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 : neue Metalhydride zur Wasserstoffspeicherung

Autor: Yvon, Klaus

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-902339

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: 08.12.2025

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

Wasserstoff lässt sich in bestimmten intermetallischen Verbindungen mit hoher Dichte und äusserst energieeffizient speichern. Die heute bekannten dazu geeigneten Verbindungen haben aber den Nachteil, dass sie ein hohes spezifisches Gewicht besitzen und sehr teuer sind. Der Artikel zeigt, wie mit einer neuen Systematik nach leichteren, billigeren und noch besseren Verbindungen für die Wasserstoffspeicherung gesucht wird. Eine Reihe neu entdeckter Substanzen wird vorgestellt.

Wasserstoff, ein vielseitiger Energieträger

Neue Metallhydride zur Wasserstoffspeicherung

■ Klaus Yvon

Die Technologien der energetischen Nutzung von Wasserstoff sind seit langem bekannt. Eines der Hauptprobleme ist seine Speicherung (siehe voriger Artikel [1]). Als Gas hat Wasserstoff nur eine kleine Energiedichte, und seine Verflüssigung kann nur bei sehr tiefer Temperatur und energieaufwendig erfolgen. Am dichtesten und am wenigsten energieaufwendig kann er in fester Form in sogenannten Metallhydriden gespeichert werden. Ihre Speicherdichte übertrifft die des flüssigen Wasserstoffs, und ihre Beladung und Entladung erfolgt bei Raumtemperatur oder knapp darüber. Ihre Achillesferse ist das hohe Gewicht und der hohe Preis. Einen kommerziellen Durchbruch für Metallhydride gab es bis jetzt nur auf dem Gebiet der elektrochemischen Energiespeicherung, während dies für die Gasspeicherung in vergleichbarem Massstab noch nicht der Fall ist. Was fehlt, sind leichtere und billigere Verbindungen. Bis jetzt erfolgte die Suche nach solchen Verbindungen mehr oder weniger empirisch und unter Verwendung aufwendiger Synthesemethoden. In den letzten Jahren führten jedoch gezieltes Suchen und weniger aufwendige Synthesewege zur Entdeckung einer völlig neuen Klasse von Metallhydriden. Diese sogenannten *Komplexhydride* [2] zeichnen sich durch hohe Leistungsdichten aus und können billig hergestellt werden, haben aber den Nachteil, den Wasserstoff erst bei relativ hohen Temperaturen wieder abzugeben.

Wie viele Metallhydride gibt es?

Durch empirisches Suchen nach neuen Wasserstoffspeichern konnten hauptsächlich binäre Verbindungen der Zusammensetzung A_aB_b und deren multinäre Abkömmlinge gefunden werden, jedoch kaum ternäre Verbindungen $A_aB_bC_c$ und schon gar nicht quaternäre Verbindungen $A_aB_bC_cD_d$. Der Grund dafür ist die enorm hohe Zahl solcher hypothetischer Verbindungen. Nimmt man als mögliche Konstituenten von intermetallischen Verbindungen 80 verschiedene Elemente an (A, B, C usw.), so ergeben sich 3160 binäre AB-Systeme, 82 160 ternäre ABC-Systeme und 1 581 580 quaternäre ABCD-Systeme, welche auf wasserstoffabsorbierende Eigenschaften hin untersucht werden müssen. Man schätzt, dass derzeit rund 95% aller binären Verbindungen (von etwa 10 000), aber nur 10% aller ternären (von etwa 120 000) und gar nur 0,1% aller quaternären Verbindungen (von geschätzten 1 500 000) bekannt sind (Bild 1). Mit anderen Worten, das Potential der möglichen Wasserstoff-Speichermaterialien ist kaum ausgeschöpft. Der Hauptgrund dafür ist zweifellos der Mangel an nützlichen Leitfäden zur Suche nach solchen Verbindungen und der relativ grosse Arbeitsaufwand zu deren Charakterisierung. Man rechnet pro neue Verbindung mit einem

