

**TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DRESDEN**

**ifWW**  
Institut für Werkstoffwissenschaft  
materials science

Abschlussbericht an die  
Friedrich-und-Elisabeth-Boysen-Stiftung

Untersuchungen zum Melt-Spinning-  
Verfahren für die Synthese nanokristalliner  
Leichtmetall-Legierungen für die  
Wasserstoffspeicherung

Dresden, 4. September 2009

**Prof. Dr.-Ing. Bernd Kieback**  
Technische Universität Dresden  
Fakultät Maschinenwesen  
Institut für Werkstoffwissenschaft  
01062 Dresden  
Tel.: 0351 / 4633-2756  
E-Mail: [bernd.kieback@tu-dresden.de](mailto:bernd.kieback@tu-dresden.de)

# **Inhaltsverzeichnis**

- 1 Einleitung**
- 2 Ziele**
- 3 Ergebnisse**
  - 3.1 Synthese nanokristalliner Mg-basierten Legierungen**
  - 3.2 Untersuchung der Kinetik der Wasserstoffsorption**
  - 3.3 Strukturuntersuchungen der hydrierten Legierungen**
- 4 Zusammenfassung**
- 5 Weiterführende Arbeiten**
  - 5.1 Geplante Experimente**
  - 5.2 Anschlussprojekt**
- 6 Anhang**
  - 6.1 Literaturverzeichnis**
  - 6.2 Eigene Publikationen**

## **1 Einleitung**

Gemäß dem Erstantrag an die Friedrich-und-Elisabeth-Boysen-Stiftung vom 17. September 2007 wird das Förderprojekt „Untersuchungen zum Melt-Spinning-Verfahren für die Synthese nanokristalliner Leichtmetall-Legierungen für die Wasserstoffspeicherung“ an der TU Dresden, Institut f. Werkstoffwissenschaft, bearbeitet. Der Hauptteil der Forschungsarbeiten wird von Herrn Dipl.-Ing. Siarhei Kalinichenka (Doktorand am Institut) durchgeführt.

Der vorliegende Abschlussbericht beinhaltet die im Rahmen dieser 2-Jahres-Förderung erlangten Ergebnisse der Untersuchungen zu mittels Melt-Spinning hergestellten amorphen bzw. nanokristallinen Mg-basierten Legierungen, die sich zur sicheren Feststoffspeicherung von Wasserstoff mit hoher gravimetrischer sowie volumetrischer Wasserstoffspeicherdichte eignen (s. Kapitel 3).

## **2 Ziele**

Wie aus dem dritten Kapitel des Erstantrages hervorgeht, wurde durch die vorliegenden Untersuchungen das Ziel verfolgt, im Rahmen eines Promotionsvorhabens grundlegende materialwissenschaftliche Studien durchzuführen, die die Eignung des Melt-Spinning-Verfahrens zur Synthese nanokristalliner, hydridbildender Leichtmetallegerungen sowie deren strukturellen Eigenschaften zum Inhalt haben. Dabei sollten Magnesium-basierte Legierungen einen Schwerpunkt der geplanten Untersuchungen bilden, da sie sich besonderes gut zur reversiblen und kompakten Speicherung von Wasserstoff eignen.

Ziel des ersten Förderjahres waren grundlegende Untersuchungen zur Synthese nanokristalliner, hydridbildender Leichtmetall-Legierungen mittels Melt-Spinning-Verfahrens und deren mikrostrukturelle Charakterisierung. Diese Ziele wurden mit Erfolg erreicht und in einem Zwischenbericht der Boysenstiftung vorgelegt (s. Zwischenbericht und Kapitel 3.1).

Ziel der zweiten Phase der Boysen-Förderung widmete sich neben der Erweiterung und Verfeinerung der Materialsynthese vor allem der Untersuchungen des Wasserstoffsorptionsverhaltens (s. Kapitel 3.2 und 3.3).

## **3 Ergebnisse**

### **3.1 Synthese nanokristalliner Mg-basierten Legierungen**

Zu Beginn des Projektes wurden zahlreiche Melt-Spinning-Experimente durchgeführt um die optimalen Herstellungsparameter zu ermitteln. Dabei wurden wichtige prozesstechnologische Erkenntnisse gewonnen. Durch die Verwendung von einem während der Arbeit entwickelten Tantaltiegels wurde die Anlage zusätzlich speziell auf die Herstellung Mg-Bänder mit homogenen Dicken im Bereich zwischen 20 und 50  $\mu\text{m}$  angepasst.

Die untersuchten Legierungssysteme und die Bahngeschwindigkeit der Kupferrolle, die direkt mit der Abkühlrate der Schmelze korreliert, sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Überblick der hergestellten Proben.

Legierungs- zusammensetzung	Bahngeschwindigkeit der Cu-Rolle [m/s]			Gefüge ( <i>as-spun</i> )
	30	40	45	
Mg <sub>100</sub>	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>x</b>	mikrokristallin
Mg <sub>99,6</sub> Ni <sub>0,4</sub>	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>x</b>	
Mg <sub>97,9</sub> Ni <sub>2,1</sub>	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>x</b>	
Mg <sub>95,6</sub> Ni <sub>4,4</sub>		<b>x</b>	<b>x</b>	
Mg <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub>		<b>x</b>		teilmorph
Mg <sub>90</sub> Ni <sub>5</sub> Y <sub>5</sub>		<b>x</b>	<b>x</b>	
Mg <sub>80</sub> Ni <sub>10</sub> Y <sub>10</sub>		<b>x</b>		

Wie aus dem zweiten Abschnitt des Erstantrages hervorgeht („Stand d. Wissenschaft & Technik“), ist in zahlreichen Grundlagenuntersuchungen nachgewiesen worden, dass sich Nanostrukturierung und Defektreichtum von Wasserstoffspeichermaterialien günstig auf die Reaktionskinetik sowie die Speicherkapazität auswirken (Grund: sehr hohe „innere Oberfläche“, kurze Diffusionswege, vgl. Abb. 3 im Erstantrag).

