

Wasserstoffspeicherung in nanoskaligen Feststoffen

Lars Röntzsch, Thomas Schmidt, Siarhei Kalinichenka, Carsten Pohlmann, Andreas Schmidt, Thomas Weißgärber, Bernd Kieback*

1. Einleitung

Die Speicherung von Wasserstoff spielt bei der Realisierung eines wasserstoffbasierten Energiekreislaufs eine bedeutende Rolle. Besonders für portable und mobile Anwendungen besteht ein großer Bedarf an sicheren, volumeneffizienten, leichtgewichtigen sowie kostengünstigen Speichertechnologien. Die Be- und Entladung des Wasserstoffspeichers in vorgegebenen Zeiten ist eine zusätzliche Notwendigkeit an ein Speichersystem.

Die Speicherung von Wasserstoff in Form anorganischer Feststoffe (Metallhydride, Komplexhydride) ist besonders für portable und mobile, aber auch für kleinstationäre Anwendungen geeignet. Sie bieten Vorteile u.a. hinsichtlich Speicherdichte sowie Systemsicherheit.

Am Fraunhofer-Institut IFAM, Institutsteil Dresden, werden Hydride mit maßgeschneiderten Sorptionskinetiken für die Wasserstoffaufnahme und -abgabe hergestellt, wobei pulvermetallurgische Technologien, wie beispielsweise Hochenergiemahlen von Hydridpulvern oder isostatisches Pressen zur Erzeugung von Hydridpresslingen, eingesetzt werden.

2. Grundlagen der Wasserstoffspeicherung

Neben Sicherheitsfragen ist bei Wasserstoffspeichertechnologien die erreichbare Wasserstoffspeicherdichte - einerseits auf das Systemvolumen und andererseits auf das Systemgewicht bezogen - entscheidend. Das Department of Energy (DoE) hat für den mobilen Sektor Zielvorgaben erstellt [1], die in den kommenden Jahren bis 2015 erreicht werden sollen (**Tabelle 1**).

Im Gebiet der Wasserstoffspeicherung kann zwischen konventionellen und neuen Speichermethoden unterschieden werden. Zu den konventionellen Speichertechnologien zählen die Speicherung von Wasserstoff als Druckgas und die Speicherung in Form von Flüssigwasserstoff. Beide Methoden gehören zum Stand der Technik und sind industriell weit verbreitet [2]. Sie erfüllen jedoch die in **Tabelle 1** genannten Zielgrößen nicht.

Parameter	Einheiten	2010	2015
Gravimetrische Kapazität	kWh / kg (Gew.-%-H ₂)	2 (6%)	3 (9%)
Volumetrische Kapazität	kWh/l (kg H ₂ /l)	1,5 (0,045)	2,7 (0,081)
Speichersystemkosten	\$/kWh net (\$/kg H ₂)	4 (133)	2 (67)

Tabelle 1: Zielvorgaben des US-Department of Energy [1]

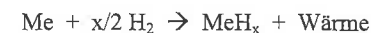
Die häufigste technische Lösung zur Druckgasspeicherung ist die Verwendung von Hochdruck-Gaszylindern, welche mit einem Gasdruck von heutzutage bis zu 700 bar beladen werden können (CFK-Gasdruckbehälter). Eine höhere Komprimierung ist aufgrund des Realgasverhaltens aber nicht sinnvoll. Entscheidende Nachteile dieser Methode stellen die geringe volumetrische Wasserstoffspeicherdichte und die Systemsicherheit dar. Von einer zylindrischen Speichertankgeometrie kann hier nicht abgewichen werden. Die hohen Systemdrücke können im Schadensfall katastrophale Auswirkungen auf die nähere Umwelt haben. Weiterhin bedarf es bei der Entnahme einer komplizierten Druckregelung.

Wasserstoff im flüssigen Aggregatzustand zu speichern ist, eine weitere traditionelle Methode. Die Erzeugung von Flüssigwasserstoff ist ein energieintensiver Vorgang - etwa ein Drittel des unteren Heizwertes des Gases wird für die Verflüssigung benötigt - und beruht auf dem Joule-Thomson-Effekt, welcher die Grundlage für das Linde-Verfahren, als sehr häufig genutztes Gasverflüssigungsverfahren, bildet. Flüssiger Wasserstoff wird in kryogenen Tanks bei einer Temperatur von 21 K und Umgebungsdruck gespeichert. Ein wichtiger Aspekt der Speicherung von Flüssigwasserstoff ist die ständige Abdampfung des Wasserstoffs, welche von Größe, Form und der thermischen Isolation des Tanks abhängig ist. Der hohe Energieaufwand zur Verflüssigung und der ständige Verdampfungsverlust bilden einen entscheidenden Nachteil dieser Methode und limitieren somit die Anwendung von Flüssigwasserstoff auf wenige Bereiche.

Zu den alternativen Speichertechnologien zählen einerseits die Physisorption in hochporösen Feststoffen mit wohlgeordneter kristalliner Struktur (z.B. Metallorganische Gerüste (engl. metal-organic frameworks, MOF) oder Clathrate) [2]. Hier wird das H₂-Molekül über Van-der-Waals-Wechselwirkung an das Substrat gebunden. Es wird i.d.R. beobachtet, dass eine Monolage der Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert wird. Wegen der als sehr schwach einzustufenden Wechselwirkungen wird zur Wasserstoffspeicherung relevante Physisorption i.a. nur bei Temperaturen unterhalb von 273 K betrieben. Die meisten Untersuchungen werden bei Flüssigstickstofftemperatur (77 K) durchgeführt.

Durch die hohe spezifische Oberfläche von einigen tausend Quadratmetern pro Gramm kann eine merkliche H₂-Speicherdichte von bis zu 5,5 Gew.-% erreicht werden.

