



Hochtemperatur-Metallhydride: Energiespeicher für das emissionsfreie Automobil

Einleitung

Thomas Klassen
Wolfgang Oelerich
Rüdiger Bormann
Institut für
Werkstoffforschung
GKSS-Forschungszentrum
Geesthacht GmbH,
Geesthacht
www.gkss.de/wasserstoff

Metallhydride zeichnen sich durch eine sichere und langzeitstabile sowie eine besonders hohe volumenbezogene Speicherdichte für Wasserstoff aus. Konventionelle Tieftemperaturhydride (siehe Beitrag Andreas Otto, GfE Metalle und Materialien GmbH) wurden bereits als Wasserstoffspeicher in verschiedenen Prototypen getestet. Darunter befinden sich auch mobile Anwendungen in Nischenbereichen, z.B. bei kleineren Speichergrößen für Motorroller, Anwendungen im Schiffsbau oder Gabelstapler, bei denen das zusätzliche Gewicht toleriert oder sogar erwünscht ist. Für einen breiteren Einsatz im Automobilbereich wäre das Speichermodul auf Tieftemperaturhydridbasis jedoch bei angemessener Reichweite aufgrund des zu hohen Gewichtes unwirtschaftlich.

Hier sind Speichertanks auf Leichtmetallhydridbasis erwünscht, die hinsichtlich des Gesamtmodulgewichts konkurrenzfähig zu konventionellen Speicheralternativen sind. Beispielsweise erreicht reines Magnesium (Mg) eine theoretische Speicherkapazität von 7,6 Gew.-%. Unter Berücksichtigung von Wirkungsgraden lässt sich daraus bei einer Speichermenge von 6 kg Wasserstoff (Reichweite 500 km) ein Gesamtmodulgewicht von etwa 175 kg sowie ein Volumen von etwa 75 Litern abschätzen. Wesentliche Nachteile von Leichtmetallhydriden waren bislang zum einen die träge Reaktionskinetik, die Lade- und Entladezeiten von mehreren Stunden zur Folge hatte, und die hohe thermodynamische Stabilität, die

zu relativ hohen Entladetemperaturen führt (bei Mg beispielsweise oberhalb 300 °C). Im Rahmen einer durch die Bayerische Landesregierung geförderten Kooperation mit Hydro-Québec in Montreal, Kanada, sowie GfE Metalle und Materialien mbH in Nürnberg wird angestrebt, diese Probleme zu lösen und Leichtmetallhydride als Wasserstoffspeicher für den mobilen Einsatz zu qualifizieren. Dazu soll die Reaktionskinetik durch gezielte Mikrostrukturverfeinerung über Hochenergiemahlen [1-4] begünstigt werden. Auf der Basis thermodynamischer Modellrechnungen [5-6] sollen geeignete Legierungszusätze vorgeschlagen werden, die die Stabilität der Wasserstoffbindung und damit die Einsatztemperatur reduzieren. In diesem Bericht werden entsprechende Ergebnisse zum Modellsystem Mg dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt das Absorptionsverhalten von hochenergiemahlenem nanokristallinen Mg mit und ohne Katalysator im Vergleich zu konventionellem grobkristallinen Mg bei 300 °C.

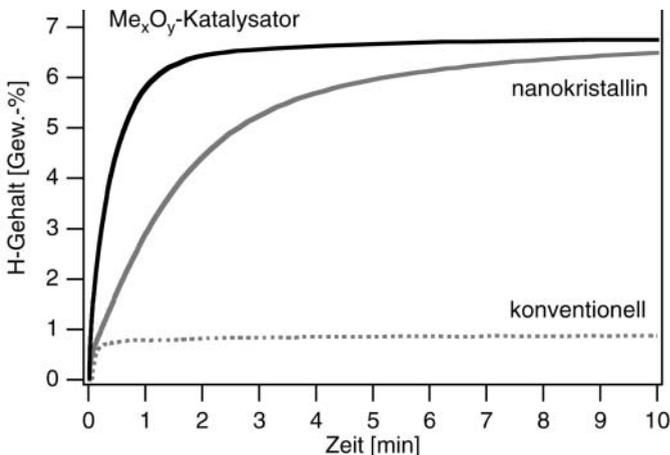
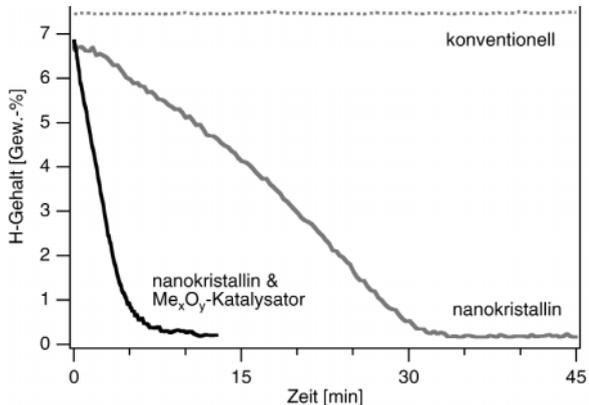


