

B.4 Effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydriden

J. Kallweit, Y. W. Song, K. Spindler, E. Hahne

Kurzfassung

In der Phase II des Teilprojektes B4 im SFB 270 wird auf experimentellem Wege der Einfluß verschiedener Parameter auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydriden und damit auf den Wärme- und Stofftransport ermittelt. Die Versuchsergebnisse werden mit Ergebnissen aus Modellrechnungen verglichen.

Die Messungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit an HWT 5800 ($\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{V}_{0,43}\text{Fe}_{0,09}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}$) sowie an Mg (Ni-dotiert) erfolgen mit Hilfe der in Phase I aufgebauten Heißdraht-Apparatur. Diese wurde lediglich für den Hochtemperaturbereich geringfügig modifiziert.

Aufbauend auf dem Modell der Einheitszelle von Zehner, Bauer und Schlünder für nicht reagierende Schüttungen wird ein erweitertes Modell zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen entwickelt. Dabei werden die aus der Elastizitätstheorie abgeleiteten Zusammenhänge der Hertzschen Pressung verwendet. Maßnahmen zur Verbesserung des Wärmetransports wie das Einbringen von Wärmeleitstrukturen können hierin ebenfalls berücksichtigt werden. Für Metallhydrid-Materialien, die zum Versintern neigen (Mg) und somit selbst eine Wärmeleitstruktur bilden, ist das erweiterte Modell bisher nicht anwendbar.

1 Einleitung

In der ersten Phase wurde mit Messungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit am Mitteltemperatur-Metallhydrid $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ begonnen [1]. Die ersten Ergebnisse zeigen, daß sich als Haupteinflußgröße für die effektive Wärmeleitfähigkeit der Druck erweist. Der für Pulverschüttungen typische Smoluchowski-Verlauf wird jedoch im Bereich des jeweiligen Druckplateaus von der Volumendehnung der Partikel überlagert. Die gegenseitige Behinderung der Partikel bei der Volumendehnung führt zu einer Vergrößerung des Kontaktflächenanteils und damit zu einer Verbesserung des Wärmetransports über den Feststoffpfad. Die Temperatur hat über die Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) nur einen indirekten Einfluß auf die effektive Wärmeleitfähigkeit.

In der zweiten Phase des Teilprojektes werden die Messungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit an Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Metallhydriden fortgesetzt, wobei wieder die Einflüsse von Druck, Wasserstoffkonzentration und Zykluszahl interessieren. Die wichtigsten Eigenschaften der in Phase I und II untersuchten Metallhydride sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Stoffwerte von HWT 5800, $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ und Mg (Ni-dotiert)

	Niedertemp. HWT 5800	Mitteltemp. $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$	Hochtemp. Mg (2 % Ni)
Reaktionsenthalpie ΔH [J/mol H_2]	- 23280 * - 25000 /3/	- 33820 /4/ - 33750 /5/	- 74320 /6/
Reaktionsentropie ΔS [J/mol H_2 K]	- 104,1 *	- 107,4 /4/ - 108,1 /5/	- 115,5 /6/
Dichte ρ_f [g/cm ³]	6,07	7,44	1,76
molare Masse M_f [g/mol]	160,7	422,9	24,6
spez. Wärmekapazität c_f [J/kg K]	540 /3/	420 /5/ 365 /7/	1010 **
Temperaturleitfähigkeit a_f [10^{-6} m ² /s]	3,5 /3/	4,0 /8/	97,2 **
Wärmeleitfähigkeit λ_f [W/m K]	12,0 /3/	12,5 10,9	171,0 **
max. Beladung [Gew.-% H_2]	1,87	1,43	7,32
Partikelgröße bei Anlieferung d [μm]	< 500	< 200	< 55
Porosität beim ersten Befüllen ψ_0 [%]	44,5	53,1	58,1

* berechnet aus statischen KDI

** reines Mg

Als Kandidat eines Niedertemperatur-Metallhydrides wird HWT 5800 ($\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{V}_{0,43}\text{Fe}_{0,09}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}$) gewählt. Diese Lavesphasen-Legierung wurde bei der Firma HWT (Mühlheim/Ruhr) in größerem Maßstab hergestellt. Sie zeigt nach neueren Untersuchungen gute Zyklusstabilität und eine sehr gute Kinetik. Der Wärmetransport wird als leistungsbegrenzend für das Gesamtsystem angesehen. Für

die effektive Wärmeleitfähigkeit von HWT 5800 liegen bislang keine Meßergebnisse vor. Die Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit dieses Materials, das als Speichermedium für wasserstoffgetriebene Kraftfahrzeuge in Frage kommt, ist daher von großer technischer Bedeutung.

Als Hochtemperatur-Metallhydrid wird Mg (2 % Ni, nach Bogdanović) gewählt. Dieses Material wird am MPI für Kohlenforschung (Mühlheim/Ruhr) hergestellt und soll zur Wasserstoffreinigung und -speicherung eingesetzt werden, insbesondere auch in Wärmepumpen und als Speichermedium im Rahmen der Nutzung der Sonnenenergie. Die Kinetik und die Speicherkapazität ist sehr gut (vgl. Tabelle 1), wodurch dem Wärmetransport besondere Bedeutung zukommt.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit eines ähnlichen Materials (Mg, 10 % Ni) wurde von Ishido et al. /2/ mit dem Heißdrahtverfahren im Temperaturbereich zwischen 40 und 200 °C und im Druckbereich zwischen 1 und 40 bar untersucht. Die Ergebnisse lieferten Werte von λ_{eff} zwischen 0,87 und 1,48 W/m K. Der Anwendungsbereich dieses Hydrides liegt jedoch im Temperaturbereich zwischen 250 und 400 °C. Hier verändert sich die effektive Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Versinterung des Materials ganz erheblich. Die in /2/ genannten Werte sind somit nicht von Bedeutung für die technische Anwendung. Die hier durchgeführten Messungen sollen die existierende Lücke an Meßdaten füllen.

2 Ergebnisse und ihre Bedeutung

2.1 Ergebnisse an HWT 5800

Die Versuchsdurchführung mit HWT 5800 als Versuchsstoff verläuft analog zu der mit $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$, wie in /1/ beschrieben. Zuerst wird die effektive Wärmeleitfähigkeit des Materials im Anlieferungszustand mit unterschiedlichen Füllgasen gemessen. Der Versuchsstoff wird unter leichtem Rütteln in die Meßzelle eingefüllt, die sich ergebende Porosität beträgt 44,5 % (Tabelle 1). Die Meßzelle wird anschließend bei 20 °C evakuiert und nacheinander mit Argon, Stickstoff, Helium und Wasserstoff (Reinheit 5.0) gefüllt. Die Ergebnisse mit Wasserstoff als Füllgas sind in Bild 8 in Abhängigkeit vom Druck zusammen mit den berechneten Werten dargestellt.

Nach der Aktivierung des Versuchsstoffes (mehrmaliges Evakuieren bei 250 °C und Spülen mit Wasserstoff) wird das Material im Reaktionsbett zyklert (10 Zyklen), so daß sich die mittlere Partikelgröße sich von anfangs etwa 250 μm auf 6,5 μm reduziert hat. Bei der Probenentnahme weist dieses Material im Gegensatz zu $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ einen leicht verbackenen Zustand auf. Anschließend wird das Reaktionsbett schrittweise mit Wasserstoff beladen und nach Erreichen eines isothermen

Zustandes die effektive Wärmeleitfähigkeit gemessen. Die Messungen erfolgen bei fünf unterschiedlichen Temperaturen ($\vartheta = -80, -60, -40, 0$ und 20 °C). Die Ergebnisse sind in Bild 1 über der relativen Wasserstoffkonzentration und in Bild 10 zusammen mit den berechneten Werten über dem Druck dargestellt. Die Kurvenverläufe über der Konzentration sind ebenso wie die von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ in /1/ den Konzentrations-Druck-Isothermen sehr ähnlich. λ_{eff} weist ebenfalls ein schwach geneigtes Plateau auf, jedoch mit einer äußerst geringen Hysterese zwischen Absorption und Desorption. Im Bereich sehr kleiner Konzentrationen steigt λ_{eff} stark an, vergleichbar dem Anstieg der Isothermen in den KDI. Im Bereich hoher Konzentrationen nähert sich λ_{eff} einem bestimmten Grenzwert an. Ein weiterer Druckanstieg kann hier die effektive Wärmeleitfähigkeit nicht mehr über den Mechanismus der kleiner werdenden mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle beeinflussen.

