Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association suisse des électriciens, de l'Association des entreprises électriques suisses

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen

Band: 87 (1996)

Heft: 15

Artikel: Wasserstoff, ein vielseitiger Energieträger : Wasserstoffspeicher : Energiespeicher der Zukunft?

Autor: Yvon, Klaus

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-902338

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Der Energieinhalt von Wasserstoff kann relativ einfach in andere Energieformen umgewandelt werden, beispielsweise in elektrische Energie mittels thermischer Kraftwerke oder Brennstoffzellen oder in mechanische Energie mit Hilfe von herkömmlichen Verbrennungsmotoren. Wasserstoff ist, wie Elektrizität, über lange Strecken transportierbar und kann – hier im Gegensatz zu Elektrizität – als komprimiertes Gas oder als Kryoflüssigkeit auch gut gespeichert werden. Im vorliegenden Artikel wird gezeigt, wie Wasserstoff auch in fester Form, in sogenannten Metallhydriden, überaus kompakt und energieeffizient gespeichert werden kann.

Wasserstoff, ein vielseitiger Energieträger

Wasserstoffspeicher – Energiespeicher der Zukunft?

■ Klaus Yvon

Wasserstoff ist ein idealer Kandidat für den langfristigen Ersatz von fossilen Energieträgern. Er kann so wie Elektrizität sauber hergestellt und vielseitig verwendet werden. Er ist zu letzterem Energieträger in vielen Belangen komplementär, und beide können mit guten Wirkungsgraden ineinander umgewandelt werden. Die Technologien der energetischen Nutzung von Wasserstoff sind, vor allem seit seiner erfolgreichen Verwendung in der Raumfahrt, der Fachwelt bestens bekannt [1] und auch einem breiteren Publikum zugänglich [2]. Wasserstoff ist ein universell einsatzbarer Treibstoff, der keine tiefgreifenden Veränderungen existierender Technologien, wie zum Beispiel von Triebwerken und Motoren, erfordert. Er kann zur direkten Erzeugung von Elektrizität mittels thermischer Kraftwerke und Brennstoffzellen verwendet werden, ist über lange Strecken ohne nennenswerte Verluste transportierbar und kann, verglichen mit Elektrizität, gut gespeichert werden. Sein Sicherheitsrisiko ist vergleichbar mit dem der fossilen Brennstoffe.

Trotz dieser Vorteile ist mit einem massiven Einsatz dieses Energieträgers, zum Beispiel auf dem Transportsektor, in nächster Zeit nicht zu rechnen. Einer der Hauptgründe dafür liegt in der Schwierigkeit, ihn mit ähnlich hohen Energiedichten zu speichern wie fossile Brennstoffe. Wasserstoff ist bei Normalbedingungen ein Gas geringer Energiedichte, das sich erst bei tiefen Temperaturen und hohem Energieaufwand verflüssigen lässt.

Eine Möglichkeit, die Speicherdichte bei Raumtemperatur zu erhöhen, ist die Gaskompression. Sie erfordert jedoch relativ schwere Speichergefässe, ist kommerziell nur bis ungefähr 200 bar erprobt und ist relativ energieaufwendig. Eine in vielen Belangen vorteilhaftere Art, die Energiedichte zu erhöhen, ist die Speicherung in fester Form mittels sogenannter Metallhydride [3]. Ihr Hauptvorteil ist, dass sie Wasserstoff schon bei Zimmertemperatur und relativ niedrigem Druck reversibel speichern können, und dies in Konzentrationen, welche paradoxerweise jene des flüssigen Wasserstoffs übertreffen. Diese Materialien werden daher oft «Wasserstoffschwämme» genannt. Obwohl sie schon seit rund 20 Jahren bekannt sind, haben sie sich erst in den letzten Jahren kommerziell durchgesetzt, und zwar auf dem Gebiet der elektrochemischen Energiespeicherung. Auf dem Gebiet der Gasspeicherung konnten sie nur Nischenmärkte erobern. Die Hauptgründe dafür sind ihr relativ hohes Gewicht und ihr hoher Preis.

Dieser Artikel ist der Energiespeicherung mittels Wasserstoff gewidmet. Es

Adresse des Autors
Prof. Dr. *Klaus Yvon*, Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève, 1211 Genève 4

wird ein kurzer Überblick über den Stand der Wasserstofftechnik gegeben und über verschiedene Speicherarten berichtet, wobei besonderes Augenmerk auf die Speicherung mittels Metallhydriden gelegt wird. Die derzeit verwendeten Materialien werden vorgestellt und das Paradox ihrer hohen Speicherdichte erklärt. Im anschliessenden Artikel [4] wird über die Entwicklung von neuen Metallhydriden zur Wasserstoffspeicherung berichtet.

Wasserstoff in der Energieszene

Wasserstoff ist das weitestverbreitete Element im Weltall, kommt aber auf der Erde nur chemisch gebunden vor. Seine häufigsten Verbindungspartner sind Sauerstoff (O), wie zum Beispiel in Wasser (H_2O), und Kohlenstoff (C), wie zum

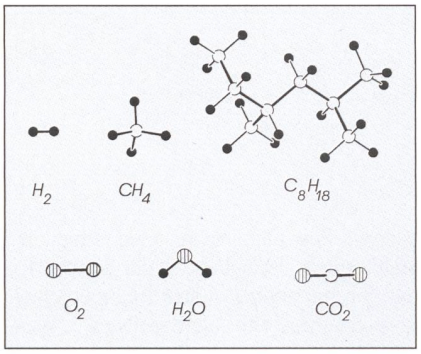

Bild 1 Die wichtigsten Akteure der Energieszene
Die Moleküle der Brennstoffe Wasserstoff (H_2), Methan (CH_4) und Isooktan (C_8H_{18}), des «Zündstoffs» Sauerstoff (O_2) und der Verbrennungsprodukte Wasser (H_2O) und Kohlendioxyd (CO_2)