Es wurde festgestellt, dass die Korngröße der mittels Melt-Spinning-Verfahrens hergestellten Legierungen in erster Linie vom Katalysatorgehalt (Ni bzw. Y) abhängt. So weist Mg<sub>97,9</sub>Ni<sub>2,1</sub>-Band (30 m/s) ein inhomogenes Gefüge mit der Korngröße von 1µm bis 10µm ein (Abb. 1). Die inhomogene Mikrostruktur innerhalb des Bandes kann durch örtlich verschiedene Abkühlraten erklärt werden.

Die Erhöhung der Abkühlrate durch die höhere Geschwindigkeit der Cu-Rolle hat nur einen geringen Einfluss auf die Mikrostruktur des Bandes. Die Abbildung 2 zeigt die XRD-Spektren von der bei verschiedenen Bahngeschwindigkeit der Cu-Rolle gesponnenen Mg<sub>97,9</sub>Ni<sub>2,1</sub> Legierung. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Mg<sub>2</sub>Ni-Peaks mit der steigenden Bahngeschwindigkeit verschmiert werden. Dies ist ein Hinweis auf eine Verfeinerung der Korngröße.

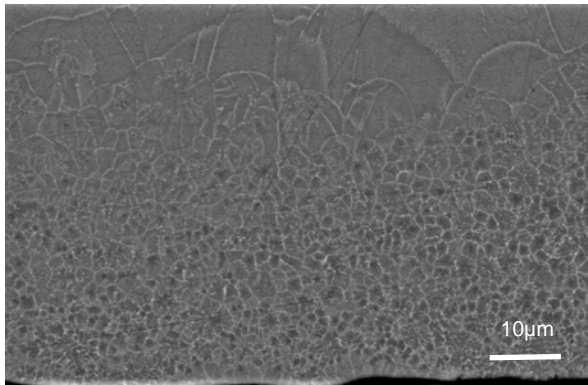


Abb. 1: REM-Aufnahme vom Querschnitt des gesponnenen Magnesium-Bandes (der Mg<sub>97,9</sub>Ni<sub>2,1</sub>-Legierung).

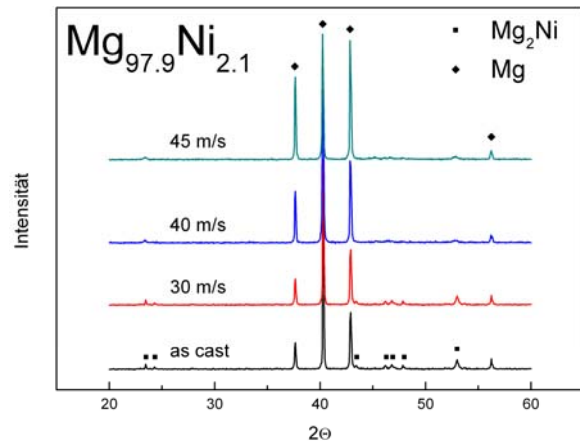


Abb. 2: XRD-Spektren der mittels Melt-Spinning hergestellten Mg<sub>97,9</sub>Ni<sub>2,1</sub>-Legierung.

Die Legierungen mit dem Katalysatorgehalt mehr als 10at.% (Mg<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub>, Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>5</sub>, Mg<sub>80</sub>Ni<sub>10</sub>Y<sub>10</sub>) weisen im Gegenteil ein teilamorphes Gefüge auf. Die Abb. 3 zeigt die TEM-Aufnahme von Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>5</sub> und Mg<sub>80</sub>Ni<sub>10</sub>Y<sub>10</sub> Legierungen. Es ist zu erkennen, dass die nanokristalline Keime (hcp-Mg) in eine amorphe Phase eingebettet sind (Abb. 4). Die Größe und Dichteverteilung der Keime variiert mit der Zusammensetzung der Legierung.

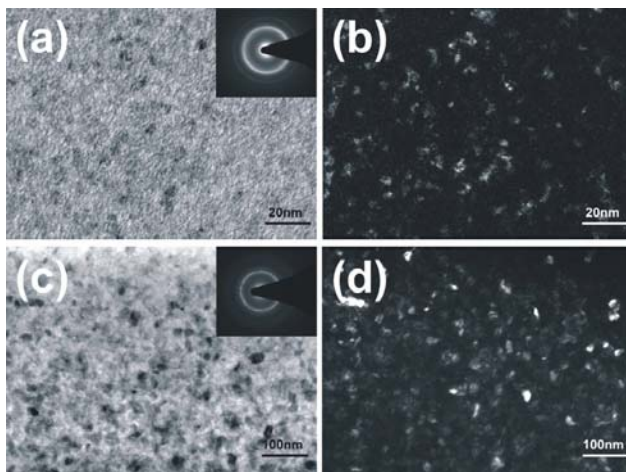


Abbildung 3: TEM-Aufnahmen (Hellfeld links, Dunkelfeld rechts) von rascherstartem Mg-Ni-Y mit den korrespondierenden SAED-Befunden: (a, b) Mg<sub>80</sub>Ni<sub>10</sub>Y<sub>10</sub> und (c, d) Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>5</sub>.

