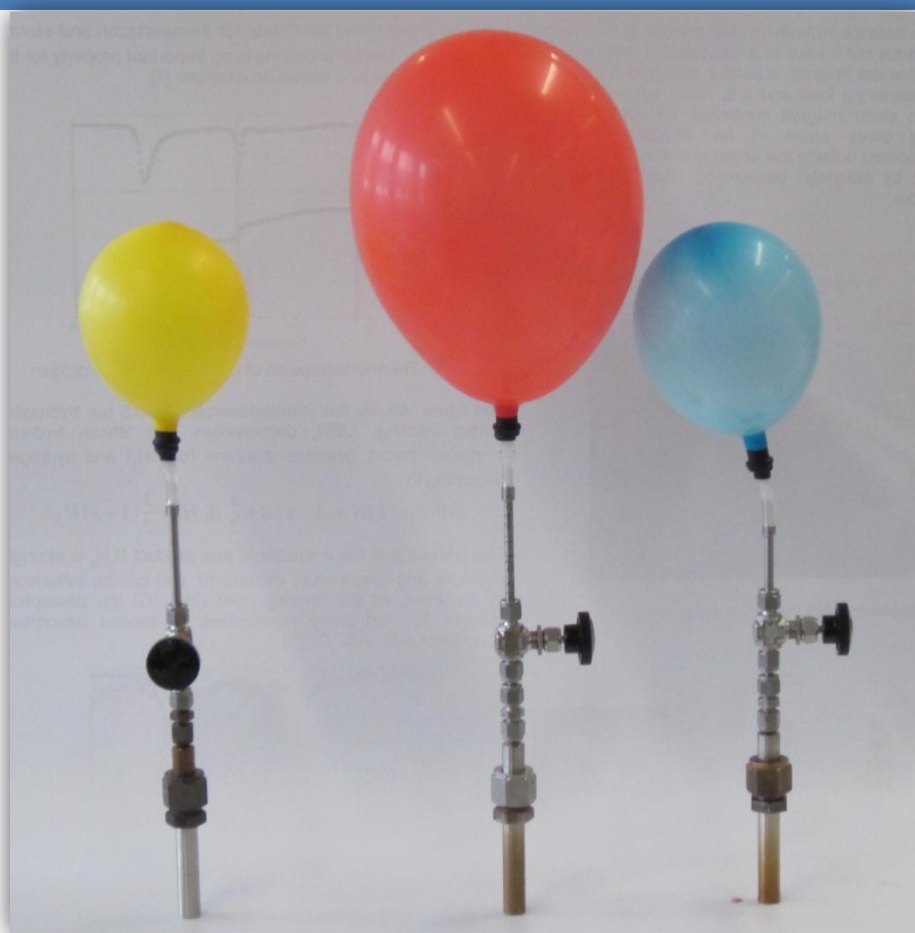


Maturitätsarbeit
im Fach Chemie

2011

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid



Florian Rudow

Betreut von:

Dr. Andreas Borgschulte / EMPA

Lorenz Marti / MNG-Rämibühl

10.01.2011, MNG Rämibühl

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	3
2 Der Energieträger Wasserstoff.....	4
2.1 Probleme mit heutigen Energieträgern.....	4
2.2 Wasserstoff als Treibstoff.....	5
2.3 Problem Wasserstoffspeicherung	7
2.4 Möglichkeiten Wasserstoff zu speichern	9
3 Theoretischer Hintergrund: Metallhydride	12
3.1 Chemisches Gleichgewicht	12
3.2 Bindungsart	13
3.3 Intermetallische Metallhydride	14
3.4 Komplexe der Bor Gruppe	15
3.5 Wasserstoffsorption und Desorption	16
3.5 Energetisches Gleichgewichtsniveau.....	18
4 Technische Realisierung	22
4.1 Nötige Hydridmassen	22
4.2 Nötige Dotierungsmengen	24
4.3 Bau der 3 Speicher	25
5 Experiment, Resultate	28
6 Diskussionen.....	33
6.1 Speicherdichten	33
6.2 Temperaturentwicklung	35
6.3 Interpretation	35
7 Quellenangabe	38
8 Danksagung	40
9 Bestätigung der Eigentätigkeit	41

1 Einleitung

Für mich war von Anfang an klar, dass ich meine Maturarbeit im Fach Chemie oder Biologie schreiben wollte, da viele für mich interessante Themen in eine dieser beiden Disziplinen fallen. Die umweltfreundliche Energiespeicherung ist eines dieser Themen. Veröffentlichte Projekte, wie der (z.B. Energie-) autarke Wohncontainer „SELF“ der EMPA und die Präsentation verschiedener Elektroautos, führten mich zu dem Entschluss, meine Maturarbeit zum Thema der Energiespeicherung durch Wasserstoff zu verfassen. Die EMPA Dübendorf (Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt) stellte mir die dazu nötigen Mittel zur Verfügung. Unter der Leitung von Dr. Andreas Borgschulte durfte ich meine Arbeit verfassen, wofür ich sehr dankbar bin. Unter den verschiedenen Energiespeichersystemen, die Wasserstoffeinlagerung ermöglichen, legte ich den Schwerpunkt auf Metallhydride, welche Wasserstoff sehr dicht speichern und auch wieder desorbieren können. Diese Technik ist noch nicht ausgereift, birgt aber ein grosses Potential als umweltfreundlicher, CO_2 -neutraler Ersatz für fossile Kraftstoffe.

Meine Arbeit besteht in einer Diskussion der Bedeutung von Wasserstoff als alternativer Energieträger und einem Versuch. Dieser beinhaltet, 3 unterschiedliche Metallhydridspeicher zu bauen und sie auf ihre Anwendbarkeit im Automobilwesen hin zu untersuchen. Dafür müssen sie verschiedene Kriterien erfüllen.

- Mit Benzin/Diesel vergleichbare Energiedichte (Reichweite)
 - Gravimetrische Energiedichte (Energie pro Masse)
 - Volumetrische Energiedichte (Energie pro Volumen)
- Sicherheitsaspekte (Brennbarkeit, Giftigkeit)
- Kosten
- Technische Schwierigkeiten (z.B. Wärmeabgabe beim Betanken)

In der Diskussion sollen die Schwächen und Stärken der Speicher aufgezeigt werden. Es sollen auch mögliche Verbesserungswege, die Bestandteil der aktuellen Forschung sind, veranschaulicht werden.

2 Der Energieträger Wasserstoff

2.1 Probleme mit heutigen Energieträgern

Wir benötigen im modernen Alltag Energie. Es ist für unseren Lebensstil unerlässlich geworden, Energie im grossen Massstab zu gewinnen, und jedem immer und überall zugänglich zu machen. Doch die Weltbevölkerung wächst und auch der pro Kopf Energie Verbrauch steigt weltweit an. Momentan macht der jährliche Energiezuwachs rund 2.7% aus, was einer Verdopplung alle 26 Jahre entspricht (Stand 2005). Dieser Energiehunger muss gedeckt und die Energie verteilt werden. Seit einigen Jahren wird dabei der Ruf nach Nachhaltigkeit (nicht zu Unrecht) immer lauter.

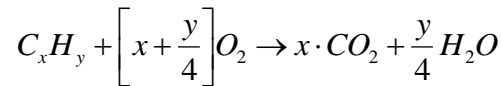
Die Quellen unseres komplexen Energiesystems sind die sogenannten Primärenergien wie Erdöl, Wasserkraft, Windenergie, Kernenergie, Erdgas, Solarenergie und Kohle. Zurzeit wird mehr als 80% des weltweiten Energiebedarfs aus fossilen Quellen gedeckt. Die weltweiten Vorräte an fossilen Brennstoffen sind begrenzt, sodass ein Umdenken stattfinden und auf alternative Energien zurückgegriffen werden muss. Erdöl besitzt eine Reichweite von rund 60 Jahren. Die anderen fossilen Energieträger dürften den menschlichen Energiebedarf noch für mehrere Hundert Jahre decken können. Der globale Ruf nach alternativen Energiequellen hat jedoch auch einen anderen Grund. Der Schutz unseres Lebensraumes und des Klimas erfordert neue Technologien, die uns von fossilen Energiequellen (die zudem oft aus politisch „schwierigen“ Staaten stammen) unabhängiger machen. [1]

Damit die Energie verwendet werden kann, muss sie an den Einsatzort transportiert werden. Um dies zu erreichen speichert man die Primärenergie in sekundären Energieträgern wie Benzin, Heizöl oder verteilt sie in Form von elektrischem Strom oder Erdgas durch ein Verteilungs-Netz. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Wasserstoffgas als Ersatz für Benzin und Diesel. [6]

In der Mobilindustrie besteht das Problem, dass die nötige Energie mitgeführt werden muss. Die etablierte Lösung sind energiereiche Kohlenwasserstoff-Treibstoffe wie Benzin und Diesel. Die Primärenergie ist meist fossiles Rohöl welche in Raffinerien zu sekundären Treibstoffen veredelt wird. Bei der Verbrennung wird die gespeicherte Energie frei und treibt das Fahrzeug an. Bei der Energieproduktion aus fossilen Brennstoffen fallen jedoch immer belastende Abfallprodukte an (Stickoxide, Feinstaub, CO_2 ...).

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wird Wasser und Kohlenstoffdioxid frei.



[1]

Wasserdampf hat einen Anteil von etwa 62% am Treibhauseffekt (ohne Wolkeneffekte), knapp 22% [1.ii] entfallen auf Kohlenstoffdioxid, der Rest wird durch weitere Treibhausgase wie Methan und Ozon verursacht. Kohlenstoffdioxid gilt als ein Hauptverursacher des anthropogen verursachten Klimawandels. Da der Anteil von Kohlenstoffdioxid an der Atmosphäre sehr gering ist (0,038%) [8] wird er schon durch relativ geringe Mengen erheblich verändert.