Beispiel in Methan (CH_4), dem Hauptbestandteil von Erdgas, und Oktan (C_8H_{18}), dem Erdölderivat und Hauptbestandteil von Benzin. Wasserstoff ist also keine Primärenergie, sondern ein synthetischer Energieträger, der unter Zuhilfenahme anderer Energieformen (Elektrizität, Methan usw.) zunächst erzeugt werden muss. Wie aus Bild 1 ersichtlich ist, ist das Wasserstoffmolekül (H_2) das kleinste und leichteste verglichen mit den anderen Akteuren der Energieszene. Es ist daher nicht überraschend, dass es gewichtsmässig ein besonders vorteilhafter Energieträger ist, denn seine chemische Bindungsenergie pro Gewichtseinheit ist am grössten. Hingegen schneidet es volumenmässig im Vergleich zu grösseren Molekülen, wie Methan und Oktan, schlechter ab (siehe unten). Wie aus dem Steckbrief in Tabelle I ersichtlich ist, hat Wasserstoffgas eine sehr geringe Dichte, was zu seinem starken Auftrieb in Luft führt. Es entzündet sich spontan bei 585 °C und verbrennt mit Luftsauerstoff bei einer Flammentemperatur von ungefähr 2100 °C zu Wasserdampf. Zwischen 18 und 59 Vol.-% ist Wasserstoff in Luft explosionsfähig, was ihn interessant als Ersatz für fossile Treibstoffe macht. Leider kann er erst bei –253 °C (20 K) verflüssigt werden. Entsprechend diesen Eigenschaften findet er vielseitig Verwendung, und zwar in Kleinbetrieben (z. B. als saubere Flamme für den Kristallzüchter und Goldschmied) bis hin zur Grossindustrie (z. B. als Chemierohstoff in der Synthese von Ammoniak, NH_3, und der Hydrierung von fossilen Brennstoffen). In der Vergangenheit wurde Wasserstoff auch als Traggas für Luftschiffe und als Bestandteil von Stadtgas (bis zu 50 Vol.-%) für Heiz- und Beleuchtungszwecke verwendet. Sein derzeitiger Weltverbrauch liegt bei rund $500 \cdot 10^9$ m³/Jahr, was aber energetisch nur mit etwa 2% im Gesamtenergieverbrauch zu Buche schlägt.

Erzeugung von Wasserstoff

Die Erzeugung von Wasserstoff erfolgt hauptsächlich durch Reformierung fossiler Brennstoffe, wie zum Beispiel Methan, gemäss Reaktion (1)

$$CH_4 + 2H_2O + \text{thermische Energie} \rightarrow CO_2 + 4H_2 \quad (1)$$

wobei Prozesswärme benötigt wird und erhebliche Mengen an Kohlendioxid (CO_2) freigesetzt werden (~0,25 m³ CO_2 / m³ H_2). Nur einige Prozent werden durch die im Prinzip umweltfreundlichere Elektrolyse aus Wasser gemäss Reaktion (2) hergestellt.

chemische Formel	H_2
Molgewicht	2,016 g
Siedepunkt	20 K (–253 °C)
Schmelzpunkt	14 K
Dichte, flüssig	70,9 kg/m³ (–253 °C)
Dichte, gasförmig	0,084 kg/m³
Entzündungs-temperatur	585 °C
Entzündungsgrenzen in Luft	4–75 Vol.-%
Detonationsgrenzen in Luft	18–59 Vol.-%
unterer Heizwert	120 MJ/kg
(H_2O-Dampf)	10,80 MJ/m³
	33,3 kWh(th)/kg
	3,00 kWh(th)/m³
oberer Heizwert	142 MJ/kg
(H_2O flüssig)	12,77 MJ/m³
	39,4 kWh(th)/kg
	3,55 kWh(th)/m

Tabelle I Daten von Wasserstoff
Angaben für Normalbedingungen (Temperatur 273,15 K, Druck 1,013 bar)

$$H_2O + \text{elektrische Energie} \rightarrow H_2 + {}^1/_2O_2 \quad (2)$$

Die zur Wasserspaltung erforderliche elektrische Energie ist ungefähr 4,3 kWh pro Kubikmeter erzeugten Wasserstoff. Verglichen mit dem oberen Heizwert von Wasserstoff (siehe unten) entspricht dies einem Wirkungsgrad von rund 77%. Die Methode benötigt nur eine geringe Potentialdifferenz (ca. 1,4 Volt) und erträgt starke Lastwechsel, wie sie typisch für das Elektrizitätsangebot der Photovoltaik (PV) und der Windgeneratoren sind. Sie eignet sich für eine dezentrale Herstellung und erzeugt kein Abfall-CO_2, vorausgesetzt der nötige Strom wird durch erneuerbare Energiequellen erzeugt (Wasserkraft, PV, Wind usw.). Derzeit ist der elektrolytisch hergestellte Wasserstoff jedoch teurer als der fossil hergestellte. Grossinstallationen mit einer elektrischen Leistung von bis zu 150 MW und einer Wasserstoffproduktion von bis zu 33 000 m³/h befinden sich in Ländern mit billiger Überschusselektrizität, wie zum Beispiel Norwegen, Kanada, Ägypten und Indien.

«Solar»-Wasserstoff

Unter dem etwas irreführenden Ausdruck Solar-Wasserstoff versteht man die elektrolytische Gewinnung von Wasserstoff mittels Strom aus der Photovoltaik. Zurzeit existieren rund ein Dutzend solcher Installationen in Europa, wovon die grösste in Deutschland steht (Neunburg vorm Wald, 280 kW). Zwei kleinere Anlagen stehen in der Schweiz, und zwar eine privat betriebene in Zollbrück, die Wasserstoff für den Haushalt und einen Lieferwagen bereitstellt (12 kW, Familie Markus Friedli), und eine öffentlich betriebene in Payerne (32 kW), die saisonal gespeicherten Wasserstoff für Ballonfüllungen der Schweizerischen Meteorologischen Anstalt bereitstellt [5]. Die jährliche Ausbeute dieser «Wasserstoff-Farmen» ist ungefähr 16 m³ Wasserstoff pro Quadratmeter Solarzellen, was verglichen mit der eingestrahlten Sonnenenergie einen Gesamtwirkungsgrad von rund 5% ergibt.