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

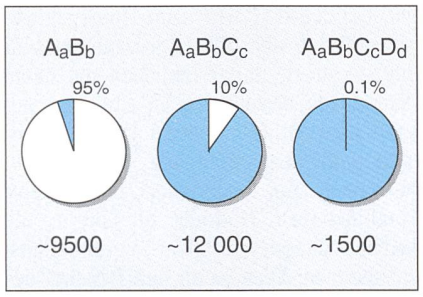

Bild 1 Anzahl bekannter und möglicher intermetallischer Verbindungen

Zahl der bekannten binären (A_aB_b), ternären ($A_aB_bC_c$) und quaternären ($A_aB_bC_cD_d$) Verbindungen in intermetallischen Systemen (helle Bereiche) und deren geschätzter prozentualer Anteil an den möglichen Verbindungen.

Arbeitsaufwand von ungefähr 0,5 Mannjahren. Empirismus kommt also sehr teuer zu stehen, und ohne systematisches Vorgehen würde es vermutlich noch Generationen dauern, bis alle möglichen $A_aB_bC_cD_d$-Kombinationen charakterisiert und hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbieren, getestet sind. Es stellte sich daher die Frage nach einer effizienteren Vorgehensweise. Konkret ging es um die Beantwortung von Fragen wie zum Beispiel, in welchen Systemen bevorzugt gesucht werden soll, warum intermetallische Verbindungen wie zum Beispiel Mg_2Ni nur eine beschränkte Zahl von Wasserstoffatomen absorbieren (vier pro Formeleinheit) und diese erst bei relativ hoher Temperatur wieder abgeben sowie durch welche Massnahme der maximale Wasserstoffgehalt erhöht und die Zersetzungstemperatur erniedrigt werden könnte.

Magische Elektronenzahlen

Eine globale Betrachtung der zurzeit bekannten Metallhydride legt die Vermutung nahe, dass ein Teil der Antworten auf diese Fragen in Form von «magischen» Elektronenzahlen im Periodensystem der Elemente gesucht werden kann. Dazu ist es nützlich, einige Charakteristika dieses «Spielkastens» der Chemiker in Erinnerung zu rufen. Wie aus Bild 2 ersichtlich ist, besteht das System aus 7 Perioden (horizontal) und 18 Gruppen (vertikal), wobei links die Alkalimetalle (Gruppe 1) und Erdalkalimetalle (Gruppe 2) stehen und in der Mitte die Übergangsmetalle (Gruppen 3–12, Perioden 4–6) und die Lanthaniden (Gruppe 3, Periode 6), auch seltene Erden genannt. Die Konstituenten der intermetallischen Verbindungen bilden den eingerahmten Block von gegen 80 Elementen. Für jedes Element können drei Parameter definiert werden. Erstens die *Ordnungszahl Z*, welche die Zahl *aller* Elektronen angibt und zwischen benachbarten Elementen um eine Einheit zunimmt. Sie ist für das Atomgewicht hauptverantwortlich. Zweitens die Zahl der *Aussenelektronen* (für Gruppen 1–12 identisch mit der Gruppenzahl). Nur diese Elektronen nehmen an der chemischen Bindung teil. Sie haben die Tendenz, sich im Verbindungskristall energetisch so anzuordnen, dass für jedes Element möglichst eine energetisch bevorzugte Edelgaskonfiguration erreicht wird: 2 Elektronen wie für Helium (He), 8 wie für Neon (Ne) und 18 wie für Argon (Ar). Drittens die *Elektronenaffinität* (Werte in Bild 2 nicht angegeben). Sie bestimmt die Richtung des Elektronentransfers zum Erreichen der Edelgaskonfiguration. Elemente links im System geben Elektronen lieber ab (Elektrondonor), Elemente rechts nehmen sie lieber an (Elektronakzeptor). In den Metallhydriden ist das Metall fast immer der Elektrondonor und Wasserstoff der Elektronakzeptor. Die drei obigen Parameter sind insofern von Bedeutung, als sie für die Zusammensetzung der Metallhydride hauptverantwortlich sind und bei der Suche nach neuen Metallhydriden eine zentrale Rolle spielen. So kann zum Beispiel Magnesium ($Z = 12$), das zwei Plätze nach dem Neon ($Z = 10$) steht, zwei Aussenelektronen abgeben, während Wasserstoff ($Z = 1$), der links von Helium ($Z = 2$) steht, ein Aussenelektron aufnehmen kann. Mit anderen Worten, ein Magnesiumatom kann den Elektronenbedarf von zwei Wasserstoffatomen decken, was durch die ladungsneutrale ionische Grenzformel $Mg^{2+}2H^-$ des Hydrids MgH_2 ausgedrückt werden kann. Hydride dieser Art werden daher als *ionisch* oder *salzartig* bezeichnet. Sie bilden sich bevorzugt mit den Alkali- und Erdalkalimetallen, aber auch mit Seltenerdmetallen. Ihr Wasserstoffgehalt kann durch einfaches «Elektronenabzählen» verstanden (und vorausgesagt) werden.

