

ForschungsVerbund Sonnenenergie

Workshop Wasserstoffspeicherung

05. – 06.02.2001 in Günzburg

Herausgeber:

Klaus Bonhoff, FZJ

Ludwig Jörissen, ZSW

Gerd Stadermann, FVS



FVS Workshop 2001

Veranstalter Wasserstoffspeicherung:

ZSW Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

Veranstalter Wärmespeicherung:

DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.

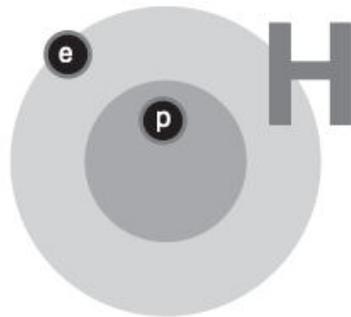


Workshop Wasserstoffspeicherung

- 4 Sicherheitsaspekte der Wasserstoffspeicherung
Dr. Ulrich Schmidtchen
- 6 Flüssigwasserstoff
Dr. Joachim Wolf
- 10 Hochtemperatur-Metallhydride
Dr. Thomas Klassen
- 20 Niedertemperatur-Metallhydride
Andreas Otto
- 27 Hydrolysierbare Hydride
Dr. Michael Specht
- 32 Teilnehmer
- 36 Standorte der Mitgliedsinstitute
- 37 Anschriften der Mitgliedsinstitute
- 38 Impressum

Workshop Wasserstoffspeicherung

05. – 06.02.2001 in Günzburg



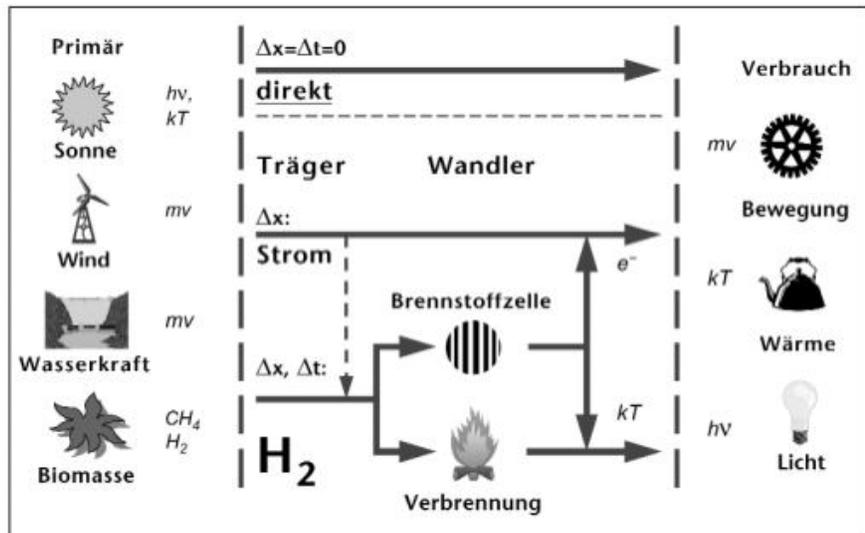
Sicherheitsaspekte der Wasserstoffspeicherung

Dr. Ulrich Schmidtchen
 Bundesanstalt für
 Materialforschung und
 -prüfung (BAM), Berlin
 Ulrich.schmidtchen@bam.de

Wasserstoff ist ein sauberer und dauerhaft vorhandener Energieträger. Aber um in die allgemeine Energiewirtschaft eingeführt und in die Hand der Öffentlichkeit gegeben zu werden, muss er auch sicher sein. Das heißt, dass der Umgang damit nicht mit größeren Risiken verbunden sein darf als der mit den allgemein bekannten Energieträgern (Erdöl, Erdgas, Kohle, Uran).

Der Beitrag beleuchtet die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff und hebt diejenigen hervor, die sicherheitsrelevant sind: Wasserstoff ist brennbar, hat ein sehr kleines Molekül und wird entweder unter Druck oder tiefen Temperaturen gespeichert.

Abbildung 1
 Wasserstoff – wozu?



Daneben gibt es im Bewusstsein der Öffentlichkeit auch allerlei Un- oder Halbwahrheiten über die mit Wasserstoff verbundenen Risiken, angefangen von der Materialversprödung bis zur „Hindenburg“ (deren Untergang mit dem Wasserstoff gar nichts zu tun hatte).



*Abbildung 2
Stationäre und mobile
Druckbehälter*

Das Ergebnis ist, dass die mit Wasserstoff verbundenen Sicherheitsprobleme auf keinen Fall größer sind als die, die bei anderen Energieträgern auftauchen. Gerade im Störfall bietet Wasserstoff wegen seiner Eigenschaften und den daraus folgenden Eigenschaften der Anwendungssysteme sogar eine Reihe von Sicherheitsvorteilen.

Sicherheitsprobleme können folglich die Einführung von Wasserstoff und Brennstoffzellen in die mobilen und stationären Anwendungen nicht verhindern.



Liquid Hydrogen Tank & Filling Systems for Vehicles

Note of the Editor: For this paper only transparencies were available. Please find enclosed the table of contents, a selection of figures and conclusions.

Dr. Joachim Wolf
Linde Gas AG,
Höllriegelskreuth
Joachim.Wolf@Linde.de

Table of Contents

Basic Figures

- why hydrogen? / why liquid hydrogen?
- projects / experience

Liquid Hydrogen Tank Systems

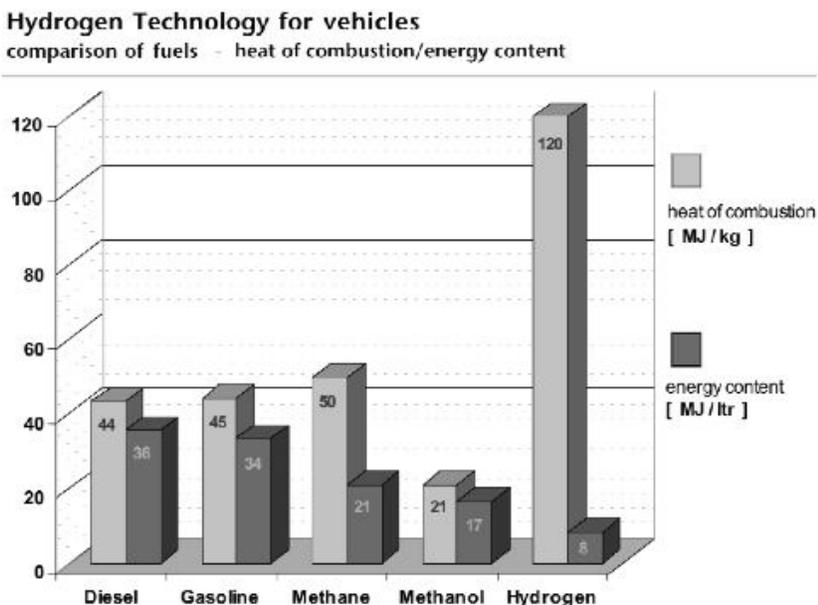
- manufacturing
- purpose design tanks / autonomy phase