Die reversible Speicherung von Wasserstoff in chemischen Verbindungen ist hinsichtlich der gravimetrischen und volumetrischen Speicherdichte eine sehr günstige Option [3]. Beispielsweise lassen sich in Magnesiumhydrid (MgH₂) 110 g-H₂/l bei gleichzeitig 7,6 Gew.-%-H₂ erreichen (theoretische Werte). In der Welt der Hydride wird zwischen Metallhydriden, Komplexhydriden und chemischen Hydriden unterschieden. Metalle, intermetallische Verbindungen und Legierungen bilden bei der exothermen Reaktion mit Wasserstoff feste Metallhydridverbindungen:



Findet die Umkehrreaktion (endotherm) unter technisch handhabbaren Bedingungen (Temperatur, Druck) statt, spricht man von reversiblen Hydriden. Diese Hydride können einen ionischen, kovalenten oder metallischen Bindungscharakter aufweisen. Vor allem die Übergangsmetalle wie Scandium, Yttrium, Titan sowie die Lanthanide und Actinide sind sehr gute Hydridbildner. Es ist weiterhin bekannt, dass viele Metalle, obwohl sie keine Hydride bilden, einen katalytischen Effekt aufweisen, wenn sie hydridbildenden Metallen zugelegt sind. Dabei sind besonders Eisen, Nickel und Kupfer hervorzuheben.

Der Prozess der Hydrierung von Metallen über eine Gas-Metall-Reaktion kann in folgende Schritte eingeteilt werden:

1. Auf das H₂-Moleküle wirkt eine schwache anziehende Kraft in Oberflächennähe des Metalls (Van-der-Waals).
2. Es bildet sich eine Monolage adsorbierter Moleküle (Physisorption).
3. Die an der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffmoleküle dissoziieren nach Überwindung einer Aktivierungsbarriere. Es erfolgt ein Elektronenaustausch zwischen den Wasserstoffatomen und den Oberflächenatomen des Metalls (Chemisorption). Die Überwindung der Aktivierungsbarriere zur Dissoziation ist ein entscheidender Vorgang und kann einen großen Einfluss auf die Kinetik der Hydrierungsreaktion haben.
4. Die chemisorbierten Atome oder Ionen durchdringen die Oberflächenschicht und sind auf Zwischengitterplätzen im Kristallgitter des Festkörpers gelöst. Die Bewegung der Wasserstoffatome im Festkörper erfolgt durch Diffusion.
5. Die ungesättigte Lösung von Wasserstoffatomen im Kristallgitter wird als alpha-Phase bezeichnet.

6. Das Meallhydrid bildet sich erst nach einer Phasenumwandlung aus der gesättigten Lösung von Wasserstoff im Kristallgitter des Metalls. Dabei bildet sich aus in der Lösung statistisch verteilten Wasserstoffatomen eine geordnete Struktur. Die Hydridphase wird als beta-Phase bezeichnet.

Thermodynamisch kann die Hydrierung, ausgehend vom gasförmigen Wasserstoff und vom reinen Metall oder einer Legierung, durch Druck-Konzentrations-Isothermen (engl. pressure-composition-isotherms, kurz pcT) beschrieben werden. Im Bereich der alpha-Phase steigt die Konzentration des gelösten Wasserstoffs mit dem äußeren Wasserstoffpartialdruck an (Sievertsches Gesetz). Sobald der für eine Temperatur gültige Gleichgewichtsdruck erreicht ist, scheidet sich die beta-Phase (Hydridphase) aus. Diese macht sich in einem Plateau der pcT-Kurven bemerkbar. Die Länge des Plateaus ist eine charakteristische Größe für den reversibel speicherbaren Anteil an Wasserstoff im Material [4].

Die Stabilität der Hydride kann aus so genannten Van't-Hoff-Diagrammen abgelesen werden. In den Diagrammen ist der Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck p_{eq} logarithmisch über der reziproken Temperatur aufgetragen. Damit ergeben sich Geraden. Wie aus der Van't Hoff Gleichung

$$\ln(p_{eq}/p_0) = \Delta H^0 / (RT) - \Delta S^0 / R$$

hervorgeht, ist der Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck eine Funktion der Temperatur und weiterhin abhängig von Enthalpie und Entropie. Entropieänderungen sind bedingt durch den Übergang von molekularem Wasserstoff zu ortsfesten Wasserstoffatomen im Hydrid (höherer Ordnungsgrad). Der Enthalpieterm der Van't-Hoff-Gleichung (Anstieg der Geraden) kennzeichnet die Stärke und damit Stabilität der Metall-Wasserstoff-Bindung [4]. Die Bindungsenthalpie von Metallhydriden liegt im Bereich von einigen zehn kJ pro Mol H_2 , was bei der Auslegung von Metallhydridtanks zu berücksichtigen ist (Wärmemanagement). Van't-Hoff-Diagramme der wichtigen Metallhydride finden sich in [3] und [4].

3. Hochenergiemahlen zur Synthese und Aktivierung von Hydriden

Das mechanische Zerkleinern von hydridbildenden Metallen bzw. Legierungen dient erstens der Erhöhung des Reaktionsquerschnitts im Material während der Hydrierungs- bzw. Dehydrierungsreaktionen (Vergrößerung des Oberflächen-zu-Volumenverhältnisses), zweitens der Anreicherung von Kristallgitterdefekten sowie drittens der Dotierung mit katalytisch aktiven Zusätzen (einige Molprozent), wie beispielsweise Übergangsmetallen [5], [6], [7]. Damit wird einerseits die Kinetik der Hydrierungs-/Dehydrierungsreaktionen verbessert, d.h. es ist möglich, ein Material mit maßgeschneiderten Sorptionseigenschaften zu erzeugen. Andererseits wird die Ein- und Ausdiffusion von Wasserstoff begünstigt. In **Bild 1** wird dieser Zusammenhang schematisch dargestellt. Der Mahlprozess

kann durch eine geeignete Mahlatmosphäre unterstützt werden. Hier werden üblicherweise Mahlungen unter Argon- oder Wasserstoffatmosphäre durchgeführt.