Abbildung 1
Absorptionsverhalten von hochenergiemahlenem nanokristallinen Mg mit und ohne Katalysator im Vergleich zu konventionellem grobkristallinen Mg bei 300 °C ($p = 8,5 \text{ bar}$)

Während das konventionelle ungemahlene Material nur wenig Wasserstoff aufnimmt und zur vollständigen Beladung auf ca. 7 Gew.-% Wasserstoff mehrere Stunden benötigt werden, lässt sich das feinst-kristalline gemahlene Mg innerhalb weniger Minuten beladen. Durch Zugabe geringer Mengen (0,2 Mol-%) von oxydischen Katalysatoren [7-10] lässt sich die Wasserstoffaufnahme zusätzlich beschleunigen. Noch deutlichere Verbesserungen lassen sich beim Desorptionsverhalten beobachten (Abb. 2): Während konventionelles Material bei 300 °C keinen Wasserstoff abgibt und nanokristallines Mg sich schon innerhalb von etwa 30 min vollständig entladen lässt, wird durch 0,2 Mol-% Katalysatorzusatz eine Desorptionszeit von etwa 5 min erreicht.

Abbildung 2
Desorptionsverhalten
von hochenergiegemah-
lenem nanokristallinen
Mg mit und ohne
Katalysator im Vergleich
zu konventionellem
grobkristallinen
Mg bei 300 °C
($p = 10^{-3}$ mbar)



Diese Ergebnisse stellen einen Durchbruch hinsichtlich der angestrebten schnellen Reaktionskinetik dar. Durch die schnelle Reaktionskinetik lassen sich nun erstmals auch signifikante Absorptions- und Desorptionsraten bei geringeren Temperaturen beobachten [11]. So ist eine Wasserstoffabgabe bereits bei 200 °C möglich, allerdings bei einem geringeren Druck deutlich unter 1 bar. Ein besonderer Vorteil des neuen feinstkristallinen Materials ist die Möglichkeit, den Beladevorgang bereits bei Raumtemperatur

zu starten (Abb. 3). Durch die Wärmefreisetzung bei der Absorption würde sich ein entsprechender Speichertank selbst erwärmen und die Beladung dadurch weiter beschleunigt.

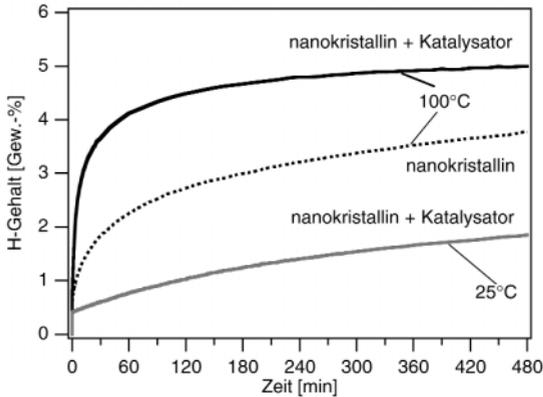


Abbildung 3
Absorptionsverhalten von hochenergiemgemahten nanokristallinen Mg mit Katalysator bei reduzierten Temperaturen ($p = 8,5 \text{ bar}$)

Für die Anwendung ist bedeutend, ob diese Eigenschaften stabil im Hinblick auf die für das Zyklieren relevanten erhöhten Temperaturen sind. Deshalb wurden nach Wärmebehandlungen bei Temperaturen bis 400 °C entsprechende Messungen der Kinetik durchgeführt. Dabei zeigt sich bis zu einer Temperatur von 350 °C keine Verschlechterung der guten Reaktionskinetik (Abb. 4).

