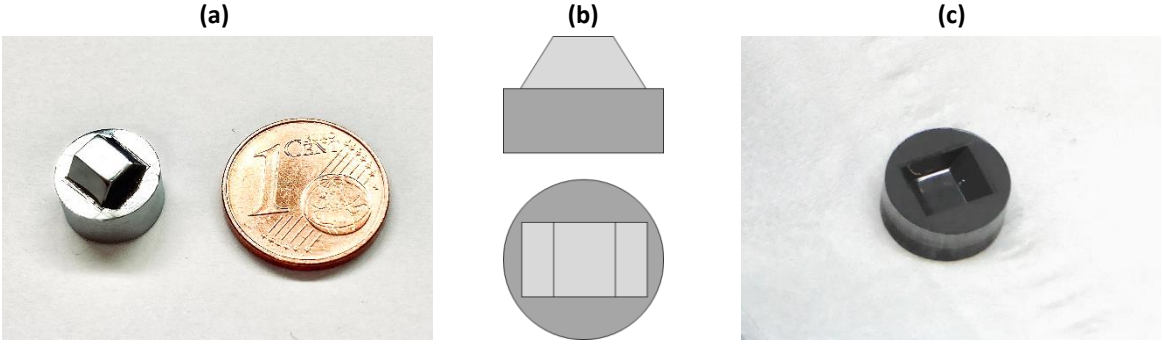
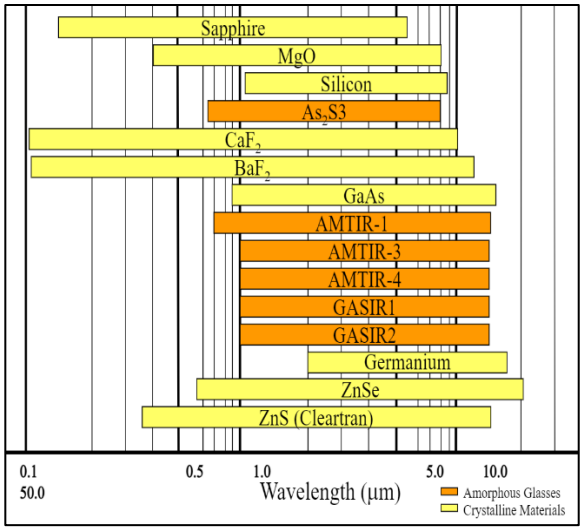


Abb. 9.54: a) Aufnahme des Pressstempels zur Abformung einer Trapezform, b) schematische Darstellung und c) Abformergebnis des verpressten $NaAlH_4$–Materials.

2. Transmissionsbereiche verschiedener IR-Materialien



Material	Refractive Index		dn/dT (K $^{-1}$)	Spectral Range
	λ=4µm	λ=10µm		
Germanium	4.0243	4.0032	.000396	2.0 – 17.0 µm
Gallium Arsenide	3.3069	3.2778	.000148	0.9 – 16.0 µm
ZnSe	2.4331	2.4065	.000060	0.55 – 20.0 µm
ZnS (cleartran)	2.2523	2.2008	.000054	0.37 – 14.0 µm
AMTIR-1	2.5141	2.4976	.000072	0.7 – 14.0 µm
AMTIR-3	2.6200	2.6002	.000091	1.0 – 14.0 µm
AMTIR-4	2.6487	2.6353	-.000030	1.0 – 14.0 µm
GASIR1	2.5100	2.4944	.000055	1.0 – 14.0 µm
GASIR2	2.6038	2.5841	.000058	1.0 – 14.0 µm
Silicon	3.4255	N/A	.000160	1.2 – 9.0 µm
Sapphire	1.6753	N/A	.000013	0.17 – 5.5 µm
BaF_2	1.4580	1.4014	-.000015	0.15 – 12.5 µm
CaF_2	1.4097	1.3002	-.000011	0.13 – 10.0 µm
As_2S_3	2.4112	2.3816	-.0000086	0.65 – 8.0 µm
MgO	1.6679	N/A	.000011	0.4 – 8.0 µm

Abb. 9.55: Schema zum Transmissionsbereich verschiedener IR-Materialien mit zugehörigen Kenndaten [248].

3. Materialverträglichkeit zu $NaAlH_4$

Aus konstruktiver und kostenseitiger Betrachtung wäre der Wegfall der Schutzschicht (Diamantscheibchen) wünschenswert. Hierzu muss das ATR-Element chemisch und mechanisch beständig gegenüber dem Probenmaterial sein. Anhand von Zykliertests mit verschiedenen IR-Materialien, die in direktem Kontakt zu einem $NaAlH_4$-Pellet standen, wurde deren Beständigkeit überprüft.

ZnSe (Zinkselenid): Oberflächenreaktion am Material ersichtlich (vgl. Abb. 9.56) => Abformung einer „Spiegelschicht“ => Material daher ungeeignet für direkten Kontakt zu $NaAlH_4$.

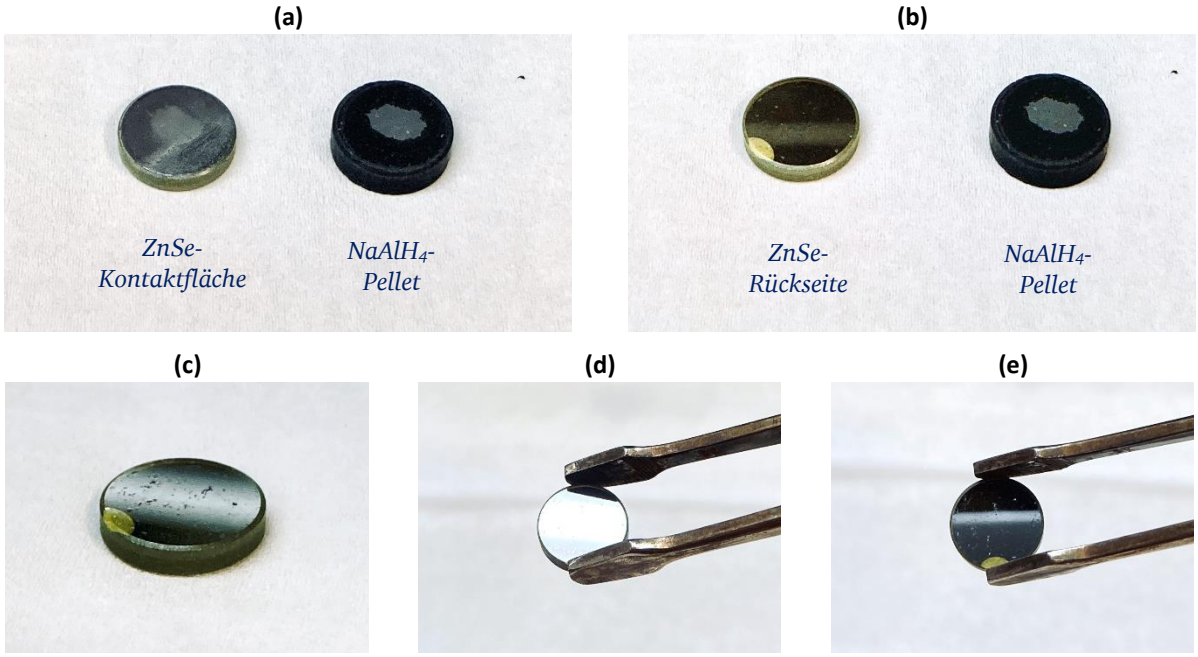


Abb. 9.56: Reaktionsverhalten von $NaAlH_4$-Standartpellets gegenüber einer ZnSe-Probe (Zinkselenid) nach durchlauf von 10 Zyklen in direktem Kontakt: a) Aufnahme der Kontaktfläche, b) Aufnahme der Rückseite (Spiegeleffekt) und c) – e) Detailaufnahmen.

ZnS-Keramik (Zinksulfid): Oberflächenreaktion am Material ersichtlich (vgl. Abb. 9.57) => Versprödung zu einzelnen Körnern => Material daher ungeeignet für direkten Kontakt zu $NaAlH_4$.

Abb. 9.57: a) Aufnahme der Kontaktfläche einer ZnSe-Keramikprobe vor und b) nach der Reaktion mit einem $NaAlH_4$-Pellet nach 10 Zyklen – c) Rückseite der ZnSe-Probe.

AMTIR: Aus Vorarbeiten zeigte sich auch ein ATR-Element aus AMTIR als ungeeignet, da es zu einer Festkörperreaktion mit Ausbrüchen an der Kontaktfläche kam (vgl. Abb. 9.58).

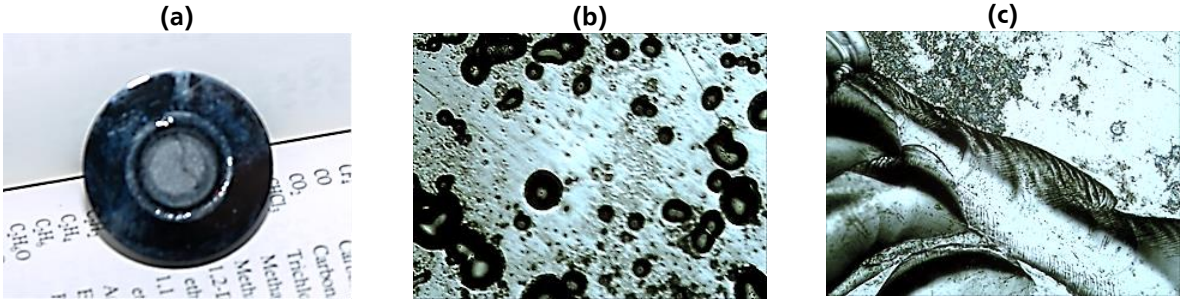


Abb. 9.58: a) Aufnahme der Oberfläche eines AMTIR-Elements mit Beschädigungen nach der Reaktion mit einem $NaAlH_4$-Pellet: b) Mikroskopische Aufnahme der Oberfläche an der Kontaktstelle und c) Abbruch an der O-Ring-Kontaktstelle (20x Vergrößerung) [249].

ZrO_2 (Zirkonoxid): Keine Oberflächenreaktion oder Beschädigung des Materials an der Kontaktfläche ersichtlich (vgl. Abb. 9.59) => Material daher geeignet für direkten Kontakt zu $NaAlH_4$.