Heizwert des Wasserstoffs

Wasserstoff verbrennt mit Sauerstoff gemäss der Knallgasreaktion (3) zu Wasserdampf.

$$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O + \text{Wärme} \quad (3)$$

Die anfallende Wärme entspricht einem (unteren) Heizwert von ungefähr 33 kWh/kg (3 kWh/m³). Der energetische Ver-

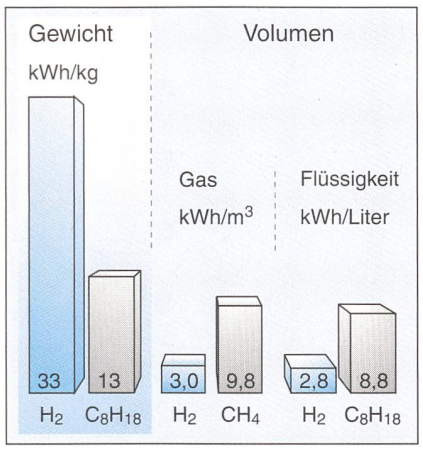

Bild 2 Die gewichts- und volumenbezogenen Heizwerte von Wasserstoff (H_2), Oktan (C_8H_{18}) und Methan (CH_4)

gleich mit fossilen Brennstoffen in Bild 2 zeigt, dass Wasserstoff eine dreifach höhere gewichtsbezogene Energiedichte hat als Benzin, was ihn als Treibstoff für die Raum- und Luftfahrt prädestiniert. Hingegen ist seine volumenbezogene Energiedichte sowohl in gasförmiger als auch flüssiger Form rund dreimal kleiner als die von fossilen Brennstoffen. Dies führt bei gegebenem Durchsatz zu einem Leistungsverlust, zum Beispiel bei Triebwerken und Explosionsmotoren, und erfordert bei gegebenem Energiebedarf grössere Gasometer und Speichertanks und einen grösseren Durchsatz für Brenner und Pipelines. Das Verbrennen in Luft produziert Stickoxide, die jedoch im Gegensatz zur Situation bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen durch magere Gemischwahl oder katalytische Verbrennung bei tiefer Temperatur (unter 100 °C) fast völlig unterdrückt werden können. Die chemische Energie von Wasserstoff kann in sogenannten Brennstoffzellen gemäss Reaktion (4) teilweise wieder zurück in elektrische Energie umgewandelt werden.

$$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O + \text{elektrische Energie} \quad (4)$$

Die anfallende Potentialdifferenz ist ungefähr 0,6 Volt, und die pro Kubikmeter Wasserstoff bereitstellbare elektrische Energiemenge je nach verwendeter Technik 1,2–1,5 kWh, was einem elektrischen Wirkungsgrad von 40–50% entspricht. Anlagen mit 200 kW elektrischer Leistung sind kommerziell erhältlich, arbeiten lautlos und vibrationsarm und produzieren keine schädlichen Abgase. Ihr Wirkungsgrad bei dieser Leistung ist besser als der von Diesel- und Gasturbinen und bleibt auch in Teillast hoch. Einheiten von etwa 12 kW elektrischer Leistung werden routinemässig in der Raumfahrt (Apollo, Gemini, Spacelab) und Wehrtechnik (Unterseeboote) verwendet. In der Schweiz laufen Versuchsanlagen zur saisonalen Energiespeicherung in Gösgen (Atel [6]) und zur Verstromung von reformiertem Erdgas in Genf (Services Industriels de Genève, Projekt Gazel). Tragbare Prototypen werden unter anderem in Japan entwickelt.

Transport und Sicherheit

Gasleitungen und Flüssigtransport (bei –253 °C) in Tankwagen und auf Schiffen sind Stand der Technik. Der Transport von Wasserstoff ist ökologisch unbedenklich, aber bei gleichem Heizwert teurer als der von fossilen Brennstoffen. Im Vergleich zu Elektrizität ist Wasserstoff über weite Distanzen mit weniger Verlust pro Energieeinheit transportierbar. Probleme können jedoch bei alten Gasleitungen durch Versprödung von Stahlrohren und Dichtungen sowie durch die relativ hohe Leckrate von Wasserstoff auftreten. Betreffs Sicherheit sind die Probleme ähnlich gelagert wie bei fossilen Brennstoffen (Propan, Methan usw.), müssen aber differenziert gesehen werden. Wasserstoff schneidet vergleichbar gut ab, da er 14mal leichter ist als Luft und sich daher rascher verflüchtigt und als Brandherd weniger ausbreitet. Seine Flamme ist praktisch farblos und gibt daher wenig Wärmestrahlung ab. Er produziert auch keine toxischen Verbrennungsprodukte. Wasserstoff schneidet in anderen Eigenschaften vergleichbar schlechter ab, da er gewisse Materialien versprödet, aus undichten Leitungen rascher entweicht, leichter zu Detonationen führt und diese bei gegebenem Energieinhalt mehr Schaden anrichten. Auch muss Wasserstoff das Handicap tragen, in seltene, aber spektakuläre Unfälle verwickelt worden zu sein, wie zum Beispiel die Explosionen des Luftschiffs Hindenburg (1937) und der Raumfähre Challenger (1986), durch Schulversuche mit Knallgas bei Kindern (und späteren Eltern) diskreditiert zu werden und völlig ungerechtfertigt in einem Atemzug mit der sogenannten Wasserstoffbombe erwähnt zu werden.

Das Speicherproblem

Wasserstoff kann bei Normalbedingungen nicht so leicht wie fossile Energieträger gespeichert werden. Seine Energiedichte lässt sich zwar durch Kompression oder Verflüssigung erhöhen, doch erfordert dies zusätzliche Energie, die in manchen Fällen, wie zum Beispiel in abgelegenen Gebieten ohne Elektrizität, aus dem Wasserstoff selbst erzeugt werden muss (z. B. durch Brennstoffzellen), was im energetischen Vergleich negativ zu Buche schlägt.