Bild 3 Röntgendiffraktometer zur Bestimmung der Atomanordnung in Metallhydridkristallen

Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen wird mittels Zählrohr (links) in Abhängigkeit des Beugungswinkels gemessen.

Bei Hydriden mit Übergangselementen ist die Situation komplizierter, wie am Mg_2NiH_4 illustriert werden kann. Das Hydrid ist, im Gegensatz zur binären Ausgangssubstanz Mg_2Ni, nichtmetallisch, und Untersuchungen seiner Atomanordnung mittels Röntgen- und Neutronenbeugung (Bild 3) zeigten, dass aller

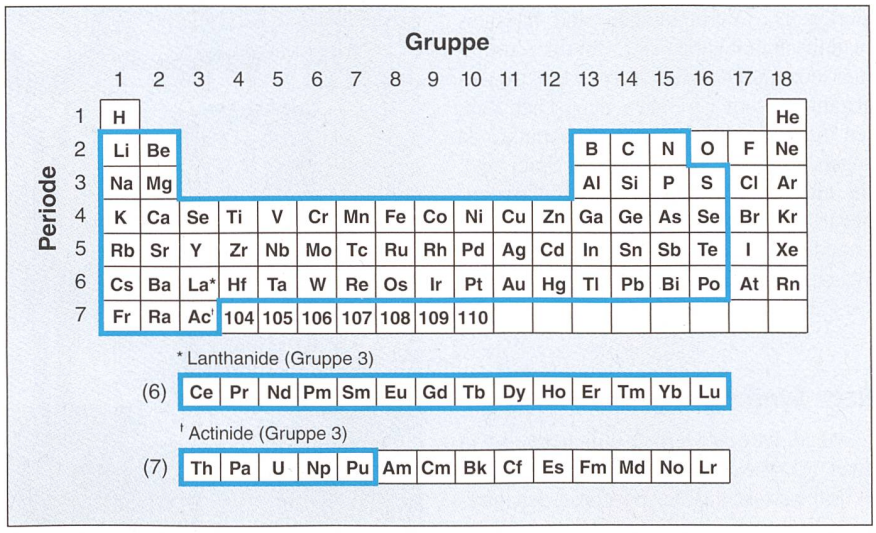

Bild 2 Das Periodensystem der Elemente

Die gegen 80 Konstituenten der intermetallischen Verbindungen sind eingerahmt. Die Gruppennummern 1–12 geben die Zahl der Aussenelektronen an, die Periodennummern die Zahl der Elektronenschalen.

