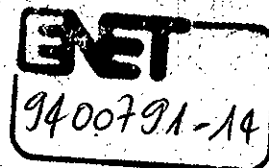


Metallhydride als Energiespeicher

Anwendungen in Batterien und Brennstoffzellen



Metallhydride gewinnen als Wasserstoffspeicher und als Elektrodenmaterial immer mehr an Bedeutung. Bereits heute werden sie im weltweit am häufigsten verkauften Akkumulatortyp eingesetzt. In Zukunft könnten Metallhydride ein wichtiger Bestandteil einer nachhaltigen und umweltfreundlichen Energietechnologie sein.

Das Hauptvorkommen für Wasserstoff auf der Erde sind die Ozeane. Zwei Wasserstoffatome bilden zusammen mit einem Sauerstoffatom das Wassermolekül. Wasserstoffgas (H_2) kann daher durch elektrochemische Spaltung (Elektrolyse) des Wassermoleküls gewonnen werden. Die dazu notwendige Energie liefert zum Beispiel die Sonne. In photovoltaischen Zellen wird die Sonnenenergie in hochwertige elektrische Energie umgewandelt, welche zur Dissoziation (Spaltung) von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff eingesetzt oder direkt in Batterien gespeichert werden kann. Der bei der Elektrolyse entstehende Sauerstoff kann in die Umgebung entweichen und wird auf natürliche Weise in der Atmosphäre verteilt.

Transport und Lagerung von Wasserstoff sind verhältnismässig aufwendig. Der Wasserstoff wird gasförmig in Druckflaschen oder flüssig in Kryobehältern bei $-253^\circ C$ zum Verbraucher transportiert. Hier wird er dann mit Sauerstoff zu Wasser verbrannt (thermisch oder in einer Brennstoffzelle). Die dabei freiwerdende Energie kann genutzt werden. Von der Elektrolyse des Wassers bis zur Verbrennung des Wasserstoffs ergibt sich so ein Kreislauf (Bild 1), in dem die Sonnenenergie temporär gespeichert und zum Verbraucher transportiert wird.

Die heute gebräuchlichen Methoden zur Lagerung von Wasserstoff sind seiner industriellen Verwertung angepasst und bieten die dazu nötige Sicherheit. Die Lagerung von gasförmigem Wasserstoff verlangt dickwandige Stahlbehälter. Bei

einem Druck von 136 bar wiegt Wasserstoff zusammen mit der Stahlflasche rund 30mal soviel wie eine energetisch gleichwertige Menge Benzins, wobei 99% des Gewichts auf die Stahlflasche entfallen. Gleichzeitig braucht der Behälter 24mal soviel Platz wie ein entsprechender Benzintank. Ausser durch hohen Druck kann der Volumenbedarf von Wasserstoff auch durch Verflüssigung verringert werden. Dazu muss dem Gas so lange Wärmeenergie entzogen werden, bis es bei $-253^\circ C$ zu Flüssigkeit kondensiert. Dieser Prozess benötigt 40–50% derjenigen Energie, die später bei der Verbrennung gewonnen werden können.

Wasserstoff kann mit Luft in Verbrennungsmotoren oder thermischen Anlagen verbrannt werden. Die Verbrennung ist umweltfreundlich, weil das Reaktions-

produkt Wasser nur Spuren von Stickoxiden (NO_x) enthält. Wasserstoff kann auch in Brennstoffzellen mit Luft oder Sauerstoff verbrannt werden. Dabei entsteht wie in einer Batterie auf direktem Wege elektrische Energie.

Eine alternative und sichere Methode zur Speicherung des Wasserstoffes stellen die Metallhydride dar. Dabei handelt es sich um elementare Metalle oder Metalllegierungen, in denen Wasserstoff gelöst werden kann. Metallhydride stellt man entweder durch Beladen des Metalls mit gasförmigem Wasserstoff, durch elektrochemisches Beladen oder direkt aus wasserstoffhaltigen Verbindungen her.