Beim Hochenergiemahlen unter Wasserstoff können bei geeigneten Mahlparametern bereits Hydridphasenbildungen auftreten, die *in-situ* über die Abnahme des Wasserstoffpartialdruckes im Mahlbecher bzw. über einen Temperaturanstieg registriert werden können. Zur Durchführung solcher Mahlprozesse sind spezielle Mahlbecher erforderlich. Um die Phasenbildung *in-situ* verfolgen zu können, bietet sich eine Gasdruck- und Temperaturüberwachung des Mahlprozesses an (**Bild 2**). Diese Veränderungen werden aufgezeichnet und können so schon eine erste Beurteilung der Phasenbildung erlauben. Zudem hat die Wasserstoffatmosphäre weitere positive Effekte beim Prozess des Hochenergiemahlens von Metallpulvern. Wasserstoff wirkt in metallischen Werkstoffen versprödhend und fördert so die Zerkleinerung des Mahlgutes. Außerdem besitzt Wasserstoff eine reduzierende Wirkung und verhindert die Ausbildung von Oxidschichten auf der Oberfläche der Pulverteilchen, die sich hinderlich auf die Kinetik der Hydrierungs- bzw. Dehydrierungsreaktionen auswirken können.

Beispielsweise kann durch Mahlung von MgH_2 -Pulver mit Eisenpulver unter Wasserstoffatmosphäre das Hydrid Mg_2FeH_6 (volumetrische Speicherdichte von 150 g- H_2 /l) erzeugt werden. Da durch die Wahl der Ausgangspulver die stöchiometrische Zusammensetzung der Mg_2FeH_6 -Phase nicht erreicht werden kann, wird benötigter Wasserstoff aus der Mahlatmosphäre geliefert. Die *ex-situ* XRD-Analyse bestätigt diesen Befund (**Bild 3**).

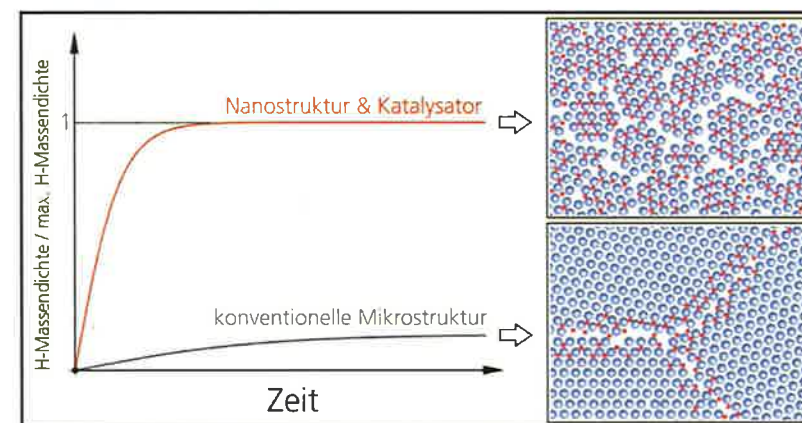


Bild 1: Schematische Darstellung des Wasserstoffspeicherverhaltens nanokristalliner, katalysatorversetzter Materialien im Vergleich zu mikrokristallinen, undotierten hydridbildenden Metallen (rote Kreise: H-Atome; blaue Kreise: Metallatome)

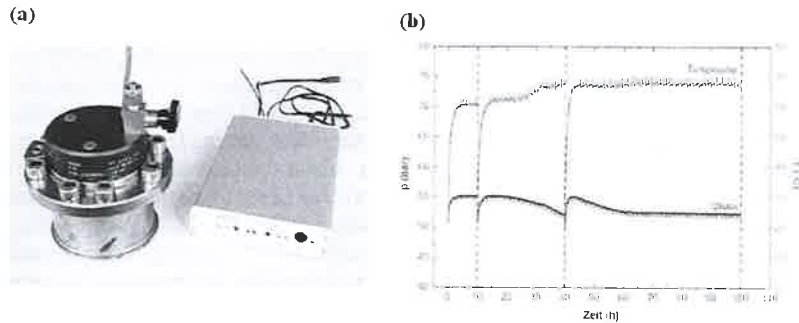


Bild 2: (a) Hochdruck-Mahlbecher mit Gasdruck-Temperatur-Messsystem
(b) $T(t)$ - sowie $p(t)$ -Verlauf während der Mahlung von MgH_2 - und Fe- Pulver unter Bildung von Mg_2FeH_6

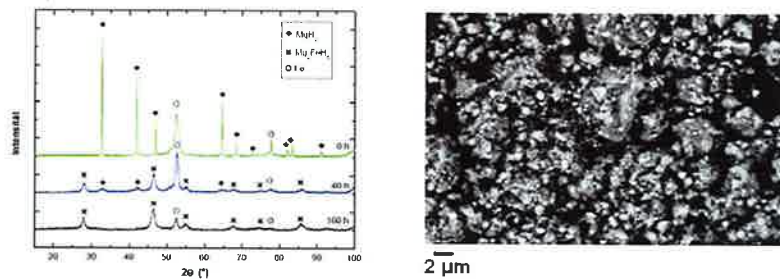


Bild 3: Röntgen-Diffraktogramme der Mahlung von MgH_2 - und Fe-Pulver unter Wasserstoffatmosphäre nach 0 h, 40 h und 160 h Mahldauer unter Bildung von Mg_2FeH_6 (Bild 2b)