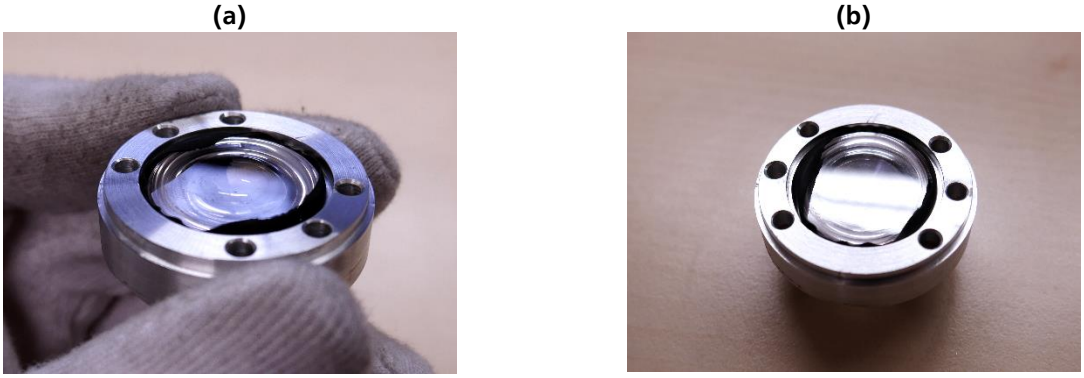


Abb. 9.59: a) Anfängliche Oberfläche eines halbkugelförmigen ATR-Elements aus ZrO_2 (Zirkonoxid – Zirconia) und b) nach durchlauf von 10 Zyklen in direktem Kontakt mit einem Standardpellet aus $NaAlH_4$ (2 mol% $TiCl_3$).

Im Rahmen der betrachteten Proben zeigte sich keines der für den MIR-Bereich geeigneten Materialien für einen direkten Kontakt zu $NaAlH_4$ nutzbar. Lediglich Zirkonoxid konnte eine hinreichende Stabilität gegen eine Oberflächenreaktion vorweisen. Allerdings liegt dessen Transmissionsbereich $< 5\ \mu m$ unterhalb der charakteristischen Schwingungsbanden von Natriumalanat. Die Anwendbarkeit zur Füllstandsermittlung auf Grundlage von Intensitätsänderungen in Form eines Basline-shifts steht noch aus. Daher ist Zirkonoxid für die innerhalb der Arbeit durchgeführten Sensorentwicklung (vorerst) nicht anwendbar.

III. Erläuterungen zum Strahlverlauf

Das aus der Geometrie des ATR-Elements auf der Probenoberfläche resultierende Belichtungsfeld wird nachfolgend beispielhaft anhand einzelner Strahlverläufe und Strahlungszonen erläutert. Abb. 9.60a zeigt den Querschnitt der Seitenansicht mit drei Lichtstrahlen. Trifft der Strahl genau auf die eingezeichnete Zonentrennlinie, wird dieser zentral auf die untere Kontaktfläche zur Probe reflektiert. Eintretende Strahlen oberhalb der Trennlinie fallen somit auf die rechte Seite in Bezug zum Zentrum der Kontakftläche und werden unterhalb der Trennlinie auf der gegenüberliegenden Seite zurückreflektiert – und umgekehrt. Dadurch entsteht eine Zoneneneinteilung der Reflexionspunkte am ATR-Element, entsprechend der Ansicht zur Kontaktfläche aus Abb. 9.60b. Die Strahlreflexion innerhalb des ATR-Elements verläuft dabei immer geradlinig durch das Zentrum (Abb. 9.60c). Eine feinere Zoneneinteilung verdeutlicht die radiale Reflexionscharakteristik (Abb. 9.60d), wodurch eine Fokussierung zum Zentrum mit höherer Strahlungsintensität an der Kontaktfläche erfolgt (Abb. 9.60e). Wird das einstrahlende Lichtfeld, analog zum Sensordesign, begrenzt, entsteht eine keulenförmige Intensitätsverteilung wie in Abb. 9.60f,g angedeutet.

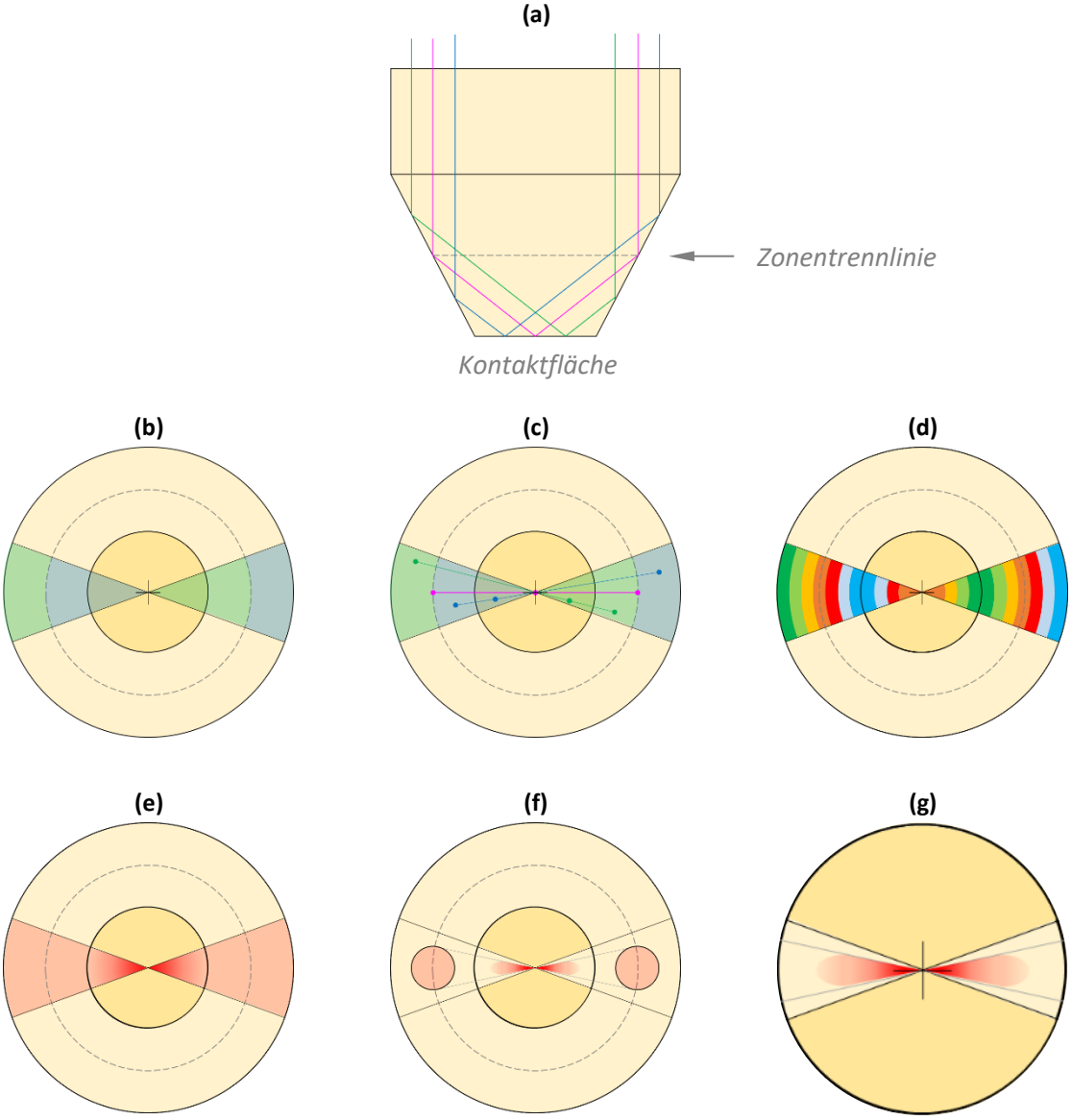


Abb. 9.60: Erläuterungen zum Strahlverlauf innerhalb des ATR-Elements der Sensoreinheit: a) Schematische Darstellung des Querschnitts. b) Draufsicht zur Kontaktfläche mit farblich hervorgehobenen Strahlbereichen bei räumlich begrenzter Einstrahlung mit c) eingezeichneten Strahlenverläufen aus der Abbildung des Querschnitts. d) Verkleinerte Fragmentierung der Strahlbereiche. e) Qualitativer Intensitätsverlauf durch Strahlfokussierung zur Mitte. f) Resultierendes Strahlfeld bei kreisförmiger Einstrahlung und e) Detailansicht des keulenförmigen Strahlungsfelds auf der Kontaktfläche zum Pellet.

IV. Simulation zur mechanischen Druckbelastung

Bei der Konstruktion des Sensors gilt es den ZnSe-Kristall gegenüber der Hochdruckseite abzudichten und zu lagern. Hierbei muss speziell der Tatsache Rechnung getragen werden, dass das ZnSe-Material keine hohe Härte hat und die Scherkräfte an den Rohrkanten (Dichtungsflächen) gegebenenfalls zu groß werden. Da der für das ATR-Signal nutzbare Ein-/Ausstrahlbereich nur in Verbindung mit den Kegelflächen zur Umlenkung des Strahls genutzt werden kann, ist die Mitte des Rohres für eine Stützstruktur nutzbar. Dazu wurden die einfache Konstruktion mit offenem Rohr und die Konstruktion mit mittiger Stützstruktur per SolidWorks-Simulation in einer Druckbelastung untersucht:

– Variante 1: Offenes Rohr (Dichtung auf Stirnfläche – Abb. 9.61a,c)

– Variante 2: Rohr mit Stützstruktur (Dichtung auf Stirnfläche – Abb. 9.61b,d)