Metallhydride

Viele elementare Metalle, intermetallische Verbindungen und ein- oder mehrphasige Legierungen sind in der Lage, Wasserstoffatome (H) oder die Isotope Deuterium (D) und Tritium (T) zwischen den Atomen des Metallgitters einzulagern und chemisch zu binden. Diese Einlagerungsverbindungen nennt man Metallhydride, Metall-Wasserstoff-Legierungen oder auch Wasserstoffschwämme. Metalle, die Wasserstoff «ohne grossen Aufwand» absorbieren und desorbieren, können als reversible Speicher für Wasser-

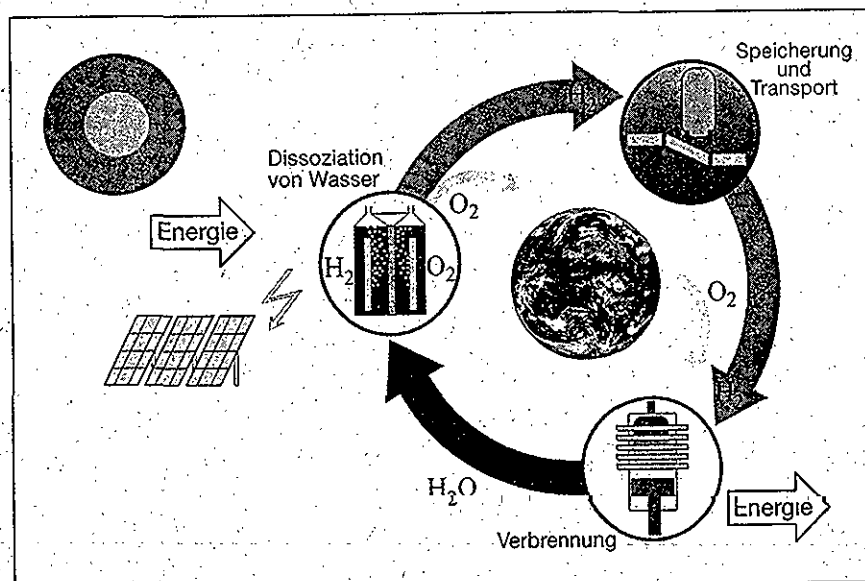


Bild 1: Wasserstoffkreislauf

Wasserstoff wird durch Spaltung des Wassers mit Hilfe von Sonnenenergie hergestellt und zum Verbraucher transportiert, wo die Energie durch Verbrennung zurückgewonnen wird.

Adresse der Autoren

Dr. Andreas Züttel und Prof. Dr. Louis Schlapbach, Universität Fribourg
Physik-Institut, Pérolles, 1700 Fribourg

stoff eingesetzt werden. Ein Metallhydridspeicher wird charakterisiert durch

- die Menge Wasserstoff, die pro Gewichts- und Volumeneinheit reversibel (umkehrbar) gespeichert werden kann
- die Temperatur und den Druck, die für den Betrieb des Speichers erforderlich sind; die Reaktionswärme beziehungsweise Bildungsenthalpie der Metallhydridbildung
- Kinetik der Absorption und Desorption
- zyklische Lebensdauer

Für die Speicherung von Wasserstoff stehen verschiedene Familien von intermetallischen Verbindungen im Vordergrund, welche sich aus einem Element mit grosser Wasserstoffaffinität (A-Element) und einem Element mit geringer Wasserstoffaffinität (B-Element) zusammensetzen (Tabelle I).

Steht ein Metall mit dem Wasserstoffgas im Gleichgewicht (Bild 2), so wird anfänglich Wasserstoff im Metall auf Zwischengitterplätzen gelöst (Festkörperlösung). In dieser Lösungsphase (α -Phase) steigt bei kleiner Konzentration der Wasserstoffdruck an. Erreicht die Konzentration einen bestimmten Wert (ungefähr 0,1 Wasserstoffatom pro Metallatom), beginnt sich die Hydridphase (β -Phase) aus der Lösungsphase zu bilden. Im Bereich der Koexistenz von Lösungsphase und Hydridphase wächst die Konzentration bei konstantem äusserem Druck (Plateau). Nachdem die Hydrid-

Tabelle I Die wichtigsten Gruppen intermetallischer Verbindungen, welche Hydride bilden, mit Prototyp und Struktur