Die Speicherung von komprimiertem gasförmigem Wasserstoff ist technisch und kommerziell in grossem Massstab bis 200 bar erprobt. Die Kompression auf diesen Druck benötigt rund 0,2 kWh/m³ elektrische Energie. Die im Handel erhältlichen Stahlflaschen (roter Farbcode) speichern bei einem Volumen von 50 Liter eine Wasserstoffmenge von ungefähr 9 m³ bei Normalbedingungen, was dem Energieinhalt von etwa 0,3 Liter Benzin entspricht. Die gefüllten Flaschen wiegen um die 65 kg, was eine Wasserstoffspeicherdichte von rund 1,2 Gew.-% ergibt. Mit teureren Verbundwerkstoffen aus Aluminium sind 3,5% erreichbar. Diese Werte schränken mobile Anwendungen von Wasserstoff stark ein, sind aber für stationäre Anwendungen tragbar. Ein Beispiel ist die Speicherung von Elektrolysewasserstoff in der Versuchsanlage der Atel [6], wo in acht Druckflaschenbündeln von je zwölf Flaschen (Gewicht pro Bündel 1000 kg) insgesamt bis zu 960 m³ Wasserstoff gespeichert werden können, was einer Wasserstoffdichte von etwa 6 kg/m³ entspricht. Andere Methoden der Gasspeicherung, wie zum Beispiel Cryoadsorber (bis zu 20 kg/m³ bei –150 °C und 50 bar) oder wasserstoffgefüllte Glaskugeln (bis zu 12 kg/m³), sind kommerziell noch nicht erprobt.

Die Speicherung in flüssiger Form (d. h. bei 20 K) ist ebenfalls Stand der Technik [7]. Die Verflüssigung erfordert 10–12 kWh/kg H_2 elektrischer Energie und die Bereitstellung von wärmeisolierten Gefässen (Dewars), deren volumenbezogene Verdampfungsverluste um so grösser sind, je kleiner die Dewars sind. Für Dewars in Kraftfahrzeugen (ca. 100 l) bewegen sich die täglichen Verluste um 2%. Die Speicherdichte von Flüssigwasserstoff (70 kg/m³) kann durch Zumischung von festem Wasserstoff (*slush*) bei 14 K um etwa 15% erhöht werden. Flüssiger Wasserstoff wird in grossen Mengen routinemässig für die Raumfahrt verwendet (Ariane, Apollo usw.) und in Gefässen bis zu 3800 m³ gespeichert. Für Anwendungen in der Zivilluftfahrt (Tupolev, Airbus) existieren zurzeit nur Pläne. Auf dem Automobilsektor wurden Prototypen mit Flüssigwasserstoffantrieb erfolgreich getestet (z. B. von BMW), wobei die Reichweiten bei gegebenem Speichervolumen um einen Faktor von etwa 4 kleiner sind als die von benzinbetriebenen Fahrzeugen.

Eine originelle Art der Flüssigspeicherung ist die chemische Anlagerung von Wasserstoff an Toluol (C_7H_8). Das anfallende Methylcyclohexan (C_7H_{14}) hat

eine theoretische Wasserstoffspeicherdichte von ungefähr 45 kg/m^3 und gibt den Wasserstoff bei rund 300 °C in Anwesenheit eines Katalysators wieder ab. Diese hauptsächlich in der Schweiz (Paul-Scherrer-Institut) entwickelte Methode kann im Kreislauf funktionieren und wird zurzeit für die saisonale Energiespeicherung von Elektrizität mit einem erwarteten Wirkungsgrad von 0,38 studiert [8]. Sie wird auch als eine der Möglichkeiten für den zukünftigen Transport von Elektrolysewasserstoff mittels Tankschiffen von Kanada nach Europa ins Auge gefasst (Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Project).

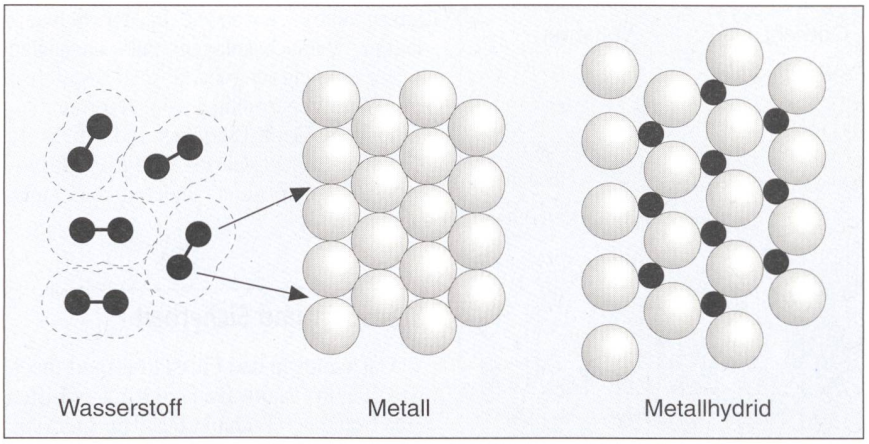

Bild 4 Modell der Wasserstoffeinlagerung in einen Metallkristall

Die Wasserstoffmoleküle dissoziieren an der Metalloberfläche zu atomarem Wasserstoff (kleine schwarze Kugeln), der sich im Metallkristall zwischen den Metallatomen (grosse graue Kugeln) einlagert. Die Wasserstoffatome im Metallhydridkristall (rechts) kommen sich im Mittel bis zu zweimal näher als in der molekularen Flüssigkeit (links, maximale Annäherung der Wasserstoffmoleküle durch gestrichelte Linien gekennzeichnet).