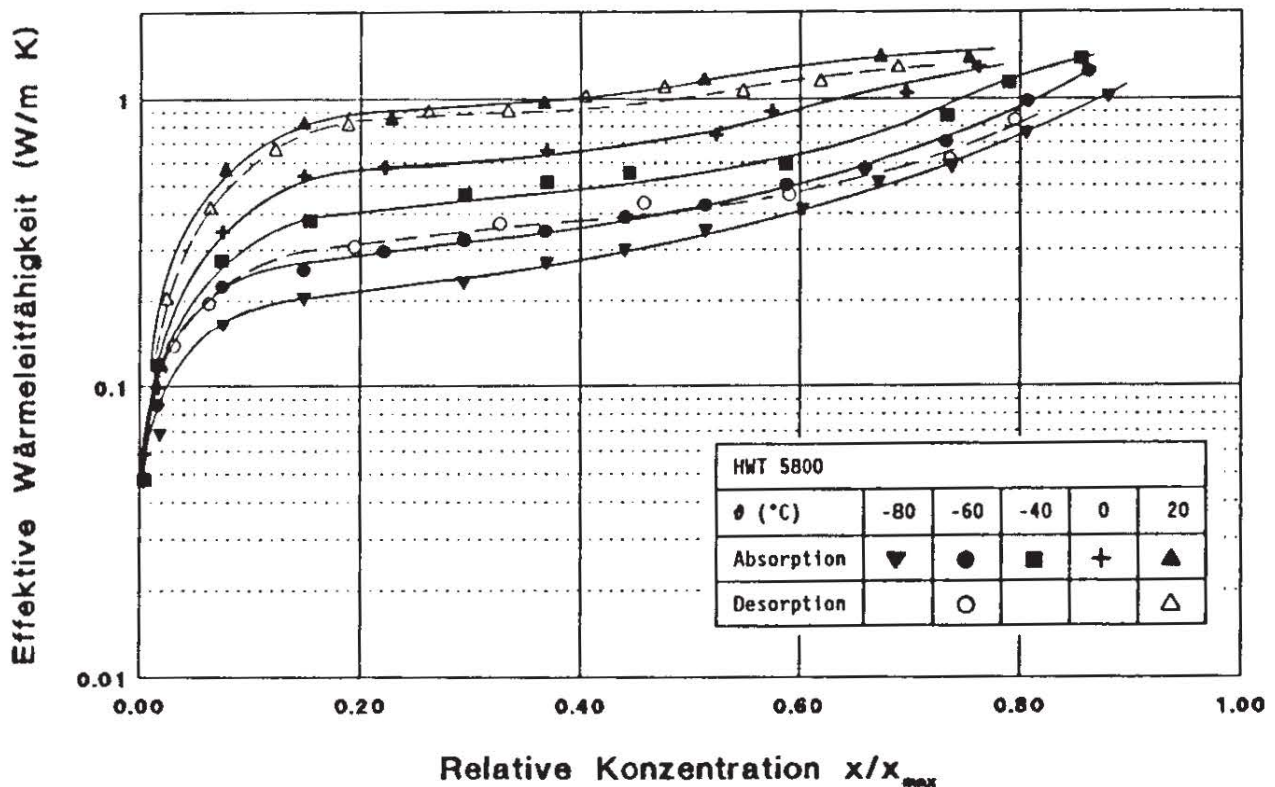


Bild 1: Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von HWT 5800

2.2 Ergebnisse an Mg (2 % Ni)

Die Versuche mit Nickel-dotiertem Magnesium-Pulver werden in gleicher Weise wie die an den beiden anderen Materialien durchgeführt. Zuerst wird wieder die effektive Wärmeleitfähigkeit des Pulvers im Anlieferungszustand mit unterschiedlichen Füllgasen gemessen. Der Versuchsstoff wird unter leichtem Rütteln in die Meßzelle einge-

füllt, wobei sich aufgrund der kleineren Partikelgröße eine höhere Porosität als bei HWT 5800 und $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ ergibt (Tabelle 1). Die gesamte Anlage wird nun bei 20 °C evakuiert und nacheinander mit Argon, Stickstoff, Helium und Wasserstoff (Reinheit 5.0) gefüllt. Erwartungsgemäß zeigen die Meßergebnisse die S-förmigen Kurvenverläufe wie bei den beiden anderen Materialien. Auf eine Darstellung der Ergebnisse am nicht aktivierten Mg (2 % Ni) wird hier jedoch verzichtet, da das Material während der Aktivierung versintert und somit völlig andere Werte der effektiven Wärmeleitfähigkeit vorliegen als im Anlieferungszustand. Zudem ist dieses Material offensichtlich auch unaktiviert schon in der Lage, in geringem Maße Wasserstoff zu absorbieren, was reproduzierbare Messungen verhindert.

Bei den bisherigen Messungen war der Platindraht, der Heißdraht des danach benannten Verfahrens, mittels PTFE-Band elektrisch isoliert [1]. Da dessen Einsatzbereich bei etwa 260 °C endet, wird nun Polyimid-Folie ("Kapton") mit einer Stärke von 70 μm dafür verwendet.

Die Aktivierung des Mg-Materials wird wiederum durch mehrmaliges Evakuieren und anschließendes Spülen mit Wasserstoff bewerkstelligt, hier bei einer Temperatur von 300 °C. Die effektive Wärmeleitfähigkeit wird bei fünf unterschiedlichen Temperaturen gemessen ($\vartheta = 160, 200, 240, 280, 320$ °C). Die Ergebnisse sind in den Bildern 2 und 3 über der relativen Wasserstoffkonzentration für eine unterschiedliche Anzahl von vorangegangenen Be- und Entladezyklen dargestellt.

Die Verläufe von λ_{eff} zeigen - zumindest bei höheren Temperaturen - ein ähnliches Plateau wie die Konzentrations-Druck-Isothermen, jedoch mit leicht negativer Steigung bei höheren Wasserstoffkonzentrationen. Offenbar hat die mit zunehmender Hydridbildung abnehmende Festkörperwärmeleitfähigkeit hier eine größere Auswirkung auf λ_{eff} als die Volumendehnung. Da bei diesem versinternden Material die Feststoffpfade durch die Volumendehnung nicht weiter vergrößert werden können, wird dieses zunächst ungewohnte Verhalten verständlich. Bei pulverförmigen Metallhydriden wird die verringerte Festkörperwärmeleitfähigkeit durch den wachsenden Kontaktflächenanteil überkompensiert (vgl. Bild 1). Im Bereich niedriger Temperaturen und geringer Wasserstoffkonzentration weist λ_{eff} ein Minimum auf. Die Ursache dafür kann bisher nicht plausibel erklärt werden.

Um beide Erscheinungen zu überprüfen, werden die Messungen wiederholt, nun jedoch an Material, was 10 Be- und Entladezyklen durchlaufen hat (Bild 3). Das Verhalten von λ_{eff} hat sich prinzipiell nicht verändert, lediglich die bei niedrigen Drücken vorliegende Rest-Wärmeleitfähigkeit ist um eine Größenordnung höher als bei den ersten Meßreihen. Dies deutet darauf hin, daß die Versinterung des Materials bei der vorangegangenen Meßreihe noch nicht abgeschlossen war. Ergänzende Untersuchun-

gen an Material nach 20 Be- und Entladezyklen zeigen nur sehr geringfügige Abweichungen zu den in Bild 3 dargestellten Ergebnissen.

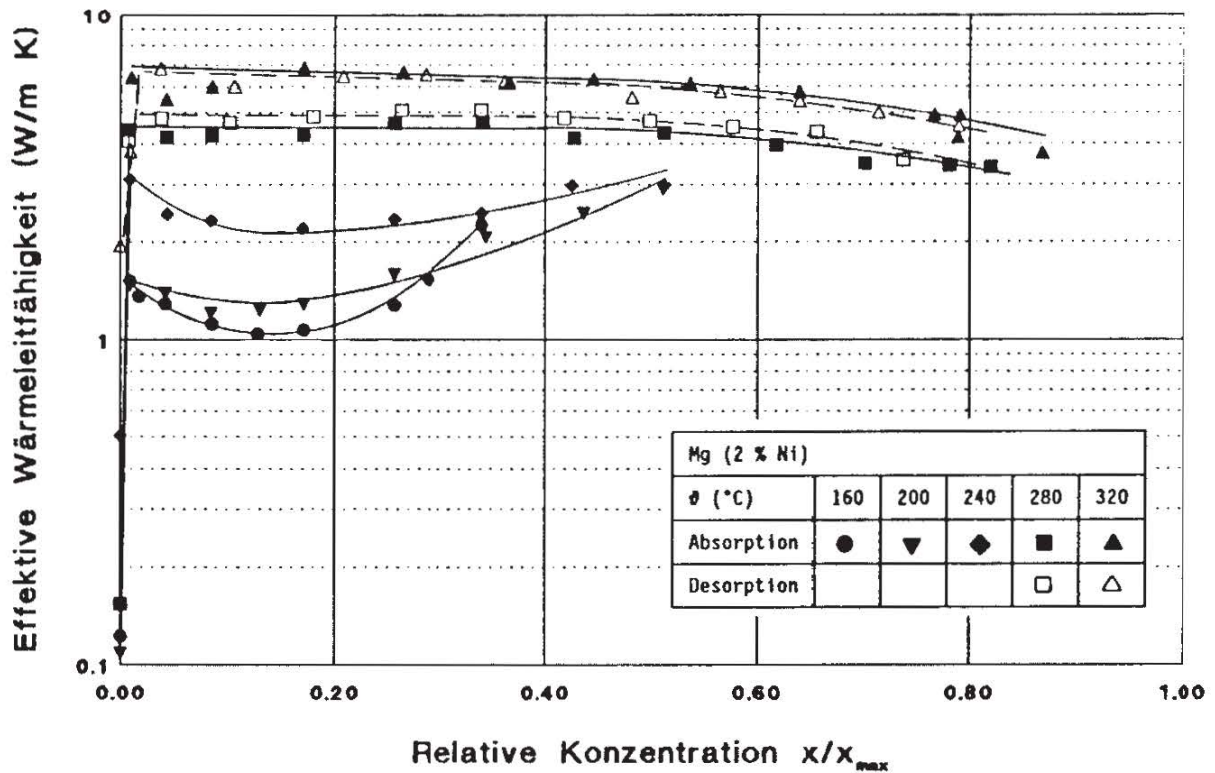


Bild 2: Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von Mg-Pulver bei unterschiedlichen Temperaturen (6. bis 10. Zyklus)