Liquid Hydrogen Filling Systems

- coupling
- logistic / concepts / filling stations

Conclusion, Status, Prospect

Figure 1
Energy content and
combustion heat
of different fuels



Hydrogen Technology

comparison of LH₂ and CGH₂ – energie content of Hydrogen –

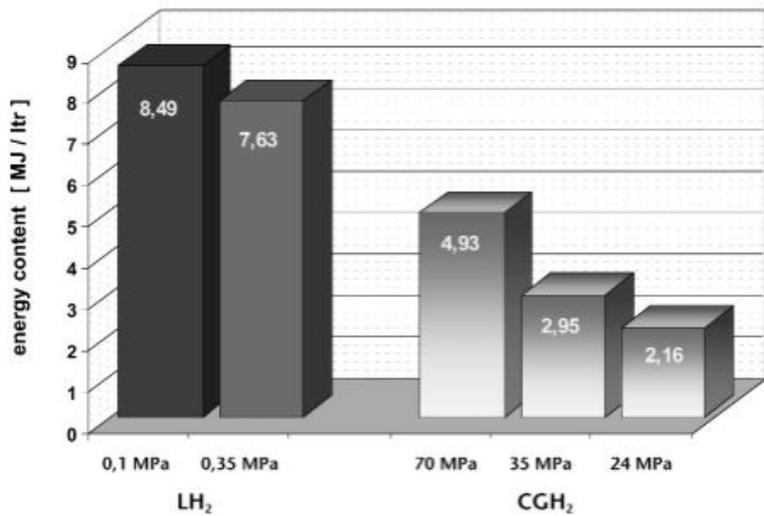


Figure 2
Energy content
of hydrogen

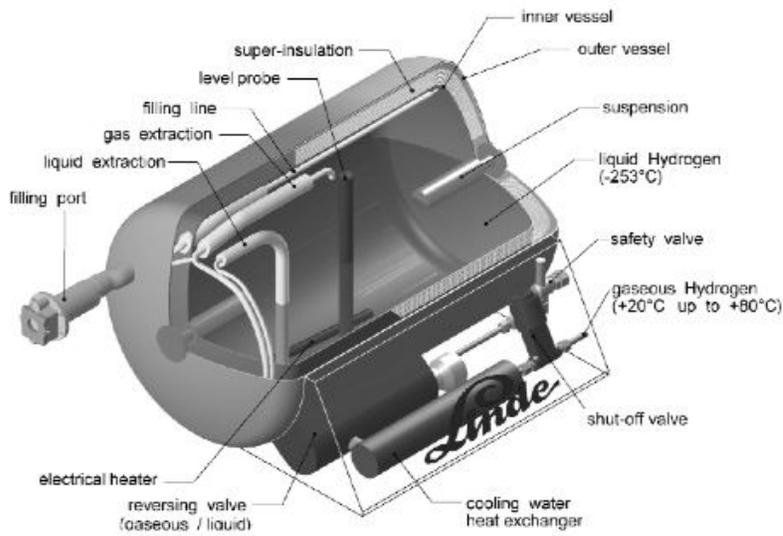


Figure 3
LH₂ Tank – Improvement
of autonomy

Figure 4
Public LH₂ filling station
at airport Munich



Conclusions:

Infrastructure and filling stations of a hydrogen technology for vehicles have to fulfil the following requirements:

- **Competitive**

The costs of the energy carrier hydrogen must be comparable to the costs of conventional fuels.

The costs of a hydrogen infrastructure must be comparable to the investment for a conventional infrastructure.

- **Compact & Capable of Being Integrated**

A hydrogen filling station must be capable of being integrated into an existing conventional fuel station.

That means a hydrogen filling station must be compact and must be operable without additional professional personnel.

- Universal

The hydrogen filling station must be able to deliver pressurised hydrogen (CGH₂) as well as deep cold liquefied hydrogen (LH₂).

- Flexible

A hydrogen filling station must be flexibly reactive with respect to long-term trends as well as to daily fluctuations of the hydrogen consumption.

- Compatible

The logistic for hydrogen filling stations must fit to the concept of the gasoline companies.

- Forward looking

The initial overall concept must ensure a direct and cost saving transfer from fossil to regenerative generated hydrogen.



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.

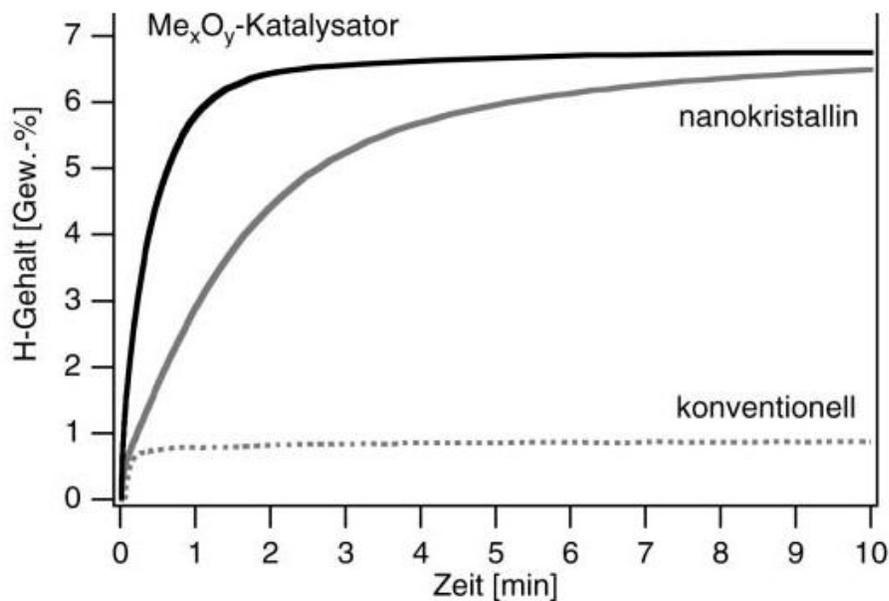
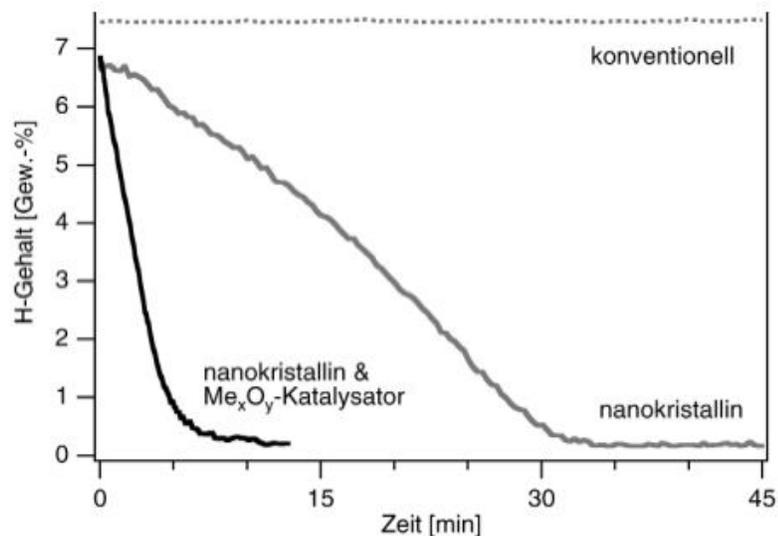