Wasserstoff an Nickel (Ni) gebunden ist. Für die Absättigung des Elektronenbedarfs tritt also an Stelle des Wasserstoffs der Hydridkomplex NiH_4, und es stellt sich die Frage, wie viele Aussenelektronen für die Stabilität des letzteren nötig sind. Die Antwort kann mit Hilfe des Periodensystems gegeben werden: Nickel trägt 10 Aussenelektronen bei, Wasserstoff 4 und Magnesium 4, macht zusammen 18 Aussenelektronen. Diese Zahl entspricht genau der Elektronenzahl von Argon ($Z = 18$). Sie kann gewissermassen als «magische» Elektronenzahl betrachtet werden, welche die Bildung von Hydridkomplexen energetisch begünstigt. Die entsprechenden Verbindungen werden daher *Komplexhydride* genannt [2]. Sie sind meistens nichtmetallisch und haben, so wie salzartige Hydride, einen fixen Wasserstoffgehalt. Es ist daher nicht überraschend, dass magische Elektronenzahlen für die Voraussage neuer Vertreter dieser Verbindungsklasse oder die Verbesserung von Eigenschaften bekannter Vertreter dieser Klasse sehr nützlich sein können. So vermutet man zum Beispiel, dass im 18-Elektronen-NiH_4^{4-}-Komplex der Ersatz von Nickel (10 Aussenelektronen) durch Eisen (8 Aussenelektronen) zu einem hypothetischen 18-Elektronen-FeH_6^{4-}-Komplex führen könnte, was einer Erhöhung seines Wasserstoffgehalts von 50% entspräche. Auch sollten Verbindungen existieren, die andere 18-Elektronen-Komplexe enthalten wie zum Beispiel ZnH_4^{2-}, CuH_4^{3-}, CoH_5^{4-}, MnH_9^{2-} usw., wobei deren Elektronenbedarf durch Alkali- und Erdalkalielemente abgesättigt werden könnte.

Bei Hydriden, welche ausschliesslich Übergangselemente enthalten, wie zum Beispiel $FeTiH_2$, oder Übergangselemente und seltene Erden, wie zum Beispiel $LaNi_5H_6$, ist die Situation noch komplizierter. Die Verbindungen sind meistens metallisch und haben eine variable Zusammensetzung. Die Methode des Elektronenabzählens zum Erreichen magischer Zahlen funktioniert also nur beschränkt, da sogenannte freie Elektronen im Spiel sind, die nicht der Absättigung des Elektronenbedarfs von Wasserstoff oder Hydridkomplexen dienen. Das Problem, den Wasserstoffgehalt dieser Verbindungen zu verstehen, ist also ungelöst.

Neue Synthesewege

Metallhydride werden üblicherweise in zwei Schritten synthetisiert. Der erste Schritt besteht aus der Synthese der intermetallischen Verbindung AB aus den Elementen A und B gemäss Reaktion (1).

$$A + B = AB \qquad (1)$$

Dies geschieht durch Schmelzen in Lichtbogen- oder Induktionsöfen unter Luftabschluss bei relativ hohen Temperaturen (typisch über 1500 °C) und nachträgliches Glühen (typisch bei 800 °C) in Hochvakuumöfen oder unter Schutzgas. Die Wasserstoffbeladung erfolgt im zweiten Schritt gemäss Reaktion (2)

$$AB + H_2 = ABH_2 \qquad (2)$$

Diese Methode ist nicht nur relativ aufwendig, sondern hat auch den Nachteil, dass nur solche Hydride synthetisiert werden können, die sich aus stabilen intermetallischen Verbindungen ableiten, wie zum Beispiel Mg_2NiH_4 aus Mg_2Ni, $FeTiH_2$ aus FeTi, $LaNi_5H_{6,5}$ aus $LaNi_5$ usw. Systeme, die keine stabilen binären Verbindungen aufweisen, wie zum Beispiel Magnesium-Eisen und Magnesium-Mangan, können hinsichtlich der möglichen Bildung von ternären Hydriden mit dieser Methode nicht untersucht werden. Es stellte sich daher die Frage, ob Metallhydride nicht vorteilhafter in einem Schritt synthetisiert werden, in der Erwartung, dass dabei völlig neue Verbindungen anfallen. Dass dies prinzipiell möglich ist, wurde erstmals in Genf gezeigt. Die neu entwickelte Methode besteht darin, Metallpulvermischungen unter Wasserstoffdruck bei Temperaturen von typisch 500 °C, das heisst weit unterhalb des Schmelzpunkts der Elemente, gemäss (3) zu glühen.

