



Wasserstoffspeicherung in Niedertemperatur-Metallhydriden

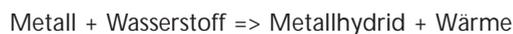
Einleitung

Andreas Otto
GfE Metalle und Materialien
GmbH, Nürnberg
Ao@gfe-online.de

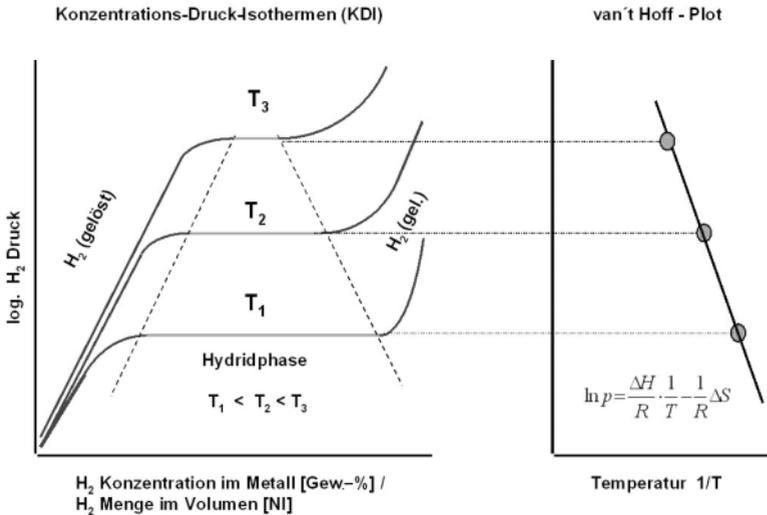
Im Zuge der Nutzung von Wasserstoff als Energieträger taucht immer häufiger die Forderung nach möglichst effektiver Speicherung auf. Speicherverfahren wie Druck- oder Flüssiggas gehören heute zum Stand der Technik, wobei bisher mit keinem der Varianten ein Optimum an Energiedichte und -effizienz erzielt wird. Auch scheiden manche Speichervarianten für bestimmte Anwendungen aufgrund technischer Erfordernisse von vorn herein aus. Eine Alternative zu den konventionellen Verfahren ist die chemische Speicherung von Wasserstoff in Metallhydriden.

Was sind Metallhydride?

Metallhydride begegnen uns im täglichen Leben in Form von Elektrodenwerkstoffen in reversiblen Nickel-Metallhydrid-Batterien. Hier besteht die negative Elektrode aus einer Legierung, die bei Anlegen eines elektrochemischen Potentials (Ladestrom) Wasserstoffatome in ihr Kristallgitter einlagert und mit diesen eine chemische Bindung eingeht. Überträgt man diese elektrochemische Reaktion in eine Feststoff-Gasphasen-Reaktion, so tritt an die Stelle des elektrochemischen Potentials der Gasdruck. Die nun stattfindende Metall-Wasserstoff-Reaktion lässt sich in vereinfachter Form mit



beschreiben. Die Hydrierung ist ein exothermer Prozess; die Dehydrierung verläuft endotherm. Etwas genauer betrachtet,



lässt sich die Reaktion mit den in *Abb. 1* dargestellten Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) beschreiben.

Abbildung 1
KDI (links) +
van't Hoff-Gerade (rechts)

Bietet man einem hydridbildenden Metall Wasserstoff an, so löst dieses bei konstanter Temperatur geringe Mengen des Wasserstoffs auf Zwischengitterplätzen. Dabei kommt es zu einer Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes bei vergleichsweise geringer Konzentrationszunahme des Gases im Metall. Nach Überschreitung einer Sättigungskonzentration wird Metallhydrid ausgeschieden. Ohne weitere Druckerhöhung wandelt sich nun bei kontinuierlicher Wasserstoffzufuhr das gesamte Metall zu Metallhydrid um; es bildet sich in diesem Bereich ein Druckplateau aus. Erst nachdem alles Metall in Hydrid umgewandelt ist, kommt es zur erneuten Druckerhöhung durch Lösen weiteren Wasserstoffs. Die Lage des Druckplateaus ist legierungsspezifisch und hängt weiterhin stark von der Temperatur ab. Niedrige Temperaturen haben niedrige Drücke zur Folge; erhöht man die Temperatur, kommt es auch zu einer entsprechen-

den Druckerhöhung. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck ist thermodynamisch festgelegt. Aus der Lage der KDI's bei verschiedenen Temperaturen lassen sich Wertepaare aus mittlerem Gleichgewichtsdruck (p) und Temperatur (T) ermitteln. Trägt man diese in der Form

$$\ln p = f(1/T)$$

auf, so erhält man die sogenannte van't Hoff-Gerade (*Abb. 1, rechts*). Die Grundgleichung der van't Hoff-Geraden lautet

$$\ln p = 1/RT \cdot \Delta H - 1/R \cdot \Delta S,$$

wobei ΔH die Enthalpie- und ΔS die Entropieänderung der Reaktion darstellen.