Bild 4: REM-Aufnahme von Mg_2FeH_6 nach Mahlung von MgH_2 - und Fe-Pulver unter Wasserstoffatmosphäre nach 40 h Mahldauer

Neben der Hydridphasenbildung können während des Mahlprozesses auch katalytische aktive Substanzen zugesetzt werden (sogenannte „Dotierung“), die sich günstig auf die Reaktionskinetik während anschließender Hydrierungs-/Dehydrierungszyklen auswirken (vgl. Bild 4). Durch die Absenkung der Reaktionsbarrieren durch den Katalysator kann außerdem die Reaktionstemperatur reduziert werden. Ein Musterbeispiel bildet das System MgH_2 , welches in undotierter Form bei $p_{H_2} = 1$ bar erst bei Temperaturen größer $320^\circ C$ dehydriert. Versetzt man während des Mahlens das MgH_2 -Pulver mit einem katalytisch aktiven Übergangsmetallpulver, z.B. Nb, so kann eine deutliche Beschleunigung der Dehydrierung beobachtet werden. Zudem kann auch bei Temperaturen deutlich kleiner $320^\circ C$ dehydriert werden, wie aus Bild 5 hervorgeht. Die Absenkung der

Reaktionstemperaturen bei MgH_2 , was aufgrund seiner hohen gravimetrischen (7,6 Gew.%) und volumetrischen ($110 \text{ g-H}_2/\text{l}$) Speicherdichte technologisch sehr attraktiv ist, kann bei geeigneten Katalysatorzugaben und Mahlbedingungen sogar in den Bereich $160^\circ C$ bis $200^\circ C$ gesenkt werden, so dass im Sinne einer Systemintegration eines Wasserstoffspeichertanks mit Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen sogar die Brennstoffzellenabwärme (PEM-Wirkungsgrad um 50%) genutzt werden kann, um den Wasserstoff aus dem Hydrid freizusetzen.

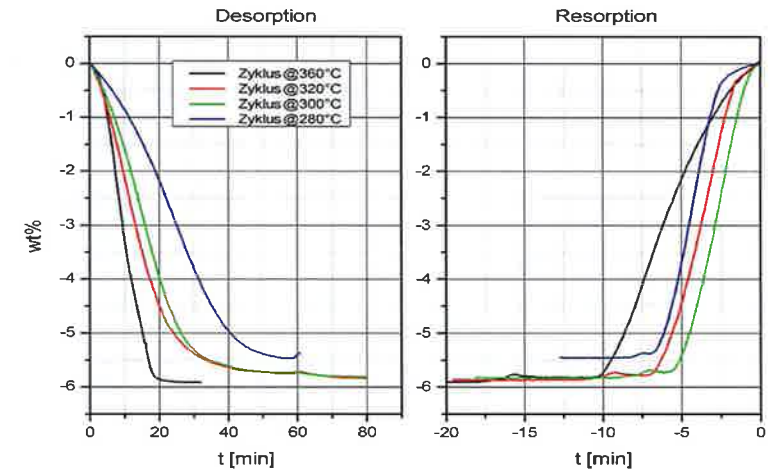


Bild 5: Desorption und Reabsorption von Nb-dotiertem MgH_2 (Nb-Anteil 1 Mol-%) bei verschiedenen Temperaturen unter $p_{H_2} = 1$ bar

4. Rascherstarrung (Melt Spinning) zur Synthese nanokristalliner, hydridbildender Legierungen

Das vorherige Kapitel hatte die Synthese und Feinstrukturierung von Hydriden mit maßgeschneiderten Reaktionskinetiken, basierend auf Basis mechanischer Zerkleinerung (Top-down-Prozess), zum Thema. Es kann auch der umgekehrte Weg beschrrieben werden: von der metallischen Schmelze kommend, kann über einen Rascherstarrungsprozess die Bildung von nanokristallinen hydridbildenden Legierungen erfolgen (Bottom-up-Prozess, d.h. Kristallisation aus der Schmelze bzw. dem amorphen Zustand heraus). Eine geeignete Rascherstarrungstechnologie am IFAM-Dresden ist das Melt-Spinning-Verfahren (Bild 6), bei dem eine metallische Schmelze auf ein schnell rotierendes Kupferrad gespritzt wird, wodurch ein kontinuierliches, einige zehn Mikrometer dünnes Band (Folie) entsteht [8]. Die hergestellte Folie kann über einen anschließenden Häckselprozess in ein sub-mm Granulat überführt werden, das entsprechend in Presslinge weiterverar-

beitet werden kann. Die Erstarrung erfolgt mit Abkühlraten bis zu 10^6 K/s, so dass bei geeigneter Wahl der Legierungselemente ein nanokristalliner bzw. sogar amorpher Zustand erzielt werden kann, der während einer anschließenden Hydrierung in ein sehr homogenes, nanokristallines Hydrid übergeht. Das Melt-Spinning-Verfahren bietet gegenüber anderen Nanostrukturierungsverfahren, wie beispielsweise dem Hochenergiemahlen, Vorteile hinsichtlich der Ertragsrate (Materialerzeugungsrates im Bereich von 100 bis 1000 kg/h), der Homogenität der Elementverteilung, der Prozesskosten sowie des Up-Scaling.



Bild 6: Außen- und Innenansicht der Rascherstarrungsanlage mit Rezipient, HF-Generator und Steuerung am IFAM-Dresden

Am Beispiel von Magnesiumlegierungen mit einem Mg-Anteil ≥ 80 At.%, die Legierungselemente wie beispielsweise Ni und Y enthalten [9], wird der Syntheseweg, Charakterisierung der Struktur- und Hydrierungseigenschaften sowie die Weiterverarbeitung erläutert.