$$A + B + H_2 = ABH_2 \qquad (3)$$

Unter diesen Bedingungen diffundieren die Metalle ineinander, und das Hydrid bildet sich direkt aus den Elementen. Ein nachträgliches Glühen zum Homogenisieren erübrigt sich. Die Apparatur ist sehr einfach, da sie im wesentlichen aus einem Autoklaven besteht, der in Rohröfen gestellt wird (Bild 4). Diese sogenannte Sintermethode hat nicht nur den Vorteil, billiger zu sein, sondern auch für Elementkombinationen Hydride zu liefern, die keinen intermetallischen Verbindungen entstammen. Dies wurde am Beispiel des eisenhältigen Hydrids Mg_2FeH_6 illustriert. Die Verbindung leitet sich vom nickelhältigen Hydrid Mg_2NiH_4 ab, das aufwendig in der Herstellung und thermisch relativ stabil ist. Es stellte sich daher die Frage, ob das teure Nickel nicht durch billiges Eisen ersetzt werden könnte und ob dabei ein weniger stabiles Hydrid anfällt. Die klassischen Synthesemethoden versagten, da es im Mg-Fe-System keine binären Verbindungen gibt. Die Sintermethode hingegen führte zum Erfolg. Durch Glühen von Pulvermischungen von elementarem Fe und Mg unter mässigem Wasserstoffdruck (50 bar) bei 500 °C bildete sich entsprechend der Reaktion (4)

$$2Mg + Fe + 3H_2 \rightarrow Mg_2FeH_6 \qquad (4)$$

auf Anhieb ein neues ternäres Hydrid der Zusammensetzung Mg_2FeH_6. Die Analyse der räumlichen Atomanordnung im Kristall (Kristallstruktur) bestätigte, dass es sich um ein Komplexhydrid handelt, das heisst, dass Eisen tatsächlich von sechs Wasserstoffnachbarn umgeben ist (anstatt von 4, wie Nickel) und diese oktaedrisch angeordnet sind (Bild 5). Seine volumenbezogene Wasserstoffdichte von 150 g/l übertrifft die des flüssigen Wasserstoffs um einen Faktor

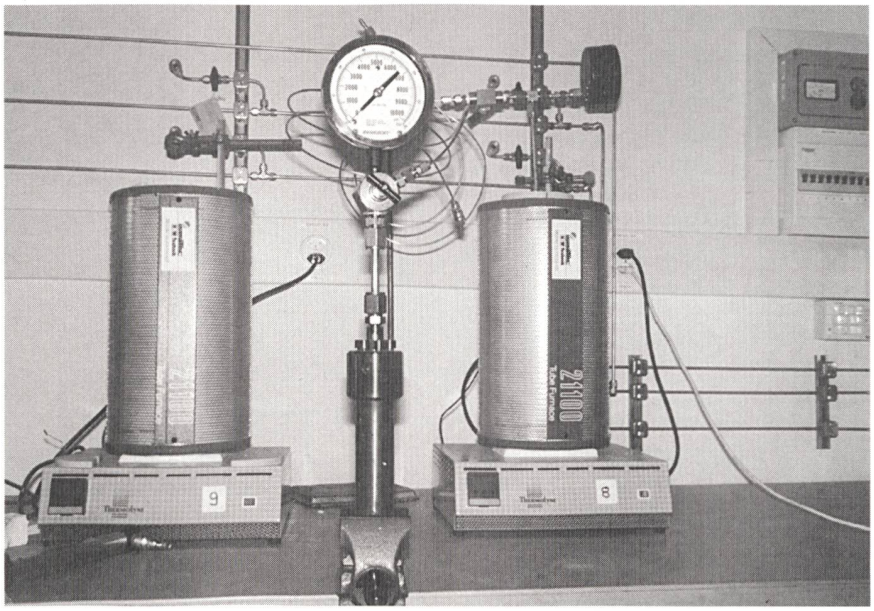

Bild 4 Herstellung von Metallhydriden

Hochdruckautoklav mit Manometer (Mitte) zwischen zwei Rohröfen zur Herstellung von Metallhydriden mittels der Sintermethode bei ungefähr 500 °C und 200 bar Wasserstoffdruck