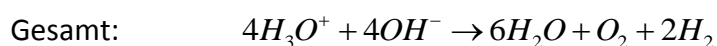
Es gibt Bestrebungen die negative CO_2 -Bilanz von Benzin und Diesel durch Beimischen von Biokraftstoffen, welche aus Pflanzenfetten gewonnen werden, aufzubessern. Allerdings geht dadurch wertvolle Ackerfläche verloren.

Wasserstoff bietet hier einen CO_2 -neutralen Lösungsvorschlag, der den Anwender von Erdöllieferanten unabhängig macht. [6]

2.2 Wasserstoff als Treibstoff

Wasserstoff (H_2) kann unter Energieaufwand aus einem Rohstoff gewonnen werden, der auf unserem blauen Planeten beinahe unbegrenzt vorkommt. Wasser. Um die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger nachhaltig zu machen, muss die nötige elektrische Energie allerdings aus alternativen Energiequellen stammen. [6]

Wasserstoffgewinnung mittels Elektrolyse:

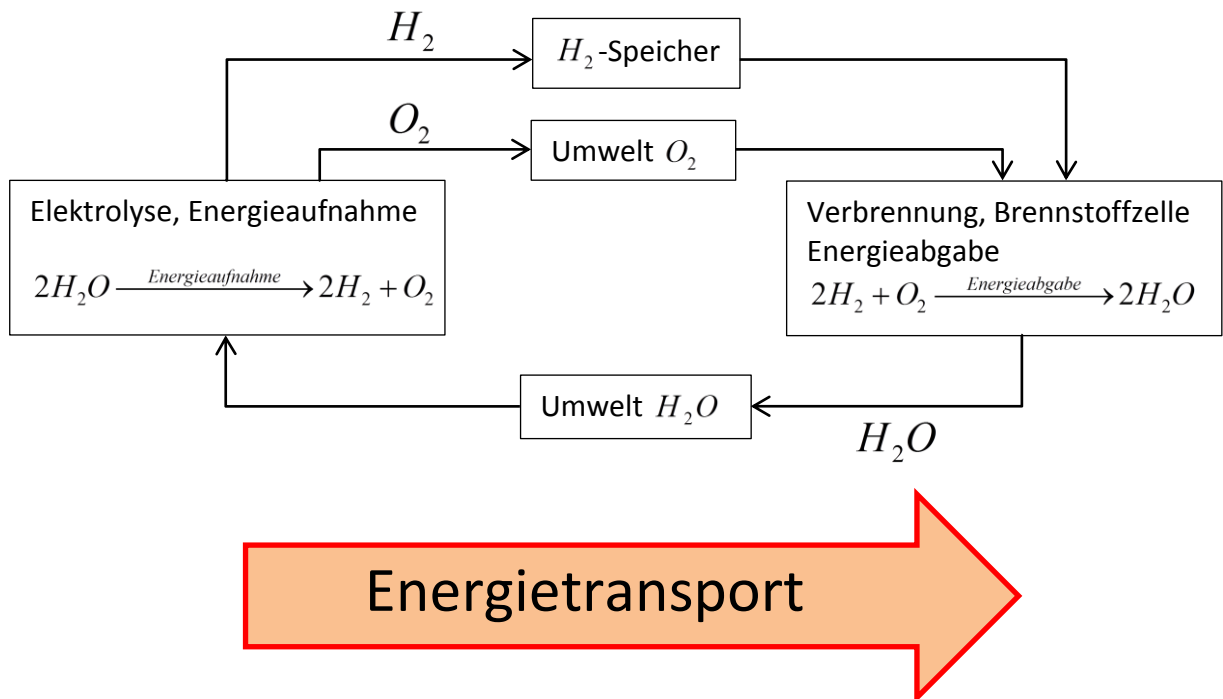


Die Edukte Oxonium- (H_3O^+) und Hydroxidionen (OH^-) sind durch die Autoprotolyse des Wassers immer vorhanden. Durch Beigeben von Säuren oder Basen erhöht man deren Verfügbarkeit und die Leitfähigkeit des Wassers, was den Vorgang beschleunigt.

[8,ii]

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

Wenn man Wasserstoff durch Elektrolyse aus Wasser gewinnt, befinden sich alle Beteiligten Stoffe im sogenannten Wasserstoffkreislauf.



Man erkennt, dass alle beteiligten Stoffe insgesamt nicht verbraucht werden. Das einzige Produkt am Einsatzort ist harmloser Wasserdampf. [4]

Wasserstoff soll die Mobilität in gleichem Masse gewährleisten können wie es Diesel und Benzin vermögen. Dafür muss unter anderem die Transportierbarkeit von Wasserstoff verbessert werden.

2.3 Problem Wasserstoffspeicherung

Die wesentlichen Bewertungskriterien der Wasserstoffspeicher sind:

- volumetrische und gravimetrische Speicherdichte
- (chemische) Kinetik des Tankens: Bedingungen für Be- und Entladung des Tanks (Temperatur, Druck, Reaktionswärme / Bindungsenthalpie)
- Lebensdauer
- Preis
- Sicherheit

[6]

Wasserstoff hat im Vergleich zu anderen verwendeten Treibstoffen einen extrem hohen Brennwert.

[5]	Benzin	Diesel	Methan	Wasserstoff
Brennwert	$47 \frac{MJ}{kg}$	$45,4 \frac{MJ}{kg}$	$55,5 \frac{MJ}{kg}$	$143 \frac{MJ}{kg}$

Tabelle 1. Brennwerte

Da Wasserstoff unter normalen Bedingungen nur als Gas sehr kleiner Dichte vorkommt, lässt sich der hohe Brennwert kaum nutzen.

2 wichtige Beurteilungsgrößen:

Gravimetrische Energiedichte: [2]

$$\frac{E}{m} = \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{\text{Energie}}{\text{Speichermasse}}$$

Volumetrische Energiedichte: [2]

$$\frac{E}{V} = \left[\frac{J}{m^3} \right] = \frac{\text{Energie}}{\text{Speichervolumen}}$$

Um die Wasserstoffdichten zu erhalten, ersetzt man E durch die Menge enthaltenen Wasserstoffs.

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

Wasserstoffgas unter Normaldruck hat eine exzellente gravimetrische Dichte, die volumetrische ist hingegen so schlecht, dass ein Auto mit einer Tankfüllung Wasserstoffgas vermutlich keine 200 Meter weit käme. Bei möglichst grosser Energiedichte soll eine Tankfüllung eine mit Kohlenwasserstoff-Treibstoffen vergleichbare Reichweite liefern.

Es gilt zu beachten, dass die Menge des reversibel gespeicherten Wasserstoffs NICHT der gespeicherten Energiemenge entspricht, da manche Speicher (wie die Hydridspeicher) den Wasserstoff chemisch binden, sodass zur Freigabe Energie aufgewendet werden muss. Ein extremes Beispiel wäre ein Tank der mit Wasser gefüllt ist. Ein solcher Tank hätte eine grandiose gravimetrische wie volumetrische Wasserstoffdichte. Die Energiedichte wäre aber Null, da man, um an den Wasserstoff zu kommen, mindestens die Energie investieren müsste, die man aus seiner Verbrennung erhielte. [6]

Ein weiteres Kriterium ist die Betankbarkeit. So muss der Tank zum Beispiel in der Lage sein in kurzer Zeit gefüllt zu werden. Der Tank darf sich bei der Betankung auch nicht zu stark aufheizen, und muss den Wasserstoff schnell genug wieder abgeben können. [6]

2.4 Möglichkeiten Wasserstoff zu speichern

Insgesamt kennt man 6 Speichermöglichkeiten. Gas-Druckspeicher, das Flüssig Wasserstoff Verfahren und Physisorption basieren auf der Speicherung von molekularem H_2 . Metallhydride, komplexe Hydride und Alkali-Wasser Tanks speichern Wasser chemisch. [2]




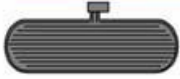
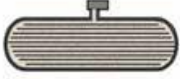

Storage Media	Volume	Mass	Pressure	Temperature		
	max. 33 kg $H_2 \cdot m^{-3}$	13 mass%	800 bar	298 K	Composite cylind. <i>established</i>	
	<i>molecular H_2</i>	71 kg $H_2 \cdot m^{-3}$	100 mass%	1 bar	Liquid hydrogen	
		20 kg $H_2 \cdot m^{-3}$	4 mass%	70 bar	65 K	Physisorption
<hr/>						
	max. 150 kg $H_2 \cdot m^{-3}$	2 mass%	1 bar	298 K	Metalhydrides	
	<i>atomic H</i>	150 kg $H_2 \cdot m^{-3}$	18 mass%	1 bar	298 K	Complex hydrides <i>reversibility ?</i>
		>100 kg $H_2 \cdot m^{-3}$	14 mass%	1 bar	298 K	Alkali + H_2O

Abb. 1 Übersicht über die sechs Speichermethoden für Wasserstoff

2.4.1 Druckspeicher

Die Speicherung von Wasserstoffgas in Gasdruckflaschen ist aufgrund des extrem hohen benötigten Drucks (von bis zu 700 Bar) sehr aufwändig. Der technische Aufwand zur sicheren Handhabung ist gross und macht den Tank entsprechend schwer. Derzeit werden pro kg Druckwasserstoffgas bei 700 Bar 20 bis 40 kg Speicher benötigt, was einer gravimetrischen Dichte von 5% bis 2.5% entspricht. [1]

2.4.2 Flüssigwasserstoff-Speicher

Wenn Wasserstoff in flüssiger Form gespeichert werden soll, muss er zunächst auf ca. 20 Grad Kelvin abgekühlt werden (Siedepunkt bei einem bar Druck). Momentan liegt die zur Verflüssigung nötige Energie bei etwa 40 MJ/kg was ca. 30 % des Heizwertes ausmacht. Der Wirkungsgrad lässt sich verbessern, indem man andere Verflüssigungsmethoden anwendet. [1]

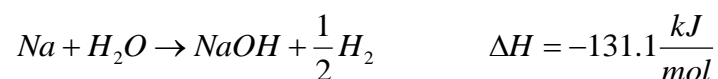
2.4.3 Physisorption

Die H_2 -Moleküle werden durch schwache Van-der-Waals-Kräfte (keine chemische Reaktion) an die Oberfläche des verwendeten Festkörpers gebunden (Temperatur um 65 Kelvin). Um eine möglichst grosse Kapazität zu erhalten vergrößert man die Oberfläche durch sehr feinporige Stoffe oder die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen. 1998 ging man noch von möglichen Speicherdichten von über 60 Gewichtsprozent Wasserstoff aus. Allerdings konnte man erst 3 bis 5 % realisieren. [1]

2.4.4 Alkali+Wasser

Diese Art von Speicher beruht auf dem Freiwerden von Wasserstoff bei der Reaktion von Alkalimetallen mit Wasser.