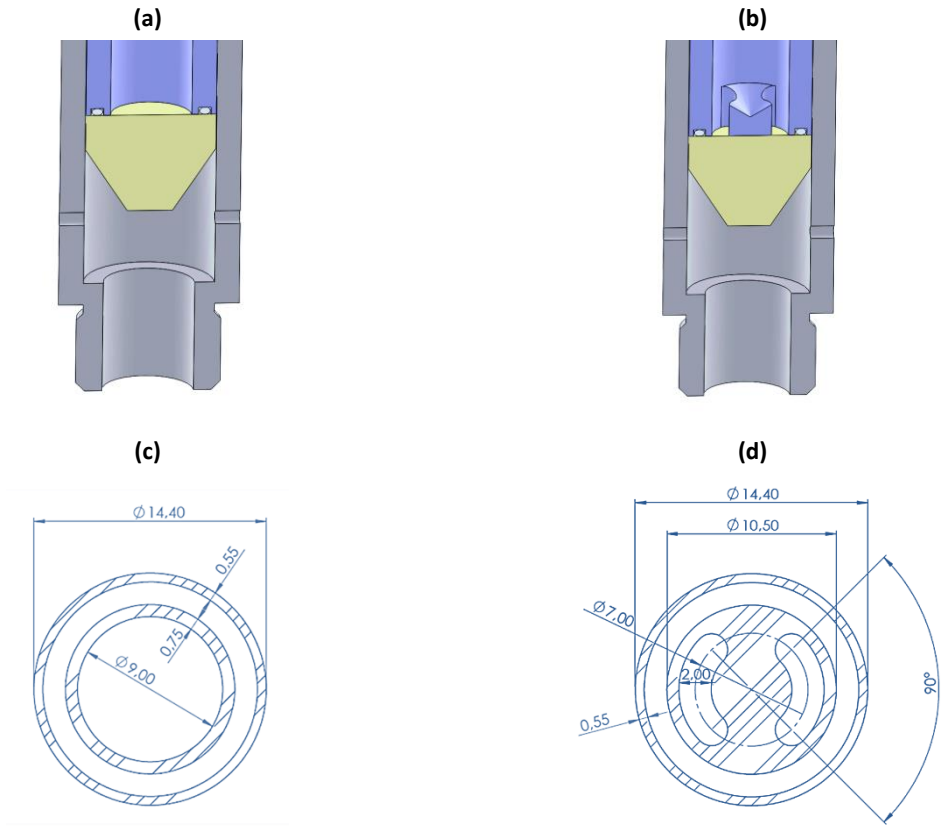


Abb. 9.61: Schnittbild des ATR-Elements innerhalb des Sensorrohrs a) offenem Rohr und b) mittiger Stützstruktur. Schematische Darstellung der Auflagefläche (schraffiert) des inneren Sensorrohrs c) mit offenem Sensorrohr und d) mit Stützstruktur (nierenförmigem Strahlungsdurchlass).

Der für die Belastung und Konstruktion relevante Wert ist durch das Bruchmodul gegeben (Tabelle 9.6). Dieses gibt an unter welcher Biegebelastung das Material bricht. Daher muss die höchste Normalspannung im ZnSe-Kristall unterhalb des Bruchmoduls liegen, um ein Materialversagen auszuschließen.

Tabelle 9.6: Mechanische Kenndaten des ZnSe-Kristalls [250].

Härte (Knoop)	110 (Prüflast 50 g)
Elastizitätsmodul *E*	70,3 GPa
Schubmodul *G*	28,9 GPa
Kompressionsmodul *K*	63,1 GPa
Bruchmodul	55 MPa
Elastische Konstanten	C_{11} = 86,4 GPa / C_{12} = 51,5 GPa / C_{44} = 40,2 GPa

Der auf die Auflagefläche F_2 (Querschnittsfläche = schraffierter Bereich aus Abb. 9.61c,d) wirkende Druck p_2 lässt sich über das Verhältnis des Anpressdrucks p_1 von unten auf den Kristall zur wirksamen Anpressfläche F_1 nach Gl.9.9 unter Berücksichtigung von Tabelle 9.7 berechnen:

$$\frac{F_1 * p_1}{F_2} = p_2 \qquad (9.9)$$

Anpressdruck Variante 1: $(10 * 10^6\,\text{Pa}) * (182{,}86 * 10^{-6}\,\text{m}^2) / (46{,}9 * 10^{-6}\,\text{m}^2) = 38{,}98\,\text{MPa}$

Anpressdruck Variante 2: $(10 * 10^6\,\text{Pa}) * (182{,}86 * 10^{-6}\,\text{m}^2) / (82{,}25 * 10^{-6}\,\text{m}^2) = 22{,}23\,\text{MPa}$

Tabelle 9.7: Kenndaten zur Berechnung des Auflagedrucks.

Sensorrohr	Anpressfläche F_1	Auflagefläche F_2	Anpressdruck p_1	Auflagedruck p_2
Variante 1: Offen	182,86 mm²	46,90 mm²	10 MPa	38,98 MPa
Variante 2: Stützstruktur	182,86 mm²	82,25 mm²	10 MPa	22,23 MPa

Die Simulationsergebnisse zur Druckbelastung des ATR-Elements mit 10 MPa sind in Abb. 9.62 dargestellt. In SolidWorks lässt sich jedoch nur die vonMises-Spannung anzeigen. In erster Näherung wird hier angenommen, dass diese dem doppelten Wert der höchsten Normalspannung τ_{max} entspricht. Zur besseren Veranschaulichung wurden alle Werte über dem Bereich von 50 MPa ($5*10^7\,\text{Nm}^{-2}$) in rot angezeigt. Dies entspricht wiederum einer Normalspannung τ_{max} von etwa 25 MPa. Die Ergebnisse zeigen, dass der Kristall ohne Stützstruktur an den Rohrkanten, also an den Auflageflächen zum ATR-Element unterhalb des O-Rings, wesentlich höhere Spannungswerte gegenüber der Variante mit Stützstruktur erfährt.

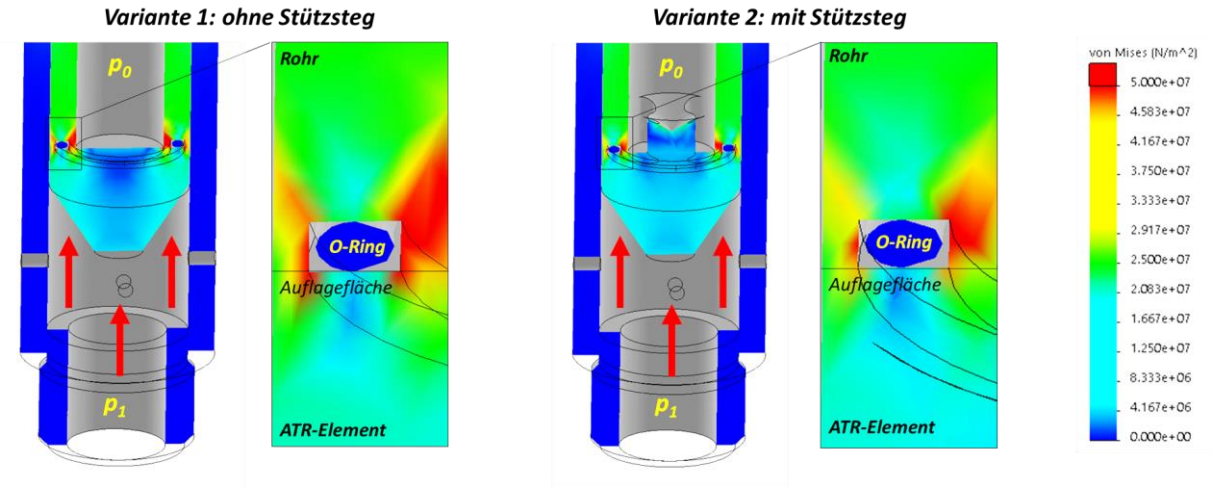


Abb. 9.62: Falschfarbenplots zum Vergleich der Simulationsdaten zur Druckbelastung des ATR-Elements mit und ohne mittige Stützstruktur (p_0 = atm, p_1 = 100 bar).

Prinzipiell würden die Belastungsgrenzen für beide Varianten nicht überschritten. Allerdings wäre ein zweifacher Sicherheitsfaktor bei der Variante ohne Stützstruktur bereits ausgereizt. Zudem können sich leichte Fließ- und Verformungseffekte des relativ weichen ZnSe-Materials im Laufe der Belastungen innerhalb des Sensors negativ auf die Kristallstabilität auswirken. Ebenso gilt es die Temperaturwechsel (*RT*… 150 °C), die sich ebenfalls auf die Kristallstabilität auswirken, mit zu berücksichtigen.

Daher wurde sich für die Sensorrealisierung für die zwar deutlich aufwendiger zu fertigende, jedoch für den Kristall wesentlich belastungsarmere Variante mit Stützsteg entschieden.

9.5.3 Optimierte Signalführung mittels reflektiver Rohrleitungen

Für eine optimierte Signalführung mittels reflektiver Rohre wurden Untersuchungen bezüglich des Strahlverlaufs, der Signalintensität und der Ein-/Auskopplung des Signals zum ATR-Element durchgeführt.

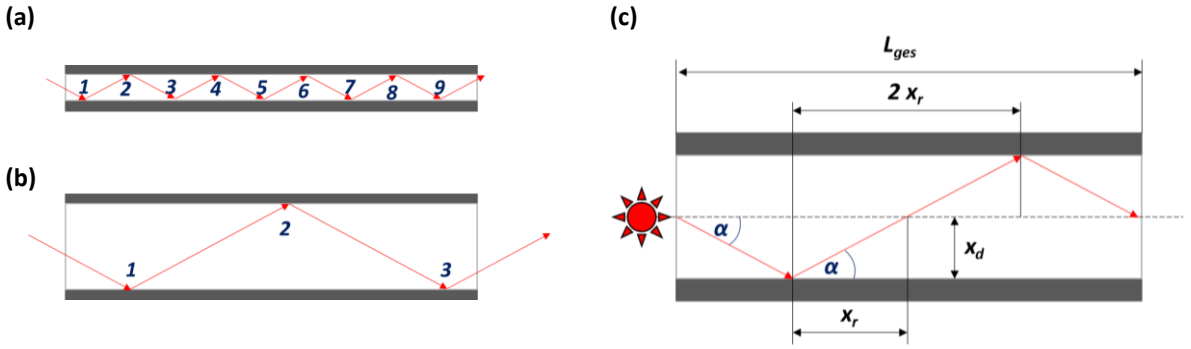


Abb. 9.63: a) Dünnes Rohr => viele Reflexionen, b) dickes Rohr => wenige Reflexionen, c) Kenngrößen zum Strahlverlauf.

Prinzipiell gilt es den Zusammenhang zwischen der Reflexionsanzahl und dem Rohrdurchmesser zu berücksichtigen, wie in Abb. 9.63a,b dargestellt. Da die metallische Reflexion gegenüber der Totalreflexion verlustbehaftet stattfindet (wenn auch nur gering), führen hohe Reflexionsanzahlen auch zu hohen Reflexionsverlusten. Diese können anhand von GL. 9.10 – 9.12 abgeschätzt werden (siehe auch Abb. 9.63c):

1. Reflexionslänge: $$x_r = x_d \,/\, \tan(\alpha) \tag{9.10}$$
2. Anzahl der Reflexionen: $$n = L_{ges} \,/\, 2\,x_r \tag{9.11}$$
3. Reflexionsverluste: $$I_n = I_0\,(p_{rev})^n \tag{9.12}$$

Dabei entspricht α dem halben Divergenzwinkel der Quelle, x_d dem halben Rohrdurchmesser, L_{ges} der Gesamtlänge des Rohrs, I_n der Intensität nach den Reflexionen, I_0 der Anfangsintensität und p_{rev} dem Reflexionsvermögen in Prozent. Zur Abschätzung der Restintensität nach Rohrdurchlauf des Strahls wurde $\alpha = 15°$, $L_{ges} = 300$ mm und $p_{rev} = 95$ % angenommen (nicht ideal polierte Oberfläche).