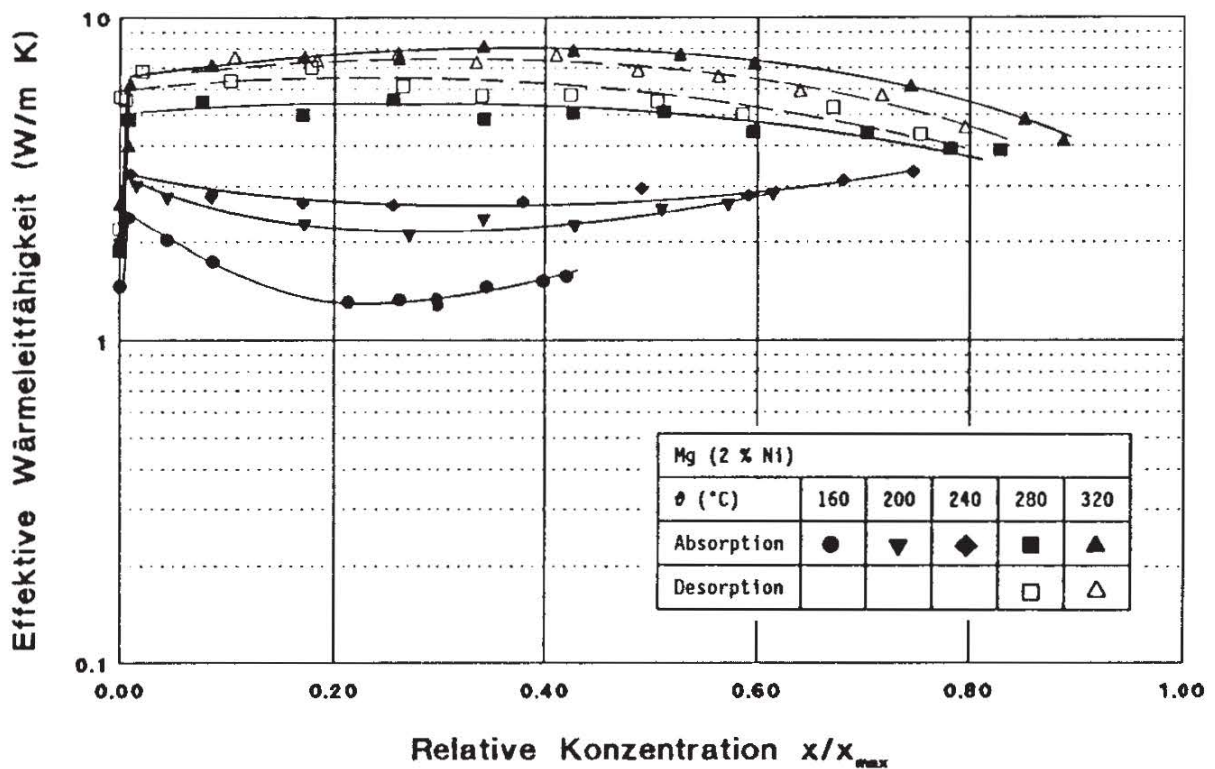


Bild 3: Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von Mg (2 % Ni) nach der Versinterung (11. bis 15. Zyklus)

Im Vergleich zu den Messungen von Ishido et al. /2/ nimmt λ_{eff} bei 200 °C hier etwa doppelt so hohe Werte an. Die Ursache dafür ist ebenfalls in der Versinterung zu sehen. Da in /2/ nur Messungen bis 200 °C durchgeführt wurden, konnte noch keine Versinterung stattfinden. Es ergaben sich die typischen Werte von λ_{eff} für pulverförmiges Metallhydrid.

3 Modellbildung

3.1 Modell für Pulverschüttungen ohne Reaktion

Ein ausführlicher Vergleich der verschiedenen Modelle für die effektive Wärmeleitfähigkeit nicht reagierender Pulverschüttungen führte zu dem Ergebnis, daß das Modell von Zehner, Bauer und Schlünder /9 - 14/ am besten als Modell für Metallhydrid-Schüttungen dienen kann. Pons und Dantzer /15/ kommen zu demselben Schluß. Es gehört ebenso wie das von Sun und Deng /16/ zum Modelltyp IIIa, der eine Einheitszelle mit parallelen Wärmestromlinien repräsentiert /17/.

Die Einheitszelle des von Zehner, Bauer und Schlünder entwickelten Modells ist in Bild 4 schematisch dargestellt. Dieses Modell soll hier zusammenfassend erläutert werden, um daran anschließend die Auswirkungen der Wasserstoffbeladung des Metallhydrids auf λ_{eff} veranschaulichen zu können.

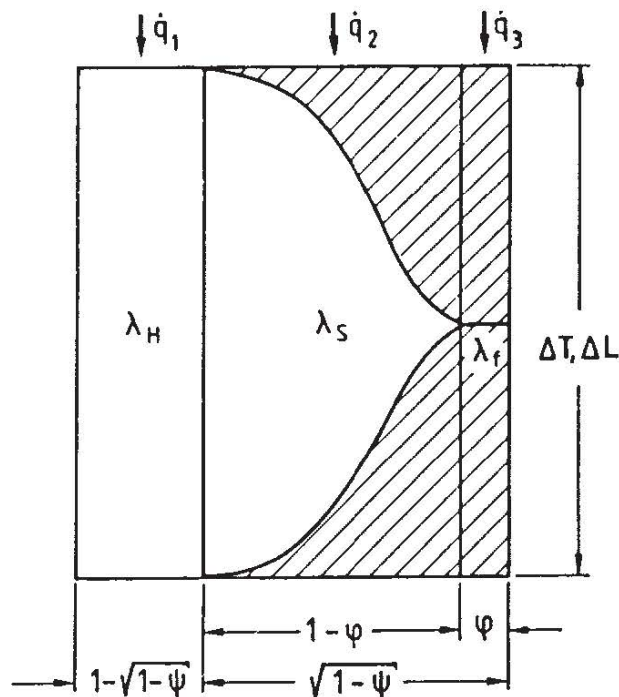


Bild 4: Schematische Darstellung der Einheitszelle

Der Hauptgedanke des Modells ist, die nicht zutreffende Annahme paralleler Wärmestromlinien dadurch zu korrigieren, daß man kugelförmige Partikel mit nicht kugelförmigen simuliert. Die genaue Kontur dieser "Modellpartikel" wird durch den sogenannten Verformungsparameter B bestimmt, der mit der Porosität ψ in folgender Weise zusammenhängt:

$$B = C_f \left[\frac{1 - \psi}{\psi} \right]^{10/9} \quad (1)$$

Der Formfaktor C_f hängt lediglich von der Form der Partikel ab. Für Kugeln beträgt $C_f = 1,25$, für gebrochene Partikel, wie sie in Metallhydrid-Schüttungen vorliegen, nimmt C_f den Wert 1,4 an.

Die Einheitszelle besteht aus drei unterschiedlich zu behandelnden Bereichen der Wärmeübertragung. Der Wärmestrom \dot{q}_1 enthält die Wärmeleitung im Gas und die Strahlung im Hohlraum. Der Wärmestrom \dot{q}_2 beinhaltet die Hintereinanderschaltung von zunächst Wärmeleitung im Feststoff und daran anschließende Wärmeleitung im Gas sowie Strahlung zwischen den Partikeln. Der Wärmestrom \dot{q}_3 steht für die Wärmeleitung im Feststoff über die Kontaktfläche hinweg. Für den Gesamtwärmestrom \dot{q} , der sich aus den drei Einzelströmen zusammensetzt, ist die effektive Wärmeleitfähigkeit der Einheitszelle ausschlaggebend ($\dot{q} = \lambda_{\text{eff}} \Delta T / \Delta L$).

Jeder der drei Pfade wird durch einen bestimmten Flächenanteil der Einheitszelle repräsentiert. Die Unterteilung in $1 - \sqrt{1 - \psi}$ für den feststofffreien Hohlraum (λ_H) sowie in $\sqrt{1 - \psi}$ für den Bereich der gegenüberliegenden Partikelhälften wurde unter Anwendung von Analogieschlüssen empirisch anhand von gemessenen Diffusionskoeffizienten verschiedener Autoren ermittelt. Die dort untersuchten Schüttungen lagen im Porositätsbereich $0,2 < \psi < 0,95$ vor. Innerhalb der relativen Fläche $\sqrt{1 - \psi}$ wird zudem der reine Feststoffpfad (λ_f) mit Hilfe des Abflachungskoeffizienten φ gesondert berücksichtigt.

Nach dem Gesetz der Parallelschaltung von Widerständen kann für die Wärmeleitfähigkeit der gesamten Zelle, die der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung entspricht, Gl. (2) geschrieben werden:

$$\lambda_{\text{eff}} = (1 - \sqrt{1 - \psi}) \lambda_H + \sqrt{1 - \psi} [(1 - \varphi) \lambda_S + \varphi \lambda_f] \quad (2)$$

Für den Abflachungskoeffizienten φ wurde von Wakao und Kato /18/ der Zusammenhang mit dem Kontaktflächenanteil ξ_K angegeben:

$$\varphi = \frac{23 \xi_K^2}{1 + 22 \xi_K^{4/3}} \quad (3)$$

Dieser Kontaktflächenanteil beinhaltet die auf die projizierte Partikelfläche bezogene Kontaktfläche des Feststoffpfades mit d als der mittleren Partikelgröße der Schüttung ($\xi_K = d_K/d$). ξ_K hängt in erster Linie von der Materialelastizität und von der äußeren mechanischen Belastung des Materials ab. Speziell bei Metallhydrid-Materialien nimmt ξ_K im wasserstofffreien und unbelasteten Zustand den Wert 0,004 an. Findet der Partikelzerfall und die damit einhergehende Verengung des Korngrößenbandes im starren Reaktionsbett statt, so wird sich ξ_K erhöhen. Bei einem sehr breiten Korngrößenband im Anlieferungszustand wurde im Extremfall eine Verfünffachung des Kontaktflächenanteils registriert.

Sowohl der Wärmetransport im Hohlraum (λ_H) als auch der durch Feststoff und Spalt (λ_S) setzt sich aus Wärmeleitung und Strahlung zusammen. Die entscheidenden Kenngrößen hierfür sind die modifizierte Knudsen-Zahl Kn^* und die Nusselt-Zahl infolge Strahlung Nu_r :

$$Kn^* = 2 \frac{\Lambda}{d} \frac{2 - \gamma}{\gamma} \frac{2k}{\kappa + 1} \quad (4)$$

$$Nu_r = \frac{0,04 C_s}{(2/\epsilon) - 1} \left[\frac{T}{100} \right]^3 \frac{d}{\lambda_g} \quad (5)$$

Hierin bedeutet Λ die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, die nach Sutherland in /19/ berechnet werden kann.