Abbildung 1
Absorptionsverhalten von hochenergiemahlenem nanokristallinen Mg mit und ohne Katalysator im Vergleich zu konventionellem grobkristallinen Mg bei 300 °C ($p = 8,5$ bar)

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.

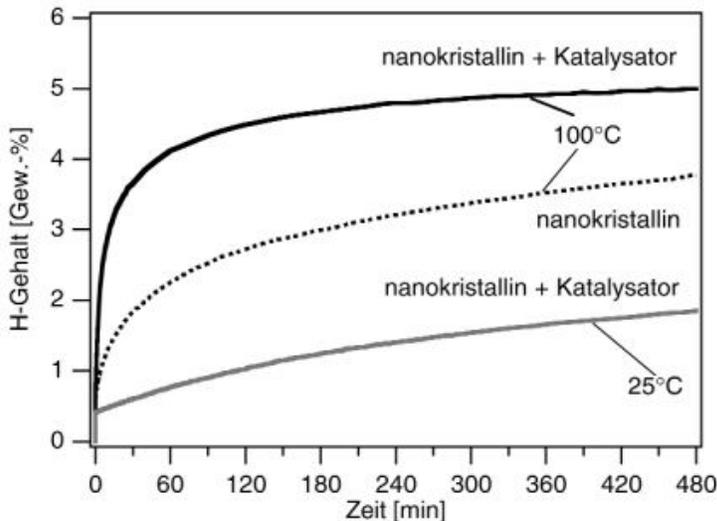


Abbildung 3
Absorptionsverhalten von hochenergiem nanokristallinem Mg mit Katalysator bei reduzierten Temperaturen ($p = 8,5 \text{ bar}$)

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).

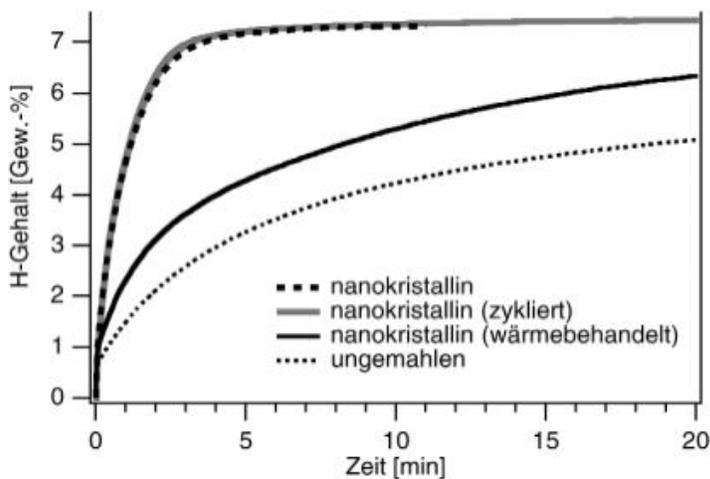
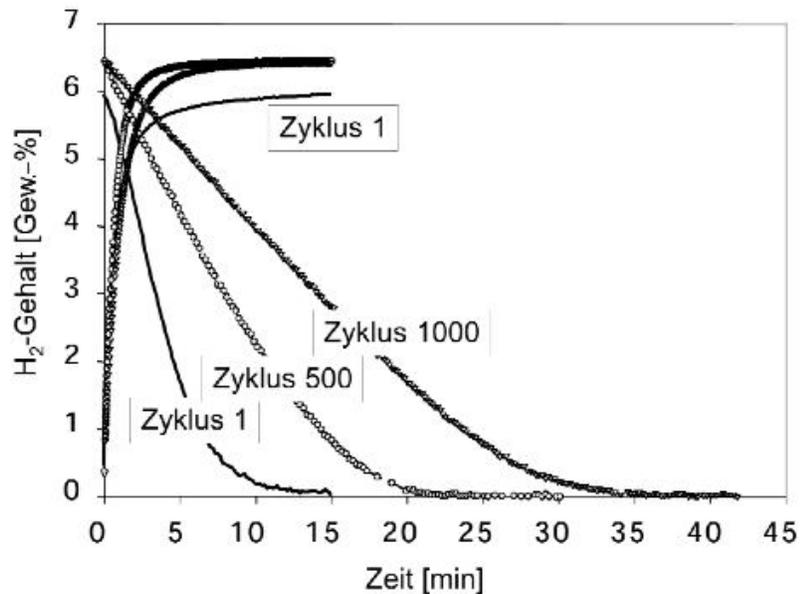


Abbildung 4
Absorptionsverhalten von hochenergiem nanokristallinem Mg nach Zyklieren bei 350 °C sowie nach einer Wärmebehandlung (55 h bei 400 °C) im Vergleich zum ungemahlene Material.