Beispiel Natrium:



Die Gewinnung der Alkalimetalle ist jedoch mit hohem Strombedarf und hohen Kosten verbunden, wie man es aus der Aluminiumgewinnung mittels Schmelzflusselektrolyse kennt. Umgekehrt ist die Energiefreisetzung bei der Abgabe von Wasserstoff gross und die Reaktion somit exotherm, was eine Kühlung notwendig macht. [1]

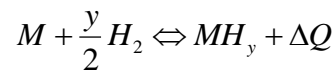
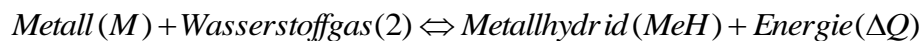
2.4.5 Hydridspeicher

Hydridspeicher beruhen auf der chemischen Aufnahme von Wasserstoff in Metalllegierungen (salzartig oder kovalent). Es gibt Legierungen, in denen die volumetrische Dichte grösser ist als in flüssigem Wasserstoff. Ein grosses Problem der Hydridspeicher ist jedoch gerade der Umstand dass der Tank im Wesentlichen aus einem Metall besteht, welches in der Regel schwer ist. Ein weiteres Problem ist, dass die beladenen Metallhydride oft nur unter Wärmezufuhr Wasserstoff abgeben, da die chemische Metall-Wasserstoff-Bindung relativ stark ist. Die Betriebstemperatur ist Materialabhängig und schwankt im Bereich von einigen hundert Grad um Raumtemperatur. Der Betriebsdruck liegt in handhabbaren Bereichen von 0 bis ca. 100 bar. [1]

3 Theoretischer Hintergrund: Metallhydride

3.1 Chemisches Gleichgewicht

Allen Metallhydriden (MeH) ist gemeinsam, dass Wasserstoff chemisch mit Metallen oder Metalllegierungen (M) reagiert. Diese Reaktion ist reversibel, kann also auch in umgekehrter Richtung stattfinden. Normalerweise wird bei der Aufnahme (Sorption) von Wasserstoff Wärme frei, sodass zur Wasserstoffdesorption Wärme zugeführt werden muss. Nach „Le Chatelier“ kann man Wasserstoffsorption und Desorption als Gleichgewichtszustand auffassen.



Verschiebung nach links: Druckverminderung
Temperaturerhöhung
Hinzufügen von H_2

Verschiebung nach rechts: Druckerhöhung
Temperaturverringern
Entfernen von H_2

Das Metallhydrid (mit typischerweise hoher volumetrischer Wasserstoffdichte) gibt also gasförmigen Wasserstoff an seine Umgebung ab, wenn man der Umgebung Wasserstoff entzieht. Dies entspricht den gefragten Anforderungen eines Wasserstofftanks.

[2]

3.2 Bindungsart

Die Oxidationszahl von Wasserstoff ist in Metallhydriden -1 (Hydridanion H^-), es wird also für jedes gebundene Wasserstoffanion ein Elektron aus dem Elektronengas des Metallgitters benötigt. Somit ist die Menge an speicherbarem Wasserstoff von der Menge verfügbarer Elektronen begrenzt. [6,i]

Es gibt 3 Grundarten, welche Hydride bilden können; Ionische Hydride, metallische Hydride und kovalente Hydride. Bei den meisten Strukturen liegen jedoch mehrere Bindungsarten gleichzeitig vor. So kann sich zum

The table is a periodic table where each element's cell contains information about its hydride. The columns are labeled 1 through 17. A legend at the top left defines the columns: Column 1 (LH) is for alkali metal hydrides, column 2 (BH) for alkaline earth metal hydrides, and columns 13-17 for various covalent hydrides. A legend at the top right defines the hydride types: Salzartige Hydride (blue), Metallische Hydride (orange), and Kovalente Hydride (yellow). The table includes data for elements from Lithium to Lanthanum, with columns for water content (A), formation enthalpy (B), and decomposition temperature (C).

Abb. 2 Art der Bindung bei den reinen Elementen

Teil der Wasserstoffatome kovalent an Aluminium binden, während sich der andere Teil salzartig an Natrium bindet ($NaAlH_6$). In den Worten von Dr. Andreas Borgschulte kann die echte Bindungsform „beliebig kompliziert“ sein. [3]

3.2.1 Salzartige Hydride

Die Wasserstoffanionen liegen in einer ionischen Bindung mit stark elektropositiven Metallen wie Alkali- oder Erdalkalimetallen vor (z.B. CaH_2). Die stark elektronegative Salzbindung führt zu stabilen Salzgittern, hoher Bindungsenthalpie und hohem Schmelzpunkt. Die Elektronen sind im Salzgitter genau einem Atomkern zugeordnet. [3, 6]

3.2.2 Metallische Hydride

In metallartigen Hydriden geht das Elektron des Wasserstoffs in das Elektronengas des Metalls über. Es bleiben nur Protonen (H^+ Ionen) zurück. Metallartige Hydride werden aus Übergangsmetallen (d-Metallen) inklusive der Lanthane gebildet. Sie zeigen oft ähnliches Verhalten wie die Metalle selbst, da auch sie ein Elektronengas besitzen. Sie weisen eine gute Wärme- und Stromleitfähigkeit auf, sind jedoch meist spröde. [3, 6]

3.1.3 Kovalente Hydride

Kovalente Hydride zeichnen sich durch Ausbildung von Atombindungen aus. Metalle der 11. bis 14. Hauptgruppe und Nichtmetallen bilden kovalente Hydride aus. Wichtige metallartige Vertreter sind die Borane und Alanate (BH_3 - und AlH_3 -Gruppen). Bei komplexen Hydriden sind die Wasserstoffatome Liganden. Kovalente Hydride haben einen geringen Schmelzpunkt und können sich bei hohen Temperaturen zersetzen (Vorgang wird irreversibel). [3, 6ii]

Ein Beispiel für Legierung die ein kovalentes Hydrid bildet ist $LaNi_5$

3.3 Intermetallische Metallhydride

Man unterscheidet A-Metalle, welche starke Bindungen ausbilden von B-Metallen, bei denen die Bindungen nicht so stark sind.

A-Metalle weisen starke Bindungen und eine grosse Wasserstoffaffinität auf. Die Bindungsenthalpie ist gross, sodass Wasserstoff erst bei hohen Temperaturen, kleinem Druck und unter grossem Energieaufwand desorbiert. Typische Vertreter sind die stark elektropositiven Alkali- und Erdalkalimetalle. [3]

B-Metalle bilden aufgrund ihrer schwachen Wasserstoffaffinität weniger stabile Bindungen aus. Oft sind B-Metalle erst bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck Hydridbildner. Viele Übergangsmetalle zeigen B-Metall Charakter (z.B. Cu , Ni , oder Fe) [3]

Fast alle A- oder B-Metalle bilden unter Normalbedingungen keine Hydridform aus die technisch nutzbar wäre. Durch das Legieren von A- mit B-Metallen entstehen Legierungen, die ein Absorptions- und Desorptionsverhalten aufweisen, das stark von denen der Ursprungsmetalle abweicht. Es können Legierungen hergestellt werden, die bei Raumtemperatur und Normaldruck im Gleichgewicht liegen. [3]

Viele Hydride speichern mehr Wasserstoff pro Volumen, als es in flüssigem Wasserstoff der Fall ist. In TiH_2 liegt Wasserstoff beispielsweise in einer 2.13-fach höheren volumetrischen Dichte vor als in flüssigem Wasserstoff. Es ist jedoch noch keine Legierung bekannt, die alle erforderlichen Kriterien erfüllt, um daraus einen massentauglichen Wasserstoffspeicher zu konstruieren. [3]

3.3.1 Metallhydrid-Familien

Es gibt verschiedene Familien intermetallischer Verbindungen aus A- und B-Metallen, die sich durch (von oben nach unten) sinkenden A-Metall Anteil auszeichnen. Mit dem Anteil an A-Metallen sinkt tendenziell auch die Wasserstoffaffinität. [3]

Allgemeine Formel für intermetallische Hydride: $A_xB_yH_z$ [3]

Summenformel	Beispiele
(A), keine Legierung	Mg, Ti, Li, Na, K
A_2B	Mg_2Ni , Ti_2Ni
AB	LaNi, TiFe
AB_2	$TiMn_2$, $CaNi_2$
AB_5	LaNi ₅ , CaNi ₅
(B), keine Legierung	Cu, Ni, Fe, Mn, Cr, Mo