Intermetallische Verbindung	Prototyp	Struktur
AB_5	LaNi ₅	hexagonal
AB_2	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	Laves Phasen, hexagonal oder kubisch
$AB-A_2B$	TiNi-Ti ₂ Ni	Legierung
AB	TiFe	kubisch
A_2B	Mg ₂ Ni	kubisch

phase vollständig ausgebildet ist, kann weiter Wasserstoff in der Hydridphase gelöst werden. Der Gleichgewichtsdruck steigt jetzt wieder mit der Konzentration an. Der Plateaudruck und die Plateaulänge in den Druck-Konzentrations-Isothermen sind temperaturabhängig. Es gibt eine kritische Temperatur T_c , bei der das Plateau verschwindet. Für Temperaturen $T > T_c$ erfolgt der Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ kontinuierlich. Bei einer gegebenen Temperatur T ist der Plateaudruck für die Isotope D_2 und T_2 verschieden vom Plateaudruck für Wasserstoff (H_2). Dieses Phänomen, der sogenannte Isotopeneffekt, kann zur Trennung der verschiedenen Isotope des Wasserstoffes genutzt werden.

Wasserstoffatome, die im Kristallgitter des Metalls zwischen die Metallatome eingelagert werden, besetzen entweder tetraedrisch oder oktaedrisch angeordnete Zwischengitterplätze. Im ersten Fall ist jedes Wasserstoffatom von vier, im

zweiten von sechs Metallatomen umgeben. Das Wasserstoffatom ist zwar klein und wird durch die chemische Bindung an das Metall noch kleiner, dennoch verspannt und verzerrt der Einbau des Wasserstoffatoms das Metallgitter gewaltig. Das Kristallgitter des Metallhydrids ist im Vergleich zum Gitter des reinen Metalls um 10 bis 20 Vol.-% gedehnt. Die Dehnung erfolgt oft anisotrop, das heisst, das Metall dehnt sich in die verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedlich stark aus.

Ein nur teilweise beladenes Metall besteht aus einem Gemisch von voll beladenen und fast leeren Metallhydrid-Körnern. Dadurch entstehen mechanische Spannungen, die spröde Metalle beim ersten Beladen zum Zerbrechen bringen können. Dabei entsteht ein Pulver mit einer Korngrösse ≈ 5 bis $10 \mu m$. Die Rissbildung und das Zerfallen sind extreme Folgen der Versprödung von Metallen durch die Absorption von Wasserstoff (Bild 3). Nach mehreren Absorptions-Desorptionszyklen wird meistens eine stabile Korngrösse $\leq 5 \mu m$ mit einer spezifischen Oberfläche von $0,1$ bis $1 m^2/g$ erreicht. Der Effekt der Versprödung durch Wasserstoffabsorption wird in der Fabrikation von Permanentmagneten aus $SmCo_5$ und $Nd_2Fe_{14}B$ anstelle des mechanischen Pulverisierens angewendet.

Für viele Anwendungen geeignete Metallhydride weisen einen Plateau-Gleichgewichtsdruck $P_{eq} = 1$ bar bei Zimmertemperatur (300 K) auf, was einer Bildungsenthalpie $\Delta H = -19 kJ/mol_H$ entspricht. Die Bildungsenthalpie hängt stark mit der Zusammensetzung der intermetallischen Verbindungen zusammen und lässt sich in gewissen Bereichen durch geeignete Wahl der Elemente beeinflussen. Die Bildung des Metallhydrids führt zu einer grossen Entropieänderung im System, die sich durch eine starke Wärmetönung der Reaktion bemerkbar macht. Die Entropieänderung ist hauptsächlich durch das Wasserstoffgas gegeben und somit für die meisten Hydride etwa gleich gross. Bei der exothermen Absorption wird Wärme frei