Der Akkomodationskoeffizient γ berücksichtigt die Unvollkommenheit des Energieaustausches beim Stoß der Moleküle an die Partikeloberflächen. Er hängt außer von der Art der Gasmoleküle von vielen anderen Parametern ab wie z.B. von der molekularen Struktur der austauschenden Oberfläche (kristallin oder rauh), ihrer geometrischen Beschaffenheit und von der Anwesenheit adsorbierter Schichten. Die Temperatur der Oberfläche spielt insbesondere bei Gasen mit kleinem Moleküldurchmesser eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der divergierenden Ergebnisse bei den experimentellen Untersuchungen ist keine genaue Vorhersage des Akkomodationskoeffizienten von Gasmolekülen möglich, auch wenn Oberflächenbeschaffenheit und Zustand des Gases bekannt sind /20/. Für Wasserstoffmoleküle kann γ Werte zwischen 0,15 und 0,74 annehmen /20 - 23/, je nach Art und Oberflächenbeschaffenheit des Feststoffes. Bei Metallhydriden erweist sich $\gamma = 0,5$ als sinnvoll, da die Partikelgrößen von wenigen μm bereits im Bereich der Rauigkeit technischer Oberflächen angesiedelt sind.

Der Ausdruck k stellt den Proportionalitätsfaktor zur spezifischen Wärmekapazität c_v des Gases dar ($\lambda_g/\eta_g = k c_v$). Er liegt bei Wasserstoff zwischen 2,03 und 2,12 im Temperaturbereich $0 < \vartheta < 200 \text{ }^\circ\text{C}$ /19/. Das Verhältnis der spezifischen Wärme-

kapazitäten bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen c_p/c_v wird durch κ beschrieben.

Weiterhin bedeutet C_s die Strahlungskonstante des schwarzen Körpers, ϵ das Emissionsverhältnis strahlender Oberflächen (hier: $\epsilon = 0,8$) und λ_g die molekulare Wärmeleitfähigkeit des Kontinuums-gases.

Damit ergibt sich für den Wärmetransport im Hohlraum (Wärmeleitung und Strahlung):

$$\lambda_H = \frac{\lambda_g}{1 + Kn^*/\psi} + \psi \lambda_g Nu_r \quad (6)$$

Die Größe λ_S für wechselweisen Wärmetransport durch Feststoff und Spalt (Bild 4) kann unter Annahme paralleler Wärmestromlinien durch Aufsummierung der einzelnen lokalen Wärmeleitfähigkeiten berechnet werden. Unter Berücksichtigung des Gesetzes der Serienschaltung von Widerständen und der Tatsache, daß die diagonal gegenüberliegenden Partikel ebenfalls im Strahlungsaustausch stehen, erhält man für die Wärmeleitfähigkeit im Pfad $(1 - \varphi) / 11/$:

$$\lambda_S = \frac{2 \lambda_g}{N - M} \left[\frac{\{N - (1 + Kn^*) \lambda_g/\lambda_f\} B}{(N - M)^2} \ln (N/M) - \frac{B - 1}{N - M} (1 + Kn^*) - \frac{B + 1}{2 B} \frac{\lambda_f}{\lambda_g} \{1 - (N - M) - (B - 1) Kn^*\} \right] \quad (7)$$

Mit

$$M = B \frac{\lambda_g}{\lambda_f} + Kn^* (1 + Nu_r^*) \quad (8)$$

$$N = (1 + Nu_r^*) (1 + Kn^*) \quad (9)$$

$$Nu_r^* = Nu_r \frac{\lambda_g}{\lambda_f} \quad (10)$$

Unter Anwendung von Gl. (2) kann nun die effektive Wärmeleitfähigkeit der wasserstofffreien Metallpulver-Schüttung berechnet werden.

3.2 Erweiterung auf Metallhydridpulver-Schüttungen

Beim Übergang auf eine Metallhydridpulver-Schüttung müssen die vom Wasserstoff beeinflussten Größen in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration beschrieben und in das dargestellte Modell eingebunden werden. Die Einlagerung der Wasserstoff-

atome in das Metallgitter zieht die folgenden Auswirkungen auf die effektive Wärmeleitfähigkeit nach sich:

- Volumendehnung der Partikel
 - Änderung der Porosität
 - Änderung des Kontaktflächenanteils
- Änderung der Festkörperwärmeleitung

Die mit der Beladung einhergehende Erhöhung des Gasdruckes in den Poren wird bereits mit Hilfe der modifizierten Knudsen-Zahl Kn^* bei der Berechnung des Wärmetransports im Hohlraum und im Spalt berücksichtigt.

Beim Einbau von Wasserstoffatomen in das Kristallgitter von Metallen vergrößern die Metall-Atome der entsprechenden Kristall-Elementarzelle ihren Abstand und das Volumen der Elementarzelle vergrößert sich von V auf $V + \Delta V$. Die Größe dieser Änderungen hängt ab von der Wasserstoffkonzentration x , die indirekt die Anzahl der aufgenommenen Wasserstoffatome pro Mol der Metallegierung beschreibt. Das heißt, daß die Dehnung des Kristallgitters und damit die Dehnung des Partikels ein Maß der Wasserstoffaufnahmekapazität der Metallegierung ist.

Untersuchungen von Peisl /24/ haben gezeigt, daß bei Aufnahme eines Wasserstoffatoms in der Regel sich eine mittlere Volumenvergrößerung des Kristalls von

$$\Delta V = 2,9 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3/\text{H-Atom}$$

ergibt. Aufbauend auf diesem Wert der experimentell bestimmten Volumendehnung läßt sich mit Hilfe der Avogadro-Zahl der Proportionalitätsfaktor f_V für beliebige Metallhydride in Abhängigkeit von der Sättigungskonzentration x_{\max} , der Dichte ρ_f und der molaren Masse M_f der Metallegierung bestimmen:

$$f_V = 1,7467 [\text{cm}^3/\text{g H}_2] x_{\max} \rho_f / M_f \quad (11)$$

Der Proportionalitätsfaktor der Volumendehnung f_V und damit die maximale Volumendehnung der Partikel beträgt 19,7 % bei HWT 5800, 18,4 % bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ und 22,3 % bei Mg (2 % Ni). Die relative Volumenänderung während der Wasserstoffbeladung kann mit Gl. (12) beschrieben werden

$$\frac{\Delta V}{V} = f_V \frac{x}{x_{\max}}, \quad (12)$$

wobei der Ausdruck x/x_{\max} die relative Wasserstoffkonzentration des Metallhydrids beinhaltet.

Die Wasserstoffbeladung eines Reaktionsbettes sollte ohne plastische und auch ohne meßbare elastische Verformungen der Behälterwände von statten gehen. Bei konstantem Behältervolumen verläuft somit die gesamte Volumendehnung der Partikel zu Lasten des Leerraumes und damit zu Lasten der Porosität. Unter dieser Voraussetzung erhält man folgenden Ausdruck zur Beschreibung der variablen Porosität bei der Wasserstoffbeladung:

$$\psi = \psi_0 - (1 - \psi_0) f_V x/x_{\max} \quad (13)$$

Bei der Wasserstoffbeladung einer Metallhydrid-Schüttung, die sich in einem starren Behälter befindet, sind bezüglich der Änderung des Kontaktflächenanteils zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

- Die Volumendehnung der Partikel erfolgt völlig ohne gegenseitige Behinderung. Die Partikelgröße nimmt gemäß Gl. (14) zu. Es entsteht keine zusätzliche Kraft zwischen den Partikeln und der Kontaktflächenanteil ξ_K behält den Wert der wasserstofffreien Schüttung. Dieser untere Grenzfall ist denkbar bei großer Anfangsporosität ψ_0 oder bei kleinem Proportionalitätsfaktor f_V .

$$d = d_0 \left[1 + \frac{f_V}{3} \frac{x}{x_{\max}} \right] \quad (14)$$

- Das einzelne Partikel ist als fest zwischen zwei Platten (umgebenden Partikeln) eingespannt zu betrachten (Bild 5), d.h. in einer Hauptrichtung ist keine Dehnung möglich. Bei diesem oberen Grenzfall resultiert daraus eine zusätzliche Kraft, die sich in einer Vergrößerung des Kontaktflächenanteils äußert.

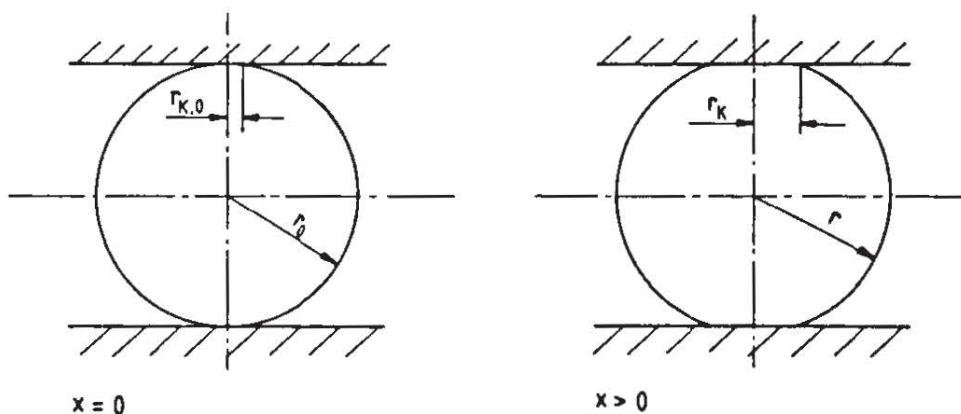


Bild 5: Fest eingespanntes kugelförmiges Partikel bei Volumendehnung durch Wasserstoffbeladung

In technisch ausgeführten Reaktionsbetten wird die Änderung des Kontaktflächenanteils bei der Wasserstoffbeladung zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen. Eine analytische Vorausberechnung des genauen Verhaltens ist aufgrund der zufälligen Verteilung und Form der Partikel nicht möglich. Deshalb wird an dieser Stelle der "Kraftfaktor" f_F eingeführt, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Der Wert 0 impliziert den unteren Grenzfall ($\xi_K = \text{konst.}$), der Wert 1 den oberen ($\xi_K > \xi_{K,0}$). Zur Anwendung des Kraftfaktors muß zunächst der obere Grenzfall (feste Einspannung des Partikels) physikalisch beschrieben werden.