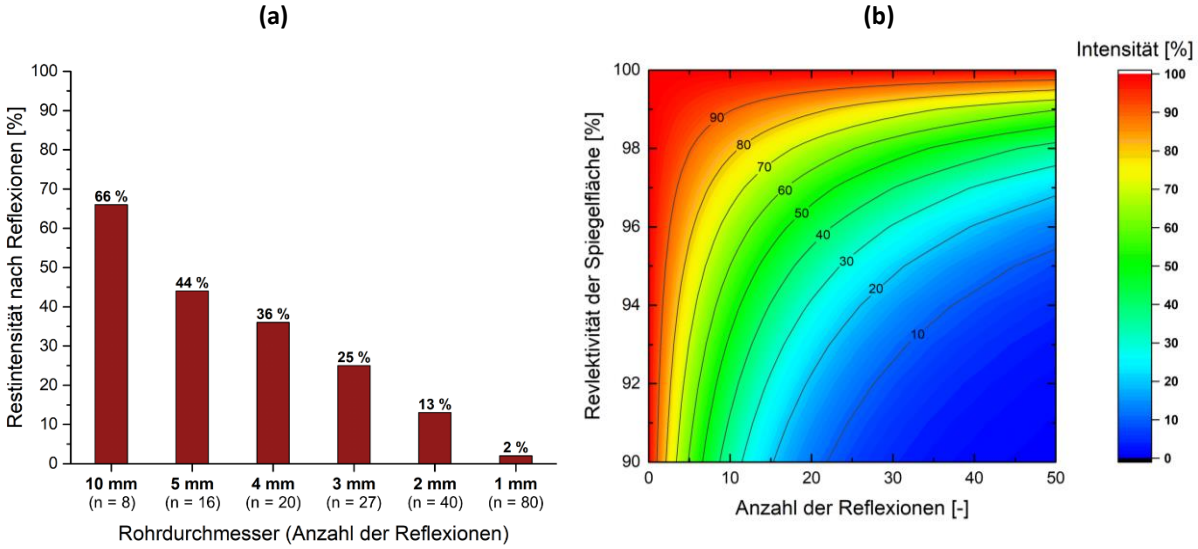


Abb. 9.64: a) Restintensität I_n beim Durchlauf verschiedener Rohrgrößen ($\alpha = 15°$, $L_{ges} = 300$ mm, $p_{rev} = 95$) und b) Felddiagramm (Falschfarbenplot) der Restintensität in Abhängigkeit zur Reflektivität der Spiegelfläche und Reflexionsanzahl.

Abb. 9.64a zeigt die berechneten Restintensitäten für verschiedene Rohrdurchmesser und Abb. 9.64b verdeutlicht den Zusammenhang der Restintensität gegenüber der Reflektivität der Oberfläche und der Anzahl der durchlaufenen Reflexionen in Form eines Felddiagramms. Dadurch wird deutlich, dass speziell kleine Rohrdurchmesser durch die hohe Anzahl an Reflexionen die Miniaturisierung begrenzt. Ein Rohrdurchmesser von

1 mm führt nur noch zu einer Restintensität von 2 %, was auch die Untauglichkeit von Hollow-Fibers (Anhang 9.5.1 –II) erklärt.

Tabelle 9.8: Übersicht der Differenzsignale mittels 30 cm Rohrleitungen (Umgebungstemperatur: 23 °C, Temperaturzusammenhang = 15,5 mV K^{-1}).

Quelle:	**EMIRS 50 bei 3,3 V Betriebsspannung, gepulst mit 2 Hz, Signalerfassung über 5 Werte**			
AD	**ID**	**Detektor ohne Filter**	**Filter: 3 – 6 µm**	**Filter: 5,04 – 5,71 µm**
2 mm	1,4 mm	95 mV	75 mV	25 mV
3 mm	2,4 mm	475 mV	310 mV	40 mV
4 mm	3,4 mm	1170 mV	1050 mV	110 mV
10 mm	8,0 mm	2630 mV	3250 mV	674 mV
Quelle:	**EMIRS 200 bei 5,8 V Betriebsspannung, gepulst mit 2 Hz, Signalerfassung über 5 Werte**			
AD	**ID**	**Detektor ohne Filter**	**Filter: 3 – 6 µm**	**Filter: 5,04 – 5,71 µm**
2 mm	1,4 mm	154 mV	135 mV	20 mV
3 mm	2,4 mm	345 mV	155 mV	35 mV
4 mm	3,4 mm	1720 mV	1010 mV	100 mV
10 mm	8 mm	2400 mV	2725 mV	1860 mV
***AD** = Außenrohrdurchmesser; **ID** = Innenrohrdurchmesser*				

Die theoretischen Betrachtungen wurden über Transmissionsversuche an verschiedenen Rohrdurchmessern und -längen ergänzt. Der schematische Versuchsaufbau zur Erfassung der Restintensität nach Reflexionsdurchlauf ist in Abb. 5.28 gegeben. Für die Versuche wurden verschiedene Messingrohre bei einer Rohrlänge von 30 cm ausgemessen (entspricht Hin- und Rückweg im Sensorrohr). Als Quelle wurden der EMIRS 50 und EMIRS 200 Membranemitter und als Detektor das HIS A22 G2150 Thermopile ohne Filter, als auch mit Breitband- und Spezialfilter verwendet (ohne Sammelreflektor vor Detektor). Erfasst wurde die Signaldifferenz am Detektor zwischen eingeschalteter und abgeschalteter Quelle. Dazu wurden die Quellen mit 2 Hz gepulst und die Datenerfassung am Detektor über fünf Werte gemittelt – ähnlich zum Betrieb am Füllstandssensor. Die Messergebnisse sind in Tabelle 9.8 zusammengefasst.

Erwartungsgemäß sollten für die leistungsstärkere und größere Quelle EMIRS 200 höhere Differenzsignale auftreten und umgekehrt die Signalstärke mit schmalbandigeren Filtern abnehmen. Dies ist tendenziell in den Messergebnissen wiederzufinden. Dennoch zeigen sich auch Abweichungen. Abb. 9.65 verdeutlicht den Zusammenhang durch die grafische Gegenüberstellung der Differenzsignale. Bei einem Innendurchmesser von 8 mm werden für beide Quellen die höchsten Werte für den Detektor mit 3 – 6 μm Filter erreicht. Zudem zeigt sich hierbei lediglich für die EMIRS 200 Quelle mit dem 5,04 – 5,71 μm Filter ein höheres Differenzsignal. Eine weitere Besonderheit zeigte sich bei einem Innendurchmesser von 3,4 mm, bei dem die Signale von beiden Quellen zum jeweiligen Detektor mit Filter annähernd die gleichen Werte vorwiesen. Für kleinere Rohrdurchmesser näherten sich die Werte zwischen den Emittern durch die Signalabnahme ebenfalls einander an.

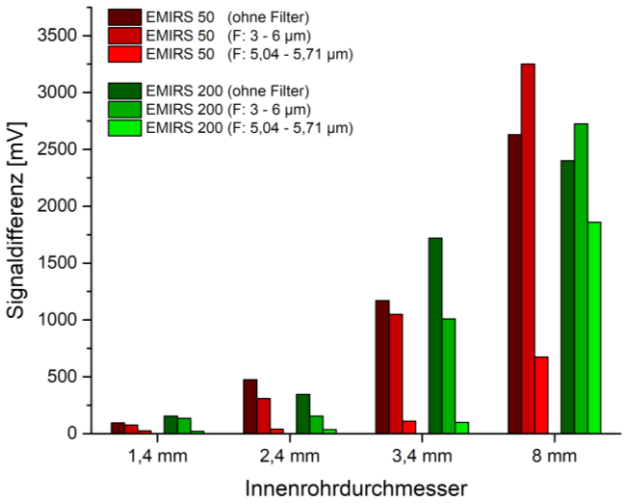


Abb. 9.65: Vergleich der gemessenen Signaldifferenzen für verschiedene Rohrdurchmesser, Quellen und Filter.

Die Ursache dieses Verhaltens kann größtenteils mit der Richtcharakteristik der Reflektoren der Quellen und der baulichen Emittergröße begründet werden. So kann der leistungsstärkere EMIRS 200 Emitter bei kleineren Rohrdurchmessern keine effiziente Signaleinkopplung mehr bereitstellen. Der leistungsschwächere EMIRS 50 Emitter zeigt an dieser Stelle den Vorteil seiner kompakteren Bauform. Zudem hat der EMIRS 50 Emitter durch die Bündelung seines Reflektors eine geringfügig bessere Richtcharakteristik gegenüber dem EMIRS 200. Für beide Quellen wurden bereits Reflektoren mit der jeweils bestmöglichen Richtwirkung verwendet (EMIRS 200 = 82 %; EMIRS 50 = 90 %). Das stärkere Signal für den 3 – 6 μm Filter gegenüber des offenen Detektors ohne Filter bei dem 8 mm Rohr kann hingegen nicht über die Richtcharakteristik erklärt werden. Es besteht die

Annahme, dass hier über die Mittelung ein stabileres Signal vorliegt. Eine genauere Untersuchung des beobachteten Verhaltens wurde jedoch nicht weiterverfolgt, da die 8 mm Rohre größenbedingt nicht für den Sensorentwurf verwendbar sind.

Bei leichten Nachbearbeitungen am Sensorrohr können zur Signalführung Rohrleitungen mit einem maximalen Außendurchmesser von 4 mm verwendet werden. Durch die Signalstärke zeigt sich die Detektorvariante ohne Filter und mit 3 – 6 μm Filter besonders geeignet. Der schmalbandige Filter wird durch die geringe Intensität voraussichtlich in der Erfassung eines sich ändernden Signals bei der Phasenumwandlung nicht mehr hinreichend aufgelöst sein. Als Quelle zeigen sich beide Emittervarianten für die Verwendung mit Filter als gleichwertig. Ohne Filter wäre der EMIRS 200 zu bevorzugen. Jedoch kann dieser nur bei einer Strahlführung mit Umlenkprisma verwendet werden, was wiederum die effiziente Kopplung zu den Rohrleitungen erschwert. Daher kommt für eine direkte Einkopplung lediglich der EMIRS 50 durch die kompakte Bauform in Betracht.