Es wurde festgestellt [10], dass die Feinheit der Mikrostruktur der mittels Melt-Spinning hergestellten Legierungen in erster Linie vom Gehalt der Legierungselemente Ni bzw. Y abhängt. So weist $Mg_{97,9}Ni_{2,1}$ (30 m/s) ein inhomogenes Gefüge mit der Korngröße von $1\mu m$ bis $10\mu m$ auf (Bild 7). Die inhomogene Mikrostruktur innerhalb des Bandes kann durch örtlich verschiedene Abkühlraten erklärt werden. Die Erhöhung der Abkühlrate durch die höhere Bahngeschwindigkeit der Oberfläche der Kupferrolle hat hier nur einen geringen Einfluss auf die Mikrostruktur des Bandes. Bild 8 zeigt die XRD-Spektren von der bei verschiedenen Bahngeschwindigkeit gesponnenen $Mg_{97,9}Ni_{2,1}$ -Legierung. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Mg_2Ni -Peaks mit der steigenden Bahngeschwindigkeit verbreitert werden. Dies ist ein erster Nachweis der Verfeinerung der Korngröße.



Bild 7: REM-Aufnahme vom Querschnitt des gesponnenen Magnesium-Bandes der $Mg_{97,9}Ni_{2,1}$ -Legierung

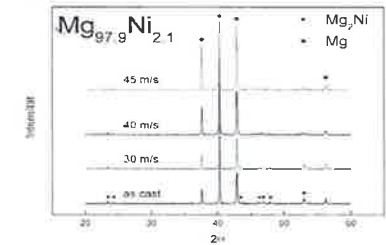


Bild 8: XRD-Spektren der mittels Melt-Spinning hergestellten $Mg_{97,9}Ni_{2,1}$ -Legierung

Die Legierungen mit einem Legierungselementgehalt von mehr als 10 At.-% ($Mg_{90}Ni_{10}$, $Mg_{90}Ni_5Y_5$, $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$) weisen im Gegenteil ein teilmorphes Gefüge auf. Bild 9 zeigt eine TEM-Aufnahme von $Mg_{90}Ni_5Y_5$ und $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$. Es ist zu erkennen, dass nanokristalline Keime (hcp-Mg) in eine amorphe Phase eingebettet sind (Bild 9 und 10). Die Größen- und Dichteverteilung der Keime variiert mit der Zusammensetzung der Legierung.

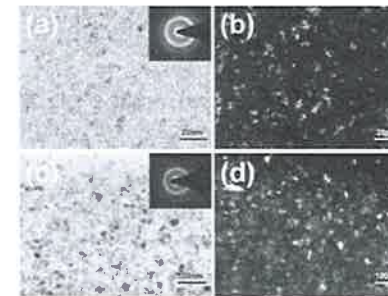


Bild 9: TEM-Aufnahmen (Hellfeld links, Dunkelfeld rechts) von rasch erstarrtem Mg-Ni-Y mit den korrespondierenden SAED-BGfunden: (a, b) $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ und (c, d) $Mg_{90}Ni_5Y_5$

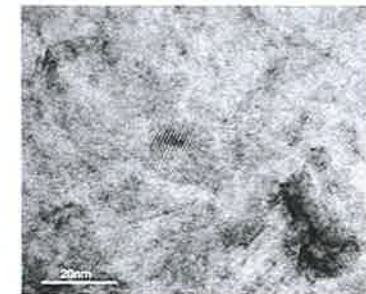


Bild 10: HR-TEM-Aufnahme von rasch erstarrtem $Mg_{90}Ni_5Y_5$, die einen ca. 10 nm großen „Quenched-in-Keim“ (hcp-Mg) zeigt

Es wurden thermische Untersuchungen an den gesponnenen Bändern durchgeführt, um die Rekristallisationstemperatur zu bestimmen. DSC-Untersuchungen zeigen, dass bei allen Proben mehrere Rekristallisationspeaks auftreten, die mit der Bildung einer nanokristallinen Struktur bzw. intermetallischer Phasen in Verbindung gebracht werden können [10].

Die Untersuchungen zur Kinetik der Wasserstoffabsorption wurden an einer Magenschwebewaage durchgeführt. Diese erlaubt es, bei Temperaturen bis 400°C und gleichzeitigen Wasserstoffdrücken bis 150 bar zu arbeiten (Gasreinheit 6.0). Aus der Literatur ist bekannt, dass für die Erreichung der maximalen Speicherkapazität die gesponnenen Bänder zuerst thermisch aktiviert werden müssen [9].

Nach den Aktivierungszyklen wurden die Proben bei 250°C und 20 bar H₂ hydriert und anschließend bei der gleichen Temperatur gegen Vakuum dehydriert (Bild 11 und 12). Es wurde festgestellt, dass Mg₈₀Ni₁₀Y₁₀ eine bessere Kinetik der Wasserstoffab- und desorption im Vergleich zu Mg₉₀Ni₁₀ und Mg₉₀Ni₅Y₅ aufweist. Dies kann durch einen höheren Gehalt von Legierungselementen erklärt werden: Nickel reagiert in Mg-reichen Legierungen zu Mg₂Ni, das eine starke katalytische Wirkung auf die Wasserstoffabsorption von Mg aufweist. Diese katalytische Wirkung wird durch eine schnelle Umorientierung (rapid reorientation motion) von Wasserstoffatomen um ein Nickelatom erklärt [11]. Während der Wasserstoffdesorption dehydriert Mg₂NiH₄ leichter als MgH₂. Dies verursacht eine Volumenabnahme und die inneren Spannungen im engen Phasenverbund Mg₂NiH₄-MgH₂, die die Desorption von Wasserstoff aus MgH₂ erleichtern. Zu Yttrium: YH₃-Partikel erleichtern die Dissoziation von Wasserstoffmolekülen in atomaren Wasserstoff und ermöglichen damit ein schnelleres Eindringen von Wasserstoff ins Material [11]. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass Y die Kinetik von Mg₂Ni positiv beeinflussen kann. Durch Substitution von Ni durch Y innerhalb Mg₂Ni wird der Gitterabstand vergrößert, was die Wasserstoffdesorption ebenfalls erleichtert.