Metallhydride als Wasserstoffspeicher

Wasserstoff kann bei Raumtemperatur auch in fester Form gespeichert werden, und zwar chemisch gebunden in intermetallischen Verbindungen. Paradoxerweise erreicht die volumenbezogene Wasserstoffdichte in diesen Metallhydriden Konzentrationen, die jene des flüssigen Wasserstoffs übertreffen. Bekannt sind sie schon seit 1970, wie zum Beispiel $LaNi_5H_6$ und $TiFeH_2$, kommerziell erprobt wurden sie aber erst in den letzten Jahren. Sie funktionieren nach dem Prinzip, wonach die intermetallische Verbindung M (z. B. $LaNi_5$) Wasserstoff gemäss Reaktion (5) absorbiert

$$M + {}^1/_2H_2 \rightarrow MH + \text{Wärme} \qquad (5)$$

sich dabei erhitzt und in ein kleinkörniges Pulver zerfällt, wie in Bild 3 gezeigt ist. Die Reaktion ist reversibel, das heisst das Hydridpulver kann den Wasserstoff wieder abgeben (desorbieren) und danach wieder absorbieren, und dies über einige tausend Zyklen, wobei die Korngrösse des Pulvers nach einigen Zyklen unverändert bleibt. Die Absorption kann auf atomarer Ebene so gedeutet werden, dass die Wasserstoffmoleküle (H_2) beim Kontakt an der Metalloberfläche dissoziieren, in den Kristall eindringen und sich als atomarer Wasserstoff (H) zwischen die Metallatome einlagern (Bild 4). Dabei kommt es zu einer Volumenexpansion von bis zu 20%, die den Kristallverband sprengt. Die Wärmeentwicklung (typisch zwischen 100 und 200 kJ/kg) kann als energetische Bilanz des Lösens von H-H-Bindungen, der Schwächung von M-M-Bindungen und der Bildung von M-H Bindungen qualitativ gedeutet werden. Das Paradox der hohen Wasserstoffdichte (bis zu 100 g/l) erklärt sich zwangslos aus dem relativ kleinen Platzbedarf der Wasserstoffatome im Kristall, verglichen mit dem der H_2-Moleküle in der Flüssigkeit (71 g/l). Als Faustregel gilt: 1 cm^3 Metallhydrid absorbiert etwa 1 l Wasserstoffgas, was einem «chemischen Druck» von um die 1000 bar entspricht. Dies führt zu einer rund fünfmal besseren Volumeneffizienz als die kommerzielle Gaskompression, wie aus dem Vergleich von Speicherflaschen gleicher Wasserstoffkapazität in Bild 5 ersichtlich ist. Die Kehrseite der Medaille ist das hohe Gewicht der Metallhydride. Die meisten bekannten Metallhydride speichern nur einige Gew.-% Wasserstoff, das heisst ungefähr gleich viel wie die gefüllten Stahldruckflaschen.

Wichtig für Metallhydride ist auch ihr Temperatur- und Druckverhalten, das in Konzentration-Druck-Isothermen seinen «Fingerabdruck» hinterlässt. Wie in Bild 6 gezeigt, steigt der Wasserstoffgehalt einer Legierung bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit des Drucks so lange an, bis ein Plateau erreicht wird, wo sich bei annähernd konstantem Druck unter Wärmeabgabe das Hydrid bildet. Erst nachdem die ganze Legierung in das Hydrid umgewandelt ist, steigt der Druck wieder an.

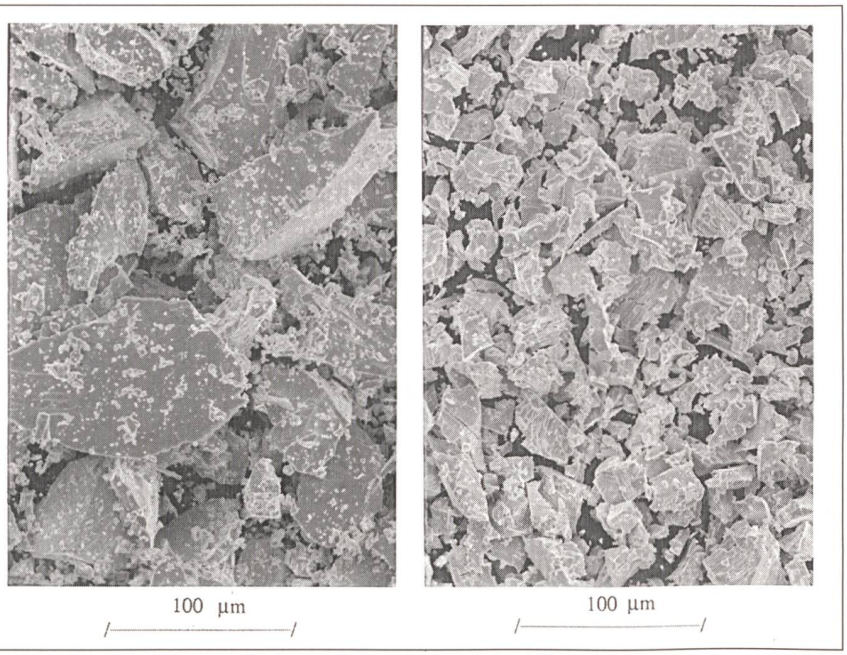

Bild 3 Kristalle von unhydriertem $LaNi_5$ (links) und seinem Hydrid $LaNi_5H_6$ (rechts), im Rasterelektronenmikroskop gesehen

Das Hydrid wurde bei einem Wasserstoffdruck von rund 6 bar bei Raumtemperatur hergestellt, indem es zehn Beladungs- und Entladungszyklen unterworfen wurde. Zu beachten ist die reduzierte Grösse der Hydridkristalle.

