

Effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Materialien zur Speicherung von Wasserstoff

Von der Fakultät Energietechnik der
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Jörg Kallweit
aus Ulm

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. E. Hahne
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. M. Groll
Tag der mündlichen Prüfung: 4.2.1994

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik
der Universität Stuttgart

1994

KURZFASSUNG

Effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Materialien zur Speicherung von Wasserstoff

Aufbauend auf dem Modell der Einheitszelle von Zehner, Bauer und Schlünder für pulverförmige Stoffe mit inerten Füllgasen wird ein erweitertes Modell zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_e für Schüttungen mit Reaktion zwischen Feststoff und Füllgas erstellt. Maßnahmen zur Erhöhung von λ_e wie das Einbringen einer metallischen Wärmeleitmatrix oder das Aufbringen einer zusätzlichen äußeren Last können mit diesem erweiterten Modell ebenfalls berücksichtigt werden. Ein Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Werten der effektiven Wärmeleitfähigkeit sehr unterschiedlicher Metallhydrid-Materialien zeigt eine gute Übereinstimmung.

Experimentelle Untersuchungen erfolgen am Niedertemperatur-Metallhydrid HWT 5800 und am Mitteltemperatur-Metallhydrid $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ bei Temperaturen und Drücken im Bereich $-80 < \vartheta < 140$ °C bzw. $10^{-6} < p < 60$ bar. Die Porosität des nicht hydrierten Metallpulvers wird zwischen 0,445 und 0,6 variiert. Die Versuchsanlage arbeitet nach dem transienten Heißdrahtverfahren.

Als Haupteinflußgröße für die effektive Wärmeleitfähigkeit erweist sich der anliegende Wasserstoffdruck, während die Temperatur nur indirekt einen Einfluß zeigt. Im Bereich des jeweiligen Druckplateaus der Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) wird der für Schüttungen typische Smoluchowski-Verlauf von einem zusätzlichen Effekt überlagert: Die Einlagerung von Wasserstoffatomen auf Zwischengitterplätzen im Metallgitter bewirkt einen Phasenwechsel, der eine Volumendehnung der Partikel nach sich zieht. Die damit verbundene zusätzliche Pressung der Partikel verursacht eine Vergrößerung des Kontaktflächenanteils und damit eine Erhöhung von λ_e . Dem entgegen wirkt die Abnahme der Feststoffwärmeleitfähigkeit mit zunehmender Hydrierung.

Ergänzend wird im erweiterten Modell für reagierende Schüttungen der während der ersten Be- und Entladezyklen stattfindende Partikelzerfall berücksichtigt, der die anfänglich polydisperse Schüttung in Richtung monodispers verschiebt. Die mittlere freie Weglänge der Wasserstoffmoleküle erreicht aufgrund des Partikelzerfalls auch im technisch noch relevanten Druckbereich eine mit den Porenabmessungen vergleichbare Größenordnung.

ABSTRACT

Effective thermal conductivity of metal-hydrides for storage of hydrogen

Based on the cellular-model for bulk goods with inert void gases by Zehner, Bauer and Schlünder an extended model is developed to calculate the effective thermal conductivity λ_e of powdery materials with a reaction between fluid and solid. This extended model takes into account different methods of increasing λ_e such as a built in metallic matrix or the application of an external force. Measured and calculated values of the effective thermal conductivity of different metal-hydrides show good agreement.

Experimental investigations have been carried out on the low temperature hydride HWT 5800 and on the medium temperature hydride $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_x$ within the temperature range between -80 and 140 °C and the pressure range between 10^{-6} and 60 bar. The porosity of the pure metal-powder is varied between 0,445 and 0,6. The measurement principle used is the transient hotwire method.

λ_e depends primarily on the hydrogen pressure while the temperature only has an indirect influence. In the region of the pressure plateau of each pressure-concentration-isotherm (PCT) the typical S-shape of the effective thermal conductivity is overlapped by an additional effect: the interstitial dissolution of hydrogen in metals causes a phase change which in turn leads to an elastic expansion of the particles. The resulting additional compression of the particles causes a growth of their contact areas and a corresponding growth of λ_e . On the other hand the thermal conductivity of the solid decreases with increasing hydrogen concentration.