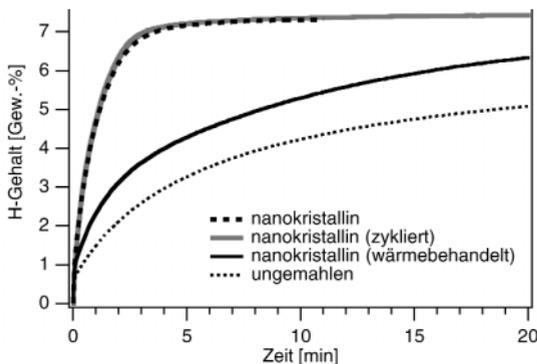
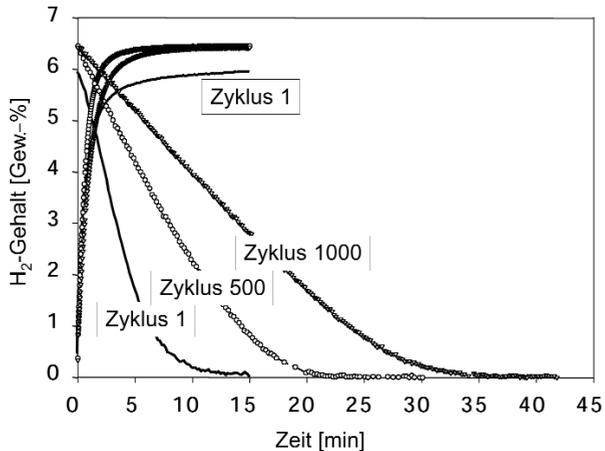


Abbildung 4
Absorptionsverhalten von hochenergiemgemahten nanokristallinen Mg nach Zyklieren bei 350 °C sowie nach einer Wärmebehandlung (55 h bei 400 °C) im Vergleich zum ungemahlene Material.

Abbildung 5

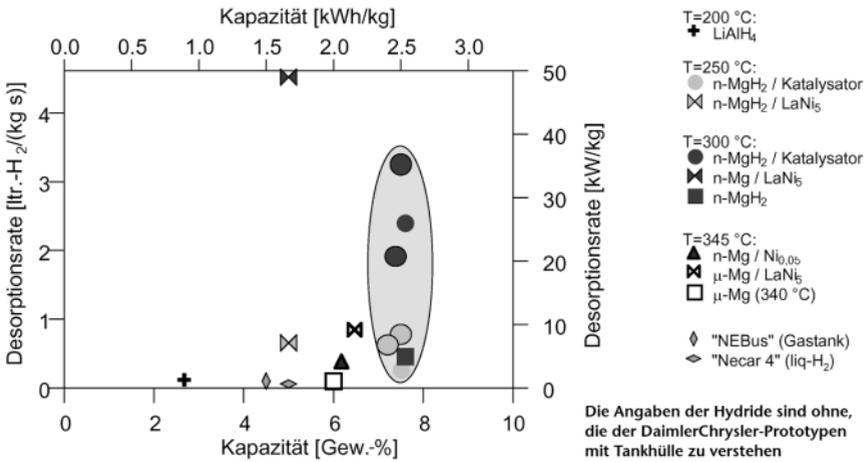
Absorptionsverhalten von hochenergiemahlenem nanokristallinen Mg nach 1, 500 und 1000 Zyklen bei 300 °C (W. Oelerich, Z. Dehouche, T. Klassen, unpublished)



Ebenfalls interessant ist die Zyklusstabilität nach wiederholten Be- und Entladevorgängen. Die Untersuchungen zeigen hier eine unverändert hohe Speicherkapazität sowie eine geringe Zunahme der Entladezeit mit der Zykluszahl (Abb. 5), wobei aber selbst nach 1000 Zyklen die Entladedauer mit etwa 30 min noch immer vergleichsweise kurz ist.

Die Entladeraten liegen somit auch nach 1000 Zyklen (entspricht einer Lebensdauer von 500.000 km) noch um ein Vielfaches über dem für die Anwendung geforderten Wert von 6 Litern Wasserstoff pro Kilogramm und Minute. Der Vergleich mit Arbeiten anderer Gruppen (Abb. 6) zeigt, dass die neuen Materialien in bezug auf ihre Desorptionsgeschwindigkeiten bisherigen Materialien überlegen sind.

Desorptionsraten können bei 300 °C bis zu 35 kW/kg Legierungspulver betragen. Vergleichbare Raten werden selbst für um 100 °C geringere Temperaturen erreicht und erfüllen die technischen Voraussetzungen von NEBus und Nekar 4 bereits bei 250 °C. Bessere Kinetik wird nur für einen Kompositwerkstoff aus Mg und LaNi₅ erzielt, wobei



Die Angaben der Hydride sind ohne, die der DaimlerChrysler-Prototypen mit Tankhülle zu verstehen

dieses Material nicht zyklusstabil ist und seine gute Kinetik bereits nach dem ersten Zyklus verliert. Die reversiblen Kapazitäten sind ebenfalls für die technische Anwendung ausreichend, wobei allerdings die Tankhülle nicht berücksichtigt wurde, so dass die angegebenen Werte um etwa 1 bis 2 Gew.-% nach unten zu korrigieren sind.