Die Reaktion ist reversibel, das heisst bei Druckverminderung (oder Temperaturerhöhung) erfolgt eine Desorption von Wasserstoff, wobei sich das Hydrid abkühlt und Umgebungswärme zugeführt werden muss. Dabei tritt oft Hysterese auf, das heisst der Plateaudruck bei Desorption ist etwas niedriger als der bei Absorption. Höhere Temperaturen verschieben die Kurven zu höheren Drucken, wobei eine Temperaturerhöhung von 20 °C auf 70 °C typisch zu einer Verdreifachung des Plateaudrucks führt. Dies wird in Anwendungen für thermische Kompressoren, Feuerdetektoren usw. ausgenützt. Die Bildungsenthalpie (oder Desorptionswärme) des Hydrids ΔH (ausgedrückt in kJ/Mol H_2) kann aus der Temperaturabhängigkeit des Plateaudrucks p_{eq} mittels der Van't-Hoff-Beziehung (6) bestimmt werden

$$\ln p_{eq} = \Delta H/RT - \Delta S/R \qquad (6)$$

wobei die Entropieänderung ΔS annähernd gleich ist für alle Metallhydride und R die sogenannte Gaskonstante ist. Je nach dem Wert von ΔH und der Desorptionstemperatur unterscheidet man zwischen «Hochtemperaturhydriden» ($\Delta H > 50$ kJ, $T > 200$ °C bei $p_{eq} = 1$ bar) und «Tieftemperaturhydriden» ($\Delta H < 30$ kJ, $T < 100$ °C bei $p_{eq} = 1$ bar). Für viele Anwendungen ideal sind Tieftemperaturhydride mit einem möglichst langen und flachen Plateau und geringer Hysterese. Kleine Bildungsenthalpien sind auch wichtig für ein rasches Be- oder Entladen des Speichers, da der Wärmeaustausch mit der Umgebung oft ungenügend ist, was zusätzliche Wärmezu- oder -abfuhr erfordert.

Formel	Wasserstoffgehalt [Gew.-%]	Wasserstoffdichte [(g/l]	Desorptionswärme ΔH [kJ/Mol H_2]	Desorptionstemperatur (p_{eq} = 1 bar) [°C]
MgH_2	7,6	101	–75	320
$FeTiH_{1,95}$	1,9	96	–30	–20
$LaNi_5H_{6,5}$	1,5	89	–31	13
Mg_2NiH_4	3,6	98	–60	250
$AB_2H_{3,3}$	2,1	110	–25	–40

Tabelle II Speicherdaten von Metallhydriden

A = $Ti_{0,98}Zr_{0,02}$; B = $V_{0,21}Fe_{0,03}Cr_{0,02}Mn_{0,74}$; 1 Gew.-% ≅ 1,2 MJ/kg

Die Speicherdaten einiger kommerziell erhältlicher Metallhydride sind in Tabelle II zusammengefasst. Die Ausgangsverbindungen haben die Zusammensetzungen AB, A_2B, AB_2 und AB_5 und zeichnen sich durch volumenbezogene Speicherdichten aus, die über der von flüssigem Wasserstoff liegen (71 g/l). Die thermisch relativ instabilen Tieftemperaturhydride $LaNi_5H_6$ und $FeTiH_2$ speichern ungefähr 1–2 Gew.-% und die relativ stabilen Hochtemperaturhydride Mg_2NiH_4 und MgH_2 bis zu 7 Gew.-% Wasserstoff, wobei der Gewichtsvorteil des binären Hydrids MgH_2 durch seine schlechte Kinetik beeinträchtigt wird. Interessanterweise führt die Wasserstoffabsorption in einigen Fällen von einer metallischen Ausgangssubstanz (Mg_2Ni, Mg) zu einem nichtmetallischen Hydrid (MgH_2, Mg_2NiH_4). Dieser Befund ist auch charakteristisch für die kürzlich entdeckte Verbindungsklasse der Komplexhydride (siehe anschliessender Artikel [4]). Für Anwendungen wichtig sind aber nicht nur hohe Speicherdichten, niedrige Zersetzungstemperaturen, geringe Hysterese und gute Kinetik, sondern auch Reversibilität, Zyklierbarkeit, Aktivierbarkeit, Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungsgasen usw. Kürzlich erstellte Datenbanken über Metallhydride geben Auskunft über diese Eigenschaften [9]. In der Schweiz konzentriert sich das Interesse an Metallhydriden vor allem auf die Firma Leclanché S. A. (Metallhydridbatterien), die Ingenieurschule Burgdorf (Entwicklung von Trägerflüssigkeiten zum Pumpen von Metallhydriden), die Universität Freiburg und das Paul-Scherrer-Institut (Grundlagenforschung an Metallhydriden) sowie die Universität Genf (Entwicklung neuer Metallhydride). In diesem Zusammenhang soll auch die Internationale Metallhydridkonferenz MH 96 erwähnt werden, die von Schweizer Organisatoren im August dieses Jahres in Les Diablerets veranstaltet wird.

Bild 5 Volumeneffizienz der Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden, verglichen mit jener in Druckflaschen

Vergleich einer 50-Liter-Druckflasche, gefüllt mit Wasserstoff (H_2) bei 200 bar (links), mit einer 10-Liter-Druckflasche, gefüllt mit Metallhydrid (MH) bei 20 bar (rechts). Beide Flaschen haben die gleiche Wasserstoff-Speicherkapazität (ca. 9 m³ bei Normalbedingungen).

Verwendung von Metallhydriden

Kommerziell erfolgreich sind Metallhydride derzeit hauptsächlich auf dem Gebiet der elektrochemischen Energiespeicherung, wobei AB_5-Verbindungen der typischen Zusammensetzung $MmNi_{3,5}Co_{0,8}Mn_{0,4}Al_{0,3}$ und deren Hydride als Anodenmaterial in sogenannten Nickel-Metallhydrid-Batterien (Ni-MH-Batterien) bevorzugt zum Einsatz kommen. Mm (Mischmetall) ist eine natürliche Mischung der seltenen Erden La, Nd, Ce, Pr. Die Energiedichten von zylindrischen Zellen erreichen 150 Wh/l oder 43 Wh/kg [10]. Hauptproduzent ist derzeit Japan mit einem jährlichen Ausstoss (1994) von rund 200 Mio. Stück. In der Schweiz wird der Markt für die Verbraucherelektronik auf etwa 70 Mio. Stück/Jahr (4000 t) geschätzt. Im Vergleich zu den Nickel-Cadmium(Ni-Cd)-Batterien sind die Ni-MH-Batterien bei gleicher Leistung kleiner und leichter und bieten neben anderen den

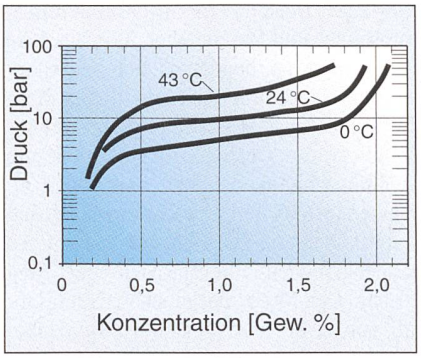

Bild 6 Konzentration-Druck-Isothermen eines Metallhydrids

Der Gleichgewichtsdruck nimmt in Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts bei konstanter Temperatur zu und zeigt ein Plateau (p_{eq}), das sich bei höheren Temperaturen zu höheren Drücken verschiebt.