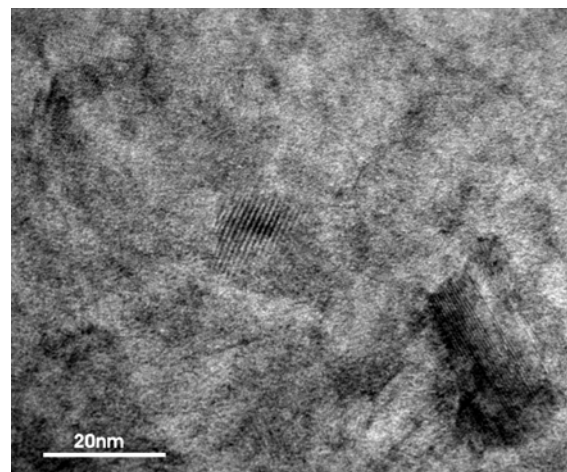


Abbildung 4: HR-TEM-Aufnahme von rascherstartem Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>5</sub>, die einen ca. 10nm großen „Quenched-in-Keim“ (hcp-Mg) zeigt.

Die Abbildung 5 zeigt die entsprechenden XRD-Spektren für die Mg<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub>, Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>5</sub>, Mg<sub>80</sub>Ni<sub>10</sub>Y<sub>10</sub> Legierungen. Die XRD-Spektren bestätigen, dass die Legierungen im gesponnenen Zustand amorphe bzw. nanokristalline Gefüge aufweisen. Es wurden thermische Untersuchungen an den gesponnenen Bändern durchgeführt um die Rekristallisationstemperatur zu bestimmen. Die Abbildung 6 zeigt DSC-Untersuchungen ausgewählter Proben. Bei allen Proben sind mehrere Rekristallisationspeaks, die mit der Bildung einer nanokristallinen Struktur bzw. intermetallischer Phasen verbindet werden können, zu erkennen [vgl. E1].

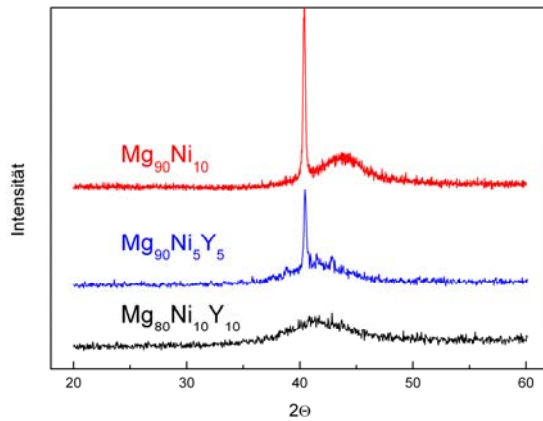


Abb. 5: XRD-Spektren von rascherstarrten Bändern.

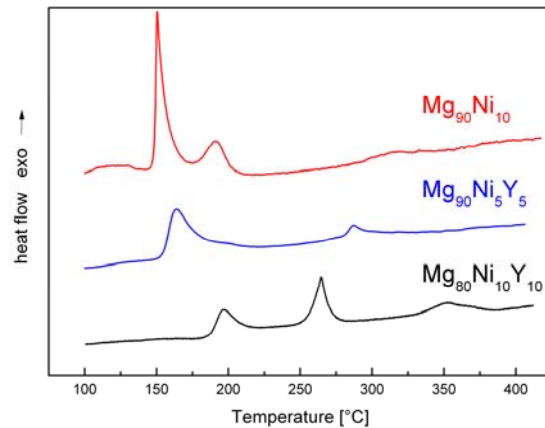


Abb. 6: Kristallisationsverhalten von rascherstarrtem Bändern anhand von DSC-Analysen (Argon, 10 K/min).

Zusätzlich wurden DSC-Messungen der bei verschiedenen Heizraten durchgeführt. Es wurde deutlich die Verschiebung der Rekristallisationspeaks zu höheren Temperaturen bei zunehmender Heizrate festgestellt. Weil die Rate der Nukleation von intermetallischen Phasen in einem amorphen Material von der Heizrate abhängt, kann dadurch über eine kontrollierte thermische Prozessführung eine kontrollierte Nanostruktur des Legierungsgefüges erreicht werden (s. Zwischenbericht).

Diese Ergebnisse zeigen, dass es bei den Mg-basierten Legierungen mit dem Katalysatorgehalt mehr als 10at.% ( $Mg_{90}Ni_{10}$ ,  $Mg_{90}Ni_5Y_5$ ,  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ ) zur deutlichen Ausbildung eines amorphen/nanokristallinen Gefüges im gesponnenen Band kommt. Demzufolge wurde der Schwerpunkt der weiteren Untersuchungen (Kapitel 3.2 und 3.3) auf die oben genannten Legierungen gelegt.

### 3.2 Untersuchung der Kinetik der Wasserstoffsorption

Die Untersuchungen zur Kinetik der Wasserstoffsorption wurden an einer Magnetschwebewaage (Fa. Rubotherm) in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut I-FAM-Dresden durchgeführt. Diese erlaubt Temperaturen bis 400°C und einen Wasserstoffdruck (Reinheit 6.0) bis 350 bar.