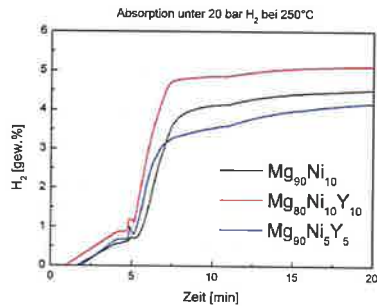


Bild 11: Wasserstoffabsorption von Mg₉₀Ni₁₀, Mg₉₀Ni₅Y₅ und Mg₈₀Ni₁₀Y₁₀ bei 250°C und H₂-Partialdrücken von 20 bar

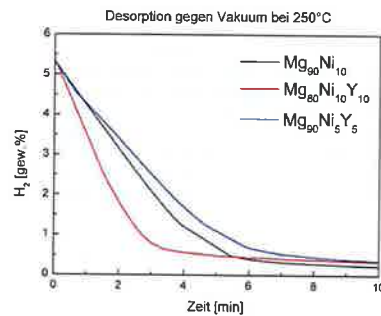


Bild 12: Wasserstoffdesorption von Mg₉₀Ni₁₀, Mg₉₀Ni₅Y₅ und Mg₈₀Ni₁₀Y₁₀ bei 250°C unter Vakuum

Besonders für mobile Anwendungen ist es notwendig, die Temperatur der Wasserstoffab- bzw. desorption zu reduzieren. Es wurden die Untersuchungen zur Wasserstoffabsorption von hydriertem Mg-Ni-Y bei verschiedenen Temperaturen < 300°C durchgeführt. Bild 13 zeigt die Wasserstoffabsorption von Mg₈₀Ni₁₀Y₁₀ bei 280°C, 250°C, 200°C und 180°C unter 20 bar Wasserstoff nach vollständiger Kristallisation. Es ist zu erkennen, dass die Absorption von Wasserstoff bei allen Temperaturen relativ schnell verläuft, d.h. im Bereich von 1 Gew.-%-H₂ pro Minute.

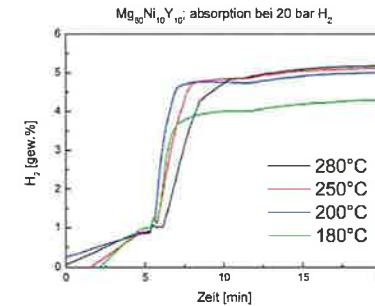


Bild 13: Hydrierung von kristallisiertem Mg₈₀Ni₁₀Y₁₀ bei verschiedenen Temperaturen unter 20 bar Wasserstoff

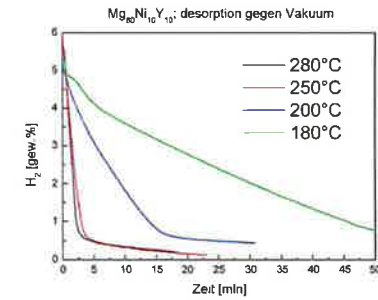


Bild 14: Wasserstoffdesorption von Mg₈₀Ni₁₀Y₁₀ unter Vakuum (10⁻² mbar)

Demgegenüber wurde festgestellt, dass die Desorption von Wasserstoff deutlicher von der Temperatur abhängt. Bild 14 zeigt die Wasserstoffdesorption von hydriertem Mg₈₀Ni₁₀Y₁₀ bei verschiedenen Temperaturen gegen p_{H₂} = 10⁻² mbar. Die Kinetik der Wasserstoffdesorption von rascherstarten Mg-Ni-(Y)-Systemen besonders bei Temperaturen unter 200°C und H₂-Partialdrücken von 1-2 bar ist folglich ein wichtiges Ziel in der Katalyseforschung, wobei zusätzliche katalytisch aktive Elemente, z.B. Cu, geeignet sein sollten.

Eine wichtige materialwissenschaftliche Frage stellt die Strukturuntersuchung der hydrierten Legierungen dar. Nach der Aktivierung und Hydrierung liegt in den Mg-Ni-Y-Systemen ein kristallines Gefüge vor (Bild 15). Nach einem 10,5-fachen Hydrierungs/Dehydrierungszyklus ist die Existenz von mehreren Hydridphasen festzustellen: MgH₂ (dominant), Mg₂NiH₄ (durchschnittliche Kristallitgröße der Mg₂NiH₄ Phase liegt im Bereich 2-4 µm), Mg₂NiH_{0,3}. Außerdem wurde YH₂ und YH₃ gebildet. Dabei ist auffällig, dass die Y-H-Phasen feindispers im Gefüge vorliegen und nur anhand der TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden können (Bild 16). Deren durchschnittliche Kristallitgröße liegt im Bereich 50 bis 80 nm.

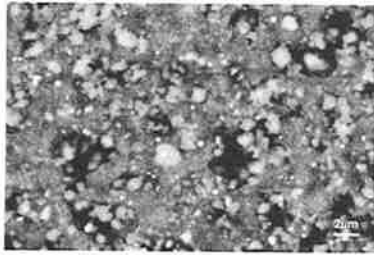


Bild 15: REM-Aufnahme von hydriertem Mg₉₀Ni₅Y₅. Y-Hydrid-Phasen sind hier homogen und fein verteilt (**Bild 15**).