Neben der Untersuchung der Signalführung innerhalb der Rohrleitungen spielt auch der Strahlungsaustritt und Eintritt bei der Umlenkung des Signals am ATR-Element eine erhebliche Rolle. Dabei besteht die Frage, ob weitere optische Komponenten zur Strahlformung (etwa Linsen zur Refokussierung) benötigt werden bzw. die Signalleitung verbessern können. Hierzu wurde über einen einfachen Aufbau mittels einer diffusen Weißlicht-LED (zur besseren Sichtbarkeit) ein entsprechendes Messingrohrstück mit 4 mm Durchmesser und 15 cm Länge durchleuchtet. Die LED wurde an der Eintrittsstelle des Rohres platziert und der Strahlverlauf beobachtet (siehe Abb. 9.66). Dabei zeigte sich an der Austrittstelle ein sehr gerichteter Strahlverlauf ohne nennenswerte Divergenz (ca. 0,3°). Die Geometrie des Rohres wird auf den Strahlverlauf abgeformt. Bei Abständen kleiner 10 mm (z. B. Rohr zu ATR-Element und Rohr zu Detektor/Quelle aus der Konstruktion) ist die Strahlaufweitung vernachlässigbar. Dementsprechend werden keine weiteren optischen Elemente zur Strahlformung benötigt, was den Aufbau vereinfacht.

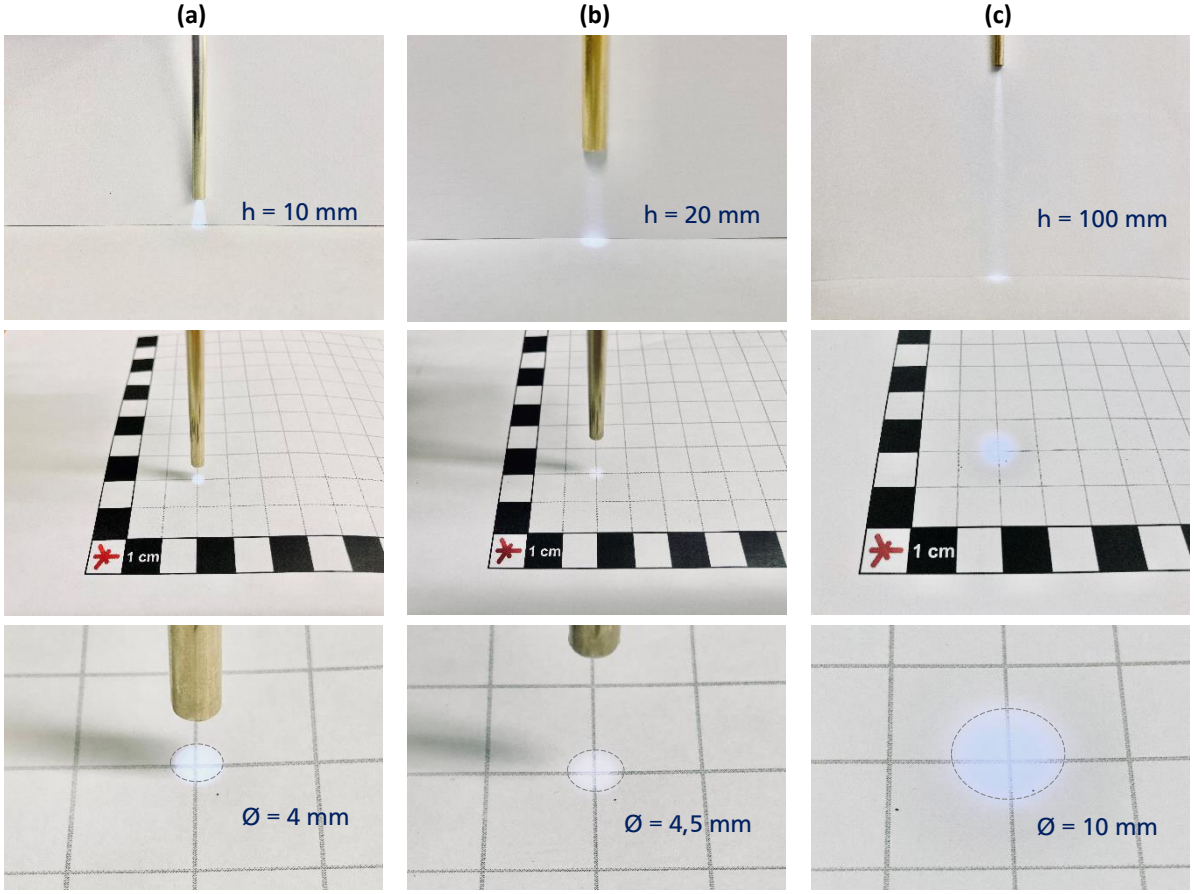


Abb. 9.66: Aufnahmen zur Strahlführung mittels Reflexionsrohr (Rohrmaße: Länge = 150 mm, $Ø_{außen}$ = 4 mm, $Ø_{innen}$ = 3,6 mm) bei verschiedenen Abständen (h) des Rohrendes zur Belichtungsfläche und der jeweiligen Strahldurchmesser: a) h = 10 mm, Ø = 4 mm; b) h = 20 mm, Ø = 4,5 mm und c) h = 100 mm, Ø = 10 mm.

9.5.4 Abschätzung zur Auslegung von Tankvolumen und Temperierung

I. Temperierung

Zur Auslegung der Temperierung gilt es die bei der Beladung von Natriumalanat mit Wasserstoff entstehenden 5,7 kWh pro kg H_2 abzuführen um ein Aufschmelzen des Materials durch zu hohe Temperaturen zu verhindern.

Die erwartete Speichermenge an H_2 bei einer theoretischen Speicherdichte von 3,7 Gew.% für die erste Phasenumwandlung ergibt sich nach:

$$\frac{m_{MH} * c_{MH}}{\rho_{H_2}} = V_{H_2} \qquad (9.13)$$

Dabei entspricht m_{MH} der Masse des Speichermaterials, c_{MH} dessen theoretische gravimetrische Wasserstoffkapazität, ρ_{H2} der Dichte von Wasserstoff und V_{H2} der entsprechenden volumetrischen Wasserstoffmenge in Litern. Bei zwei identischen Tankbehältern $T_1 = T_2$ mit je ca. 64 g an Speichermaterial folgt eine Wasserstoffmenge von:

$$V_{H2} = 2 * 64\ g * 0{,}037 / 0{,}0899\ g\ L^{-1} = 52{,}7\ L$$

Zur Abschätzung der entstehenden Reaktionswärme gilt es die zugehörige Wasserstoffmasse zu berücksichtigen:

$$52{,}7\ l * 0{,}0899\ g\ L^{-1} = 4{,}74\ g\ H_2$$

(Alternativ über Speicherkapazität: $2 * 64\ g * 0{,}037 = 4{,}74\ g\ H_2$)

Die bei der Beladung zur Abfuhr der Reaktionswärme benötigte Wärmeleistung ergibt sich dann nach:

$$4{,}74\ g * 5{,}7\ Wh\ g^{-1} = 27{,}02\ Wh = 97{,}27\ kJ$$

Dementsprechend muss eine Reaktionswärme von ca. 27 Wh [1 Wh = 3,6 kJ] während der Absorption abgeführt werden. Eine Beladung dauert ca. 10 – 15 min, was wiederum ein Gerät mit einer Kühlleistung von mindestens 108 W erfordert. Da der Beladungsprozess jedoch nicht strikt linear verläuft und die größte Wärmemenge innerhalb der ersten 5 min entsteht, sollte die Kühlleistung deutlich höher im Bereich von 350 W angesetzt werden.

Das kleinste kommerziell auf dem Markt befindliche Gerät mit den passenden Badmaßen zur Aufnahme der Tankrohre, ist das „Dyneo DD-900F“ von *Julabo* mit einer Heizleistung von 2 kW und 0,9 kW zur Kühlung.

II. Druckstufen nach EN 1333

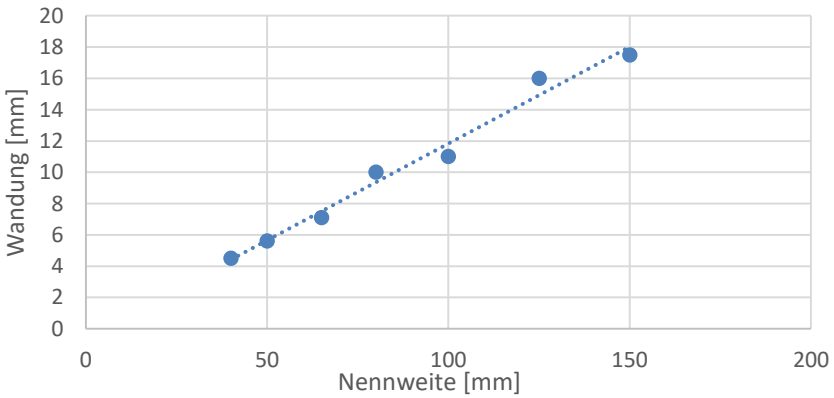


Abb. 9.67: Abschätzung der benötigten Wanddicken zum Rohrdurchmesser nach Druckstufe PN 160 bar.

9.5.5 Wasserstoffspeichermenge und Tankbefüllung

III. Tankbefüllung mit Pellets

Die Nummerierung der eingefüllten Pellets erfolgte entsprechend der Einfüllreihenfolge.

Tabelle 9.9: Übersicht der Befüllung der Röhren mit Speichermaterial (Masse: ± 0,001 g, Dicke: ± 0,01 mm).