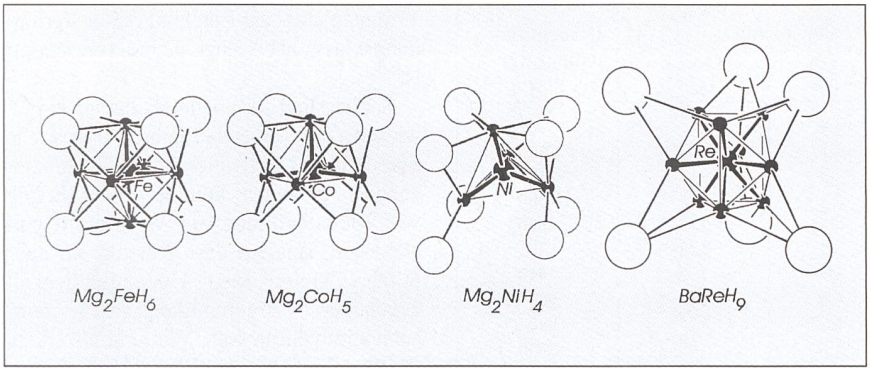

Bild 5 Atomanordnung um die verschiedenen 18-Elektronen-Komplexe

Gezeigt wird die Atomanordnung der 18-Elektronen-Komplexe NiH_4^{4-}, CoH_5^{4-}, FeH_6^{4-} und ReH_9^{2-} in den Metallhydridkristallen von Mg_2NiH_4, Mg_2CoH_5, Mg_2FeH_6 und $BaReH_9$. Kleine Wasserstoffatome schwarz, grosse Magnesium- und Bariumatome weiss.

von mehr als 2 und ist zurzeit die höchste aller bekannten Metallhydride. Die Synthese von Mg_2FeH_6 wäre mit der Sintermethode grosstechnisch unter 10 Fr./kg möglich. Leider zeigten die Messungen von Konzentration-Druck-Isothermen auf der Thermowaage (Bild 6), dass Mg_2FeH_6 ($\Delta H = 90$ kJ) thermisch stabiler ist als Mg_2NiH_4 ($\Delta H = 60$ kJ) und sich bei einem Wasserstoffdruck von 1 bar bei 320 °C in MgH_2, Fe und H zersetzt. Diese Temperatur ist für Anwendungen zum Beispiel im Transportsektor zu hoch. Wie erwartet, konnte mit dieser Synthesemethode auch die entsprechende Kobalt(Co)-Verbindung Mg_2CoH_5 erhalten werden, in der fünf H-Atome Co in Form einer quadratischen Pyramide umgeben. Dieses Hydrid ist wiederum zu teuer für Anwendungen.

Eine noch elegantere und für die grosstechnische Herstellung interessantere Synthesemethode ist die nasschemische. Sie läuft nahe der Raumtemperatur ab und ist daher besonders energiesparend. Ein Paradebeispiel dafür ist die seit Jahren bekannte Synthese des binären Magnesiumhydrids MgH_2 aus organischen Lösungsmitteln. Ähnliche Methoden eignen sich auch für die Synthese ternärer Hydride, wie am Beispiel des Rhenium(Re)-hältigen Komplexhydrids $BaReH_9$ gezeigt werden konnte. Versuche, diese Verbindung klassisch oder mittels der Sintermethode herzustellen, blieben erfolglos. Sie konnte jedoch ohne grössere Schwierigkeiten nasschemisch aus $NaReO_4$ und elementarem Natrium in Ethanollösung und durch nachträglichen Ersatz von Natrium durch Barium in $Ba(OH)_2$-hältiger wässriger Lösung hergestellt werden. Wie erwartet, enthält das Hydrid einen 18-Elektronen-Komplex der Zusammensetzung ReH_9^{2-} (Bild 5). Die Verbindung ist insofern von Bedeutung, als sie mit 4,5 Wasserstoffatomen pro Metallatom den höchsten Wasserstoffanteil aller bisher bekannten Verbindungen besitzt, das heisst mehr als Methan (CH_4: H/C = 4), und sich schon bei 100 °C zersetzt. Leider ist sie relativ schwer und in grossen Mengen preislich unerschwinglich.