Ausgehend von binären und ternären Hydriden, wie z.B. TiH_2 , $LaNi_5H_6$ u.a., wurden zahlreiche Legierungssysteme herausgearbeitet, die eine ganz spezielle Druck-Temperatur-Charakteristik zeigen und sich daher für bestimmte Anwendungen besonders gut eignen. Als Speicherlegierungen kommen heute im wesentlichen Legierungen der Basistypen $LaNi_5$ und $TiMn_2$ zum Einsatz. Zwei typische Vertreter sind $LaMM Ni_{5-x}Sn_x$ (max. Speicherkapazität 1,5 Gew.-%) und $Ti_xZr_{1-x}(MnVFe)_2$ (max. Speicherkapazität 2 Gew.-%). Weitere Legierungen kommen aus den Gruppen $FeTi$, Zr_2Co oder Ti_2Ni . Die Legierungszusammensetzung beeinflusst maßgeblich die Lage der Druckplateaus bei einer definierten Anwendungstemperatur. *Abb. 2* soll dies an einem konkreten Beispiel zeigen. Die Typen 1 bis 10 stellen einzelne Legierungen der Systems $Ti_x Zr_{1-x}(MnVbFec)_2$ dar, wobei jeweils die Anteile der Einzelelemente geringfügig variiert werden. Auf diese Weise lassen sich weite Bereiche des Arbeitsdruckes legierungstechnisch einstellen.

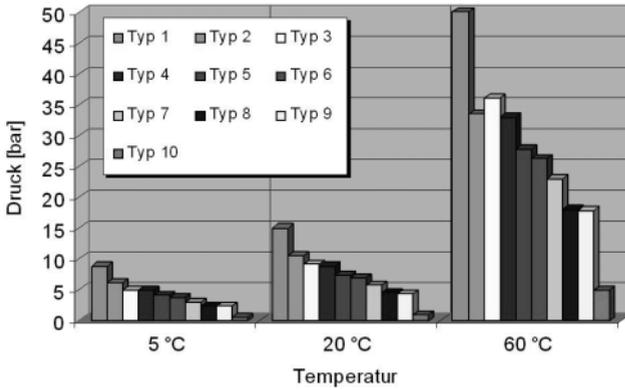


Abbildung 2
 H_2 -Speicherdruck
 bei unterschiedlichen
 Temperaturen für
 verschiedene
 Zusammensetzungen
 der Legierung
 $Ti_x Zr_{1-x}(Mn_a V_b Fe_c)_2$

Was ist ein Hydridspeicher?

Ein einfach aufgebauter Metallhydridspeicher ist in *Abb. 3* dargestellt. Dieser besteht aus einer Druckhülle, dem eingefüllten Metallhydridpulver sowie einem Ventil und einem Feinstaubfilter, der ein Austragen des Pulvers verhindert.

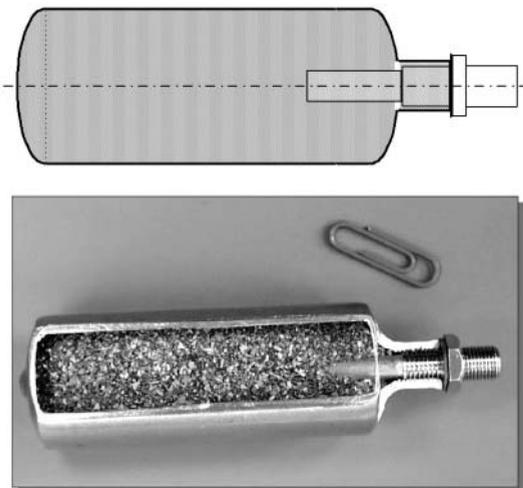
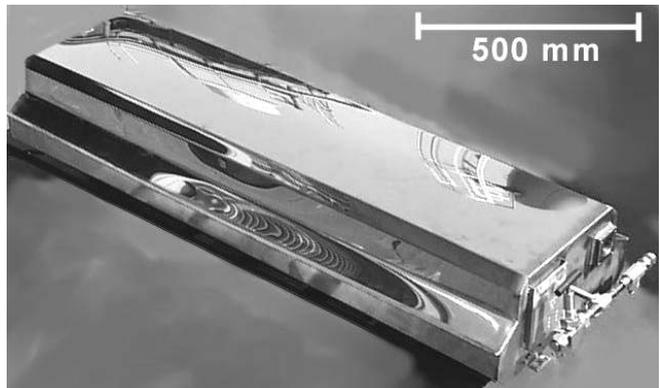