Aus der Literatur ist es bekannt, dass für die Erreichung der maximalen Speicherkapazität die gesponnenen Bänder zuerst thermisch aktiviert werden müssen [Spa98, Spa04, Tan96]. Die Aktivierung wurde innerhalb von 3 Zyklen bei 350°C und unter Wasserstoffdrücken von 2 bis 30°C durchgeführt. Die Abbildung 7 zeigt die 3 Aktivierungszyklen für  $Mg_{90}Ni_{10}$ ,  $Mg_{90}Ni_5Y_5$  und  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  Legierungen bei 350°C.

Aus der Abbildung geht hervor, dass die drei Legierungen ein unterschiedliches Verhalten bei der Aktivierung aufweisen. So erreichen die  $Mg_{90}Ni_{10}$  und  $Mg_{90}Ni_5Y_5$  Legierung schon im ersten Zyklus ihre maximale Speicherkapazität. Die Hydrierung der  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  Legierung findet erst nach 380 Minuten auf und erreicht erst im dritten Zyklus ihre maximale Speicherkapazität von 5.3 gew. %. Der Unterschiede im Aktivierungsverhalten können durch verschiedene thermische Stabilität erklärt werden (vgl. Abb. 6).

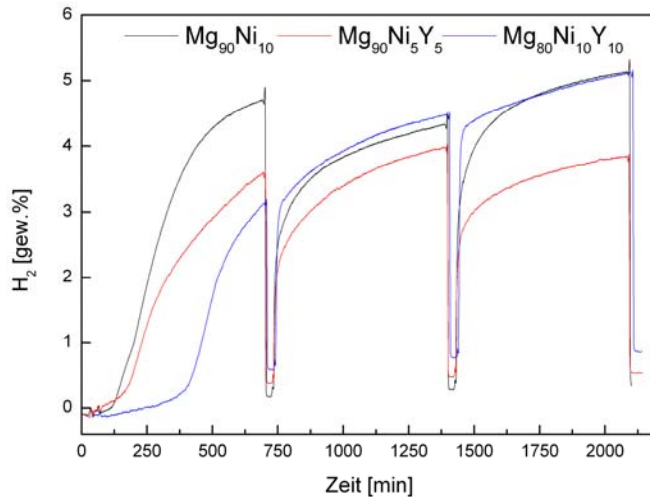


Abbildung 7

Aktivierungszyklen von  $Mg_{90}Ni_{10}$ ,  $Mg_{90}Ni_5Y_5$ ,  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  Legierungen bei  $350^\circ C$  unter 20 bar (Hydrierung) bzw. 2 bar (Desorption) Wasserstoff.

Nach den Aktivierungszyklen wurden die Proben bei  $250^\circ C$  und 20 bar  $H_2$  hydriert und anschließend bei der gleichen Temperatur gegen Vakuum dehydriert (Ab.. 8 und 9). Es wurde festgestellt, dass  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  eine bessere Kinetik der Wasserstoffab- und desorption im Vergleich zu  $Mg_{90}Ni_{10}$  und  $Mg_{90}Ni_5Y_5$  aufweist und somit schneller Wasserstoff aufnehmen bzw. abgeben kann. Dies kann durch einen höheren Gehalt von Legierungselementen erklärt werden: **Nickel** reagiert in Mg-reichen Legierungen zu  $Mg_2Ni$ , die eine starke katalytische Wirkung auf die Wasserstoffabsorption von Mg aufweist. Diese katalytische Wirkung wird durch eine schnelle Umorientierung (rapid reorientation motion) von Wasserstoffatomen um ein Nickelatom erklärt [Li07]. Während der Wasserstoffdesorption dehydriert  $Mg_2NiH_4$  leichter als  $MgH_2$ . Dies verursacht eine Volumenabnahme und die inneren Spannungen im engen Phasenverbund  $Mg_2NiH_4$ - $MgH_2$ , die die Desorption von Wasserstoff aus  $MgH_2$  erleichtern [Zal99]. **Yttrium:**  $YH_3$ -Partikel erleichtern die Dissoziation von Wasserstoffmolekülen in atomaren Wasserstoff und ermöglichen damit eine schnelleres Eindringen von Wasserstoff ins Material [Li07]. In [Cui96] wurde ebenfalls gezeigt, dass Y die Kinetik von  $Mg_2Ni$  positiv beeinflussen kann. Durch Substitution von Ni durch Y innerhalb  $Mg_2Ni$  wird der Gitterabstand von vergrößert, was die Wasserstoffsorption ebenfalls erleichtert.

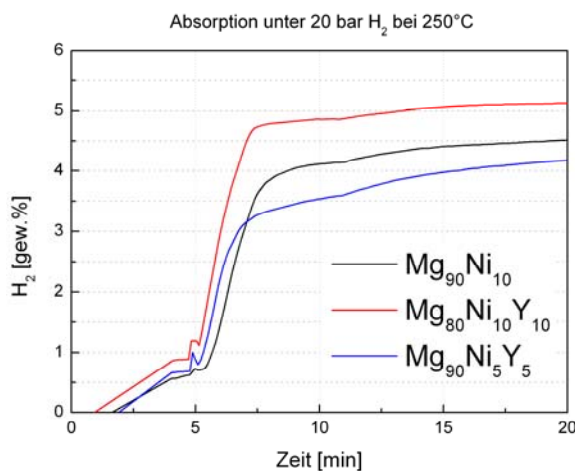


Abbildung 8: Wasserstoffabsorption von  $Mg_{90}Ni_{10}$ ,  $Mg_{90}Ni_5Y_5$  und  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  bei  $250^\circ C$  und  $H_2$ -Partialdrücken von 20 bar.