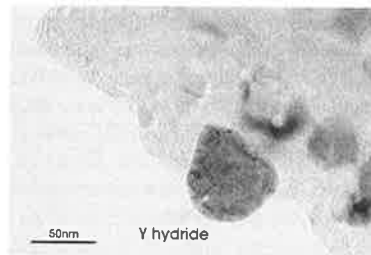


Bild 16: TEM-Aufnahme von hydriertem Mg₈₀Ni₁₀Y₁₀

Zusammenfassend für diesen Abschnitt kann festgestellt werden, dass das Melt-Spinning-Verfahren geeignet für die Herstellung von magnesiumreichen hydridbildenden Legierungen ist. Die dargestellten Mg-Ni bzw. Mg-Ni-Y Legierungen zeigen eine sehr gute Absorption von Wasserstoff sogar bei Temperaturen deutlich unter 200°C. Gleichzeitig können die Speicherkapazitäten bis zu 5.3 Gew.-% Wasserstoff auch nach mehreren Hydrierungs-/Dehydrierungszyklen erreicht werden. Dadurch eignen sich diese Legierungen zur reversiblen und kompakten Speicherung von Wasserstoff.

5. Hydrid-Kohlenstoff-Komposite mit maßgeschneiderten Wärmeleit-eigenschaften

Eine wesentliche Fragestellung bei Hydridspeichersystemen ist die schnelle Be- und Entladung mit Wasserstoff, wobei der Beladungszustand hier den kritischeren Vorgang darstellt, da Beladungszeiten in der Größenordnung einiger Minuten für technisch relevante Anwendungen auftreten können. Hier spielt neben der Reaktionskinetik auch der Transport der auftretenden Reaktionswärmen eine wesentliche Rolle und kann im Extremfall sogar zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden. Die Mehrzahl der Hydride hat ein Wärmeleitkoeffizient von kleiner 1 W/(mK), so dass die Zuführung der Desorptionswärme über Distanzen mehrerer Zentimeter im Hydridbett in einem realen Speichertanksystem sehr verzögert erfolgt. Um maßgeschneiderte Wärmeleit-eigenschaften zu erreichen, liegt es nahe, einen Materialverbund zwischen einem schlecht wärmeleitfähigen Hydrid und einem guten Wärmeleiter, wie beispielsweise Kohlenstoff, zu wählen [12]. Die Herstellung eines solchen Verbunds kann unter Ausnutzung von etablierten Mischungs- und Presstechniken einfach und kostengünstig sein.

Beispielsweise kann über den Ansatz eines Verbundmaterials zwischen Magnesiumhydrid und Graphit (Graphitflakes oder expandierter Graphit (ENG)) mit einem Graphitanteil weniger Volumenprozent eine effektive Wärmeleitfähigkeit ≥ 10 W/(mK) erreicht werden. Experimentelle Arbeiten zielen darauf ab, durch geeignete Verfahrensabläufe Mischungen aus Magnesiumausgangsmaterialien (Hydrid bzw. metallischer Zustand) mit Graphit (Flakes bzw. ENG) herzustellen und zu Presslingen weiterzuverarbeiten. Die hergestellten Werkstoffproben müssen hinsichtlich ihrer Gefügeausbildungen und Wärmeleitfähigkeiten charakterisiert werden. Dabei finden verschiedene Analysemethoden der Thermoanalyse, Metallographie, Rasterelektronenmikroskopie und verschiedene andere Prüfverfahren (z.B. Dichtebestimmung) Verwendung. In **Bild 17** werden Presslinge aus reinem MgH₂, MgH₂+ENG sowie aus über Melt-Spinning hergestelltem und anschließend gehäckseltem Mg-Band plus ENG (Abschnitt 4) gezeigt. Es stellte sich heraus, dass für eine mechanische Stabilität des Grünlings Pressdrücke von ca. 100 MPa genügen.

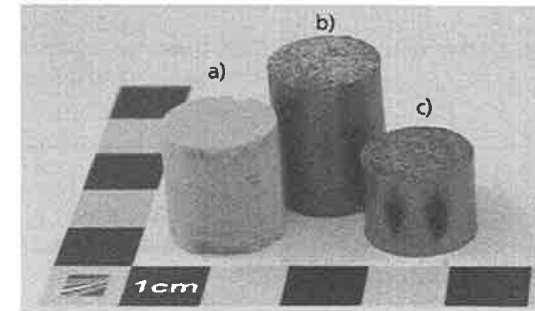


Bild 17: Grünkörper: a) reines MgH₂, b) MgH₂+ENG, c) Mg-Band+ENG

Derartige Presslinge können direkt zur Bestückung eines rohrförmigen Speichertankelements genutzt werden, wobei die Reaktionswärmen radial fließen, d.h. durch die Rohrwand an ein äußeres Wärmeträgerfluid abgegeben bzw. davon aufgenommen werden.

Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der entstehenden Anisotropie der Gefüge- und damit Wärmeleit-eigenschaften parallel bzw. senkrecht zur Pressrichtung. In **Bild 18** werden radiale Wärmeleitfähigkeit von MgH₂-Graphit-Presslingen in Abhängigkeit von Graphitgehalt sowie Pressdrücken dargestellt. Die Ergebnisse sind mit in der Literatur vorhandenen Modellen zur effektiven Wärmeleitfähigkeit von Mehrstoffsystemen bewertet worden. Es hat sich gezeigt, dass Wärmeleitfähigkeiten von ca. 10 W/(mK) mit nur 6 Vol.% Kohlenstoff im Komposit erreicht werden können, so dass die Massebilanz des Speichermaterials nicht merklich getrübt wird. Es fällt auf, dass mit ENG gepresste Proben bessere λ -

Werte zeigen als solche mit Graphitflakes. Das ist mit der Ausrichtung des ENG während des Pressens zu begründen. Aus Bild 19 geht hervor, dass sich ENG-Adern senkrecht zur Pressrichtung ausrichten und somit zu einer deutlichen Verbesserung der radialen Wärmeleitfähigkeit des Presslings führen (Parallelschaltung der Wärmewiderstände).