Bild 7 Wasserstoffbetriebener Rasenmäher mit aufmontiertem zylindrischem Metallhydrid-Wasserstoffspeicher

Vorteil, dass sie umweltfreundlicher sind in der Entsorgung. Sie sind aber teurer, und deren weltweite Einführung wird noch durch Patentstreite gebremst.

Bei der Gasspeicherung gibt es für Metallhydride derzeit nur Nischenanwendungen. Beispiele sind die Laborspeicher zur Bereitstellung von hochreinem Wasserstoff (1–100 m^3), Anlagen zur Isotopentrennung (Deuterium) und Speicherung von radioaktivem Tritium und die Verwendung als Gasreiniger (Getter) in der Vakuumtechnologie. Die verwendeten Verbindungen sind hauptsächlich Tieftemperaturhydride der Zusammensetzung AB_2, AB_5 und AB. Kommerzielle Speichertanks von 1 m^3 Gaskapazität wiegen bei einem äusseren Volumen von etwa 1,5 l typisch 10 kg und kosten rund 2000 Franken Einheiten dieser Art wurden für verschiedene Demonstrationsobjekte eingesetzt, wie zum Beispiel für Brennstoffzellen, Hubstapler und Rasenmäher. Wie aus Bild 7 ersichtlich ist, handelt es sich bei letzterem um ein kommerziell erhältliches Benzinmodell, das auf Wasserstoffantrieb umgestellt wurde. Der zusätzlich aufmontierte Metallhydridtank speichert ungefähr 1 m^3 Wasserstoffgas und gewährt einen Betrieb von 40 Minuten. Die Beladung erfolgt aus handelsüblichen Stahlflaschen bei rund 20 bar. Der Motor hat einen Leistungsabfall von etwa 30% (gegenüber Benzinbetrieb), arbeitet relativ leise, und seine Auspuffgase enthalten ausser Wasserdampf nur 2 ppm NO_x, was unter den Werten der katalytisch gereinigten Auspuffgase von Benzinmotoren liegt. Das Modell wurde an der Universität Genf entwickelt und ist seit 1991 erfolgreich in Betrieb. Dies zeigt, dass auch Kleinmotoren problemlos auf Wasserstoffbetrieb umgestellt werden können. Allerdings erfordert dies zusätzliche Investitionskosten (bei Serienfertigung ca. 1000 Fr./Einheit) und höhere Betriebskosten (ca. 5 Fr./Wasserstoffüllung). Grössere Einheiten wurden für Versuchskraftfahrzeuge der Firmen Daimler-Benz und Mazda entwickelt und sind mit folgenden Leistungen erhältlich: Gewicht 120 kg, Volumen 52 l, gespeicherte Wasserstoffmenge 1,2 kg (entspricht einem Energieäquivalent von ca. 4,5 l Benzin), Beladungszeit 10 min, geschätzte Lebensdauer entsprechend etwa 300 000 km, Preis ungefähr 10 000 DM. Andere Anwendungen existieren als Prototypen, wie zum Beispiel für die Speicherung von Solarwasserstoff in Anlagen der Schweiz (Zollbrück, Kapazität 16 m^3), in Italien (Rom, 18 m^3) und Spanien (Huelva, 24 m^3), für die Bereitstellung von Wasserstoff in tragbaren Brennstoffzellen (Leistung 250 W, 300 Wh, Gesamtgewicht 25 kg, gespeichertes Wasserstoffvolumen 300 l) oder als Speicher von thermischer Energie in Wärmepumpen. Als Unikum kann der 10 t schwere Metallhydridspeicher von Mannesmann in Langenfeld (D) angesehen werden, der rund 2000 m^3 Wasserstoff bei einem Druck von 50 bar reversibel speichert.

Erreichbare Energiedichten

Für die Anwendung von Metallhydriden ausschlaggebend sind ihre volumen- und gewichtsbezogenen Energiedichten. Diese sind in Tabelle III mit denjenen anderer Wasserstoff-Speicherarten (Stahldruckflaschen, Dewars, Methylcyclohexan) sowie elektrischen Batterien und gefüllten Benzintanks zusammengefasst. Verglichen mit Gasdruckflaschen haben Metallhydride eine nur geringfügig bessere Gewichtseffizienz, aber je nach Hydridmaterial eine bis zu fünfmal bessere Volumeneffizienz. Verglichen mit der Flüssigspeicherung (Wasserstoff, Methylcyclohexan) haben sie eine schlechtere Gewichtseffizienz, aber ihre Volumeneffizienz ist besser. Metallhydride sind bei der Speicherung von kleinen Energiemengen insofern vorteilhaft, als keine Speicherverluste (Verdampfung von Flüssigwasserstoff) auftreten und keine Dehydrieranlage (Methylcyclohexan) nötig ist. Ihr Vergleich mit kommerziell erhältlichen Batterien fällt ebenfalls positiv aus. Energie in Form von Wasserstoff kann als Metallhydrid mit einer rund 5- bis 10mal höheren Dichte gespeichert werden als elektrische Energie in Blei- und Ni-Cd-Batterien, wobei der Vorteil aber auf einen Faktor 2–4 absinkt, falls die gespeicherte Wasserstoffenergie in Verbrennungsmotoren in mechanische Energie umgewandelt wird. Für die Speicherung grösserer Energiemengen kommen also Metallhydridspeicher eher in Frage als elektrische Batterien. Metallhydride sind auch rascher wiederaufladbar und zeigen keine Speicherverluste durch Selbstentladung. Verglichen mit der Gas- und Flüssigspeicherung kann ihre Verwendung ohne Energieverlust erfolgen, vorausgesetzt die zur Desorption nötige Energie kann mittels Umweltwärme zugeführt werden. Schliesslich wird das Sicherheitsrisiko im Umgang mit Metallhydriden als äusserst gering