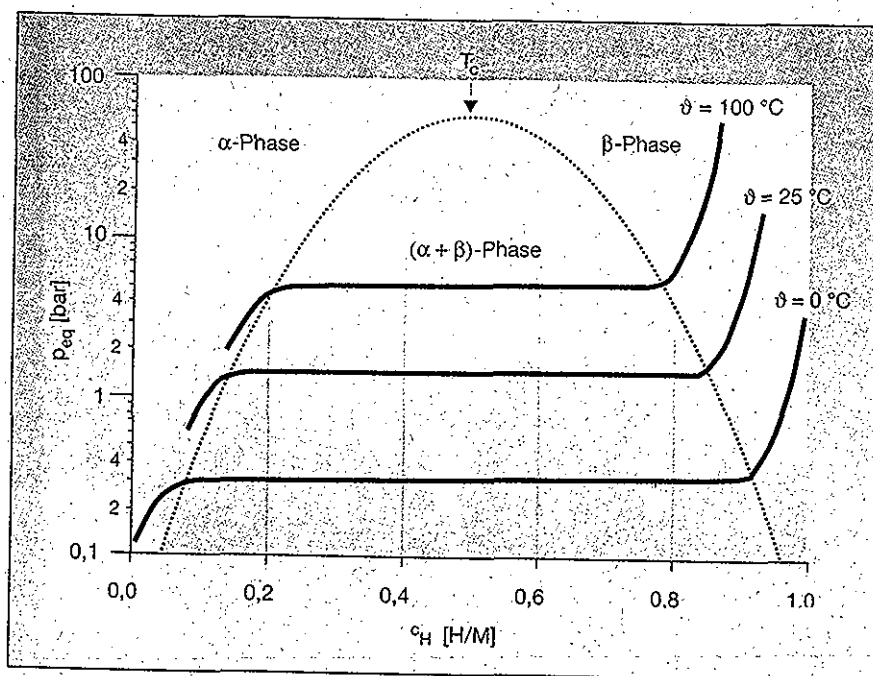


Bild 2 Druck-Konzentrations-Isothermen für die Festkörperlösung des Wasserstoffs (α -Phase) und die Hydridbildung (β -Phase)

Der Zweiphasenbereich ist durch das flache Plateau mit dem Gleichgewichtsdruck $P_{eq}(T)$ charakterisiert. Für Isothermen mit $T = T_c$ verschwindet das Plateau.

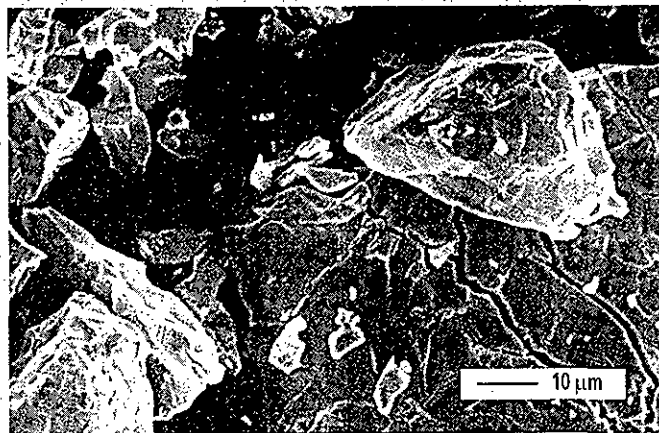


Bild 3 Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Metallhydridprobe nach dem ersten Wasserstoff-Absorptions-Desorptions-Zyklus

(rund 19 kJ/mol_H). Diese Wärme muss dem Speicher bei der endothermen Desorption wieder zugeführt werden.

Im bisher beschriebenen idealisierten Metallhydrid ist das Plateau exakt flach und die kleinste Differenz zwischen Gasdruck und Plateaudruck verursacht Absorption oder Desorption entlang des Plateaus. In einem realen Metall-Wasserstoff-System liegt der Plateaudruck für die Absorption etwas höher als für die Desorption (Hysterese). Die Konzentration des Wasserstoffs im Metallhydrid verhält sich also ähnlich wie die Magnetisierung in einem ferromagnetischen Metall. Zudem ist das Plateau nicht exakt flach, sondern steigt mit wachsender Konzentration leicht an.

Die Wasserstoff-Absorption und -Desorption verlaufen nicht beliebig schnell; die Reaktion beinhaltet mehrere aufeinanderfolgende Schritte: Diffusion im Gas, Chemisorption und Dissoziation des Moleküls, Diffusion im Metallgitter, Nukleation und Wachstum der Hydridphase. Der langsamste Schritt bestimmt die Kinetik der Wasserstoff-Absorption und -Desorption. Dabei spielt die Oberfläche der Metalle, also der Chemisorptionsschritt, eine entscheidende Rolle. Metalle, die mit Luft in Kontakt waren, sind mit Oxidschichten belegt, welche oft die Oberflächenreaktionen hemmen oder blockieren. Einen ähnlichen Effekt haben auch auf der Oberfläche absorbierte Spuren von SO₂, H₂S oder CO. In solchen Fällen können Aktivierungsprozesse im Vakuum oder in Wasserstoff erforderlich sein.