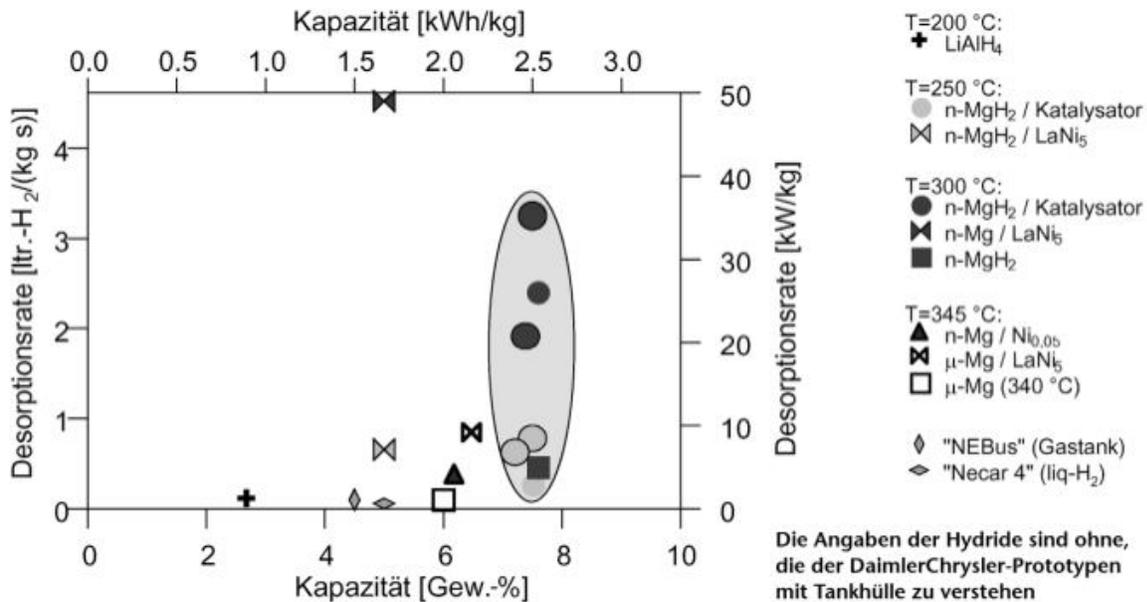
Abbildung 5
Absorptionsverhalten von hochenergiegemahlenem nanokristallinen Mg nach 1, 500 und 1000 Zyklen bei 300 °C (W. Oelerich, Z. Dehouche, T. Klassen, unpublished)



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 Nacar 4 bereits bei 250 °C. Bessere Kinetik wird nur für einen Kompositwerkstoff aus Mg und LaNi₅ erzielt, wobei



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"

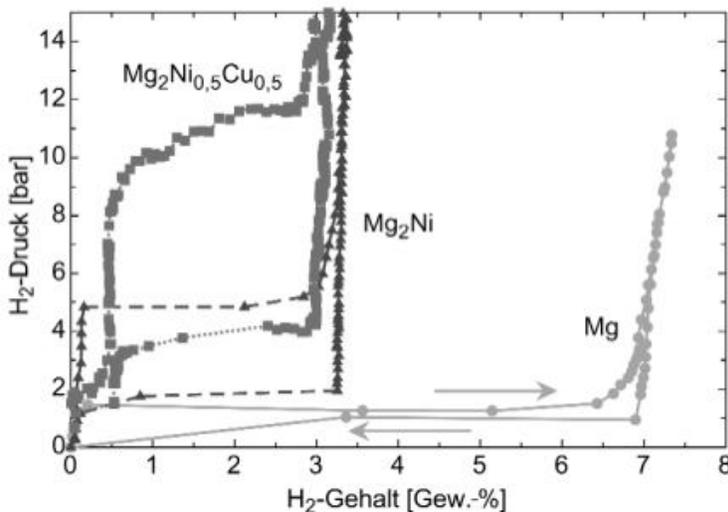


Abbildung 7
Konzentrations-Druck-Isothermen von verschiedenen nanokristallinen Mg-Legierungen im Vergleich zum reinen Mg bei 300 °C



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



Wasserstoffspeicherung in Niedertemperatur-Metallhydriden

Einleitung

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

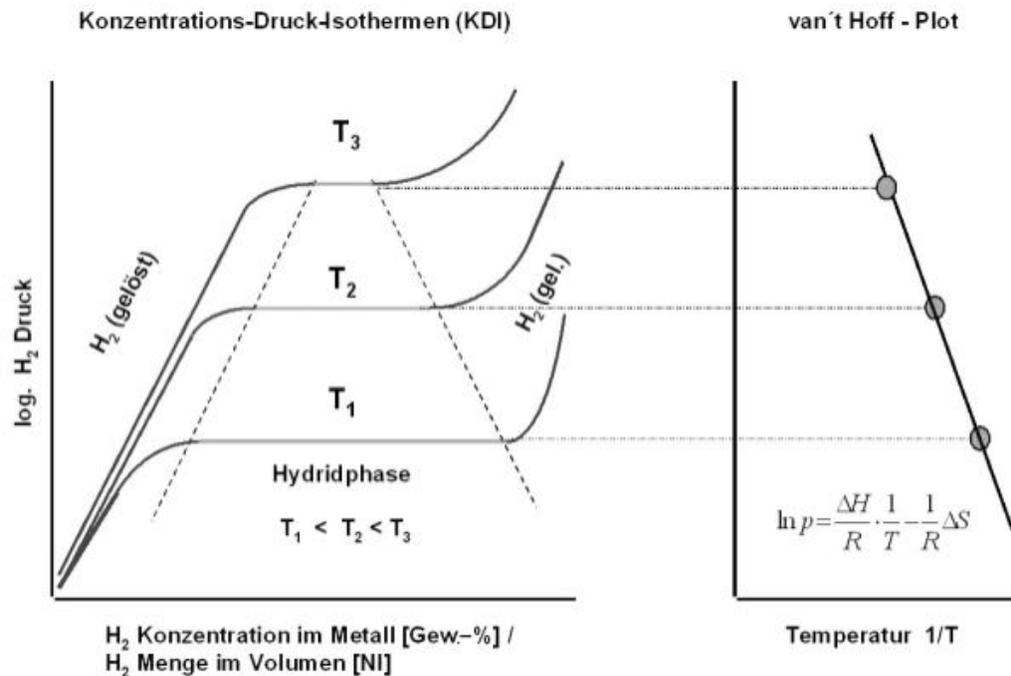
Im Zuge der Nutzung von Wasserstoff als Energieträger taucht immer häufiger die Forderung nach möglichst effektiver Speicherung auf. Speicherverfahren wie Druck- oder Flüssiggas gehören heute zum Stand der Technik, wobei bisher mit keinem der Varianten ein Optimum an Energiedichte und -effizienz erzielt 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.

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-

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



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 $\text{LaMM Ni}_{5-x}\text{Sn}_x$ (max. Speicherkapazität 1,5 Gew.-%) und $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}(\text{MnVFe})_2$ (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 $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}(\text{MnVbFec})_2$ dar, wobei jeweils die Anteile der Einzelelemente geringfügig variiert werden. Auf diese Weise lassen sich weite Bereiche des Arbeitsdruckes legierungstechnisch einstellen.