Tabelle 2. Familien der Metalllegierungen

3.4 Komplexe der Bor Gruppe

Komplexe Metallhydride haben entgegen ihrem Wortlaut nichts mit der Komplexchemie Alfred Werners zu tun, denn sie bilden keine dativen Bindungen aus. [6]

In komplexen Metallhydriden der Bor-Gruppe liegt mindestens eine Art Molekül vor, welche aus Bor, Aluminium oder Gallium (allg. der Bor-Gruppe) und Wasserstoff gebildet wird. (z.B. AlH_3). Diese Moleküle sind instabil und können nur in Verbindung mit anderen Stoffen vorkommen, welche stabilisierend wirken. Ein Beispiel ist Natriumalanat ($NaAlH_4$). Hier bildet Natrium mit dem AlH_3 Molekül ein Salz, zusätzlich wird hier noch ein H in das Gitter eingebaut. [2]

3.5 Wasserstoffsorption und Desorption

Zunächst liegen Legierung und Wasserstoffgas getrennt vor. Bei der Aufnahme von Wasserstoff werden zunächst H_2 -Moleküle durch Van-der-Waals-Kräfte physikalisch an die Metalloberfläche gebunden (Physisorption). Die am Metall haftenden H_2 -Moleküle können dissoziieren: die H-H Bindung bricht auf, die Elektronen gehen die neue Wasserstoff-Metall Bindung ein und es bildet sich ein aktiver Komplex. Der nun atomare Wasserstoff kann in die oberste Schicht des Metalls diffundieren (Chemisorption). [2] Die Wasserstoffatome bewegen sich im Metall auf den Zwischengitterplätzen. [6] Das Metallgitter wird dadurch typischerweise gedehnt, wodurch eine Volumenausdehnung des Hydrids stattfindet (10-30%). [3] Die Wasserstoffatome, welche sich in der äussersten Metallschicht befinden, können über freie Gitterplätze in das Innere des Metalls diffundieren. In dieser sogenannten Festkörper-Lösung (α -Phase) sind die Wasserstoffatome im Gitter frei beweglich und können durch wärmebedingte Diffusion von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz springen. Die Kräfte zwischen Gitter und Wasserstoff sind stärker als zwischen Wasserstoff und Wasserstoff. [3] Die Menge an gelöstem Wasserstoff in α -Phase ist proportional zur Wurzel des H_2 Partialdrucks. [3]

Das entsprechende Gesetz heisst „Sieverts-Gesetz“

$$c_H \left(\frac{H}{M} \right) \propto K_s \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad [3]$$

K_s : Sieverts-Konstante (temperatur- und materialabhängig)

p_{H_2} : Partialdruck H_2

Sobald die Konzentration der H-Atome im Gitter einen kritischen Wert überschreitet, wird es energetisch günstiger, sie fix in das Gitter einzubauen. Es werden so lange Wasserstoff Atome eingebaut, bis alle Zwischengitterplätze belegt sind. Dieser geordnete Zustand wird auch als Hydridphase (β -Phase) bezeichnet. In der Hydridphase bildet sich ein legierungsspezifisches Wasserstoff-Metall Verhältnis aus. [2]

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

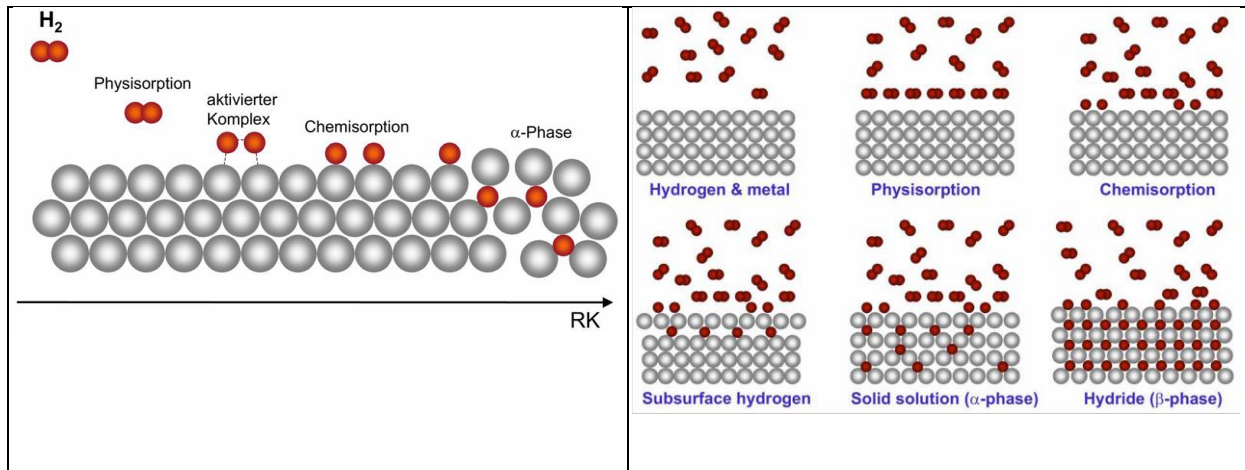


Abb. 3 Wasserstoff Adsorption an Metalloberfläche

Abb. 4 die verschiedenen Sorptionszustände

Wenn die Temperatur gleich bleibt und sich der Druck erhöht, vergrößert sich, nach dem Sieverts-Gesetz, das Verhältnis nH/nM . Ab einer gewissen Konzentration (α_{\max}) gehen die Wasserstoffatome in die β -Phase über. Während des Übergangs von der α - zur β -Phase liegen die Wasserstoffatome in beiden Phasen vor. In der β -Phase liegen die Wasserstoffatome an fixierten Stellen im Metallgitter. [2]

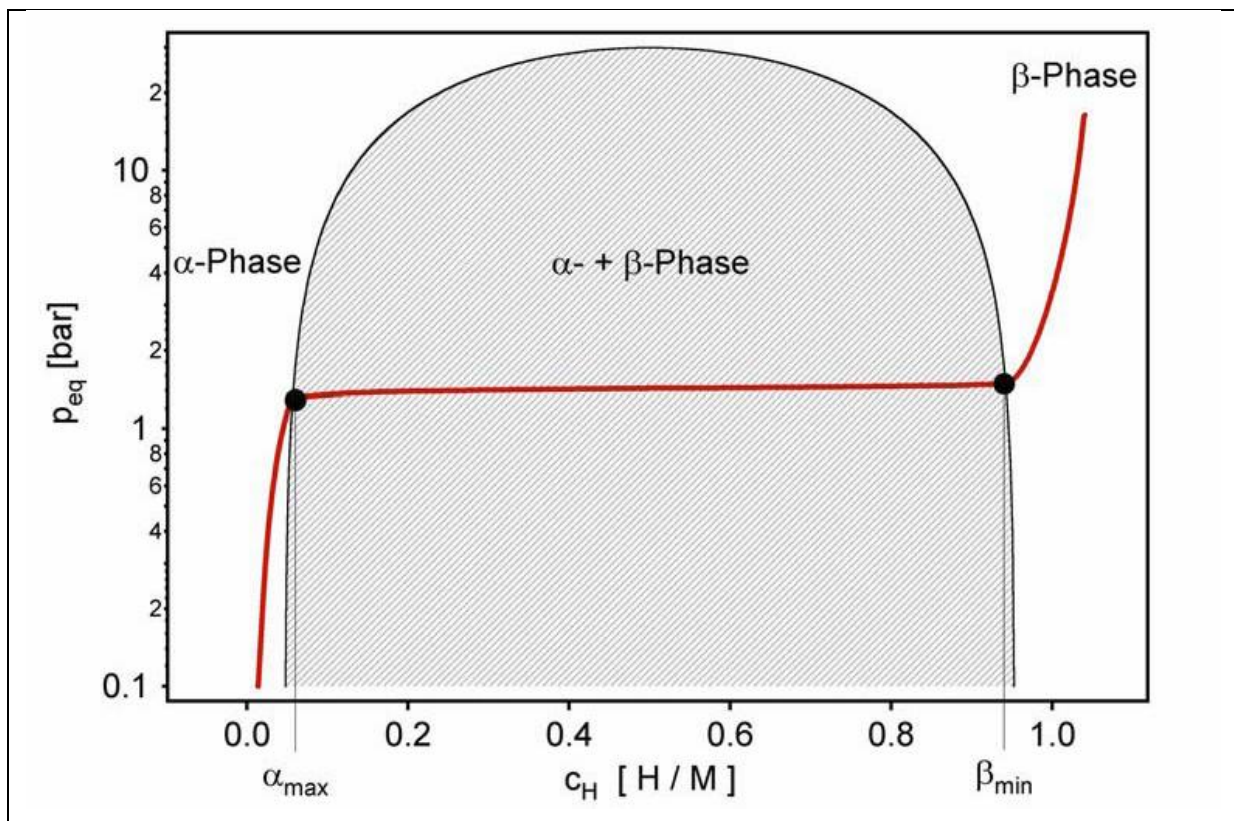


Abb. 5 Druck-Konzentrations-Isotherme für ein ideales Metall-Wasserstoff-System (Gleichgewicht)

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

Zwischen α_{\max} und β_{\min} liegen α - und β -Phase gemeinsam vor, sodass bei minimal ansteigendem Druck und gleichbleibender Temperatur der Grossteil des gespeicherten Wasserstoffs absorbiert wird. Diesen Teil sieht man im Graphen als Plateau. [2, 6]

Daraus folgt ein grosser Vorteil bei der Nutzung von Metallhydriden als Wasserstoffspeicher. Die Druckdifferenz die zur Be- und Entladung erzeugt werden muss ist klein, was zu einem konstanten Arbeitsdruck führt.