Ausgehend vom Kontaktflächenanteil $\xi_{K,0}$ im unbeladenem Zustand, welcher Werte zwischen 0,004 und 0,008 annimmt (vgl. Abschnitt 3.1), ist der Radius $r_{K,0}$ der Kontaktstelle zwischen zwei sich berührende Partikel bekannt. Damit läßt sich nach der Theorie der Hertzchen Pressung die Kraft F_0 berechnen, mit der die zwei Partikel der Einheitszelle im wasserstofffreien Zustand belastet werden /25 - 27/:

$$F_0 = r_{K,0}^3 \frac{4}{3} \frac{E}{1 - \mu^2} \frac{1}{r_0} \quad (15)$$

Durch die verhinderte Dehnung in eine Hauptrichtung beim oberen Grenzfall entsteht eine Druckspannung. Der einachsige Spannungszustand verursacht aufgrund der Geometrie des Materials einen mehrachsigen Verzerrungszustand. Hertz hat die Verformungen und die Spannungen für homogen-isotrope Körper aus Hookeschem Material berechnet. Seine Formeln setzen voraus, daß in der Druckfläche nur Normalspannungen wirken. Außerdem muß die Druckfläche im Vergleich zu den Körperabmessungen so klein sein, daß man jeden Körper als unendlichen Halbraum auffassen kann. Beide Voraussetzungen werden von den Partikeln der Metallhydrid-Schüttung erfüllt.

Werden also zwei gleichgroße Kugeln mit gleichem Elastizitätsmodul E und gleicher Querkontraktionszahl μ mit der Kraft F_x zusammengedrückt, so nähern sich deren Mittelpunkte um die Länge Δd an /27/:

$$\Delta d = 3 \sqrt{\frac{9}{2} \frac{(1 - \mu^2)^2}{E^2} \frac{F_x^2}{r_0}} \quad (16)$$

Der Abstand des Mittelpunktes einer Kugel bis zur abgeplatteten Kontaktfläche reduziert sich somit vom Radius r_0 im unbelasteten Zustand um Δr ($= \Delta d/2$) unter der Last F_x . Bei fester Einspannung einer sich ausdehnenden Kugel sind die Verhältnisse umgekehrt, d.h. die Kraft F_x , die die Vergrößerung des Kontaktflächenanteils bewirkt, entsteht durch die unterbundene Dehnung. Die gesuchte Kraft F_x , die von der

Wasserstoffkonzentration abhängig ist, läßt sich unter Verwendung von Gl. (17) berechnen:

$$F_x = \sqrt{\frac{16 (f_V \pi/3 x_{\max})^3 E^2 r_0^4}{9 (1 - \mu^2)^2}} \quad (17)$$

Beide eingangs erläuterten Grenzfälle werden mittels des empirisch zu bestimmenden Kraftfaktors f_F zusammengefaßt, indem die insgesamt auf die Kontaktfläche wirkende Kraft F wie folgt ermittelt wird:

$$F = F_0 + f_F F_x \quad (18)$$

Für $f_F = 0$ könnte sich das Partikel also völlig frei ausdehnen, für $f_F = 1$ wäre es fest eingespannt. Mit Hilfe dieser konzentrationsabhängigen Kraft F kann nun durch Auflösen der Gl. (15) der anwachsende Radius der Kontaktstelle r_K und damit der variable Kontaktflächenanteil $\xi_K (= r_K/r_0)$ berechnet werden.

Basierend auf Vergleichsrechnungen zu eigenen und fremden Meßwerten der effektiven Wärmeleitfähigkeit verschiedener Metallhydrid-Schüttungen kann eine Eingrenzung des Kraftfaktors f_F angegeben werden. Benötigte Größen hierfür sind die Anfangsporosität ψ_0 im wasserstofffreien Zustand und der Proportionalitätsfaktor der Volumendehnung f_V (jeweils in %):

$$f_F = \psi_0 (0,55 - 0,035 f_V) + 2,285 f_V - 35,8 \quad (19)$$

für: $f_V > 15,5 \%$ und $40 \% < \psi_0 < 60 \%$

Allgemein kann festgehalten werden, daß der Kraftfaktor f_F zwischen 0 und 4 % liegt.

Die Wärmeleitfähigkeit eines Feststoffes λ_f setzt sich aus der Elektronenleitfähigkeit und der Gitterleitfähigkeit zusammen. In Metallen überwiegt infolge der hohen Elektronenbeweglichkeit die Elektronenleitfähigkeit. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit wird erniedrigt durch Störungen der Festkörperstruktur (Leerstellen, Versetzungen, Fremdatome). Aus diesem Grund haben reine Metalle (Reinkristalle) eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Legierungen (Mischkristalle).

Auch bei Metallhydriden werden Fremdatome auf Zwischengitterplätzen eingebaut und stören somit die Festkörperstruktur, so daß ebenfalls mit einer Abnahme von λ_f zu rechnen ist. Informationen über den genauen Zusammenhang zwischen Festkörperwärmeleitfähigkeit und Wasserstoffaufnahme sind bisher jedoch nicht bekannt. Die Vergleichsrechnungen haben gezeigt, daß die Festkörperwärmeleitfähigkeit im wasserstoffgesättigten Zustand λ_f^* etwa 70 bis 80 % der des wasserstofffreien Metalls $\lambda_{f,0}$ betragen muß.

Zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Festkörperwärmeleitfähigkeit wird ein linearer Zusammenhang mit der relativen Wasserstoffkonzentration x/x_{\max} angenommen:

$$\lambda_f = \lambda_{f,0} - (\lambda_{f,0} - \lambda_f^*) x/x_{\max} \quad (20)$$

3.3 Berücksichtigung von Wärmeleitstrukturen

Zur Erhöhung der geringen effektiven Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen werden in der Literatur verschiedene Arten zur Einbringung einer zusätzlichen Wärmeleitstruktur vorgeschlagen [28 - 32]. Diese lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

- Poröser Schaum aus Aluminium oder Nickel [28, 30], wobei als Sonderfall mit Metallpulver vermisches und versintertes Aluminiumpulver [29, 31] zu nennen ist.
- Mehrschichtig gewellte Bogenstruktur aus Kupferband [28, 32].
- Geflecht aus Kupferdraht [30].

Zur Berechnung der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit von Metallhydridpulver mit Wärmeleitstruktur bzw. -matrix bietet sich die Elektro-Analogie an. Auch für die Matrix ist eine Einheitszelle vorstellbar aus deren Vervielfachung sie sich zusammensetzt (Bild 6). Diese kleinste Einheit der Matrix enthält sowohl Metallhydridpulver als auch das Matrixmaterial in einer bestimmten geometrischen Anordnung.

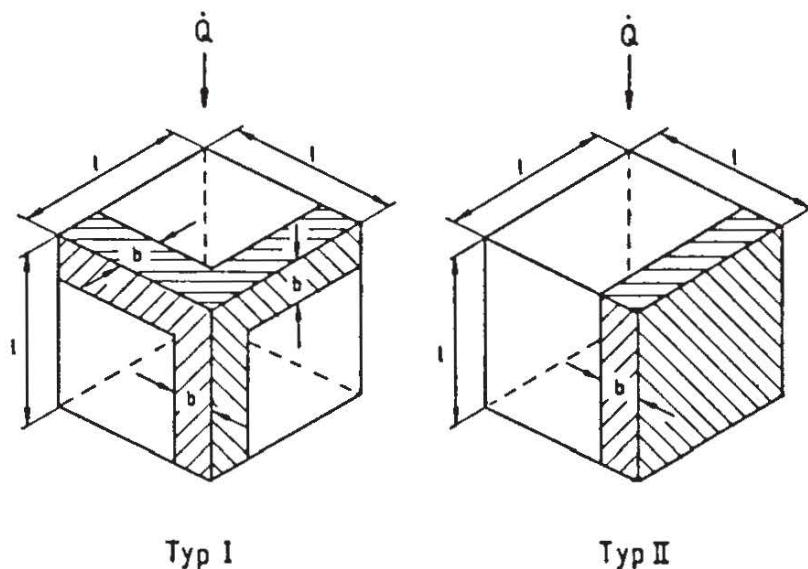


Bild 6: Modelltypen zur Vorausberechnung der effektiven Gesamtwärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Schüttungen mit inerter Wärmeleitmatrix

Typ I. Gerüstmodell für Wärmeleitmatrix aus porösem Al- oder Ni-Schaum bzw. versintertem Al-Pulver.

Typ II. Rippenmodell für Wärmeleitmatrix aus Cu-Band.

Die benötigten Eingangsgrößen für die effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{eff},M}$ sind somit die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung λ_{eff} , die Wärmeleitfähigkeit des Matrixmaterials λ_M und die Porosität der Matrix ψ_M . Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Matrix und Schüttung α_{fM} spielt eine untergeordnete Rolle, wie im folgenden ersichtlich wird.

Die oben genannten Gruppen von Matrizen lassen sich mittels den in Bild 6 gezeigten Typen von Einheitszellen beschreiben, indem jeweils anhand des Ersatzschaltbildes des Gesamtwidestand nach den Gesetzen der Serien- und Parallelschaltung ermittelt wird. Auf das Kupferdrahtgeflecht soll wegen mangelnder Wirksamkeit nicht eingegangen werden.