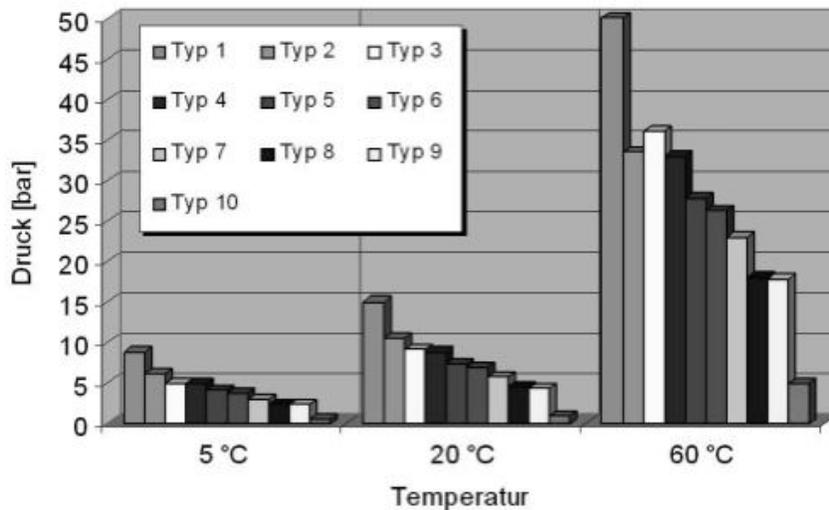


Abbildung 2
 H_2 -Speicherdruck
 bei unterschiedlichen
 Temperaturen für
 verschiedene
 Zusammensetzungen
 der Legierung
 $Ti_x Zr_{1-x}(Mn_a V_b Fe_c)_2$

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.

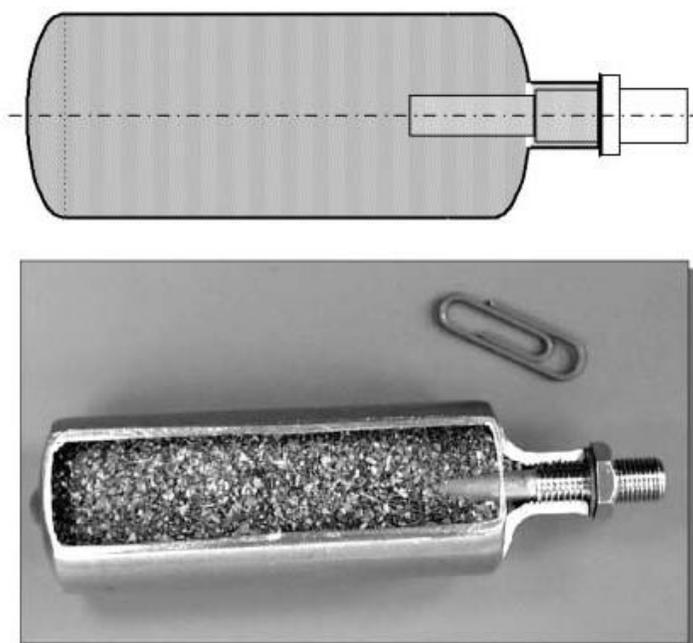
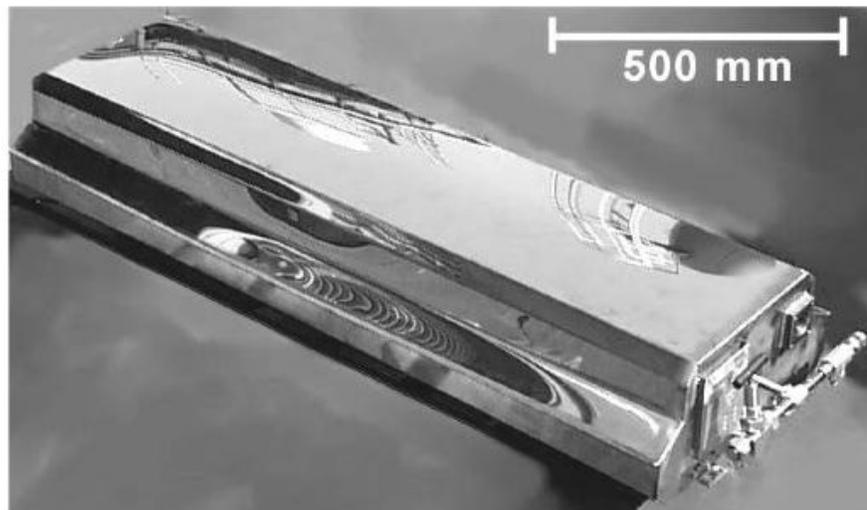


Abbildung 3
 schematische Darstellung
 eines einfach aufgebauten
 Hydridspeichers (oben)
 und Schnitt durch einen
 kleinen 20-Liter-Speicher
 (unten)

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 Hydrid-tank-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 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.

Hydrolysierbare Hydride

Im Rahmen dieses Beitrages wurden verschiedene Systeme zur Herstellung von Wasserstoff mittels hydrolysierbarer Hydride vorgestellt. Die heute für eine technische Anwendung in Frage kommenden, mit Wasser zu Wasserstoff reagierenden Hydride sind im wesentlichen: LiH, NaH, CaH₂ sowie die ternären Verbindungen LiBH₄, NaBH₄ und LiAlH₄.

Michael Specht
Zentrum für
Sonnenenergie- und
Wasserstoff-Forschung
(ZSW), Stuttgart
Michael.specht@zsw-bw.de

Hydrogen Storage Materials (theoretical values)			
Formula	Vol. (l) to store 1 kg H ₂	Specific gravity	Notes
LH ₂	14	0.07	- 252 °C
LiH	6.5	0.82	
BeH ₂	8.2	0.67	very toxic
B ₂ H ₆	11	0.417	toxic
LCH ₄	9.6	0.415	- 175 °C
NH ₃	6.7	0.817	toxic, 10 ppm
NaH	25.9	0.92	
CaH ₂	11	1.9	
AlH ₃	7.1	1.3	
SiH ₄	12	0.68	toxic, 0.1 ppm
KH	27.1	1.47	
LiBH ₄	8.1	0.666	
Al(BH ₄) ₃	11	0.545	
LiAlH ₄	10	0.917	
N ₂ H ₄	7.8	1.011	toxic, 10 ppm