Tankröhre T1			Tankröhre T2		
Pellet Nr.	**Gewicht [g]**	**Dicke [mm]**	**Pellet Nr.**	**Gewicht [g]**	**Dicke [mm]**
1	3,9957	10,30	**1**	3,9993	10,19
2	4,0345	10,41	**2**	4,0004	10,17
3	3,988	10,16	**3**	3,9911	10,32
4	3,9644	10,18	**4**	3,9916	10,26
5	3,9776	10,18	**5**	4,0395	10,60
6	4,0009	10,17	**6**	4,0360	10,66
7	3,9898	10,23	**7**	4,0005	10,19
8	3,9969	10,27	**8**	3,9175	10,02
9	4,0002	10,25	**9**	4,0593	10,65
10	3,9975	10,18	**10**	4,0428	10,57
11	4,0048	10,27	**11**	3,9853	10,25
12	4,0009	10,32	**12**	4,0222	10,50
13	3,9977	10,23	**13**	4,0037	10,47
14	3,9945	10,24	**14**	3,8885	9,87
15	3,9872	10,24	**15**	3,9926	10,24
16	3,9960	10,26	**16**	3,9952	10,2
	63,9266	**163,89**		**63,9266**	**163,89**

Erwartete Wasserstoffspeichermenge:

Bei einer theoretischen Speicherdichte von 3,7 Gew.%:

T0: 63,93 g * 0,037 / 0,0899 g/L = 26,31 L
T1: 63,97 g * 0,037 / 0,0899 g/L = 26,33 L

==> **H_2 Tankvolumen theoretisch 52,64 L**

Bei einer angenommenen Speicherdichte von 2,0 Gew.%:

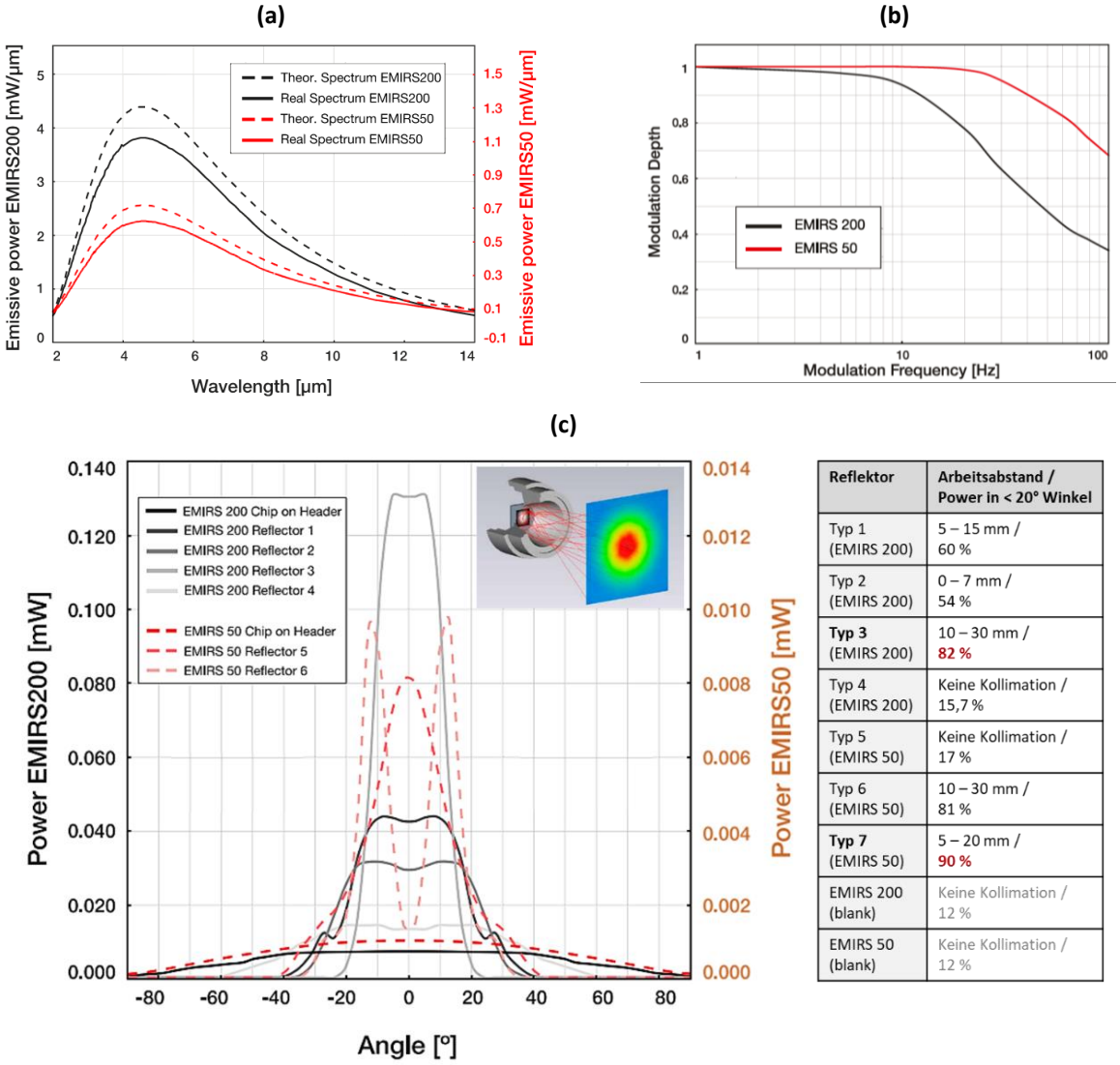
T0: 63,93 g * 0,037 / 0,0899 g/L = 14,22 L
T1: 63,97 g * 0,037 / 0,0899 g/L = 14,33 L

==> **H_2 Tankvolumen angenommen 28,45 L**

9.5.6 Auswahl von Quelle, Detektor und optischer Filter

I. Kenndaten der Membran-IR-Emitter von Heimann

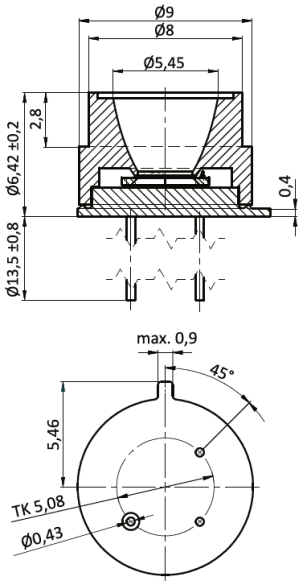
Die HSL EMIRS Serie ist eine elektrisch modulierte, langzeitstabile thermische IR-Quelle (Schwarzstrahler) mit breitem Wellenlängenbereich und geringem Stromverbrauch. Die Quelle besteht aus einem dünnen Widerstandsheizelement, das in einer dünnen dielektrischen Membran integriert ist. Durch die geringe thermische Masse des Elements ist eine schnelle Modulation ermöglicht. Es kann zur IR-Gasdetektion und -Überwachung von z. B. CO, CO_2, NO_x oder SO_x, oder als Kalibrierquelle genutzt werden. Die EMIRS-Serie wird in Kooperation mit der *Axetris AG* (Schweiz) vertrieben.



Reflektor	Arbeitsabstand / Power in < 20° Winkel
Typ 1 (EMIRS 200)	5 – 15 mm / 60 %
Typ 2 (EMIRS 200)	0 – 7 mm / 54 %
Typ 3 (EMIRS 200)	10 – 30 mm / **82 %**
Typ 4 (EMIRS 200)	Keine Kollimation / 15,7 %
Typ 5 (EMIRS 50)	Keine Kollimation / 17 %
Typ 6 (EMIRS 50)	10 – 30 mm / 81 %
Typ 7 (EMIRS 50)	5 – 20 mm / **90 %**
EMIRS 200 (blank)	Keine Kollimation / 12 %
EMIRS 50 (blank)	Keine Kollimation / 12 %

Abb. 9.68: a) Emissionskurven der EMIRS200 und EMIRS50 IR-Membran-Emitter, b) zugehörige Abhängigkeit der Modulationstiefe zur Modulationsfrequenz und c) Winkelstrahlverteilung der Standardreflektoren zur Kollimation der IR-Strahlung entlang der Strahlachse (Falschfarbenplot: rot = hohe, blau = geringe Emissionsdichte) [Datenblatt entnommen]).

Für die EMRIS 50 Quelle wurde zudem ein neuer Reflektor (Typ 7) eingeführt, der noch nicht in den Datenblättern erfasst ist. Dieser hat mit 90 % die höchste Vorwärtsstrahlcharakteristik, auch gegenüber dem EMIRS 200 Emitter mit Typ 3 Reflektor von 82 %. Jedoch hat der EMIRS 200 durch seine viermal größere Emissionsfläche auch einen deutlich höheren Strahlungsoutput.



	EMIRS 200	EMIRS 50	Unit
Housing	TO-39	TO-46	
Cold resistance	45 ± 10	29 ± 7	Ω
Hot resistance	72 ± 18	42 ± 11	Ω
Electrical input power	450	187	mW
Operating voltage	5.6	2.7	V
Heating time constant[a)]	18	10	ms
Cooling time constant[b)]	8	5	ms
Working temperature	450	463	°C
Emissivity[c)]	>0.85	>0.85	
Lifetime (measured)[d)]	10	10	years
Heating area	2.1 x 1.8	0.8 x 0.8	mm^2
Case temperature[e)]	40..85	40..85	°C

a) Resistance rise time 10% to 90%
b) Resistance cooling time 90% to 10%
c) 2 µm to 14 µm
d) Mean time to failure (MTTF)
e) Tamb = 22°C

Abb. 9.69: Übersicht der charakteristischen Kenndaten und beispielhafte Emitter-Dimensionen in mm [Datenblatt entnommen].

II. Kenndaten der Thermopiles von Heimann

Die Geräte der HIS-Serie (Heimann Integrated Sensor) umfassen einen Thermopile-Sensorchip (optional TP1, TP1c, TP2, TP3) und eine analoge Prozessorschaltung im Metallgehäuse (TO-39) mit 4 Pins. Der Sensor ermöglicht auf analogen Ausgängen eine hochgenaue Verstärkung der Thermopile Spannung mit Gain Preset bis 4300 oder 2150 und einer integrierten Temperaturreferenz mit einer Empfindlichkeit von typischerweise 15,5 mV $°C^{-1}$. Für die Gasdetektion können beispielsweise die Sensoren mit schmalen Bandfiltern zur jeweiligen gasspezifischen Wellenlänge (CWL: Center Wavelength) und der entsprechenden mittleren Bandenbreite (HPBW: Half Power Bandwith, Bandenbreite bei 50 %) bestückt werden. Ebenso können für Temperaturmessungen verschiedenste Standardfilter (F5.5, F8-14: atmosphärisches Fenster) verwendet werden.