Für das häufig zu verwendende Gerüstmodell (Typ I) soll hier beispielhaft die Vorgehensweise zur Berechnung von $\lambda_{\text{eff},M}$ erläutert werden. Zunächst muß die Breite b der Streben anhand der Porosität der Matrix ermittelt werden. Es gilt:

$$(1 - \psi_M) l^3 = 2 b^2 (l - b) + b^2 l \quad (21)$$

Mit der Breite b und der Kantenlänge l können die fünf Einzelwiderstände, aus denen sich der Gesamtwidestand R_{ges} nach Gl. (22) berechnen läßt, gemäß Bild 7 angeschrieben werden:

$$R_{\text{ges}} = \frac{R_1 R_2 (R_3 + R_4 + R_5)}{R_1 (R_2 + R_3 + R_4 + R_5) + R_2 (R_3 + R_4 + R_5)} \quad (22)$$

$$R_1 = \frac{l}{\lambda_{\text{eff}} (l - b)^2}$$

$$R_2 = \frac{l}{\lambda_M b^2}$$

$$R_3 = \frac{b}{\lambda_M 2 b (l - b)}$$

$$R_4 = [\alpha_{fM} 2 b (l - b)]^{-1}$$

$$R_5 = \frac{l - b}{\lambda_{\text{eff}} 2 b (l - b)}$$

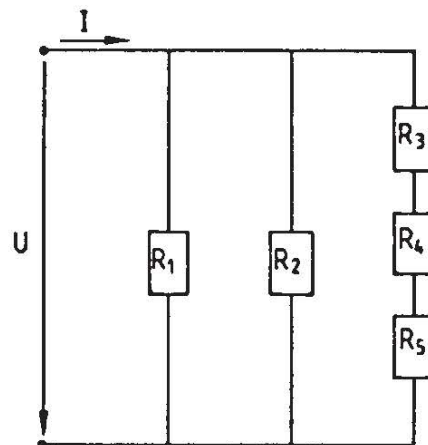


Bild 7: Ersatzschaltbild für das Gerüstmodell (Typ I)

Die gesuchte effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit erhält man schließlich zu

$$\lambda_{\text{eff},M} = (l R_{\text{ges}})^{-1}, \quad (23)$$

wobei die Kantenlänge der Einheitszelle l beliebig ist. Gl. (23) ist für das andere Matrix-Modell ebenfalls gültig, es ist jedoch eine Anpassung der Beziehung für b und für R_{ges} erforderlich.

Über den Wärmeübergangskoeffizient zwischen Matrix und Schüttung gibt es bisher keine detaillierten Untersuchungen. Als Anhaltswert führen Werner et al. /33/ $\alpha_{\text{FM}} = 500 - 2000 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ an. Eine Variation von α_{FM} in diesem Bereich führt jedoch nur zu einer unwesentlichen Änderung von $\lambda_{\text{e,M}}$ bei den hier beschriebenen Matrix-Modellen ($< 0,3 \%$).

3.4 Vergleich von gemessenen und berechneten Werten

Bild 8 zeigt zunächst einen Vergleich von gemessenen und berechneten Werten der effektiven Wärmeleitfähigkeit von nicht aktiviertem Metallpulver mit inerten Füllgasen. Die typischen S-förmigen Verläufe werden vom Berechnungsmodell sehr gut wieder gegeben. Das Übergangsgebiet zwischen Kontinuum und freier Molekülbewegung der mit Wasserstoff gefüllten HWT 5800-Schüttung liegt bei einem um eine Größenordnung kleinerem Druckbereich, da die mittlere Partikelgröße im Anlieferungszustand etwa eine Größenordnung oberhalb der von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ angesiedelt ist. Die geringere Porosität wirkt sich in erster Linie im Bereich hoher Drücke aus. Der größere Feststoffanteil führt hier zu merklich höheren Werten von λ_{eff} .

In Bild 9 sind berechnete und gemessene Werte der effektiven Wärmeleitfähigkeit von $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ bei Absorption über dem Druck aufgetragen. Der S-förmige Verlauf wird nun im Bereich des jeweiligen Druckplateaus bei $-20, 20, 60, 100$ und $140 \text{ }^\circ\text{C}$ von der Volumendehnung der Partikel überlagert. Der anliegende Wasserstoffdruck wird mit der von Nishizaki et al. /34/ erweiterten van't Hoff'schen Gleichung in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoffkonzentration berechnet. Die Messungen wurden an Material durchgeführt, was mindestens 10 Be- und Entladezyklen durchlaufen hatte. Der Partikelzerfall ist dann bereits soweit fortgeschritten, daß eine mittlere Partikelgröße $< 10 \mu\text{m}$ vorliegt und der weitere Zerfall für die effektive Wärmeleitfähigkeit von untergeordneter Bedeutung ist. Auch das erweiterte Berechnungsmodell liefert eine gute Übereinstimmung mit den Meßwerten.

Bild 10 zeigt die Ergebnisse von Messung und Rechnung an HWT 5800 bei Absorption und Desorption. Der Kraftfaktor wird hier aufgrund der geringeren Anfangsporosität und der stärkeren Volumendehnung höher angesetzt als beim vorangegangenen Material. Auffällig ist die bei niedrigen Drücken erheblich bessere Wärmeleitfähigkeit als im Anlieferungszustand (Bild 8). Hier tritt der in Abschnitt 3.1 erwähnte Extrem-

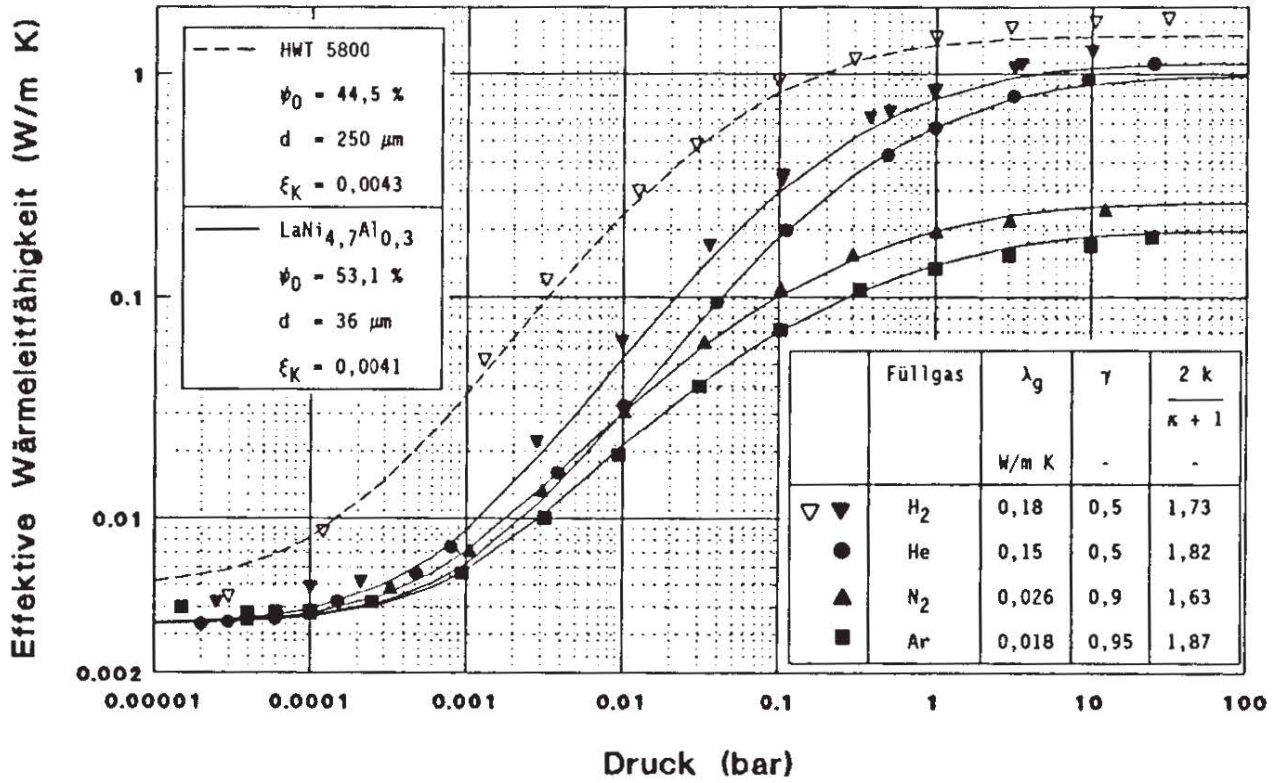


Bild 8: Berechnete und gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit von nicht aktiviertem LaNi_{4,7}Al_{0,3} und HWT 5800 mit unterschiedlichen Füllgasen ($\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