Tabelle 1
Speichermaterialien
für Wasserstoff

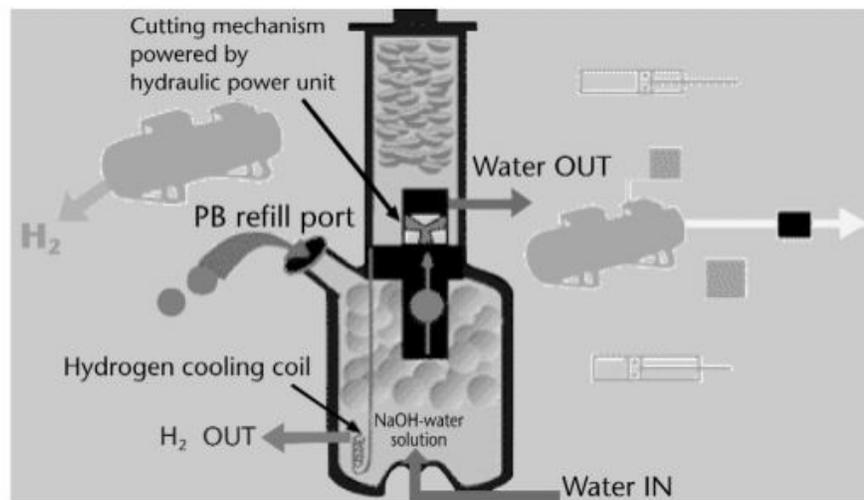
Beispielhaft wurden die Systeme zur Wasserstoffherstellung von Powerball, Millenniumcell und Thermo Power Corporation erläutert.

Tabelle 2

 H_2 von Alkalihydriden

H_2 from Alkali Hydrides	
· stable $NaBH_4/H_2O$ solution (Millennium Cell)	+ addition of catalyst
· alkali hydride slurry (Thermo Power Corporation)	+ addition of water
· alkali hydride PE pellets in water (PowerBall Technologies)	→ cutting of pellets

1. Powerball verwendet NaH , das in eine Kunststoffhülle eingekapselt unter Wasser aufbewahrt wird.

Abbildung 1
PowerBall 2

Bei Wasserstoffbedarf wird die Kunststoffhülle mechanisch zerstört, so dass das Hydrid mit Wasser in Kontakt treten kann. Mit $NaBH_4$ lässt sich eine stabile wässrige Lösung herstellen, die erst bei Kontakt mit einem Katalysator hydrolysiert.

2. Millenniumcell verwendet ein Prinzip, bei dem die wässrige Natriumborhydridlösung über ein Katalysatorbett geleitet wird.

3. Als drittes System wurde das Slurry-Konzept der Thermo Power Corporation erläutert, bei dem eine Aufschlämmung (Slurry) von LiH oder auch CaH₂ in einem mineralischen Öl bzw. in Kohlenwasserstoffen wie Dodekan verwendet wird.

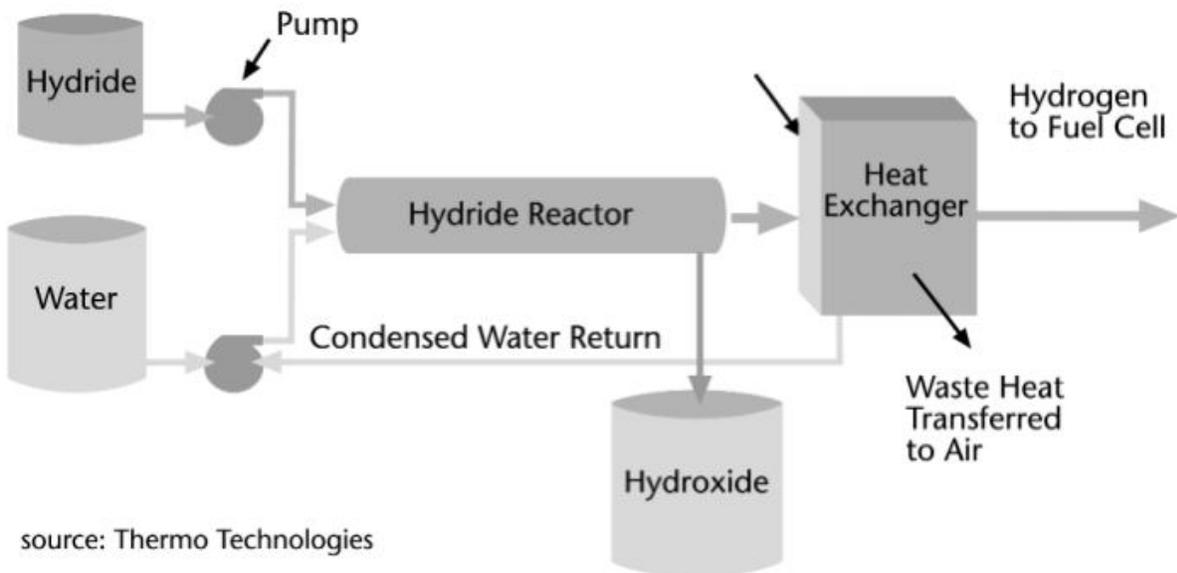


Abbildung 2
Hydrogen Generation
mit Slurry Hydrid System

Wasser und das pumpfähige Hydrid/Öl-Slurry werden getrennt einem Reaktor zugeführt, in dem die Hydrolyse stattfindet.

In einer abschließenden Betrachtung wurden die hydrolysierbaren Hydride bezüglich ihrer Eignung zur Herstellung von Wasserstoff bewertet. Der im Vergleich zu anderen Systemen einfachen Wasserstoffbereitstellung und hohen Speicherdichten stehen gravierende Nachteile in Bezug auf die Regenerierung des verbrauchten Hydrids gegenüber, so dass sie zur Zeit ausschließlich für bestimmte Nischenanwendun-



gen geeignet sein dürften. Insbesondere die schlechte energetische Effizienz, der Einsatz von Kohle als Reduktionsmittel und die damit verbundenen hohen CO_2 -Emissionen sprechen gegen einen breiten Einsatz wasserhydrolysierbarer Hydride zur Wasserstofferzeugung.