Tabelle 9.10: Übersicht der charakteristischen Sensor- und Modulkenndaten der HIS-Serie

Kenndaten der Sensorchips

	TP1	TP1c	TP2	TP3	Unit
Element size	0.61²	0.76²	1.2²	2.1²	mm^2
Time constant sensor chip	5	8	10	18	ms
Sensitivity[a)]	58	52	44	26	V / W
Resistance R_{TP}[b)]	86	75	84	88	kOhm
Voltage response[a)]	22	30	63	115	Vmm^2 / W

a) Without filter, T_{obj} = 100°C, DC
b) At T_{amb} = 25°C

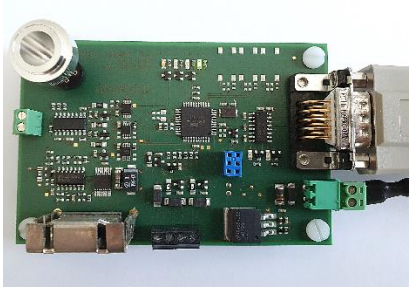
Kenndaten der Module

	HIS Ax1	HIS Ax2	Unit
Supply voltage	5	2.7 ... 5.5	V
Supply current	1	1	mA
Max. startup time after POR	0.5	0.5	s
PSRR	>40	>40	dB
Output voltage range	0.15.. (VDD-0.15)		V
Zero input sensor signal	1.225	1.2	V
Sensor gain preset	5600	4300 or 2150	V/V
Temp. ref. voltage[a)]	1.225	1.5	V
Sensitivity temp. ref.	15	16	mV/°C
Field of view[b)]	>70	>70	°
Operating temperature	-20 … 120	-20 ... 120	°C
Storage temperature	-40 … 125	-40 … 125	°C

a) At T_{amb} = 25°C
b) Depending on the thermopile chip element size

III. Testboard für IR-Emitter

Das IRS LabKit ist ein Evaluationsboard zur Ansteuerung der Infrarot-Quellen. Es bietet eine flexible Lösung, um die optimalen Betriebsparameter zu finden und geeigneten Komponenten auszuwählen, was den Systementwurf erleichtert.



Funktionsumfang:

- Unterstützt EMIRS200 und EMIRS50
- Grafische Benutzeroberfläche (GUI) basierend auf LabVIEW-Software
- Einstellen aller Antriebsparameter direkt von der GUI
- Echtzeit-Diagrammplots mit Datenaufzeichnung
- Visualisierte Antriebsmodusführung
- Export von PNG- und Excel-Daten
- Direkter Anschluss an einen PC über RS232-Schnittstelle oder USB
- TO-Buchse für IR-Quellenanschluss

Abb. 9.70: Übersicht des Axetris LabKit bestückt mit EMIRS200.

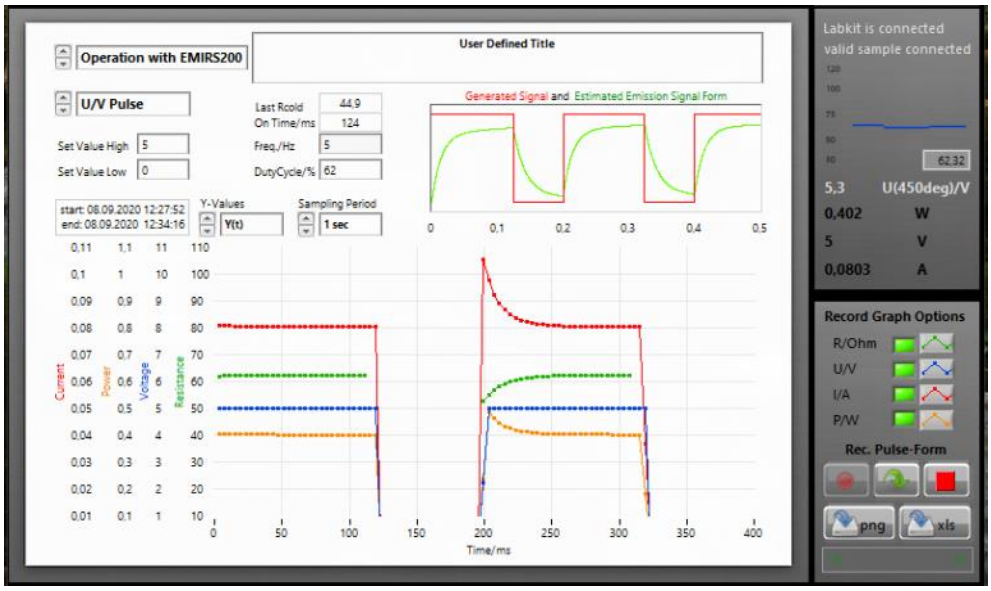


Abb. 9.71: AXETRIS AG Labkit Software: Test => EMIRS200_AT01T_BR080 5Hz, 62% Duty, 5V.

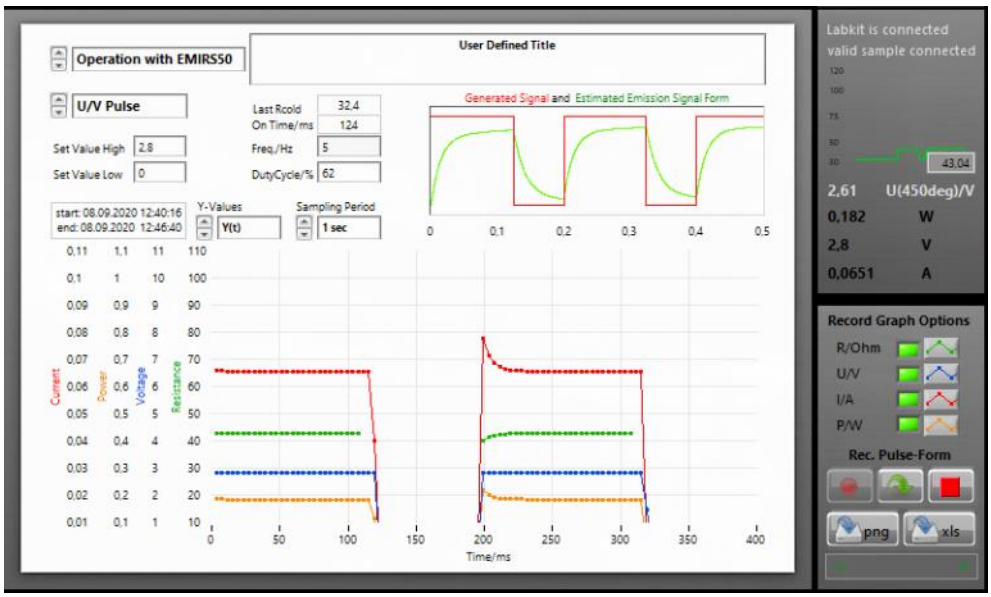


Abb. 9.72: AXETRIS AG Labkit Software: Test => EMIRS50_AT06V_BR25M 5Hz 62%Duty, 2,8V.

IV. Filterauswahl

1. Filter von Spectrogon

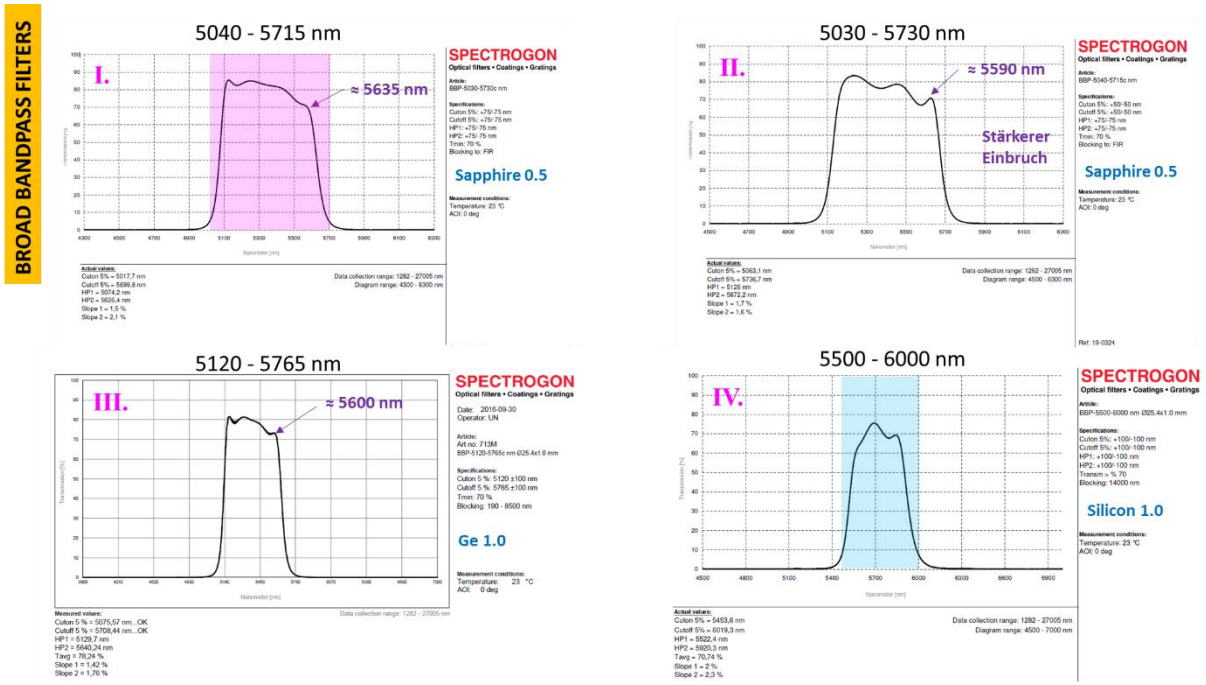


Abb. 9.73: Auswahl möglicher breitbandiger Bandpassfilter von *Spectrogon*: I.) BBP-5040-5715c, II.) BBP-5030-5730c, III.) BBP-5120-5765c und IV.) BBP-5500-6000 – (Bezifferung kennzeichnet Transmissionsbereich in nm).