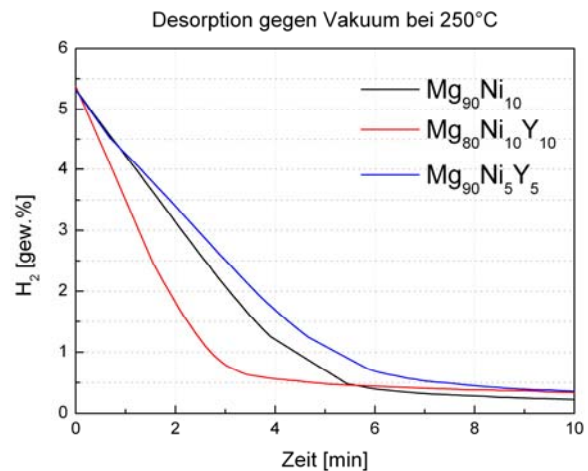


Abbildung 9: Wasserstoffdesorption von  $Mg_{90}Ni_{10}$ ,  $Mg_{90}Ni_5Y_5$  und  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  bei  $250^\circ C$  unter Vakuum.

Besonders für die mobilen Anwendungen ist es notwendig, die Temperatur der Wasserstoffab- bzw. desorption zu reduzieren. Es wurden die Untersuchungen zur Wasserstoffabsorption bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Abb. 10 zeigt die Wasserstoffabsorption von  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  bei 280°C, 250°C, 200°C und 180°C unter 20 bar Wasserstoff nach vollständiger Kristallisation. Es ist zu erkennen, dass die Absorption von Wasserstoff bei allen Temperaturen relativ schnell verläuft, d.h. im Bereich von 1 Gew.-%-H<sub>2</sub> pro Minute.

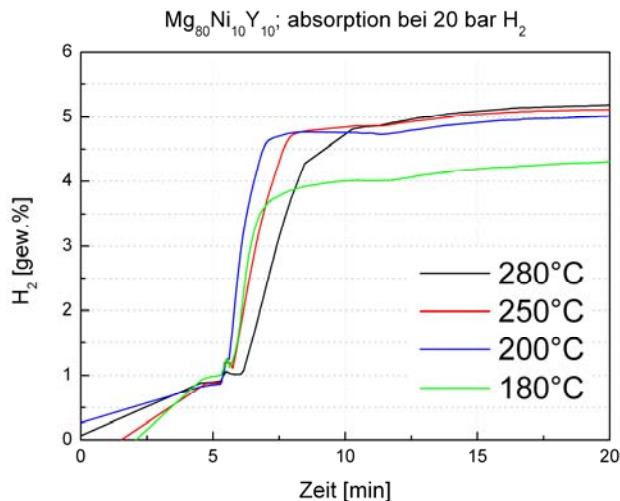


Abbildung 10:

Hydrierung von kristallisiertem  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  bei verschiedenen Temperaturen unter 20 bar Wasserstoff.

Demgegenüber wurde gefunden, dass die Desorption von Wasserstoff deutlich von der Temperatur und dem Wasserstoffpartialdruck abhängt. Abb. 11 und 12 zeigen die Wasserstoffdesorption von hydriertem  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  bei verschiedenen Temperaturen unter 1 bar Wasserstoff und gegen Vakuum ( $10^{-2}$  mbar).

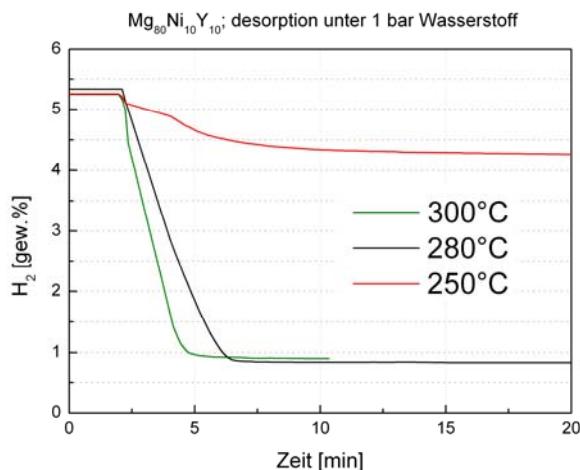


Abbildung 11: Wasserstoffdesorption von  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  unter 1 bar H<sub>2</sub>

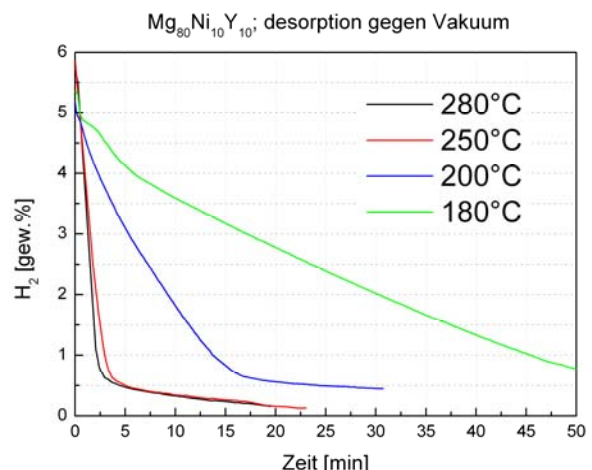


Abbildung 12: Wasserstoffdesorption von  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  unter Vakuum ( $10^{-2}$  mbar).