Abb. 7 zeigt Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) für verschiedene Mg-Legierungen im Vergleich mit reinem Mg.

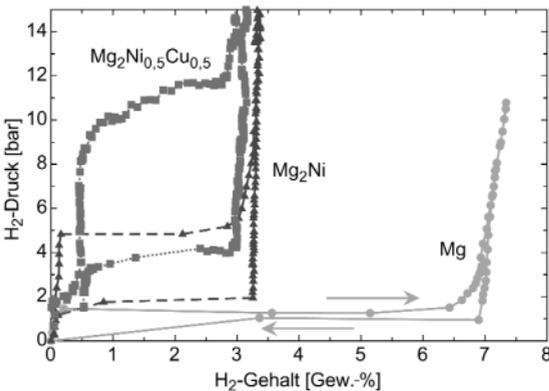


Abbildung 6
Vergleich der Sorptionsdaten für ausgewählte Legierungen mit Literaturdaten und der benötigten Primärleistung der Brennstoffzellen für den "NEBus" und "Necar 4"

Abbildung 7
Konzentrations-Druck-Isothermen von verschiedenen nanokristallinen Mg-Legierungen im Vergleich zum reinen Mg bei 300 °C

Diese Diagramme sind wie folgt zu lesen: Erhöht man ausgehend vom Nullpunkt den Wasserstoffdruck über der Legierung, so erreicht man zunächst das Absorptionsdruckplateau, bei dem das Material beginnt Wasserstoff aufzunehmen. Der Druck bleibt so lange auf etwa konstantem Niveau, bis das Material vollständig in das entsprechende Hydrid umgewandelt ist. Dann lässt sich auch durch Drucksteigerung kein zusätzlicher Wasserstoff mehr speichern und die Endkapazität ist erreicht. Senkt man nun den Druck wieder ab, so beginnt die Rückumwandlung des Hydrids bei Erreichen des Desorptionsdruckplateaus. Dabei ist oft eine Hysterese zwischen Absorption und Desorption zu beobachten, die hauptsächlich messtechnische Ursachen hat.

Die Höhe der Druckplateaus in den KDI steigt mit der Temperatur und ist außerdem direkt mit der thermodynamischen Stabilität des Hydrides verknüpft. Je stabiler das Hydrid bei vorgegebener Temperatur ist, desto geringer sind die Druckplateaus. Wie in *Abb. 7* zu erkennen, liegen die Druckplateaus bei 300 °C für die intermetallische Verbindung Mg_2Ni mit 4,5 und 2 bar etwa doppelt so hoch wie die für reines Mg. Ersetzt man die Hälfte des Nickels (Ni) durch Kupfer (Cu), so können die Plateaudrücke nochmals deutlich erhöht werden. Umgekehrt bedeutet dies, dass ausreichende Entladedrücke durch Zulegieren von Ni bzw. Cu zu Mg bei deutlich geringeren Temperaturen erreicht werden können. So wird Wasserstoff unter 1 bar Druck aus reinem MgH_2 bei 300 °C bereitgestellt, aus Mg_2NiH_4 bei 248 °C, und aus hydriertem $Mg_2Ni_{0,5}Cu_{0,5}$ bereits bei 230 °C.

Über die Legierungszusammensetzung lässt sich also die Stabilität der Wasserstoffbindung und damit die Einsatztemperatur des Speichermoduls erfolgreich reduzieren. Allerdings müssen dabei Kompromisse hinsichtlich der

Speicherkapazität eingegangen werden. Die zukünftige Entwicklungsarbeit hat zum Ziel, die Arbeitstemperatur bei hoher Speicherkapazität weiter abzusenken, um den Wirkungsgrad weiter zu steigern (für reines Mg derzeit bei 77 % ohne Berücksichtigung von Wärmeverlusten) und die Abwärme von Brennstoffzellen für die Desorption nutzen zu können. Eine besonders aussichtsreiche Kombination würde sich mit PEM-Brennstoffzellen ergeben, die bei erhöhten Temperaturen von 180 °C eingesetzt werden können, wie sie z.Zt. von CELANESE entwickelt werden [12].