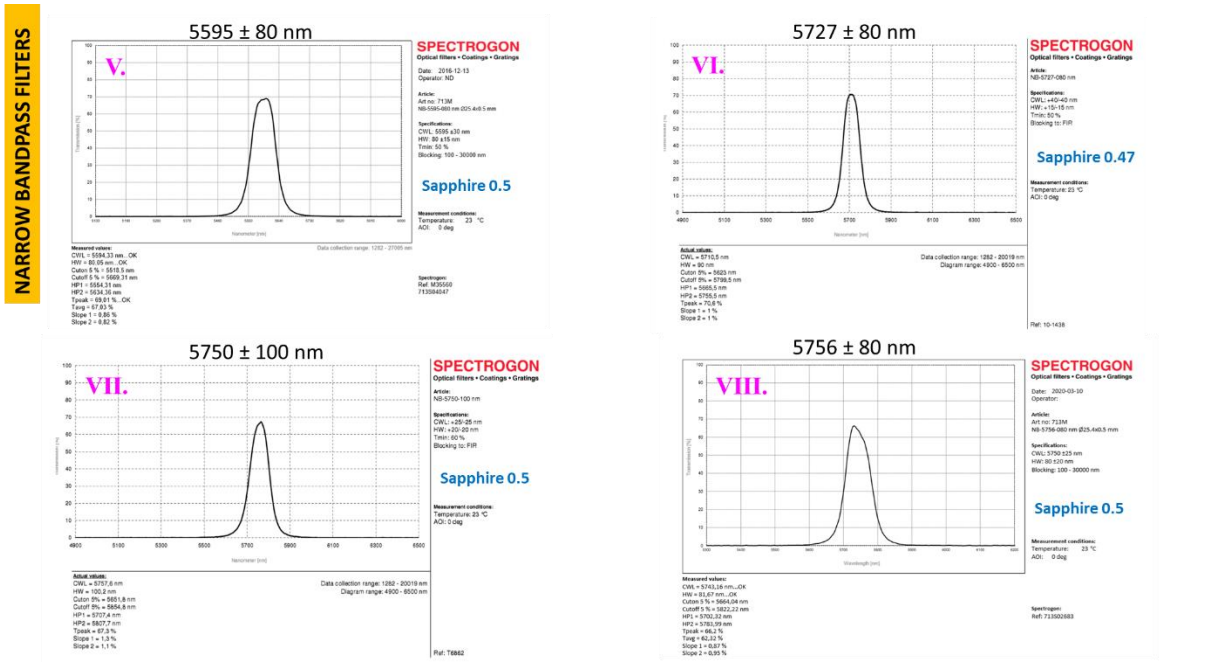


Abb. 9.74: Auswahl möglicher schmalbandiger Bandpassfilter von *Spectrogon*: V.) NB-5595-080, VI.) NB-5727-080, VII.) NB-5750-100 und VIII.) NB-5756-080 – (Bezifferung kennzeichnet zentrale Wellenlänge ± Bandbreite in nm).

2. Übersicht vorhandener Filtertypen zur Temperatur- und Gasanalyse von Heimann

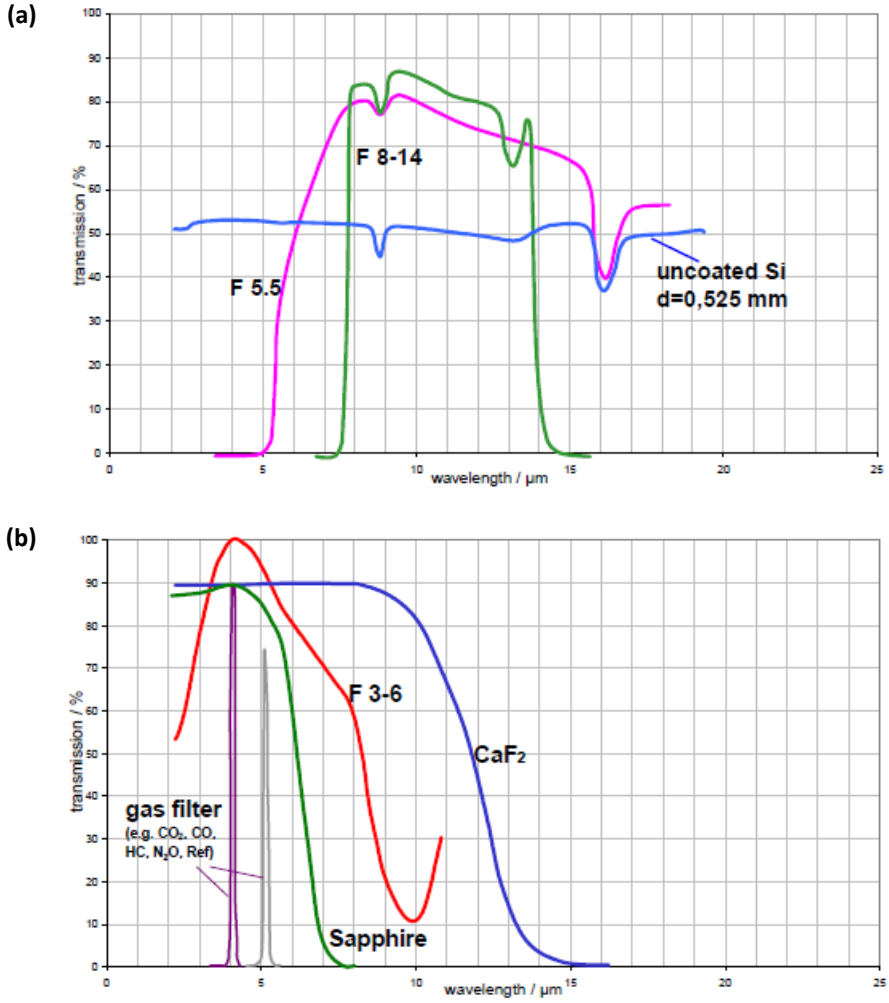


Abb. 9.75: Übersicht der Standardfilter zur a) Temperatur- und b) Gasmessung von *Heimann* [Datenblatt entnommen].

9.6 Sensorverhalten im Testtank

9.6.1 Testmessungen mittels HSRM-Pellet

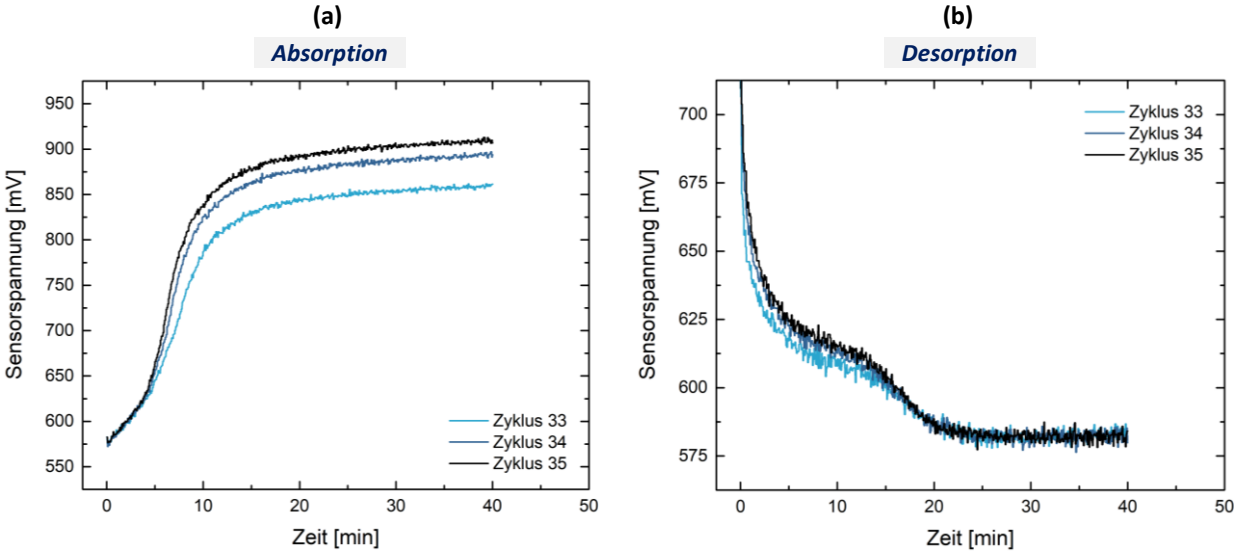


Abb. 9.76: Sensorverhalten bei hoher Zyklenzahl für den a) Absorptionsprozess und b) Desorptionsprozess (Pellet: 6mol% $TiCl_3$, $T_{Abs} = T_{Des} = 120$ °C, Emitter: EMIRS 50, Detektor: LME-336-11 mit 3 – 6 µm Breitbandfilter).

9.6.2 Testmessungen mittels HZG-Pellet

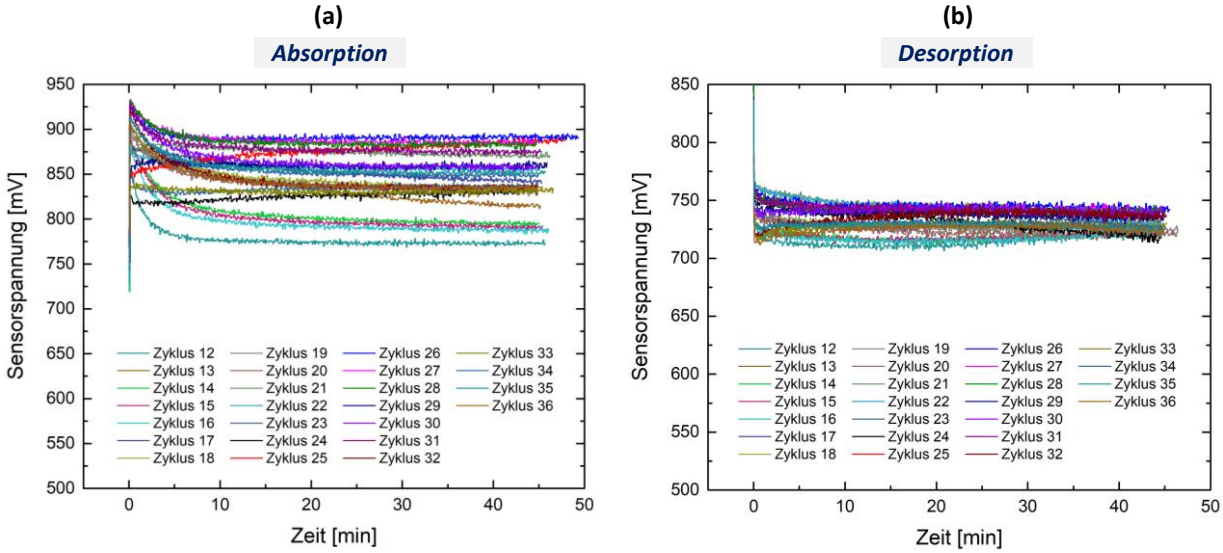


Abb. 9.77: Sensorverhalten bei Verwendung des HZG-Materials für den a) Absorptionsprozess und b) Desorptionsprozess. Durch den enthaltenen Graphitanteil im Material konnten keine ausreichenden optischen Messsignale zur Füllstandsermittlung aufgenommen werden ($T_{Abs} = T_{Des} = 120$ °C, Emitter: EMIRS 50, Detektor: LME-336-11 mit 3 – 6 µm Breitbandfilter).