3.5 Thermodynamik der Hydridspeicher

3.5.1 Exo- und Endothermie der Reaktion

Eine Reaktion findet nur dann freiwillig statt, wenn die freie Enthalpie negativ ist. Im Falle einer Gleichgewichtsreaktion (wie bei Hydriden) ist die freie Enthalpie 0, wenn das Gleichgewicht erreicht ist.

Gibbs-Energie: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$$\Leftrightarrow \Delta G = \Delta H - T \cdot (S_1 - S_0) \quad [\text{Wikipedia}]$$

Entropie in MeH : Bei der Wasserstoffsorption gilt für die Entropie

$$S_0 = S_{H_2} + S_{\text{Metall}} \qquad S_1 = S_{\text{Metallhydrid}}$$

Da die Entropie ein Mass für die Ordnung ist kann man für die kristallinen Bereiche (Metall und Metallhydrid) $S=0$ annehmen.

$$\Delta S = S_1 - S_0 = -S_0 = -S_{H_2}$$

Für den Fall, in dem die Wasserstoffsorption stattfindet gilt:

$$\Delta G \leq 0$$

Eingesetzt ergibt das

$$0 \geq \Delta H - T \cdot (-S_{H_2})$$

$$\Delta H \leq -(T \cdot S_{H_2}) \quad [6]$$

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

Die Betriebstemperatur (T) und die Entropie des Wasserstoffgases (S_{H_2}) sind beide positiv, so dass für die Bindungsenthalpie ein negativer Wert folgt, der nicht überschritten werden darf, wenn die Reaktion möglich bleiben soll. Also ist die Reaktion $M + H_2 \rightarrow MeH$ zwingend exotherm. Vereinfacht gesagt ist die Reaktion exotherm, durch die Einlagerung von zuvor ungeordneten H_2 -Molekülen in eine geordnete, atomare Kristallgitterform. Da eine Entropievernichtung nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik nicht möglich ist, muss der Vorgang exotherm sein.

Für die praktische Anwendung bedeutet das, dass beim Betanken eines Fahrzeuges, Wärmeenergie frei wird. Bei der Abgabe von Wasserstoff gilt das Gegenteil. Energie muss bereitgestellt werden. Im normalen Betrieb eines Elektrowagens müssen immer einige Kilowatt Leistung [6] für die Beheizung des Tanks aufgewendet werden um ihn trotz Wasserstoffentnahme auf gleicher Temperatur zu halten. Für eine schnelle Betankung muss hingegen ein effizientes Kühlsystem die überflüssige Wärme abführen. [6] Falls man dies nicht tut kommt „Le Chateliers“ Prinzip vom „Flucht vor dem Zwang“ zum Tragen. Durch die Temperaturveränderung verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass kein weiterer Wasserstoff aufgenommen, bzw. abgegeben wird.

3.5.2 Van-'t-Hoff-Gleichung

Die Van-'t-Hoff-Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen der Bindungsenthalpie der Reaktion, der Temperatur und dem Druck. So lässt sich beispielsweise, bei bekanntem Druck, bestimmen, bei welcher Temperatur ein bestimmtes Metall den Gleichgewichtspunkt erreicht, in welchem es Wasserstoff aufnimmt oder abgibt.

Van-'t-Hoff-Gleichung:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R} \quad [6]$$

(bei Normalbedingungen gilt $S_0 = 130 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) [6].

Beispiel 1

Bei welcher Temperatur gibt Magnesiumhydrid seinen Wasserstoff bei Normaldruck ab?

Magnesiumhydrid hat ein $\Delta H = -75 \frac{KJ}{mol}$

Bei Normaldruck ist $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = 0$ also ist $\frac{\Delta H}{RT} = \frac{\Delta S_0}{R}$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S_0} = \frac{(-75) \cdot 10^3 J/mol}{130 J/mol \cdot K} = 576.9 K = 303.8^\circ C$$

Beispiel 2

Welche Wärmeleistung muss beim Betanken eines Hydridspeichers bei Normaltemperatur mit einem kg Wasserstoff, mindestens abgeführt werden, wenn man für das Betanken 5 Minuten braucht?

$$W = \frac{E}{t} = \frac{\Delta H \cdot n}{t} = \frac{\Delta S_0 \cdot N \cdot T}{t}$$

$$W = \frac{130 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot \frac{2 \cdot 10^3 g}{1.01 g/mol} \cdot 293.15 K}{(60 \cdot 5) s} \cong 252 kW$$

An den 252 Kilowatt Leistung kann man gut sehen, dass die Kühlsysteme zum Betanken einiges aushalten müssen. Die tatsächliche Wärmeentwicklung wird sogar etwas höher sein, da die Bindungsenthalpie immer etwas grösser ist als im Idealfall.

4 Technische Realisierung

Um einen Vergleich zwischen verschiedenen Hydridarten anstellen zu können, werden 3 Proben hergestellt. Die verwendeten Hydride sind:

1. Natriumalanat: $NaAlH_4$
2. Magnesiumhydrid: MgH_2
3. Lanthan-Nickel-Hydrid: $LaNi_5H_6$

4.1 Nötige Hydridmassen

Die 3 Proben sollen gross genug sein, dass ich damit je einen Ballon füllen kann. Über das Ballonvolumen lässt sich dann die abgegebene Wasserstoffmenge abschätzen.

Die benötigte Hydrid-Menge lässt sich über die Idealgasregel und das stöchiometrische Verhältnis von Metall zu Wasserstoff im Hydrid abschätzen.

Geschätzt: $V_{Ballon} = 6\text{Liter}$

$$p_{Ballon} = \text{Normaldruck} = 101325 \text{ Pa}$$

$$T_{Ballon} = \text{Raumtemperatur} = 20^\circ\text{C} = 293.15\text{K}$$

Universelle Gaskonstante: $R = 8.3145$

Über die Idealgasregel lässt sich die Teilchenzahl in Mol berechnen

Idealgasregel: $pV = NRT$

$$N_{H_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{101325\text{Pa} \cdot 0.006\text{m}^3}{8.3145\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol} \cdot 293.15\text{K}} \cong 0.25\text{mol}$$

$$N_H = 2 \cdot N_{H_2} \cong 0.50 \text{ mol}$$

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

Nun soll zunächst die nötige Hydridmasse errechnet werden, um 0.50 mol Wasserstoffatome speichern zu können.

Für eine allgemeine Speicherlegierung der Form $(A_x B_y H_z)$ gilt für die Hydridmasse m_h :

$$m_h = m_{(A_x B_y H_z)} = m_A + m_B + m_C = M_A \cdot N_A + M_B \cdot N_B + M_H \cdot N_H$$

N_A , N_B und N_H müssen Anteilsmässig X, Y und Z entsprechen:

$$N_A = \frac{X}{Z} \cdot N_H$$

$$N_B = \frac{Y}{Z} \cdot N_H$$

Durch Einsetzen erhält man:

$$m_h = m_{(A_x B_y H_z)} = M_A \cdot \frac{X}{Z} N_H + M_B \cdot \frac{Y}{Z} N_H + M_H \cdot N_H = N_H \cdot \left(M_A \cdot \frac{X}{Z} + M_B \cdot \frac{Y}{Z} + M_H \right)$$

$$\underline{\underline{m_{(A_x B_y H_z)} = N_H \cdot \left(M_A \cdot \frac{X}{Z} + M_B \cdot \frac{Y}{Z} + M_H \right)}}$$

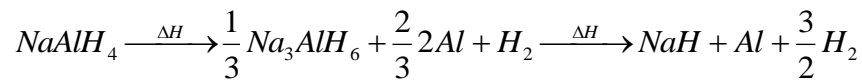
Man erhält durch Einfügen der entsprechenden molaren Massen die in der Tabelle aufgeführten Gesamtmassen der nötigen Hydride. Danach wird aus der Masse und der nachgeschlagenen Dichte der Speicherhydride das nötige Speichervolumen errechnet.

	$NaAlH_4$	MgH_2	$LaNi_5H_6$
Hydridmasse m_h	9.00 g	6.57 g	36.53 g
Hydriddichte ρ_h [6]	$0.905 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$1.418 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$8.26 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Hydridvolumen V_h	9.94 cm^3	4.63 cm^3	4.42 cm^3

Tabelle 3. Errechnete Massen und Volumen, nachgeschlagene Hydrid-Dichten

Bemerkung: Die Berechnung für die Hydridmasse von $NaAlH_4$ weicht von der angegebenen Form ab. Grund dafür ist, dass nur ein Teil des Wasserstoffs reversibel gespeichert ist. Es gibt 2 Bindungsarten in $NaAlH_4$, nur die kovalente gibt den Wasserstoff unter praktikablen Bedingungen ab.

Die Reaktion läuft in 2 Schritten ab



Da ein Wasserstoffatom an das Natrium gebunden bleibt, sind nur die anderen 3 reversibel. Um mit der angegebenen Formel rechnen zu können behandeln wir das übrigbleibende Wasserstoffatom wie Metall. → NaAlH_4 wird gerechnet wie NaHAlH_3 .

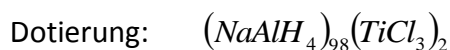
Das benötigte Tankvolumen liegt bei allen Hydriden in der Größenordnung von 10 cm^3 . In der Werkstatt finden sich Tanks mit 10.6 cm^3 Volumen. Da das maximal mögliche Wasserstoff-Volumen nie erreicht wird, kann man diese Tanks komplett füllen, ohne dass ein Ballon platzen sollte.

4.2 Nötige Dotierungsmengen

Natriumalanat und Magnesiumhydrid müssen dotiert werden um das Diffusionsverhalten des Wasserstoffs in α -Phase und die Chemisorptionseigenschaften zu verbessern.