	Energiedichten	
	gewichtsbezogen [MJ/kg]	volumenbezogen [MJ/l]
Metallhydride ($LaNi_5$, MgH_2)	1,8–9,1	10–20
Elektrobatterien (Pb, Ni-Cd)	0,1–0,2	0,2–0,4
H_2 (Gas, 200 bar, Flaschenbündel)	1,4	0,72
H_2 (flüssig, –253°C, Cryobehälter)	141	10
Benzintank (gefüllt)	40	30
Methylcyclohexan (C_7H_{14})	12	5,4

Tabelle III Energiedichten von Metallhydriden im Vergleich zu jenen anderer Speicherarten
1 MJ = 0,278 kWh

eingestuft. Das Hauptproblem der Metallhydride ist und bleibt ihr hohes Gewicht und in zweiter Linie auch ihre hohe thermische Stabilität und ihr hoher Preis. Die «leichten» Hochtemperaturhydride mit 3–6% Gewichtseffizienz desorbieren Wasserstoff erst über 250 °C (Mg_2NiH_4 bei 280 °C; MgH_2 bei 300 °C), während die thermisch weniger stabilen, aber «schweren» Tieftemperaturhydride ($FeTiH_2$, $LaNi_5H_6$) Gewichtseffizienzen von nur 1–2% haben. Derzeit gibt es kein Material, das bei Raumtemperatur mehr als 2,5 Gew.-% Wasserstoff reversibel speichert und dabei weniger als 50 Fr./kg kostet. Das Fazit ist, dass für die Gasspeicherung in Metallhydriden neue Substanzen benötigt werden, die leichter, thermisch weniger stabil und billiger sein sollen. Darüber wird in einem weiteren Artikel berichtet [4].

L'hydrogène, un vecteur d'énergie polyvalent

Les accumulateurs d'hydrogène sont-ils les accumulateurs d'énergie de l'avenir?

La teneur énergétique de l'hydrogène est relativement facile à convertir en d'autres formes d'énergie, par exemple en énergie électrique dans des centrales thermiques, piles à combustible ou cellules électrochimiques, ou en énergie mécanique à l'aide de moteurs à explosion conventionnels. Comme l'électricité, l'hydrogène peut être transporté sur de longues distances mais peut aussi, contrairement à l'électricité, être stocké facilement sous forme de gaz comprimé, ou liquide. Le présent article décrit la manière dont l'hydrogène peut également être stocké à l'état solide, dans ce qu'on appelle des hydrures métalliques, une solution très compacte et énergétiquement efficace.

On montre tout d'abord que l'hydrogène, comparé à d'autres vecteurs énergétiques connus comme le méthane (principal composant du gaz naturel) et l'octane (principal composant de l'essence) est un agent énergétique intéressant surtout par son poids (fig. 1 et 2, tableau I). Cependant, pour obtenir une bonne densité énergétique du point de vue volumétrique, l'hydrogène doit être soit comprimé, soit liquéfié à basse température, ce qui nécessite un supplément d'énergie. Mais l'hydro-gène peut aussi être stocké à température ambiante à l'état solide, sous forme d'hydrure métallique, ce qui permet des densités énergétiques supérieures même à celle de l'hydrogène liquide (fig. 3–6, tableaux II et III). Les accumulateurs d'hydro-gène à hydrures métalliques pourraient à l'avenir apparaître comme les accumulateurs d'énergie idéaux pour de nombreuses applications (fig. 7).

Literatur

[1] *C.-J. Winter* und *J. Nitsch:* Wasserstoff als Energieträger. Springer, 1989.

[2] *R. Weber:* Der sauberste Brennstoff, der Weg zur Wasserstoffwirtschaft. 2. Auflage, 1991, Olynthus, Oberbözberg, Schweiz.

[3] *H. Buchner:* Energiespeicherung in Metallhydriden. Springer, 1982.

[4] *K. Yvon:* Wasserstoff, ein vielseitiger Energieträger – Neue Metallhydride zur Wasserstoffspeicherung. Bull. SEV/VSE 87(1996)15, S. 26–30.

[5] Hydrosol: Production solaire d'hydrogène. ISM Payerne, Elektrowatt Ingénieurs-Conseils S.A., Zurich, Rapport Annuel 1993, Office fédéral de l'Energie (NEFF 596).

[6] *E. Fischer* und *R. Stüssi:* Pilotanlage für Wasserstoffproduktion und Brennstoffzellen. Bull. SEV/VSE 83(1992)4, S. 35–39.

[7] *W. Peschka:* Liquid Hydrogen, Fuel of the Future. Springer, 1992.

[8] *Th. Schucan:* Saisonale Speicherung von Elektrizität mit chemisch gebundenem Wasserstoff. Neff-Projekt 505, Rapport Annuel 1994.

[9] Hydride Data Bank. Sandia Natl. Lab., US Dept. Energy; Internet: http://hydpeak.ca.sandia.gov. *C. Droniou* et *R. Fromageau:* Hydrogène-Data. CNRS-CECM (Frankreich).

[10] *P. Ruetschi, F. Meli* and *J. Desilvestro:* Nickel-Metal Hydride Batteries. The Preferred Batteries of the Future? J. Power Sources 57(1995), p. 85–91.

Connaissez-vous l'ETG?

La Société pour les techniques de l'énergie de l'ASE (ETG) est un *Forum national* qui s'occupe des problèmes actuels des systèmes d'énergie électrique dans le cadre global de toutes les formes de l'énergie. En tant que *société spécialisée de l'Association Suisse des Electriciens* (ASE), elle se tient à la disposition de tous les spécialistes et utilisateurs intéressés du domaine des techniques de l'énergie.
Pour de plus amples renseignements et documents, veuillez prendre contact avec l'Association Suisse des Electriciens, Luppmenstrasse 1, 8320 Fehraltorf, téléphone 01 956 11 11.