In aktivierten Metallhydridbetten technischer Grösse ist die Kinetik immer durch den Wärmeaustausch begrenzt. Im Absorptionsprozess führt die Reaktionswärme bei ungenügendem Wärmeaustausch zu einer Temperaturerhöhung und damit zu einer Erhöhung des Plateaudruckes $P_{eq}(T)$, bis der von aussen

angelegte Wasserstoffgasdruck nicht mehr ausreicht, um die Reaktion aufrecht zu erhalten.

Anwendungen von Metallhydriden

Die Anwendungen von Metallhydriden sind von mannigfaltiger Natur. Vor allem werden sie als Speicher von gasförmigem Wasserstoff, als Elektroden in elektrochemischen Zellen (wiederaufladbare Batterien), als Wärmepumpen und Quellen atomaren Wasserstoffs oder zur Reinigung von Wasserstoff eingesetzt.

Elektroden, in wiederaufladbaren Batterien, stellen wirtschaftlich die wichtigste Anwendung dar. Diese Batterien

haben heute bereits ein grösseres Marktvolumen als Nickel/Cadmium-Batterien (Ni/Cd). Metallhydrid-Batterien (MH) weisen eine höhere Energiedichte als Ni/Cd-Batterien auf und zeigen keinen Memory-Effekt. Zudem sind MH-Batterien frei von Cadmium und Quecksilber. Die Metallhydrid-Batterie besteht aus einer Metallhydrid- und einer Nickelhydroxid-Elektrode (Bild 4). Beim Entladen reagiert an der Metallhydrid-Elektrode der Wasserstoff mit den Hydroxidionen im Elektrolyten zu Wasser, und ein Elektron verbleibt auf der Elektrode. An der Gegenelektrode entsteht aus dem Wasser und einem Elektron wiederum ein Hydroxidion. Die Gesamtreaktion ist vollständig reversibel. Die Lebensdauer der Metallhydridbatterien ist jedoch beschränkt durch Korrosion der Metall-Elektrode und durch den Verlust von Elektrolytflüssigkeit durch Überladen. Die MH-Batterien weisen eine Spannung von 1,2 V und Energiedichten von rund 60 Wh · kg⁻¹ auf. Moderne Zellen können bis zu 1500 mal wieder aufgeladen werden und lassen sich in weniger als einer halben Stunde vollständig entladen. Wesentlicher Nachteil der MH-Batterien ist die grosse Masse der zurzeit eingesetzten Speicherlegierungen mit Dichten von 5 bis 7 g/cm³. Die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Metallhydride zielen deshalb darauf, Wasserstoff-Speichermaterialien mit niedrigerer Dichte und höherer Energiedichte zu suchen. Wir

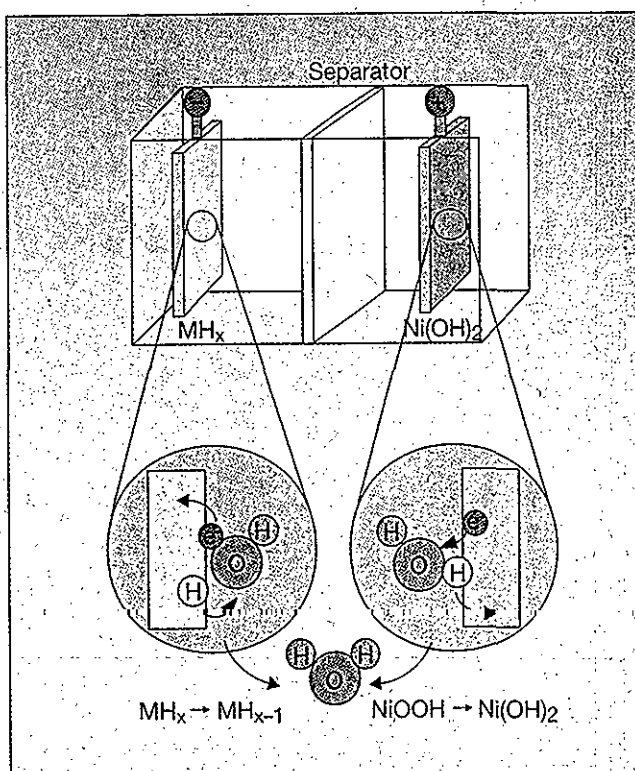


Bild 4 Schematische Darstellung einer Metallhydrid-Batterie

konnten kürzlich zeigen, dass bestimmte röhrenförmige Kohlenstoffstrukturen (Nanotubes) im Elektrolyten pro Masse mehr als doppelt soviel Wasserstoff speichern können als die heute in MH-Batterien eingesetzten Legierungen.