The extended model is also capable of taking into account the decomposition of the particles during the first cycles of hydrogen absorption and desorption. During this time the grain size distribution changes from polydisperse to monodisperse. Consequently the void dimensions decrease and reach the mean free path of the hydrogen molecules even in technical applications.

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG

INHALTSVERZEICHNIS

FORMELZEICHEN

1 EINLEITUNG

2 LITERATURÜBERBLICK

2.1 Experimentelle Untersuchungen

2.2 Berechnungsverfahren

3 AUFGABENSTELLUNG

4 VERSUCHSEINRICHTUNGEN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

4.1 Prinzip des Meßverfahrens

4.2 Umsetzung des Meßverfahrens

4.3 Beschreibung der Versuchsanlage

4.4 Versuchsstoffe

4.5 Durchführung der Versuche

4.5.1 Versuche mit Metallpulver (ohne Hydridbildung)

4.5.2 Versuche mit Metallhydridpulver

5 ANALYSE DER MEßGENAUIGKEIT

5.1 Wärmeleitfähigkeit

5.1.1 Systematische Fehler

5.1.1.1 Abbruchfehler der Näherungslösung

5.1.1.2 Fehler durch unterschiedliche volumetrische
Wärmekapazität von Draht und Versuchsstoff

5.1.1.3 Fehler durch äußere Berandung des Versuchsstoffs

5.1.1.4 Fehler durch Randeffekt am Draht und durch
elektrische Isolation des Drahtes

5.1.1.5 Fehler durch axialen Wärmeverlust des Drahtes

5.1.1.6 Fehler durch Temperaturabhängigkeit des
Heizwärmestromes

5.1.1.7 Fehler durch Temperaturunterschied zwischen
Feststoff und Füllgas

5.1.2 Zufällige Fehler

5.1.3 Zusammenfassung der Fehlerbetrachtung

5.2 Temperatur

5.3 Druck

	Seite
5.4 Porosität	55
5.5 Wasserstoffkonzentration	56
6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	57
6.1 Untersuchungen an Metallpulver (ohne Hydridbildung)	57
6.1.1 Einfluß des Partikelzerfalls	60
6.2 Untersuchungen an Metallhydridpulver	62
6.2.1 Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI)	62
6.2.2 Einfluß der Wasserstoffkonzentration	63
6.2.3 Einfluß des Druckes	65
6.2.4 Einfluß der Temperatur	68
7 BERECHNUNG DER EFFEKTIVEN WÄRMELEITFÄHIGKEIT	69
7.1 Modellbildung	69
7.1.1 Das Modell von Zehner, Bauer und Schlünder für nicht reagierende Pulverschüttungen	70
7.1.2 Berechnungsverfahren zur Abschätzung der Rest-Wärmeleitfähigkeit	74
7.1.3 Einfluß der Wasserstoffbeladung auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen	77
7.1.3.1 Volumendehnung der Partikel	78
7.1.3.2 Änderung der Porosität	79
7.1.3.3 Änderung der Partikelgröße bei freier Dehnung	80
7.1.3.4 Änderung des Kontaktflächenanteils	81
7.1.3.5 Änderung der Festkörperwärmeleitfähigkeit	83
7.1.4 Berücksichtigung einer inerten Wärmeleitmatrix	84
7.2 Zusammenfassende Beschreibung des erweiterten Modells für reagierende Pulverschüttungen	88
7.3 Vergleich von berechneten und gemessenen Werten der effektiven Wärmeleitfähigkeit	93
7.3.1 Eigene Meßwerte	93
7.3.2 Metallhydride ohne Wärmeleitmatrix (Literaturwerte)	102
7.3.3 Metallhydride mit Wärmeleitmatrix (Literaturwerte)	107
8 ZUSAMMENFASSUNG	112
9 LITERATURVERZEICHNIS	114