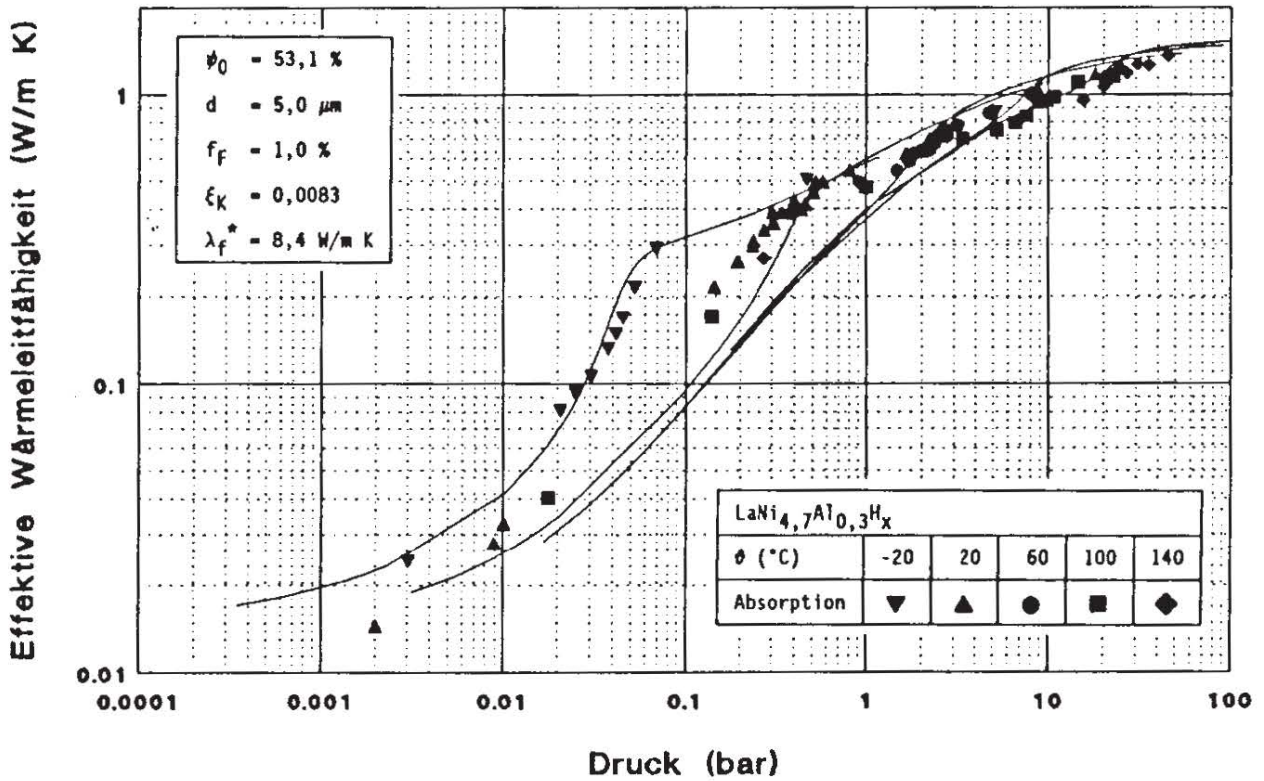


Bild 9: Berechnete und gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit von LaNi_{4,7}Al_{0,3}H_x bei der Absorption

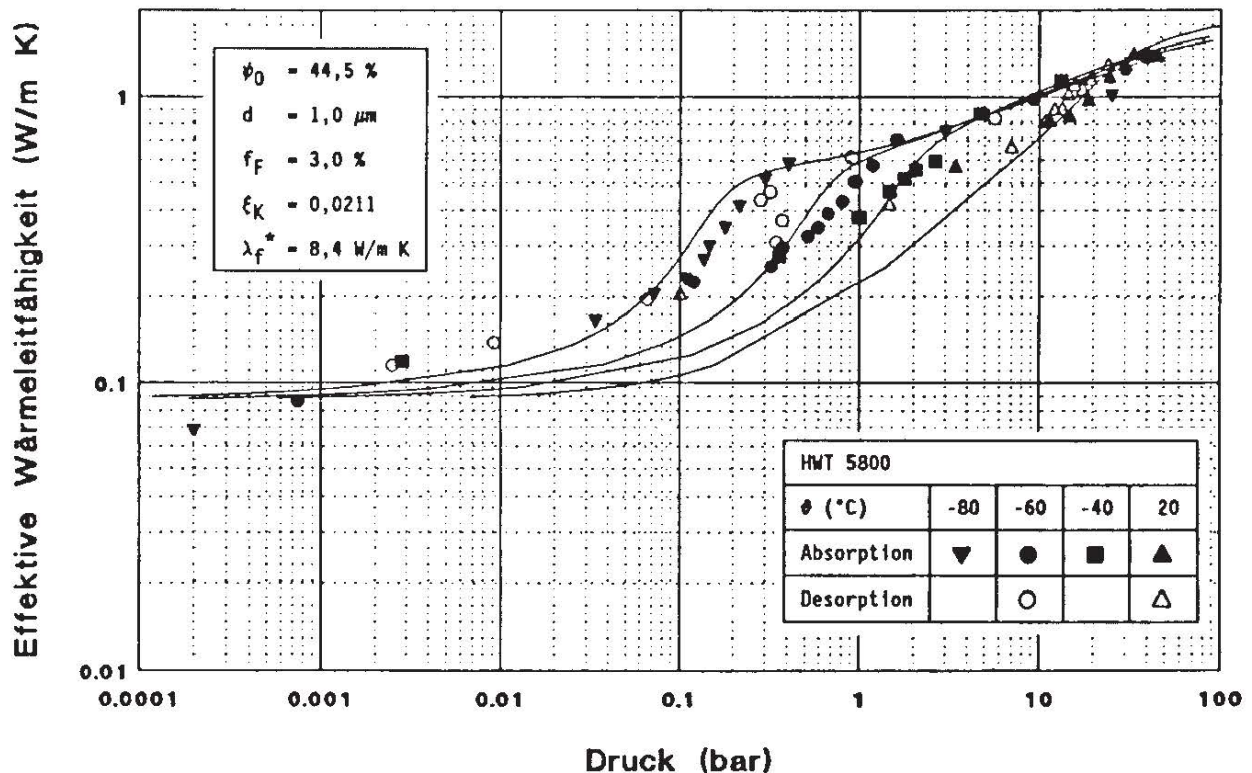


Bild 10: Berechnete und gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit von HWT 5800 bei der Absorption und Desorption

fall des sich stark verengenden Korngrößenbandes ein. Der Kontaktflächenanteil wird durch die verhinderte Porositätszunahme erhöht, so daß bereits im wasserstofffreien Zustand Werte von λ_{eff} vorliegen, wie sie bei $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ erst durch die einsetzende Volumendehnung erzielt werden können.

Ein Vergleich der mit dem Matrix Modell Typ I berechneten Werte zu den von Suda et al. /29/ veröffentlichten Meßwerten ist in Bild 11 dargestellt. Hier wurde $\text{MmNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}\text{H}_x$ mit zwei unterschiedlichen Matrixmaterialien (Nickel und Aluminium) im Druckbereich von 1 bis 50 bar vermessen. Die Matrixporosität beträgt 92 bzw. 93 %, die Wärmeleitfähigkeit wird mit 115 bzw. 78 W/m K angegeben. Der Kraftfaktor zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Hydridmaterials beträgt 0 % aufgrund der geringen Volumendehnung von 15,5 %. Aus diesem Grund fehlt hier der zusätzliche Anstieg von $\lambda_{\text{eff,M}}$ im Druckplateau. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit ist trotzdem etwa drei- bis viermal höher als die von Materialien ohne Wärmeleitmatrix, die Übereinstimmung von Experiment und Modell ist außerordentlich gut.

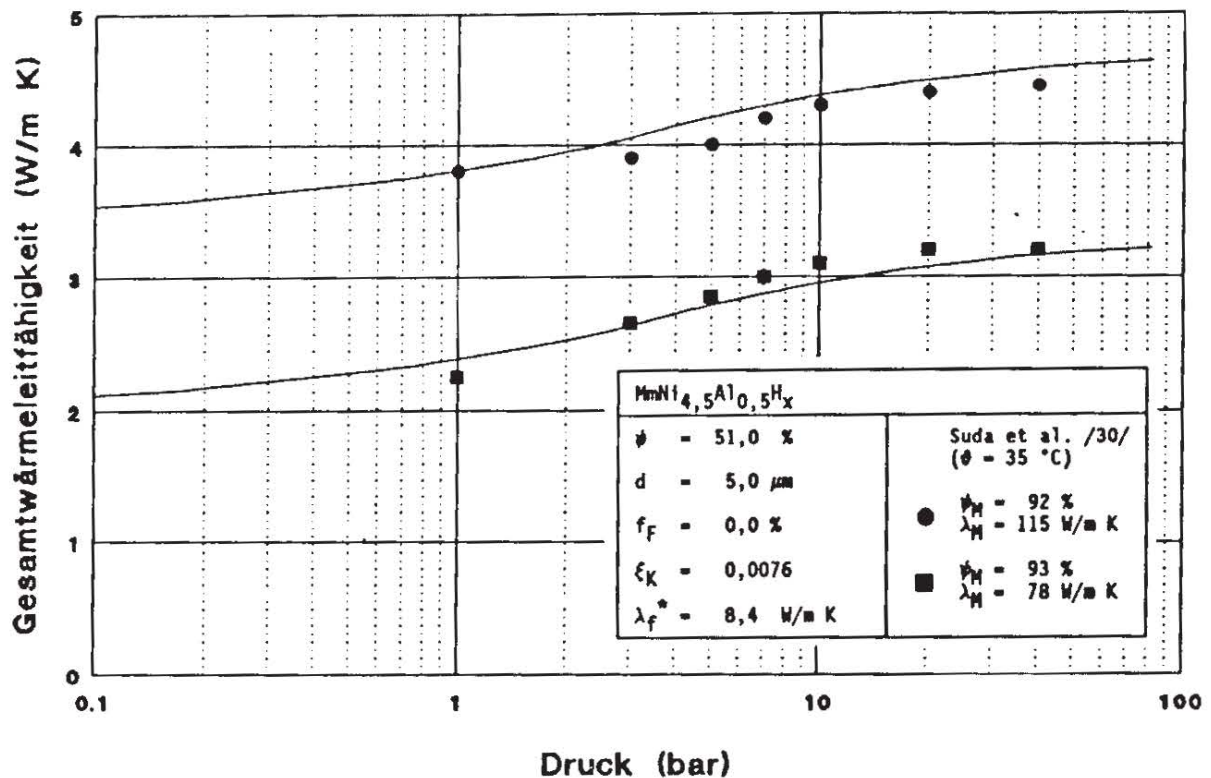


Bild 11; Berechnete und gemessene /30/ effektive Wärmeleitfähigkeit von $MmNi_{4,5}Al_{0,5}H_x$ mit verschiedenen Wärmeleitstrukturen

4 Zusammenfassung

Innerhalb der Phase I und II des Teilprojekts B4 im SFB 270 wurden drei sehr unterschiedliche hydridbildende Materialien in einem weiten Druck- und Temperaturbereich hinsichtlich des Wärmetransportes untersucht. Es zeigte sich, daß ab etwa 20 Be- und Entladezyklen der Partikelzerfall bei den Hydriden im Tief- und Mitteltemperaturbereich bzw. die Versinterung bei den Hydriden im Hochtemperaturbereich in bezug auf die effektive Wärmeleitfähigkeit von untergeordneter Bedeutung wird. Von da an ist die effektive Wärmeleitfähigkeit in erster Linie vom anliegenden Gasdruck und von der Wasserstoffkonzentration abhängig. Die Temperatur hat nur einen indirekten Einfluß: bei konstantem Druck über die Konzentration und bei konstanter Konzentration über den Druck.