4.2.1 Natriumalanat

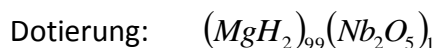
Natriumalanat benötigt eine Dotierung von Titaniumchlorid (TiCl_3) welche 2 % ausmacht:



$$\frac{m(\text{NaAlH}_4)}{m(\text{TiCl}_3)} = \frac{98 \text{ mol} \cdot (22.99 + 26.98 + 4 \cdot 1.01) \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2 \text{ mol} \cdot (47.88 + 3 \cdot 35.45) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 17.159$$

4.2.2 Magnesiumhydrid

Magnesiumhydrid benötigt eine Dotierung von Niob(V)-oxid (Nb_2O_5) welche 1 % ausmacht:



$$\frac{m(\text{MgH}_2)}{m(\text{Nb}_2\text{O}_5)} = \frac{99 \text{ mol} \cdot (24.31 + 2 \cdot 1.01) \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol} \cdot (2 \cdot 92.91 + 5 \cdot 16.00) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 9.806$$

4.3 Bau der 3 Speicher

Die Hauptaufgaben sind der Bau der Versuchsanordnung, das Abwiegen der Hydride, das Dotieren und Mahlen der Hydride und die Befüllung mit Wasserstoff.

4.3.1 Testapparatur


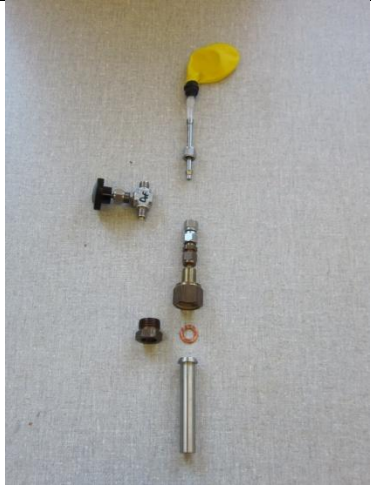

		
Tank (10.6 cm ³)	Einzelteile (Ballon, Verbindungsstücke, Ventil, Tank)	Zusammengebaute Apparatur

Abb. 6

Abb. 7

Abb. 8

Der Tank muss hohe Temperaturen von bis zu 400 Grad Celsius gut ertragen, darf selbst kein Hydrid bilden und nicht mit dem Hydrid reagieren. [6]

Von oben nach unten liegen die Einzelteile in Abbildung 7 wie folgt:

- Ballon um im Test das ausgetretene Wasserstoffgasvolumen messen zu können
- Ventil
- Verbindungsstücke
- Dichtungsring aus Kupfer
- Tank

4.3.2 Verarbeitung der Hydride

Lanthan-Nickel-Legierung

Die Lanthan-Nickel-Legierung war am einfachsten zu verarbeiten, da man nicht unter Schutzgas arbeiten muss. Man muss lediglich darauf achten, das Metall nicht zu berühren, da sich sonst eine Nickelallergie ausbilden kann. Die Legierung kann einfach abgewogen und der Tank mit dem Pulver gefüllt werden.

Lanthan-Nickel muss nach der Fertigstellung des Tanks noch mit Wasserstoff betankt werden. Unter 10 bar Druck und Hitzeentwicklung wird die Legierung hydriert.

Natriumalanat und Magnesiumhydrid

$AnAlH_4$ und MgH_2 sind schwieriger zu verarbeiten. Beide sind so reaktiv, dass sie sich bei Kontakt mit Luftsauerstoff spontan entzünden können (in grösseren Mengen kann Natriumalanat sogar explodieren). Daher werden sie unter Argon-Schutzatmosphäre verarbeitet. Beide Hydride müssen dotiert werden bevor sie in den Tank gefüllt werden können. Da beide Stoffe bereits hydriert vorliegen, entfällt das Betanken.

Die Proben werden dotiert, indem man ein entsprechendes Konglomerat herstellt (Umrechnungsfaktor; Kapitel [4.2]). Dieses Gemisch wird zusammen mit Zirkoniumdioxid-Kugeln in ein Schüttelgerät gegeben. Zwischen den extrem harten Kugeln wird die Kristallstruktur bis auf Nanokristallebene zerschlagen. Unter diesen Bedingungen können die Dotierungsmoleküle ihren Platz im Gitter einnehmen [6]

Ein weiterer wichtiger Effekt ist die Vergrößerung der Oberfläche durch die Herstellung eines extrem feinen Pulvers. [6]



In diesem Kasten befinden sich sehr reaktive Chemikalien in Argon-Schutzatmosphäre. Rechts sieht man die Schleuse.

Abb. 9



Einfüllen von dotiertem Magnesiumhydrid in den Tank (unter Schutzatmosphäre)

Abb. 10

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

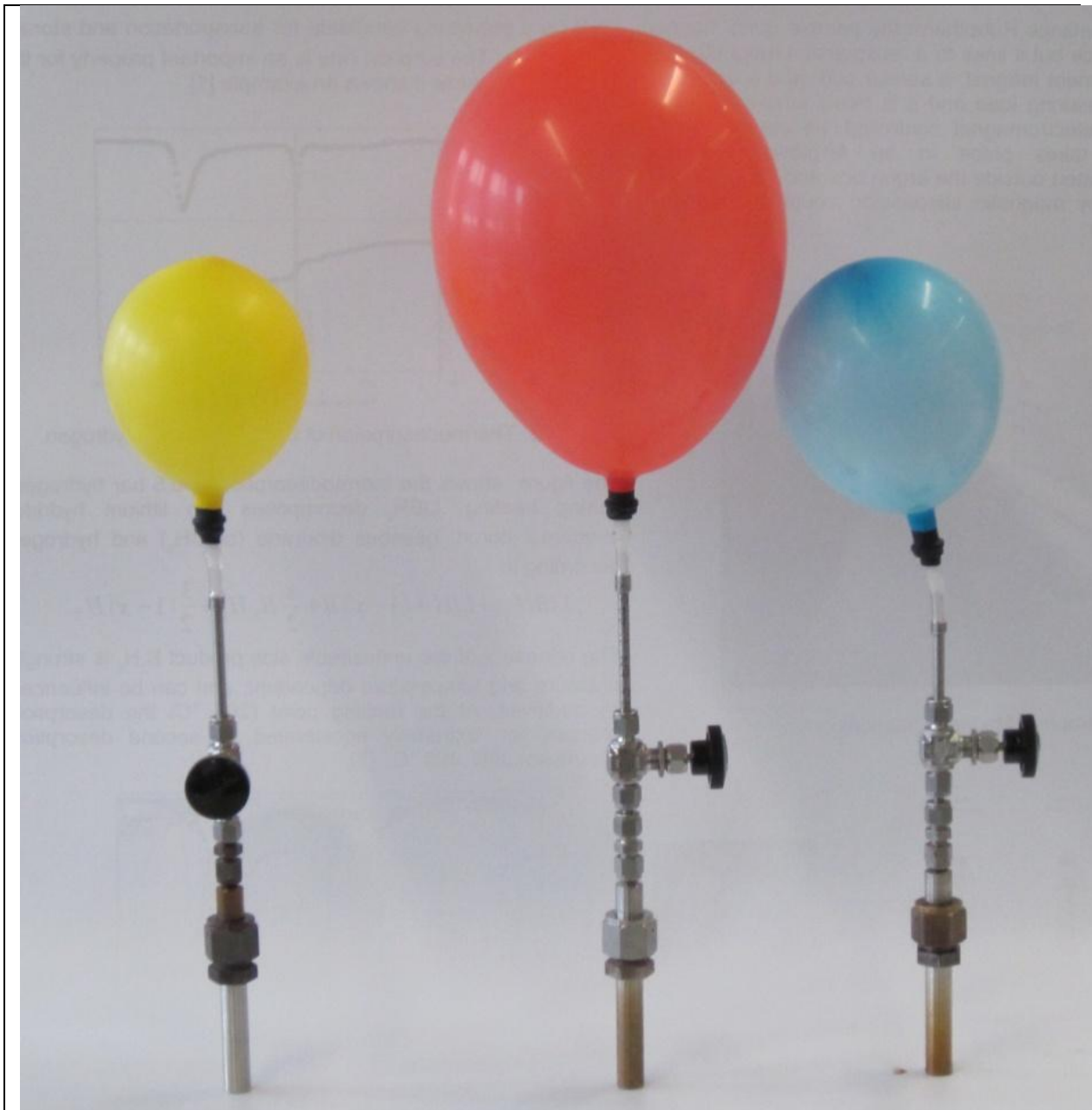
Hydrid Massen

	Natriumalanat	Lanthan-Nickel	Magnesiumhydrid
Masse	3.63g	5.45g	39.14g
Volumen des Tanks:	10.6 cm^3		

Tabelle 4. Eingefüllte Hydrid Masse

5 Experiment, Resultate

Die 3 Speicher sind durch ein Ventil verschlossen. Hinter jedem Ventil wird ein leerer Ballon angebracht, welcher bei der Desorption gefüllt wird. Die Desorption wird bei diesem Test durch eine Energiezuführung mittels eines Heizkörpers erreicht, welcher den Tank umschliesst. Der obere Wert in der Anzeige des Heizkörpers und der Tabelle zeigt den gemessenen Ist-Wert, der untere den Soll-Wert an.



Die 3 Speicher nach dem Test in desorbiertem Zustand.


Natriumalanat	Lanthan-Nickel-Hydrid	Magnesiumhydrid
---------------	-----------------------	-----------------

Abb. 11

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

Natriumalanat

Abb. 12, Tabelle 5




10:45	10:45	10:45	10:46	10:46	10:47	10:47	10:48	10:48
147.5°C	148.1°C	151.5°C	154.7°C	156.4°C	166.6°C	172.8°C	183.5°C	187.3°C
150°C ³	150°C	150°C	150°C	150°C	200°C	200°C	200°C	200°C

Bemerkung: Ca. 2 Min vor dem ersten Bild wurde bei 145.3°C das Ventil geöffnet, doch bis 10:45 entweicht kein Gas in den Ballon.