Die Kinetik der Wasserstoffdesorption von rascherstarrten Mg-Ni-(Y)-Systemen besonders bei Temperaturen unter 200°C und H<sub>2</sub>-Partialdrücken von 1-2 bar ist folglich ein wichtiges Ziel in der Katalysatorforschung, wobei zusätzliche katalytisch aktive Elemente, z.B. Cu, geeignet sein sollten [Li04, Poz09]. Diese Untersuchungen sollen im beantragten Anschlussprojekt bearbeitet werden (vgl. Kapitel 5.2).



### 3.3 Strukturuntersuchungen der hydrierten Legierungen

Eine wichtige materialwissenschaftliche Frage stellt die Strukturuntersuchung der hydrierten Legierungen dar. Die Abb. 13 zeigt die XRD-Spektren für die  $Mg_{90}Ni_{10}$ ,  $Mg_{90}Ni_5Y_5$ ,  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  nach der Aktivierung und Hydrierung bei  $300^\circ C$  unter 20 bar  $H_2$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass nach der Aktivierung und Hydrierung ein kristallines Gefüge bei allen drei Legierungen vorliegt. Zusätzlich ist auch die Bildung von mehreren Hydridphasen zu erkennen. Aus den XRD-Spektren geht auch hervor, dass im Falle von  $Mg_{90}Ni_{10}$  und  $Mg_{90}Ni_5Y_5$  Legierungen noch eine reine Mg-Phase festzustellen ist. Dies ist ein Hinweis auf eine unzureichende Wirkung von Katalysatoren und damit verbundene schlechtere Kinetik der Wasserstoffab- und desorption im Vergleich zu  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  (s. oben).

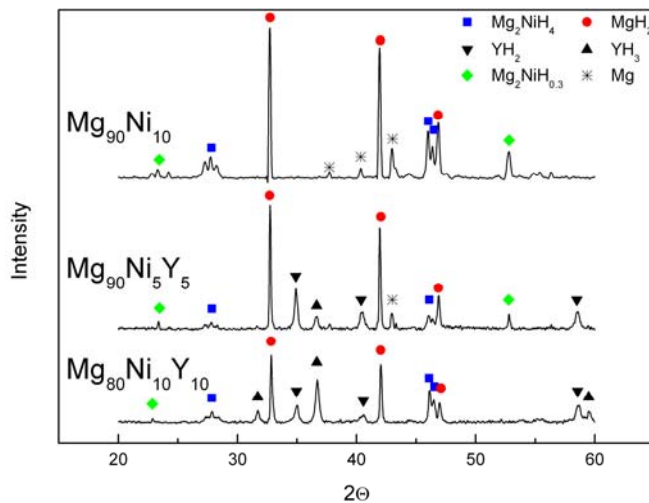


Abbildung 13:

XRD-Spektren der bei  $300^\circ C$  hydrierten  $Mg_{90}Ni_{10}$ ,  $Mg_{90}Ni_5Y_5$ ,  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  Bänder.

Abb. 14, 15 und 16 zeigen mikroskopische Strukturbefunde der hydrierten  $Mg_{90}Ni_{10}$ ,  $Mg_{90}Ni_5Y_5$ ,  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  Legierungen nach 10,5 Hydrierungs- Dehydrierungszyklen. Während der Hydrierung, die bei 20 bar Wasserstoff durchgeführt wurde, bildeten sich im Falle von  $Mg_{90}Ni_{10}$  Legierung die  $MgH_2$ ,  $Mg_2NiH_4$  und  $Mg_2Ni_4H_{0.3}$  Phasen (vgl. Abb. 13). Die  $Mg_2NiH_4$  Phase kann im REM deutlich beobachtet werden. Die durchschnittliche Kristallitgröße der  $Mg_2NiH_4$  Phase liegt im Bereich  $2-4 \mu m$ . Bei  $Mg_{90}Ni_5Y_5$  und  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  Legierungen bilden sich zusätzlich  $YH_2$  und  $YH_3$ . Dabei ist auffällig, dass die Y-H-Phasen feindispers im Gefüge vorliegen und nur anhand der TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden können (Abb. 17). Deren durchschnittliche Kristallitgröße liegt im Bereich  $50-80 nm$ .

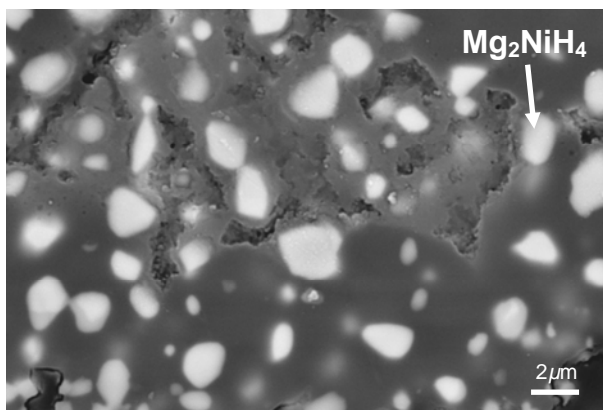


Abbildung 14: REM-Aufnahme von hydriertem  $Mg_{90}Ni_{10}$ .