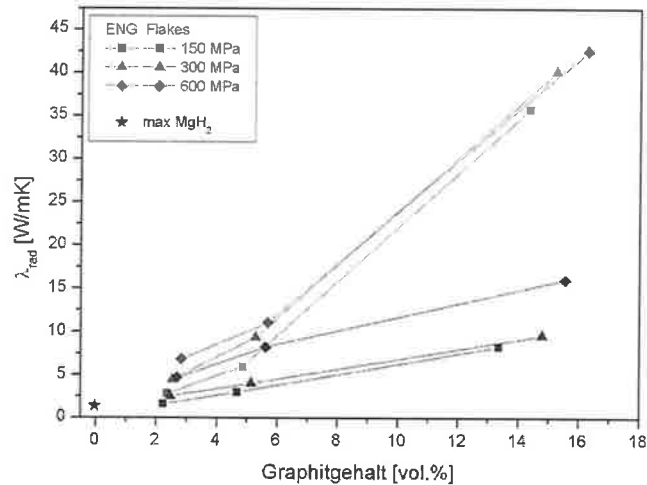


Bild 18: Radiale Wärmeleitfähigkeit von MgH₂-Graphit-Presslingen in Abhängigkeit von Graphitgehalt sowie Pressdrücken

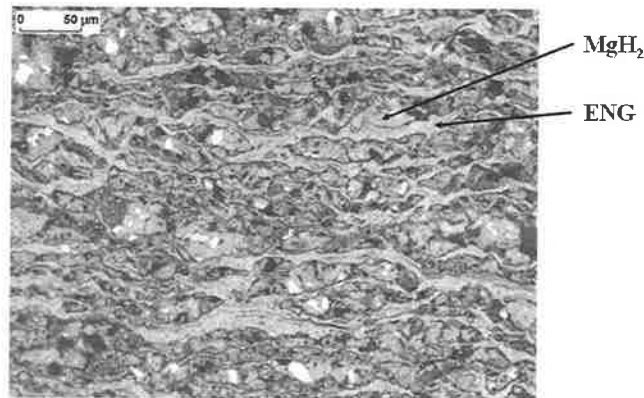


Bild 19: Metallographische Detailaufnahme eines MgH₂-ENG-Presslings. Die waagerechten ENG-Adern sind senkrecht zur Pressrichtung ausgerichtet.

Die Auswirkung des Graphitzusatzes auf mögliche chemische Nebenreaktionen während der Hydrierung bzw. Dehydrierung wird Gegenstand kommender Untersuchungen sein. Ebenso wird zu untersuchen sein, inwiefern sich die Gitterdilatation während der Hydrierung auf Volumenänderungen des Hydrid-Graphit-Presslings und dessen Dimensionsstabilität auswirkt.

6. Zusammenfassung

Anhand ausgewählter Beispiele wurde gezeigt, wie pulvermetallurgische Technologien, beispielsweise Hochenergiemahlen oder isostatisches Pressen, genutzt werden können, Metallhydride zu synthetisieren und in ihren Eigenschaften (Kristallinität, Reaktionskinetik, Wärmeleitfähigkeit) zu modifizieren und damit auf spezielle Anwendungen im Bereich der reversiblen Speicherung von Wasserstoff maßzuschneidern.

7. Danksagung

Die Arbeiten wurden gefördert durch das Fraunhofer Attract-Programm sowie die Friedrich-und-Elisabeth-Boysen-Stiftung.

Literatur

- [1] <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/>
- [2] Züttel, A.; Borgschulte, A.; Schlapbach, L. (Hrsg.): Hydrogen as a Future Energy Carrier. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [3] Schlapbach, L.; Züttel, A.: Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature, 414, 2001, 353-358.
- [4] Mueller, W.M. (Hrsg.): Metal Hydrides. New York: Pergamon, 1968.
- [5] Fichtner, M.: Nanotechnological Aspects in Materials for Hydrogen Storage. Advanced Engineering Materials, 7, 2005, 443-455.
- [6] Gutfleisch, O.; Dal Toè, S.; Herrich, M.; Handstein, A.; Pratt, A.: Hydrogen sorption properties of Mg-1 wt.% Ni-0.2 wt.% Pd prepared by reactive milling. Journal of Alloys and Compounds, 404-406, 2005, 413-416.
- [7] Liang, G.; Huot, J.; Boily, S.; Neste, A.; van Schulz R.: Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 292, 247-252.
- [8] C. Suryanarayana, C. (Hrsg.): Non-equilibrium Processing of Materials. Oxford: Pergamon, 1999.
- [9] Spassov, T.; Köster, U.: Thermal stability and hydriding properties of nanocrystalline melt-spun Mg₆₃Ni₃₀Y₇ alloy. Journal of Alloys and Compounds, 279, 1998, 279-286.

- [10] Kalinichenka, S.; Röntzsch, L.; Kieback, B.: Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-Y alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2009, 7749-7755.
- [11] Li, Z.; Liu, X.; Jiang, L.; Wang, S.: Characterization of Mg-20 wt% Ni-Y hydrogen storage composite prepared by reactive mechanical alloying. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2007, 1869-1874.
- [12] Klein, H.-P.; Groll, M.: Heat transfer characteristics of expanded graphite matrices in metal hydride beds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 2004, 1503-1511.