Magnesiumhydrid

Abb. 13, Tabelle 6



10:54	10:54	10:55	10:55	10:55	10:55	10:56	10:57	10:58	10:59	11:00
337.3°C	316.4°C	331.5°C	340.2°C	347.4°C	367.2°C	362.7°C	400.8°C	412.2°C	420.7°C	426.7°C
400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

Natriumalanat

Abb. 14, Tabelle 7


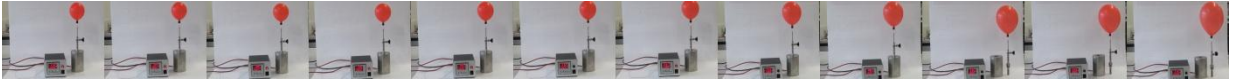
1. Ohne Heizung (nur Ist-Wert)								
								
9:39	9:39	9:39	9:39	9:39	9:39	9:39	9:40	9:40
25.7°C	25.7°C	25.7°C	25.5°C	23.8°C	21.3°C	16.6°C	14.6°C	11.8°C
Im dritten Bild habe ich das Ventil geöffnet.								

Abb. 15, Tabelle 8

2. Mit Heizen											
											
9:40	9:40	9:40	9:40	9:40	9:41	9:41	9:41	9:42	9:43	9:43	9:49
11.0°C	10.4°C	10.9°C	12.9°C	14.7°C	17.2°C	23.7°C	43.3°C	48.4°C	59.0°C	63.6°C	71.5°C
100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

	$NaAlH_4$	MgH_2	$LaNi_5H_6$
$m_{Hydrid} [g]$	3.63 g	5.45 g	39.14 g
$V_{Ballon} [l]$	$a_1 = 39.0 \text{ cm}$ $a_2 = 34.0 \text{ cm}$ $V = 0.82 \text{ l}$	$a_1 = 41.0 \text{ cm}$ $a_2 = 38.0 \text{ cm}$ $V = 1.04 \text{ l}$	$a_1 = 72.5 \text{ cm}$ $a_2 = 61.0 \text{ cm}$ $V = 5.02 \text{ l}$
$N_{H_2}(Ballon) [mol]$	$34.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$43.23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$208.69 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
gravimetrische Dichte $\rho_{grav,desorbirt}$ $\frac{m(H_2Ballon)}{m(Hydrid)}$	1.89 %	1.60 %	1.08 %
volumetrische Dichte $\rho_{vol,Tank}$ $\frac{m(H_2Ballon)}{V(Tank)}$	$6.49 \frac{kg}{m^3}$	$8.24 \frac{kg}{m^3}$	$39.77 \frac{kg}{m^3}$
volumetrische Dichte $\rho_{vol,Hydrid}$ $\frac{m(H_2Ballon)}{V(Hydrid)}$	$17.17 \frac{kg}{m^3}$	$22.72 \frac{kg}{m^3}$	$88.96 \frac{kg}{m^3}$

Tabelle 9. Messresultate

- Das Ballonvolumen wird aus seinen Umfängen (a_1 und a_2) nach dem Modell einer Kugel genährt.

$$Umfang = 2\pi r = \frac{a_1 + a_2}{2} \Leftrightarrow r = \frac{a_1 + a_2}{4\pi}$$

$$Kugelvolumen = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$V_{Ballon} = \frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{a_1 + a_2}{4\pi}\right)^3 = \frac{(a_1 + a_2)^3}{48\pi^2}$$

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

- Die Anzahl N_{H_2} -Teilchen im Ballon wird über die Idealgasregel angenähert.

Annahmen:

- $p_{Ballon} = \text{Normaldruck}$
- $T = \text{Raumtemperatur} = 293.15K$
- Die volumetrische Dichte in Bezug auf das Tankvolumen

$$\frac{m(H_2Ballon)}{V(Tank)} = \frac{2 \cdot M_{H_2} \cdot N_{H_2Ballon}}{10.6 \cdot 10^{-6} m^3} \quad V(Tank) = 10.6 \text{ ml}$$

- Die volumetrische Dichte in Bezug auf das Hydridvolumen im Tank ist:

$$\frac{m(H_2Ballon)}{V(Hydrid)} = \frac{m(H_2Ballon)}{\frac{m_{Hydrid}}{\rho_{Hydrid}}}$$

Die Hydriddichte ρ_{Hydrid} kann in Kapitel 4.1 nachgesehen werden.

6 Diskussion

6.1 Speicherdichten

6.1.1 Volumetrische Speicherdichte

		$NaAlH_4$	MgH_2	$LaNi_5H_6$
Test- Resultate	$\frac{m(H_2Ballon)}{V(Tank)}$	6.49 $\frac{kg}{m^3}$	8.24 $\frac{kg}{m^3}$	39.77 $\frac{kg}{m^3}$
	$\frac{m(H_2Ballon)}{V(Hydrid)}$	17.17 $\frac{kg}{m^3}$	22.72 $\frac{kg}{m^3}$	88.96 $\frac{kg}{m^3}$
Optimale volumetrische Speicherdichte (Hydrid)		50.77 $\frac{kg}{m^3}$	108.79 $\frac{kg}{m^3}$	114.17 $\frac{kg}{m^3}$

Tabelle 10. volumetrische Dichte - Auswertung

Bemerkung: Die optimale volumetrische Dichte errechnet sich aus:

$$\rho_{V \max} = \rho_{Hydrid} \cdot \frac{M_{H, reversibel}}{M_{Hydrid}}$$

Das Verhältnis zwischen optimaler und erreichter volumetrischer Dichte im Hydrid wurde nur bei $LaNi_5H_6$ mit 77 % gut erreicht. $NaAlH_4$ erreicht 33% und MgH_2 gar nur 21% seiner maximalen Speicherdichte. Wenn man die Bilder der Versuchsreihen betrachtet so erkennt man, dass beim $NaAlH_4$ und vor allem beim MgH_2 bei Versuchsende noch nicht aller Wasserstoff abgegeben worden war, obwohl sie ihre Desorptionstemperatur erreicht hatten. Vermutlich absorbieren bzw. resorbieren $NaAlH_4$ und MgH_2 trotz Dotierung noch nicht so schnell wie $LaNi_5H_6$.

Ein weiteres Problem ist die Differenz zwischen der volumetrischen Dichte des Wasserstoffs in Bezug auf das Tankvolumen und auf das Hydridvolumen. Der Grund liegt in der geringen Schüttdichte des Hydrids. In allen Tanks ist das Speichermaterial nur locker aufgeschüttet, so dass zwischen den Speicherpartikeln gasförmiger Wasserstoff liegt. Dadurch wird die Speicherdichte verringert. Eine mögliche Lösung ist das Verwenden von gepresstem Hydrid. Allerdings verschlechtert sich bei zu hoher Dichte das Sorptionsverhalten. Hier sind Innovationen gefragt, die gleichzeitig hohe Reaktionsraten und hohe Speicherdichten erlauben.

6.1.2 Gravimetrische Speicherdichte

	$NaAlH_4$	MgH_2	$LaNi_5H_6$
Test Resultate	1.89 %	1.60 %	1.08 %
Optimale Werte	5.61 %	7.67 %	1.38 %

Tabelle 11. gravimetrische Dichte - Auswertung

Bemerkung: Die optimale gravimetrische Dichte errechnet sich aus:

$$\frac{M_H}{M_{Hydrid}}$$

Die zu erreichende gravimetrische Dichte, für eine Anwendung in der Fahrzeugbranche, liegt bei circa 6%. [6]

Auch bei der gravimetrischen Dichte zeigt sich, dass $NaAlH_4$ und MgH_2 hinter den optimalen Werten zurückgeblieben sind. Die $LaNi_5H_6$ Legierung hat ihren optimalen Wert jedoch beinahe erreicht. Die maximal erreichbaren Speicherdichten sind jedoch für die Fahrzeugtechnik nur bei $NaAlH_4$ und MgH_2 ausreichend. Grund dafür ist die hohe Dichte von $LaNi_5H_6$. Die Frage nach möglichen Verbesserungen liegt in der Erreichung der optimalen Werte und der Verwendung von möglichst leichten Legierungen bei hohem $M(H)/M(Hydrid)$ Verhältnis. $NaAlH_4$ und MgH_2 sind jedoch schon solche Legierungen, welche aber schlechte Desorptions- und Absorptionseigenschaften haben.

6.2 Temperaturentwicklung

	$NaAlH_4$	MgH_2	$LaNi_5H_6$
Beginn der Desorption	150 °C	340 °C	20 °C

Tabelle 12. Temperaturentwicklung - Auswertung

Nur $LaNi_5H_6$ gibt bereits bei Raumtemperatur Wasserstoff ab. Man kann zu Beginn der Testreihe sehr schön sehen, dass die Temperatur im Tank als Reaktion auf die Wasserstoffentnahme um 15 Grad sinkt. Es stellt sich ein neues Gleichgewicht bei Normaldruck und tieferer Hydridtemperatur ein. Erst das Zuführen von Wärmeenergie durch einen Heizkörper lässt weiteren Wasserstoff austreten. Das ist ein schöner experimenteller Beweis des durch die Van-'t-Hoff-Gleichung beschriebenen Gleichgewichtszustandes im Hydrid.

Auch die anderen beiden Proben benötigen eine entsprechende Wärmeleistung um den Wasserstoff freizusetzen.

Interessant sind auch die Temperaturen, bei denen die Proben bei Normaldruck Gleichgewichtsniveau erreichen und damit desorbieren. Die hohe Desorptionstemperatur von MgH_2 ist ein typisches A-Metall Verhalten. Als Erdalkalimetall ist Magnesium sehr elektropositiv. Entsprechend stark ist die Bindungsenergie ΔH und die benötigte Energie um diese Bindung zu trennen.