Abbildung 3
 schematische Darstellung
 eines einfach aufgebauten
 Hydridspeichers (oben)
 und Schnitt durch einen
 kleinen 20-Liter-Speicher
 (unten)

Praktische Anwendungen, bei denen z.B. hohe Gasflussraten benötigt werden, erfordern einen ungleich komplexeren Speicheraufbau. Aufgrund der bei der Be- und Entladung umzusetzenden Wärmemengen, müssen Metallhydridspeicher in solchen Fällen nicht nur als Druckbehälter, sondern auch als Wärmetauscher ausgelegt sein. Erst wenn das Wärmemanagement der Speicher funktioniert, ist ein Zusammenspiel mit z.B. leistungsstarken Brennstoffzellen möglich. *Abb. 4* zeigt ein Beispiel eines solchen leistungsstarken Hydridspeichers. Die Nominalkapazität dieses Systems beträgt 17 Nm^3 Wasserstoff bei einem Speicherdruck von etwa 6 bar (bei 20°C). Der Speicher verfügt über einen Kühl-/Heizwassermantel, so dass schnelle Be- und Entladungen ermöglicht werden. Die Energiedichten eines solchen Systems liegen in der Regel bei etwa 300 Wh/kg bzw. 900 Wh/l .

Abbildung 4
High Power-
Metallhydridspeicher



Anwendungen

Die bislang einzige kommerzielle Anwendung eines Hydridtank-Brennstoffzellen-Systems ist das Deutsche Unterseeboot U-212, ausgerüstet mit einer Siemens PEM Brennstoffzelle und Metallhydridspeichern. Zahlreiche weitere

Anwendungen befinden sich in einem vor-kommerziellen Stadium, bzw. existieren als Demonstrationsprojekte. Einige davon sind in *Abb. 5* zusammengefasst.



Abbildung 5

Demonstrationsanwendungen Hybrid-BZ-Systeme; links oben: MS Hydra (Etaing, Zetek, GfE u.a.); rechts oben: BZ-Gabelstapler (Linde, Siemens, GfE u.a.); links unten: BZ-Notebook (FhG ISE, Siemens Nixdorf, GfE u.a.); rechts unten: Peugeot-Roller mit H₂-Verbrennungsmotor (Zeitler Motor Speinshart, GfE)

Zusammenfassung

In der Zukunft werden sich Metallhydride in Anwendungen etablieren, in denen die Vorteile dieser Speichertechnologie, wie der "frei" wählbare, konstante und meist niedrigere Speicherdruck, die hohe volumetrische Speicherdichte (über 1kWh/l), die Langzeitstabilität (keine Selbstentladung) und die Möglichkeit der idealen Einbindung in Kühlkreisläufe der PEM-Brennstoffzelle (gleiche Arbeitstemperatur möglich) besonders zur Geltung kommen. Auch Sicherheitsaspekte sprechen im Vergleich zu Druckspeicherung für den Einsatz von Metallhydriden, denn neben den niedrigen Drücken liegt im Metallhydridspeicher nur ein Bruchteil



des gespeicherten Wasserstoffs als „freies Gas“ vor. Im Fall plötzlicher Behälterleckagen würde dann auch nur dieser Teil des Wasserstoffs spontan freigesetzt.

Gegen den Einsatz der Hydride in z.B. mobilen Anwendungen sprechen die derzeit erzielbaren niedrigen gravimetrischen Energiedichten ($<380 \text{ Wh/kg}$), die im Vergleich zu Flüssigkraftstoffen relativ langsame Befüllung und die derzeit noch vergleichsweise hohen Kosten. In zahlreichen Entwicklungsprojekten wird heute daran gearbeitet, diese Nachteile zu eliminieren und weitere Einsatzgebiete für die Metallhydrid-Speichertechnologie zu erschließen.