Mit Hilfe eines erweiterten Modells für Pulverschüttungen ohne Reaktion zwischen Füllgas und Feststoff wird die effektive Wärmeleitfähigkeit für pulverförmige Metallhydride vorausberechenbar, das eigentliche Ziel in der Phase II. Die Berücksichtigung von Wärmeleitstrukturen ist hierbei ebenfalls möglich. Für versinternde Metallhydride sind noch weitere experimentelle Untersuchungen erforderlich, um zu einem solchen Ergebnis zu gelangen.

5 Nomenklatur

a	Temperaturleitfähigkeit	m^2/s
b	Breite	m
B	Verformungsparameter	-
c	spezifische Wärmekapazität	J/(kg K)
C_f	Formfaktor	-
C_s	Strahlungskonstante des schwarzen Körpers	$W/(m^2 K^4)$
d	Durchmesser	m
E	Elastizitätsmodul	N/mm^2
f	Faktor	-
F	Kraft	N
ΔH	molare Reaktionsenthalpie	J/mol H_2
k	Korrekturgröße zu c_v	-
l	Länge	m
M	molare Masse	g/mol
p	Druck	bar
\dot{q}	Wärmestromdichte	W/m^2
r	Koordinate in radialer Richtung	m
R	Ersatzwiderstand	K/W
ΔS	molare Reaktionsentropie	J/(mol H_2 K)
T	thermodynamische Temperatur	K
x	Wasserstoffkonzentration	g H_2 /mol Metall
x_{max}	Sättigungskonzentration	g H_2 /mol Metall
z	Koordinate in vertikaler Richtung	m
α	Wärmeübergangskoeffizient	$W/(m^2 K)$
γ	Akkommodationskoeffizient	-
ϵ	Emissionsverhältnis	-
η	dynamische Viskosität	Ns/m^2
κ	Adiabatexponent (c_p/c_v)	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	$W/(m K)$
λ_f^*	Wärmeleitfähigkeit des gesättigten Hydrids	$W/(m K)$
Λ	mittlere freie Weglänge	m
μ	Querkontraktion	-
ξ	Flächenanteil	-
ρ	Dichte	kg/m^3
ψ	Porosität = Leervolumen/Gesamtvolumen	-
ϑ	Temperatur	$^{\circ}C$
φ	Abflachungskoeffizient	-

Indizes

eff	effektiv
f	Feststoff, fest
g	Gas, gasförmig
ges	Gesamt-
H	Hohlraum, Leerraum
K	Kontakt
M	Wärmeleitmatrix
p	bei konstantem Druck
P	Partikel
r	Strahlung
S	Spalt
v	bei konstantem Volumen
V	Volumendehnung
0	Anfang, wasserstofffrei
*	modifizierte Größe

6 Literatur

- /1/ Groß, U.; Song, Y. W.; Kallweit, J.; Hahne, E.:
Messung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{H}_x$ in Pulverform.
in: Jahreskolloquium 1991 des Sonderforschungsbereichs 270 "Energieträger Wasserstoff" der Universität Stuttgart.
VDI-Verlag, Düsseldorf (1991), S. 234-255
- /2/ Ishido, Y.; Kawamura, M.; Ono, S.:
Thermal conductivity of magnesium-nickel hydride powder beds in a hydrogen atmosphere.
Int. J. Hydrogen Energy 7 (1982), Nr. 2, S. 173-182
- /3/ Domschke, T.:
Gleichgewichte und Beladungsgeschwindigkeiten eines Niedertemperaturmetallhydrids.
Dissertation, TH Berlin (1989)
- /4/ Choi, H.; Mills, A.F.:
Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications.
Int. J. Heat Mass Transfer 33 (1990), S. 1281-1288
- /5/ Haller, U.:
Untersuchung des Wärme- und Stofftransports in Metallhydrid-Reaktionsbetten.
Dissertation, Universität Stuttgart (1988)
- /6/ Schaaf, M.:
Untersuchungen zum Phänomen der dynamischen KDI bei Metallhydriden.
Diplomarbeit, Universität Stuttgart, IKE (1992)
- /7/ Brandt, R.:
Messung der spezifischen Wärmekapazität von Stahl, Sand und Metallhydrid im Temperaturbereich 250 bis 500 K.
Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (1991), IKE-5TB-1121-90
- /8/ Lechner, T.:
Laserflash-Anlage am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik
Private Mitteilung, Juli 1991
- /9/ Zehner, P.:
Experimentelle und theoretische Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit durchströmter Kugelschüttungen bei mässigen und hohen Temperaturen.
Dissertation, Universität Karlsruhe (1972)
- /10/ Zehner, P.; Schlünder, E.U.:
Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mässigen Temperaturen.
Chem.-Ing.-Techn. 42 (1970), Nr. 14, S. 933-941
- /11/ Zehner, P.; Schlünder, E.U.:
Einfluß der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen.
Chem.-Ing.-Techn. 44 (1972), Nr. 23, S. 1303-1308
- /12/ Schlünder, E.U.:
Heat transfer in packed beds.
Wärme- und Stoffübertragung 1 (1968), S. 153-158
- /13/ Bauer, R.; Schlünder, E.U.:
Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow.
Part II. Thermal conductivity of the packing fraction without gas flow.
Int. Chem. Eng. 18 (1978), Nr. 2, S. 189-204
- /14/ Bauer, R.:
Effektive radiale Wärmeleitfähigkeit gasdurchströmter Schüttungen mit Partikeln unterschiedlicher Form und Größenverteilung.
VDI-Forschungsheft 582 (1977)
- /15/ Pons, M.; Dantzer, P.:
Effective thermal conductivity in hydride packed beds.
I. Study of basic mechanisms with help of the Bauer and Schlünder model.
J. Less-Common Metals 172-174 (1991), S. 1147-1156
- /16/ Sun, D.W.; Deng, S.J.:
A theoretical model predicting the effective thermal conductivity in powdered metal hydride beds.
Int. J. Hydrogen Energy 15 (1990), Nr. 5, S. 331-336

- /17/ VDI-Wärmeatlas
6. Auflage, Abschnitt Deb
VDI-Verlag, Düsseldorf (1991)
- /18/ Wakao, N.; Kato, K.:
Effective thermal conductivity of packed beds.
J. Chem. Eng. Japan 2 (1969), Nr. 1, S. 24-33
- /19/ VDI-Wärmeatlas
6. Auflage, Abschnitt Kf
VDI-Verlag, Düsseldorf (1991)
- /20/ Devienne, F.M.:
Low density heat transfer.
Adv. in Heat Transfer 2 (1965), S. 271-356
- /21/ Knudsen, M.:
Die molekulare Wärmeleitung der Gase und der Akkomodationskoeffizient.
Annalen der Physik 34, 4. Folge (1911)
- /22/ Eckert, E.R.G.; Drake, R.M.:
Heat and Mass Transfer.
Mc Graw-Hill Book Co., New York (1959)
- /23/ Springer, G.S.:
Heat transfer in rarefied gases.
Adv. in Heat Transfer 7 (1971), S. 163-218
- /24/ Peisl, H.:
Wasserstoff in Metallen.
Physik in unserer Zeit 9 (1978), Nr. 2
- /25/ Nayak, A.L.; Tien, C.L.:
A statistical thermodynamik theory for coordination-number distribution and
effective thermal conductivity of random packed beds.
Int. J. Heat Mass Transfer 21 (1978), S. 669-676
- /26/ Kaganer, M.G.:
Thermal insulation in cryogenic engineering.
Translated from Russian by A. Moscona
IPST Press, Jerusalem (1969)
- /27/ Timoshenko, S.P.; Goodier, J.N.:
Theory of elasticity.
Mc Graw-Hill Book Co., New York (1982), 3. edition
- /28/ Rosso, M.J.; Strickland, G.:
Hydride beds: Engineering Tests.
Proc. of the DOE Chemical Engineering Storage and Hydrogen Energy Systems
Contracts Review (1979), Reston/Virginia, S. 26-30
- /29/ Ron, M.; Gruen, D.; Mendelsohn, M.; Sheft, I.:
Preparation and properties of porous metal hydride compacts.
J. Less-Common Metals 74 (1980), S. 445-448
- /30/ Suda, S.; Komazaki, Y.; Kobayashi, N.:
Effective thermal conductivity of metal hydride beds.
J. Less-Common Metals 89 (1983), S. 317-324
- /31/ Ron, M.; Bershadsky, E.; Joseph, Y.:
The thermal conductivity of porous metal matrix hydride compacts.
J. Less-Common Metals 172-174 (1991), S. 1138-1146
- /32/ Suda, S.; Komazaki, Y.:
The effective thermal conductivity of metal hydride bed packed in a
multiple-waved sheet metal structure.
J. Less-Common Metals 172-174 (1991), S. 1130-1137
- /33/ Werner, R.; Friedlmeier, G.; Groll, M.; Isselhorst, A.:
Untersuchungen zur technischen Reaktionskinetik von Metallhydrid-
Reaktionsbetten.
in: Jahreskolloquium 1991 des Sonderforschungsbereichs 270 "Energieträger
Wasserstoff" der Universität Stuttgart.
VDI-Verlag, Düsseldorf (1991), S. 256-288
- /34/ Nishizaki, T.; Miyamoto, K.; Yoshida, K.:
Coefficients of performance of hydride heat pumps.
J. Less-Common Metals 89 (1983), S. 559-566