Zusammenfassung

Metallhydride stellen eine sichere und langzeitstabile Speichermethode für Wasserstoff dar. Im Hinblick auf leichte Speichermodule für mobile Anwendungen wurden die Eigenschaften verschiedener Magnesium-basierter Legierungen analysiert, die theoretische Speicherkapazitäten von bis zu 7,6 Gew.-% besitzen. Durch die Entwicklung nanokristalliner Hydride konnte ein technologischer Durchbruch in Bezug auf die Belade- und Entladekinetik erreicht werden. Dadurch ist erstmals für Leichtmetalllegierungen auch die Wasserstoffaufnahme bei Raumtemperatur sowie die Abgabe bei 200 °C möglich. Zulegieren von Ni oder Cu führt zur Absenkung der Wasserstoffabgabetemperatur des Speichersystems im Vergleich zu reinem Magnesium.

Zukünftige Entwicklungsarbeiten sollen die Arbeitstemperatur weiter reduzieren, um eine Kombination mit PEM-Brennstoffzellen zu begünstigen.

Literatur

- [1] R. Schulz, S. Boily, L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier und J. Strom-Olsen, "Nanocrystalline Materials for Hydrogen Storage", *Innovations in Metallic Materials* (1995), 529-535.
- [2] T. Klassen, R. Bohn, G. Fanta, W. Oelerich, R. Günther, N. Eigen, E. Aust, R. Bormann, F. Gärtner und H. Kreye, "Potential Applications of Nanocrystalline Materials", *Proceedings of Materials Week 2000, München*.
http://www.proceedings.materialsweek.org/proceed/mw2000_1133.pdf
- [3] T. Klassen, W. Oelerich und R. Bormann, "Nanocrystalline Mg-based Hydrides: Hydrogen Storage for the Zero-Emission Vehicle", *Materials Science Forum* 360-362 (2001), 603-608, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 10 (2001), 603-608.
- [4] T. Klassen, W. Oelerich, R. Bormann, J. Huot, R. Schulz, V. Güther, Patent erteilt: Az. 507 PCT/DE 98/03765 (22.12.98).
- [5] K. Zeng, T. Klassen, W. Oelerich, R. Bormann, "Critical Assessment and Thermodynamic Modeling of the Mg-H System", *Intern. J. Hydrogen Energy* 24 (1999), 989-1004.
- [6] K. Zeng, T. Klassen, W. Oelerich, R. Bormann, "Thermodynamic Analysis of the Hydriding Process of Mg-Ni Alloys", *J. Alloys and Compounds* 283 (1999), 213-224.
- [7] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, "Nanocrystalline Metal Hydrides for Hydrogen Storage", in: "Functional Materials", ed. by K. Grassie, E. Teuckhoff, G. Wegner, J. Haußelt, H. Hanselka (Wiley-VCH, Weinheim 2000), *EUROMAT* 13, 141-145.

- [8] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, "Metal Oxides as Catalysts for Hydrogen Sorption of Nanocrystalline Mg-based Alloys", *Journal of Alloys and Compounds* 315 (2001), 237-242.
- [9] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, "Comparison between Different Catalysts for Hydrogen Sorption of Mg", zur Veröffentlichung angenommen in *J. Alloys Comp.* 2001.
- [10] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, V. Güther, zum Patent angemeldet, Az 199 13 714.5 (26. März 1999), Prüfungsphase.
- [11] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, "Hydrogen Sorption of Mg at Reduced Temperatures by Metal Oxide Catalysts", zur Veröffentlichung angenommen in *Adv. Eng. Mat.* 2001.
- [12] B. Vigeholm, J. Kjoller, B. Larsen und A.S. Pedersen, "Formation and Decomposition of Magnesium Hydride", *J. Less-Common Metals* 89 (1983), 135-144.
- [13] B. Tanguy, J.-L. Soubeyroux, M. Pezat, J. Portier und P. Hagenmuller, "Amelioration des Conditions de Synthèse de l'hydrure de Magnesium a l'aide d'adjuvants", *Mat. Res. Bull.* 11 (1976), 1441-1448.
- [14] M. Song, "Effects of Mechanical Alloying on the Hydrogen Storage Characteristics of Mg-x wt.% Ni (x = 0, 5, 10, 25, and 55) Mixtures", *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995), 221-227.
- [15] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A.V. van Neste und R. Schulz, "Hydrogen Storage in Mechanically Milled Mg-LaNi₅ and MgH₂-LaNi₅ Composites", *J. Alloys and Compounds* 297 (2000), 261-265.
- [16] B. Bogdanovic, K. Bohmhammel, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen und U. Wolf, "Thermodynamic Investigation of the Magnesium-Hydrogen System", *J. Alloys and Compounds* 282 (1999), 84-92.
- [17] http://www.celanese.com/de/files/fuel_cell_1200.pdf