$NaAlH_4$ liegt mit 150 °C Betriebstemperatur zwischen den anderen beiden Proben. Für eine Verwendung in der Mobilindustrie ist das jedoch immer noch an der oberen Grenze.

Es gibt mehrere mögliche Gründe für die bei $NaAlH_4$ und MgH_2 beobachtete verzögerte Wasserstoffabgabe (Grund für zu frühes Abbrechen). Es wäre möglich, dass die Temperatur im Inneren der Tanks von der aussen gemessenen Temperatur abweicht (kühlender Effekt der Wasserstoffabgabe). Ein weiterer möglicher Grund ist eine zu langsame Diffusionsgeschwindigkeit im Hydrid.

6.3 Interpretation

Alle 3 Speicher zeigen Stärken und Schwächen

Natriumalanat

$NaAlH_4$ hat für Fahrzeugtechnik meiner Meinung nach die besten Voraussetzungen, da es leicht ist. Mit 5.6 Gewichtsprozent Wasserstoffanteil erfüllt jedoch auch $NaAlH_4$ die Anforderungen der Fahrzeugbranche noch nicht. Hinzu kommt, dass dieser Anteil aufgrund geringer Schüttdichten noch nicht erreicht wird. Die Betriebstemperatur von 150 °C ist gerade noch handhabbar, macht aber ein aufwändiges Vorheizen des Tanks notwendig. Eine Senkung dieser Temperatur ist notwendig. Ein weiteres Problem ist die beobachtete langsame Reaktionsgeschwindigkeit. Beim Betanken könnte das zu Schwierigkeiten führen. $NaAlH_4$ ist hochreaktiv [6] und muss daher sorgfältig von der Umwelt getrennt werden.

Magnesiumhydrid

MgH_2 hat eine brauchbare volumetrische und gravimetrische Speicherdichte. Mit einer Desorptionstemperatur von 340 Grad Celsius ist Magnesiumhydrid aber kaum einsetzbar. Diese Temperatur muss reduziert werden um einen tauglichen Tank für ein Automobil bauen zu können. Aus der hohen Bindungsenergie resultiert ausserdem ein hoher Energieverlust, da die Bindung durch thermische Energie gebrochen werden muss. Zudem ist Magnesiumhydrid kaum wiederverwendbar [6]. Auch bei MgH_2 können bei Kontakt mit Luftsauerstoff gefährliche Metallbrände entstehen. (Im Labor konnte man das eindrücklich erfahren. Bei Kontakt mit Wasser findet eine heftige Reaktion statt)

Lanthan-Nickel-Legierung

$LaNi_5H_6$ ist einfach in der Verarbeitung und kann bei Normalbedingungen verwendet werden. Das Hydrid wird (im Gegensatz zu den anderen getesteten Hydriden) nicht unbrauchbar, wenn es mit Luft in Berührung kommt. Die Wiederverwendbarkeit ist gegeben. Das grosse Manko dieses Hydrids ist seine hohe Dichte. Für Anwendungen bei denen das Gewicht keine Rolle spielt, ist dieses Hydrid ideal. Um in der Fahrzeugtechnik Anwendung finden zu können muss das Gewicht erheblich reduziert

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

werden. Lanthan käme dann (aufgrund seiner grossen molaren Masse) jedoch nur als Dotierung in Frage.

Ein Hydrid-Tank wäre in jedem Fall teurer als heutige Tanks. Im Falle einer Legierung mit seltenen Erden wie $LaNi_5H_6$ wäre er jedoch schlicht unbezahlbar. Die Suche nach einem Hydrid, der die gegebenen technischen Bedingungen erfüllt, hat jedoch Vorrang. Erst muss jemandem der grosse Wurf gelingen eine Hydridform zu finden, die allen gestellten technischen Bedingungen entspricht.

7 Quellenangabe

Informationsquellen			
Nr.	Titel	Autor	Anmerkung
1	Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik	Helmut Eichseder, Manfred Klell	
2	Festkörperphysik Wasserstoff, Hydride, Theorie, Messmethoden, Anwendungen	Andreas Züttel	
3	Betriebsverhalten einer zweistufigen Metallhydrid-Sorptionsanlage zur Kälteerzeugung	Hans-Peter Klein	Stuttgart
4	Wasserstoff – die Energiespeicherung von morgen Potenzial einer nachhaltigen Wasserstoffwirtschaft	Andreas Borgschulte, Andreas Züttel	
5	Periodensystem der Elemente		Kopie im Anhang
6	Mündliche Konversation mit Andreas Borgschulte	Dr. Andreas Borgschulte	
7	Wikipedia, Erdatmosphäre	http://de.wikipedia.org/wiki/Erdatmosph%C3%A4re	7.1.2011
8	Wikipedia, Wasserelektrolyse	http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserelektrolyse	

Bilder Quellenverzeichnis			
Nr.	Titel	Autor	Anmerkung
1	Übersicht über die sechs Speichermethoden für Wasserstoff	Andreas Züttel; Festkörperphysik Wasserstoff, Hydride, Theorie, Messmethoden, Anwendungen	Seite 298
2	Art der Bindung bei den reinen Elementen	Hans-Peter Klein; Betriebsverhalten einer zweistufigen Metallhydrid-Sorptionsanlage zur Kälteerzeugung	Seite 108
3	Wasserstoff Absorption an Metalloberfläche	Andreas Züttel; Festkörperphysik Wasserstoff, Hydride, Theorie, Messmethoden, Anwendungen	Seite 111
4	Verschiedene Absorptionszustände	Andreas Züttel; Festkörperphysik Wasserstoff, Hydride, Theorie, Messmethoden, Anwendungen	Seite 106
5	Druck-Konzentrations-Isotherme für ein ideales Metall-Wasserstoff-System	Andreas Züttel; Festkörperphysik Wasserstoff, Hydride, Theorie, Messmethoden, Anwendungen	Seite 113
6	Foto Tank	Selbst geschossenes Foto	
7	Foto Einzelteile der Testapparatur	Selbst geschossenes Foto	
8	Foto fertiggestellte Apparatur	Selbst geschossenes Foto	
9	Arbeitsplatz unter Schutzatmosphäre	Selbst geschossenes Foto	
10	Einfüllen des Hydrids	Selbst geschossenes Foto	
11	Dehydrierte Testspeicher	Selbst geschossenes Foto	
12	Testreihe Natriumalanat	Selbst geschossenes Foto	
13	Testreihe Magnesiumhydrid	Selbst geschossenes Foto	
14	Testreihe Lanthan-Nickel 1	Selbst geschossenes Foto	
15	Testreihe Lanthan-Nickel 2	Selbst geschossenes Foto	

Wasserstoffspeicherung im Metallhydrid

Tabellen Quellenverzeichnis			
Nr.	Titel	Autor	Anmerkung
1	Treibstoff-Brennwerte Wikipedia	http://de.wikipedia.org/wiki/Heizwert	7.1.2011
2	Hydrid Familien	Hans-Peter Klein; Betriebsverhalten einer zweistufigen Metallhydrid-Sorptionsanlage zur Kälteerzeugung	Stuttgart Tabelle auf Seite 5
3	Errechnete Massen und Volumen, nachgeschlagene Hydrid-Dichten	Volumen und Masse: Florian R Dichte Natriumalanat : chemicalbook.com http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesC87853087_EN.htm Magnesiumhydrid + Lanthan-Nickel : Konversation mit Andreas Borgschulte	7.1.2011
4	Eingefüllte Hydrid Massen	Messung – Florian Rudow	
5	Natriumalanat – Desorptionsmessung	Messung – Florian Rudow	
6	Magnesiumhydrid – Desorptionsmessung	Messung – Florian Rudow	
7	Lanthan-Nickel – Desorptionsmessung 1	Messung – Florian Rudow	
8	Lanthan-Nickel – Desorptionsmessung 2	Messung – Florian Rudow	
9	Messresultate	Messung – Florian Rudow	
10	volumetrische Dichte - Auswertung	Florian Rudow	
11	gravimetrische Dichte - Auswertung	Florian Rudow	
12	Temperaturentwicklung - Auswertung	Florian Rudow	

8 Danksagung

Ich danke allen, die mich bei diesem Projekt unterstützt haben ganz herzlich. Ohne ihre Mithilfe wäre diese Maturarbeit nicht möglich gewesen.

Ich danke der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt-Dübendorf (EMPA) dafür, dass sie mir alle nötigen Materialien und die Zeit ihrer Mitarbeiter zur Verfügung gestellt hat. Während meiner Arbeit habe ich einen äusserst guten Eindruck von der EMPA gewonnen.

Auch danke ich meinem Chemielehrer Lorenz Marti, welcher mich bei allfälligen Fragen, und dem Verfassen der Arbeit unterstützte.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Andreas Borgschulte. Ohne seine Hilfe wäre es mir weder möglich gewesen die Speicher zu bauen, noch sie in diesem Masse zu verstehen. Er hat seine wertvolle Zeit auch darauf verwendet, meine Wissenslücken zu schliessen, die trotz Schulwissen teilweise einige wichtige Aspekte umfassten. Ich danke Ihm für die mir entgegengebrachte Geduld und Hilfe.

9 Bestätigung der Eigentätigkeit

Der Unterzeichnete bestätigt mit Unterschrift, dass die Arbeit selbständig verfasst und in schriftliche Form gebracht worden ist, dass sich die Mitwirkung anderer Personen auf Beratung und Korrekturlesen beschränkt hat und dass alle verwendeten Unterlagen und Gewährspersonen aufgeführt sind.

Datum, Unterschrift