Aufgrund der Fortschritte in der Brennstoffzellenentwicklung wird die stationäre und mobile Speicherung von Wasserstoffgas schon in naher Zukunft an Bedeutung gewinnen. Metallhydride eignen sich besonders gut für diese Anwendung, weil sie etwaige Verunreinigungen binden können. Während der Wasserstoff absorbiert, gespeichert und wieder desorbiert wird, reagieren Verunreinigungen

irreversibel mit dem Metall und werden gebunden. Der desorbierte Wasserstoff ist daher ultra rein (weniger als 10 ppb Verunreinigungen). Dadurch wird verhindert, dass die empfindlichen Elektroden in Brennstoffzellen vergiftet werden. Die leider noch schweren Speicher enthalten etwa 1 bis 5 Gew.-% Wasserstoff.

Metallhydride lassen sich in FCKW (Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe)-freien thermischen Maschinen einsetzen. Dabei werden zwei Metallhydride 1 und 2 unterschiedlicher Stabilität je zu einem Metallhydridbett verpackt und können zum Beispiel als Wärmepumpe in einem stofflich geschlossenen System geschaltet

werden. Ein und derselbe Wasserstoff wird bei verschiedenen Temperaturen T_{mittel} , T_{tief} und T_{hoch} zwischen beiden Hydriden hin und her gepumpt. Vorteil solcher thermischer Maschinen wie Wärmepumpen, Kühlmaschinen und Kompressoren auf der Basis von Metallhydriden ist, dass diese Anlagen keine mechanisch bewegten Teile aufweisen.

Heute stehen wir nicht nur kurz vor dem Beginn eines neuen Jahrtausends; die Zeit ist auch reif für einen neuen Umgang mit Energie. Wir stehen kurz vor dem Übergang aus einer Zeit, in der die Menschheit natürliche Reserven wie die fossilen Brennstoffe abbaut und irreversibel verbrennt, in eine Zeit nachhaltiger reversibler Wasserstofftechnologie.

Les hydrures métalliques comme accumulateurs d'énergie

Les hydrures métalliques jouent un rôle de plus en plus important comme accumulateurs d'hydrogène et comme matériaux d'électrodes et s'utilisent d'ores et déjà dans le type d'accumulateur désormais le plus vendu au monde. Les hydrures métalliques pourraient devenir un élément important d'une technologie énergétique durable et respectueuse de l'environnement. Parmi les applications, il faut citer avant tout les accumulateurs à hydrogène gazeux, les électrodes de cellules électrochimiques (batteries rechargeables), les pompes à chaleur, les sources d'hydrogène atomique ou l'épuration d'hydrogène.

Literatur

- [1] L. Schlapbach (ed.): Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Springer Series Topics in Applied Physics, Vol. 63 (1988).
- [2] L. Schlapbach (ed.): Hydrogen in Intermetallic Compounds II. Springer Series Topics in Applied Physics, Vol. 67 (1992).
- [3] J.H. Westbrook and R.L. Fleischer (eds.): Intermetallic Compounds. New York: John Wiley & Sons 1995.
- [4] H. Buchner: Energiespeicherung in Metallen. Wien, New York: Springer Verlag 1982.
- [5] G. Alefeld and J. Völkl (eds.): Hydrogen in Metals I. Springer Series Topics in Applied Physics Vol. 28 (1978).
- [6] G. Alefeld and J. Völkl (eds.): Hydrogen in Metals II. Springer Series Topics in Applied Physics Vol. 29 (1978).

Betriebsleiter von Elektroversorgungsunternehmen!

Haben Sie das Sicherheitskonzept bei Ihrem Kunden überprüft ...

... und wie steht's mit Ihrem eigenen?



**Ein Sicherheitskonzept mit dem SEV
gibt Ihnen Gewissheit.**

Kontaktstelle:

Rolf Oster, SEV, SM, Telefon 01 956 12 10, Fax 01 956 17 10

E-Mail: rolf.oster@sev.ch