Tabelle 3
Bewertung
Hydrolysierbarer Hydride

- einfache Wasserstoffbereitstellung beim Nutzer
- hohe Speicherdichten (vergleichbar mit LH_2 , GCH_2)
- Rückführung des verbrauchten Hydrids notwendig
- aufwändiges, energieintensives Recycling
- mehrere exotherme Reaktionsschritte (Hydrierung, Hydrolyse = Verlust)
- Reduktionsmittel: Kohle (oder CH_4)
- Wasserhaushalt bei niedrigen Temperaturen
- Nischenanwendungen (keine Verwendung z.B. im Verkehr)



FVS-Workshop Wasserstoffspeicherung Schloß Reisenburg, Günzburg

Teilnehmer

Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Adelt, Marius, Dr.	Ruhrgas AG, Abt. TAA, 46284 Dorsten Marius.adelt@ruhrgas.com	
Bauer, Erich	ZAE Bayern, 85748 Garching Erich.bauer@ph.tum.de	
Bonhoff, Klaus, Dr.	FZ Jülich, 52425 Jülich	
Brand, Rolf A.	MTU, 81663 München Karla.renner@mtu-online.com	
Burmeister, Wolfgang	Bayerisches Staatsministerium f. Wirtschaft, 80538 München BurmeisterH2@aol.com	
Buttkewitz, Gerhard, Dr.-Ing.	ATI Küste GmbH, 18059 Rostock Ati-kueste-hro@t-online.de	
Emonts, Bernd, Dr.	FZ Jülich, IWV-3, 52425 Jülich b.emonts@fz-juelich.de	
Führer, Oliver, Dr.	ISET e.V., 34119 Kassel Ofuehrer@iset.uni-kassel.de	
Garche, Jürgen, Prof. Dr.	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), 89081 Ulm Jgarche@zsw-bw.de	
Garn, Axel	Büro für Gasetechnik und Anwendungen, 73252 Lenningen	

Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Geier, Martin	BMW Group, 80788 München Martin.geier@bmw.de	
Hasenauer, Dieter	Adam Opel AG, GAPC IPC 81-90, 65423 Rüsselsheim Dieter.hasenauer@de.opel.com	
Heuer, Walter	DaimlerChrysler AG, 70546 Stuttgart	
Hutter, Christina	WIBA-Koordinationsstelle, 80639 München Chutter@ffe.de	
Isenberg, Gerhard, Dr.	DaimlerChrysler AG, 89013 Ulm	
Jörissen, Ludwig, Dr.	ZSW, 89081 Ulm Ludwig.joerissen@zsw-bw.de	
Kesten, Martin, Dr.	Messer Griesheim GmbH, 47805 Krefeld Martin.kesten@messer.de	
Klassen, Thomas, Dr.-Ing.	GKSS, Institut für Werkstoff- forschung, 21503 Geesthacht Thomas.klassen@gkss.de	Seite 12
Menzen, Georg, Dr.	BMWi III A8, 53107 Bonn MENZEN@BMWi.BUND.de	
Oelerich, Wolfgang, Dr.-Ing.	GKSS-Forschungszentrum, 21502 Geesthacht Wolfgang.oelerich@gkss.de	
Otto, Andreas	GfE Metalle und Materialien GmbH, 90431 Nürnberg Ao@gfe-online.de	Seite 22
Pflüger, Thomas, Dr.	Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst BW, 70173 Stuttgart	



Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Rainer, Hans	E.ON Energie AG, 80333 München	
Rickert, Ingo, Dr.	Fördergesellschaft Erneuerbare Energien e.V. Berlin, 12555 Berlin FEE-ev@t-online.de	
Schlegel, Dieter	Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE (Fraunhofer ISE), 79110 Freiburg Dieter.schlegel@ise.fhg.de	
Schmidtchen, Ulrich, Dr.	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 12200 Berlin Ulrich.schmidtchen@bam.de	Seite 6
Schnurrnberger, Werner, Dr.	Deutsches Luft- und Raumfahrt- zentrum (DLR), 70569 Stuttgart Schnurrnberger@dlr.de	
Schöll, Wolfgang, Dr.	Wirtschaftsministerium NRW, 40190 Düsseldorf Wolfgang.schoell@mwmev.nrw.de	
Specht, Michael, Dr.	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), 70565 Stuttgart Michael.specht@zsw-bw.de	Seite 29
Stadermann, Gerd, Dr.	FVS c/o HMI, 12489 Berlin Fvs@hmi.de	
Stöver, Detlev, Prof. Dr.	FZ Jülich, IWV-1, 52425 Jülich d.stoever@fz-juelich.de	

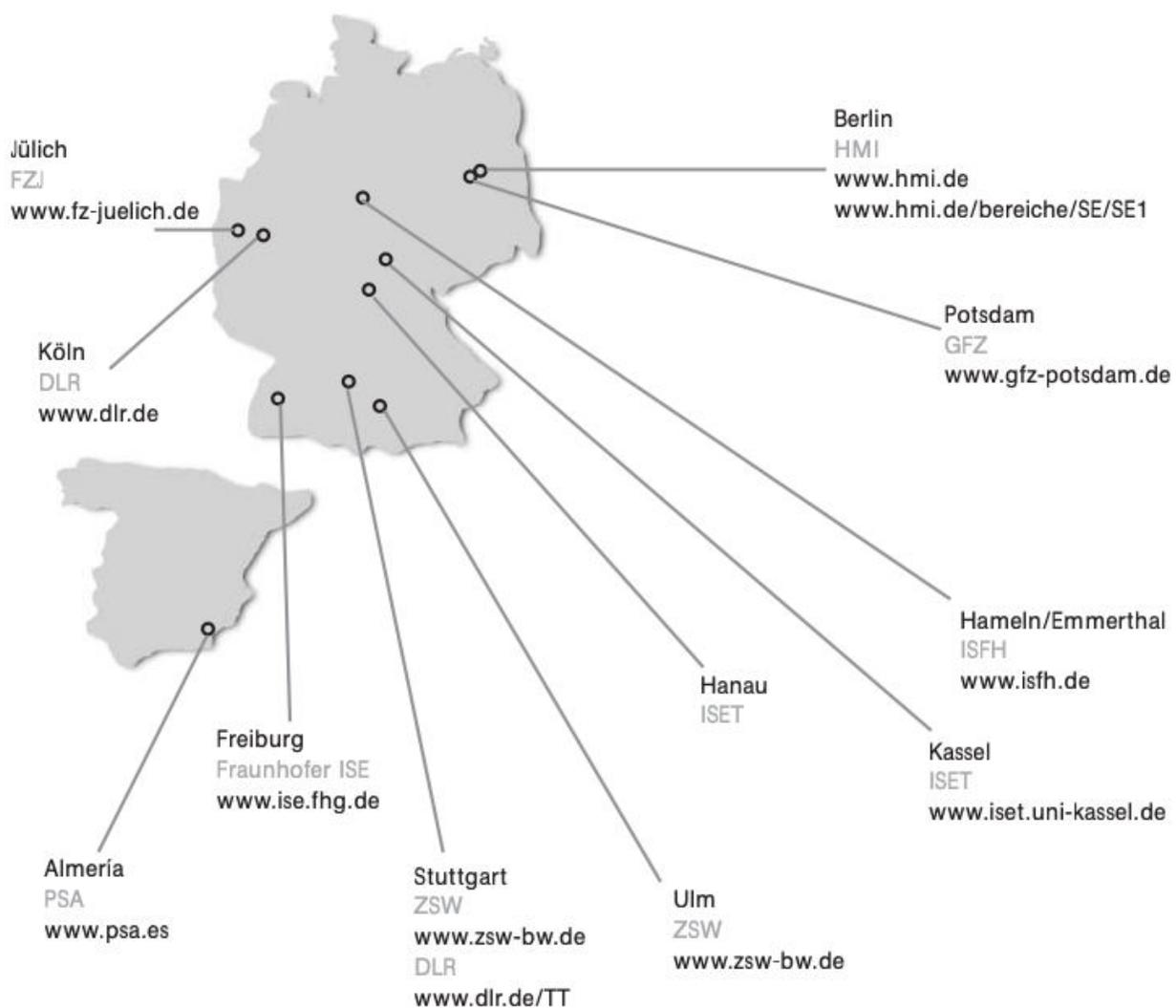
Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Thienen, Norbert von, Dr.	FZ Jülich, Projektträger ETN, 52425 Jülich Info@pt-etn.tz-juelich.de	
Weinmann, Oliver, Dr.	HEW, 22297 Hamburg	
Wevers, Markus	VDI Technologiezentrum, 40002 Düsseldorf Wevers@vdi.de	
Wolf, Joachim, Dr.	Linde Gas AG, 82049 Höllriegelskreuth Joachim.Wolf@Linde.de	Seite 8
Zieger, Josef, Dr.	DaimlerChrysler AG, 70546 Stuttgart Josef.zieger@daimlerchrysler.com	
Zittel, Werner, Dr.	LBST, 85521 Ottobrunn Zittel@lbst.de	