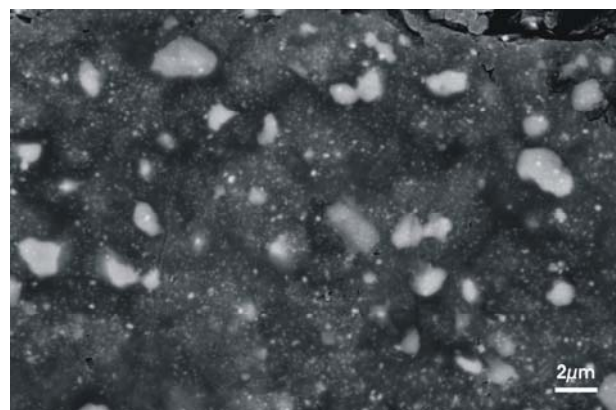


Abbildung 15: REM-Aufnahme von hydriertem  $Mg_{90}Ni_5Y_5$ .

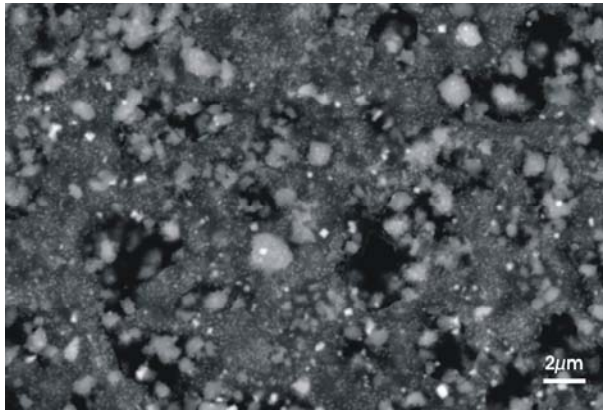


Abbildung 16: REM-Aufnahme von hydriertem  $Mg_{90}Ni_5Y_5$ . Y-Hydrid-Phasen sind hier homogen und fein verteilt (vgl. Abb. 14).

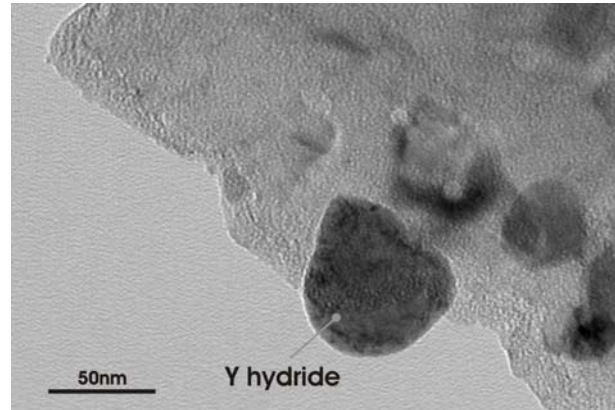


Abbildung 17: HR-TEM-Aufnahme vom hydriertem  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ .

## 4 Zusammenfassung

Die im Rahmen der Boysen-Förderphase erlangten Ergebnisse zeigen anschaulich die Eignung des Melt-Spinning-Verfahrens zur Synthese nanokristalliner, hydridbildender Magnesiumlegierungen und erfüllen die im Erstantrag genannten Ziele.

Die in dieser Arbeit untersuchten Mg-Ni bzw. Mg-Ni-Y Legierungen zeigen eine sehr gute Absorption von Wasserstoff sogar bei Temperaturen deutlich unter  $200^{\circ}C$ . Gleichzeitig können die Speicherkapazitäten bis zu 5.3 Gew.% Wasserstoff auch nach mehreren Hydrierungs- Dehydrierungszyklen erreicht werden. Dadurch eignen sich diese Legierungen zur reversiblen und kompakten Speicherung von Wasserstoff.

Die wichtigsten Ergebnisse konnten bereits im International Journal of Hydrogen Energy publiziert und in Form eines Beitrages zum Hydrogen Energy Symposium in Braunwald (Schweiz) dargestellt werden [E1, E2, E3, E4]. Sie bilden eine solide Grundlage für Anschlussprojekte (s. Kapitel 5) und weitere Forschung auf dem Gebiet Leichtmetall-Legierungen für die Wasserstoffspeicherung.

## 5 Weiterführende Arbeiten

### 5.1 Geplante Experimente

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Dresden-Rossendorf finden im September dieses Jahres zeitaufgelöste in-situ-Untersuchung am ESRF-Synchrotron, BM20 (Grenoble, Frankreich) zur Kristallisationskinetik und Phasenbildung der Mg-Ni-Y Legierungen statt. Die hochintensiven Röntgenstrahlen des Synchrotrons ermöglichen es, während der Kristallisation Strukturstudien mit hoher zeitlicher Auflösung durchzuführen. Zeitaufgelöste Strukturuntersuchungen während der Kristallisation bzw. Desorption lassen wichtige Erscheinungen zur Phasenbildung der Mg-Ni-Y Legierungen erkennen.

Im Hinblick auf die Wasserstoffdesorptionskinetik der rascherstarrten Mg-reichen Systeme ist aus den im Kapitel 3 dargestellten Ergebnissen erkannt, dass aufgrund der katalytisch aktiven Bestandteile Ni und Y zwar bereits verbesserte Kinetiken im Vergleich reinem Mg vorliegen, dass aber die Erweiterung auf das quaternäre System Mg-Cu-Ni-Y aufgrund der in der Literatur bekannten sehr guten katalytischen Eigenschaften von Cu für die Hydrierung und Dehydrierung von Magnesium sehr vielversprechend ist [Rei67, Li04, Son08]. Zusätzlich zeigen jüngste Ergebnisse, dass Cu in Mg die Aktivierungsenergie für die Wasserstoffdiffusion stark erniedrigt, was die Wasserstoffsorptionsprozesse ebenfalls beschleunigen kann [Poz09]. Diese Untersuchungen sollen im Rahmen des bereits beantragten DFG- Projekts bearbeitet werden (s. Punkt 5.2).