Standorte der Mitgliedsinstitute



FVS ForschungsVerbund
Sonnenenergie



ForschungsVerbund Sonnenenergie • Geschäftsstelle c/o Hahn-Meitner-Institut • Kekuléstraße 5 • D-12489 Berlin Telefon: (030) 670 53-338
Telefax: (030) 670 53-333 • E-Mail: fvs@hmi.de • www.FV-Sonnenenergie.de

Anschriften der Mitgliedsinstitute



DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
Linder Höhe • D-51147 Köln
Telefon (0 22 03) 601-0
Telefax (0 22 03) 637-10
E-Mail: Pressestelle@dlr.de • www.dlr.de
Standort Stuttgart
Pfaffenwaldring 38-40
D-70569 Stuttgart
Telefon (0711) 68 62-0
Telefax (0711) 68 62-349
E-Mail: friedrich.alber@dlr.de



PSA Plataforma Solar de Almería
Apartado 39 • E-04200 Tabernas (Almería)
Telefon (0034) 950-38 79 48
Telefax (0034) 950-36 53 13
E-Mail: christoph.richter@psa.de
www.psa.es



FZJ Forschungszentrum Jülich GmbH
D-52425 Jülich
Telefon (0 24 61) 61-46 61
Telefax (0 24 61) 61-46 66
E-Mail: p.schaefer@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de



Fraunhofer ISE
Fraunhofer-Institut
für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstr. 2 • D-79110 Freiburg
Telefon (07 61) 45 88-0
Telefax (07 61) 45 88-100
E-Mail: k.schneid@ise.fhg.de
www.ise.fhg.de



GFZ GeoForschungsZentrum Potsdam
Stiftung des öffentlichen Rechts
Telegrafenberg • D-14473 Potsdam
Telefon (0331) 288-10 40
Telefax (0331) 288-10 44
E-Mail: ossing@gfz-potsdam.de
www.gfz-potsdam.de



HMI Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH
Glienicke Straße 100 • D-14109 Berlin
Telefon (030) 80 62-20 34
Telefax (030) 80 62-29 98
E-Mail: robertson@hmi.de • www.hmi.de



HMI
Institutsteil Adlershof • Abt. Photovoltaik
Kekuléstraße 5 • D-12489 Berlin
Telefon (030) 670 53-353
Telefax (030) 670 53-333
E-Mail: lips@hmi.de



ISFH Institut für Solarenergieforschung
GmbH Hameln/Emmerthal
Am Ohrberg 1 • D-31860 Emmerthal
Telefon (0 51 51) 9 99-0
Telefax (0 51 51) 9 99-400
E-Mail: info@isfh.de
www.isfh.de

ISET Institut für Solare Energiever-
sorgungstechnik Verein an der Universität
Gesamthochschule Kassel e.V.
Königstor 59 • D-34119 Kassel
Telefon (05 61) 72 94-0
Telefax (05 61) 72 94-100
E-Mail: mbox@iset.uni-kassel.de
www.iset.uni-kassel.de

Standort Hanau
Rodenbacher Chaussee 6 • D-63457 Hanau
Telefon (0 61 81) 58-27 01
Telefax (0 61 81) 58-27 02
E-Mail: hanau@iset.uni-kassel.de



ZSW Zentrum für Sonnenenergie- und
Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg
Gemeinnützige Stiftung
Heißbrühlstraße 21C • D-70565 Stuttgart
Telefon (07 11) 78 70-0
Telefax (07 11) 78 70-100
E-Mail: frietsch@zsw-bw.de
www.zsw.de

Geschäftsbereich Ulm
Helmholtzstraße 8 • D-89081 Ulm
Telefon (07 31) 95 30-0
Telefax (07 31) 95 30-666



FVS ForschungsVerbund Sonnenenergie
Geschäftsstelle
Kekuléstraße 5 • D-12489 Berlin
Telefon (030) 670 53-338
Telefax (030) 670 53-333
E-Mail: fvs@hmi.de
www.FV-Sonnenenergie.de



Impressum

FVS-Workshop Wasserstoffspeicherung, Günzburg
Veranstalter: ZSW Zentrum für Sonnenenergie-
und Wasserstoff-Forschung

FVS-Workshop Wärmespeicherung, Köln
Veranstalter: DLR Deutsches Zentrum für
Luft- und Raumfahrt e.V.

Herausgeber:

FVS ForschungsVerbund Sonnenenergie

Geschäftsstelle

c/o Hahn-Meitner-Institut

Kekuléstraße 5 • D-12489 Berlin

Telefon (030) 670 53-338

Telefax (030) 670 53-333

E-Mail: fvs@hmi.de

www.FV-Sonnenenergie.de

Redaktion:

Dr. Klaus Heidler

Solar Consulting

Satz und Layout:

peperoni Werbeagentur GmbH

Druck:

Druckhaus am Treptower Park

Am Treptower Park 28 – 30

12435 Berlin

ISSN: 0949-1082