## 5.2 Anschlussprojekt

Anhand der im Rahmen der Boysen-Förderphase erreichten Ergebnisse wurde im August 2009 ein DFG-Projekt zum Thema „*Untersuchungen zur Nanokristallisation von rascherstarrten Mg-Cu-Ni-Y-Systemen*“ beantragt.

Ziel des Anschlussprojektes ist es, rascherstarrte Mg-Cu-Ni-Y Systeme (Mg-Anteil  $\geq 80$  At.-%) im Hinblick auf deren Nanokristallisation aus dem amorphen Zustand heraus grundlegend zu untersuchen. Mittels verschiedener Analyseverfahren, z.B. HR-TEM, EELS, REM, XRD, in-situ Diffraktometrie (ESRF), DSC, TGA, soll die Kinetik sowie die die Nanokristallisation bedingenden Parameter, z.B. Dichte und Größenverteilung der in der amorphen Matrix eingefrorenen Keime, das Temperatur-Zeit-Regime und die Temperaturatmosphäre, die Einfluss auf die Keimbildungs- und Wachstumsraten haben, systematisch bestimmt werden. Speziell soll verfolgt werden, inwieweit sich während der Kristallisation durch einen definierten  $H_2$ -Partialdrucks formierende nanodisperse Yttriumhydridphasen hemmend auf das Wachstum anderer Phasen auswirken.

## Danksagung

An dieser Stelle sei der Boysen-Stiftung sehr herzlich gedankt für die großzügige und wohlwollende Förderung zur Erforschung von neuartigen Wasserstoffspeichermaterialien, durch die die Promotionsarbeit von Herrn Dipl.-Ing. Siarhei Kalinichenka ermöglicht wird.

## 6 Anhang

### 6.1 Literaturverzeichnis

- [Cui96] N. Cui, B. Luan, H. J. Zhao, H. K. Liu and S. X. Dou, Effects of yttrium additions on the electrode performance of Magnesium-based hydrogen storage alloys, *J. Alloys Compds.* **233** (1996) 236-240.
- [Li04] L. Li, I. Saita, K. Saito, T. Akiyama, Effect of synthesis temperature on the hydriding behaviors of Mg-Ni-Cu ternary hydrogen storage alloys synthesized by hydriding combustion synthesis, *J. Alloys Compds* **372** (2004) 218-223.
- [Li07] Z. Li, X. Liu, L. Jiang, S. Wang, Characterization of Mg-20 wt% Ni-Y

- hydrogen storage composite prepared by reactive mechanical alloying, *Intl. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 1869-1874.
- [Poz09] M. Pozzo and D. Alfè, Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (=Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surfaces, *Intl. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 1922-1930.
- [Rei67] J. J. Reilly and R. H. Wiswall, The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Copper, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 2220-2223.
- [Son08] M. Y. Song, S. Kwon, J. S. Bae, S. H. Hong, Hydrogen-storage properties of Mg-23.5 Ni-(0 and 5)Cu prepared by melt spinning and crystallization heat treatment, *Intl. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 1711-1718.
- [Spa98] T. Spassov, U. Köster, Thermal stability and hydriding properties of nanocrystalline melt-spun Mg<sub>63</sub>Ni<sub>30</sub>Y<sub>7</sub> alloy, *J. Alloys Compds.* **279** (1998) 279-286.
- [Spa04] T. Spassov, L. Lyubenova, U. Köster, M. D. Baro, Mg-Ni-RE nanocrystalline alloys for hydrogen storage, *Mater. Sci. Eng. A* **375-377** (2004) 794-799.
- [Tan96] K. Tanaka, T. Miwa, K. Sasaki and K. Kuroda, TEM studies of nanostructure in melt-spun Mg-Ni-La alloy manifesting enhanced hydrogen desorbing kinetics, *J Alloys Compd* **478** (1-2) (1996) 308-316.
- [Zal99] A. Zaluska, L. Zaluski and J.O. Ström-Olsen, Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg<sub>2</sub>Ni, *J. Alloys Compds.* **289** (1999) 197-206.

## 6.2 Eigene Publikationen

### Publikationen in Fachzeitschriften und Sammelbänden (siehe separate Preprints)

- [E1] S. Kalinichenka, L. Röntzsch, B. Kieback, *Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-Y alloys*, *Intl. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 7749-7755, online unter <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.053>.
- [E2] L. Röntzsch, S. Kalinichenka, B. Kieback, *Microstructure and De-/Hydrogenation Behavior of Melt-Spun Mg-Ni-Y Alloys as Hydrogen Storage Materials*, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Magnesium Alloys and their Applications 2009*, eingereicht.

### Kongressbeiträge

- [E3] S. Kalinichenka, L. Röntzsch, B. Kieback, *Structural and hydrogen sorption properties of Mg-Ni-Y alloys prepared by melt spinning*, 3<sup>rd</sup> Symposium Hydrogen & Energy, 25.-30.01.2009, Braunwald, Schweiz.
- [E4] L. Röntzsch, S. Kalinichenka, B. Kieback, *Microstructure and de-/hydrogenation behavior of melt-spun Mg-Ni-Y alloys as hydrogen storage materials*, 8<sup>th</sup> International Conference on Magnesium Alloys and their Applications, 26.-29.10.2009, Weimar, eingereicht und angenommen.