Neue Metallhydride

Durch diese Erfolge ermutigt, hat man in Genf die gezielte Suche nach neuen Metallhydriden fortgesetzt. Die Vorgehensweise war ähnlich wie für Mg_2FeH_6 und $BaReH_9$, das heisst es wurde die grosse Zahl von möglichen Elementkombinationen und Zusammensetzungen durch Anwendung von magischen Elektronenzahlen stark eingeschränkt. Dass diese Methode zum Ziel führte, ist aus der grossen Zahl der neu entdeckten Metallhydride ersichtlich, die in Tabelle I zusammengefasst sind. Die meisten Verbindungen sind Komplexhydride und enthalten 18-Elektronen-Komplexe mit relativ leichten und billigen Übergangselementen der 4. Periode, wie zum Beispiel Kupfer in $Ba_7Cu_3H_{17}$, das erste Komplexhydrid mit tetraedrischen CuH_4^{3-}-Komplexen, Zink in K_2ZnH_4, das erste Komplexhydrid mit tetraedrischen ZnH_4^{2-}-Komplexen, und Eisen in $Ca_4Mg_4Fe_3H_{22}$, das erste quaternäre Komplexhydrid mit einer Mischung von oktaedrischen FeH_6^{4-}-Komplexen und salzartigem Wasserstoff H^-. Die thermische Stabilität letzterer Verbindung (ΔH = 115 kJ, Zersetzungstemperatur 395 °C bei 1 bar Druck) ist leider höher als die des ternären Prototyps Mg_2FeH_6, was vermutlich mit der Anwesenheit des salzartigen Wasserstoffanteils in seiner Kristallstruktur zu tun hat. Andere Komplexhydride bilden sich mit schwereren und teureren Übergangselementen der 5. und 6. Periode, wie zum Beispiel Ruthenium ($LiMg_2RuH_7$) und Osmium ($LiMg_4Os_2H_{13}$), aber überraschenderweise nicht mit den entsprechenden Elementen der 4. Periode (Eisen), zumindest nicht unter den gewählten Synthesebedingungen. Theoretische Überlegungen zeigen, dass eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks den Zugang zu solchen Verbindungen eröffnen könnte. Ein Hydrid, für das eine von 18 verschiedene magische Elektronenzahl zum Erfolg führte, ist $LiSr_2PdH_5$. Es enthält einen PdH_3^{3-}-Komplex, dessen Stabilität offensichtlich 16 Elektronen erfordert. Unter den relativ stabilen ionischen Hydriden ist $LaMg_2H_7$ erwähnenswert, das sich schon unter 200 °C zersetzt, allerdings irreversibel in die stabilen binären Hydride MgH_2 und LaH_3. Auch das metallische Hydrid $Zr_6FeAl_2H_{10}$ ist von Interesse, da die Ausgangssubstanz (Zr_6FeAl_2) Wasserstoff schon bei Raumtemperatur absorbiert, diesen aber erst bei sehr hohen Temperaturen wieder abgibt und daher als Wasserstoffgetter in Frage kommt. Allen Hydriden gemeinsam ist ihre relativ hohe volumen- und gewichtsbezogene Speicherdichte (56–150 g/l oder 1,5–5,5 Gew.-%). Ihre thermischen Stabilitäten variieren stark (Desorptionstemperaturen bei 1 bar Druck von 20 °C bis über 400 °C) und sind im allgemeinen zu hoch, als dass sie als reversible Gasspeicher angewendet werden könnten.

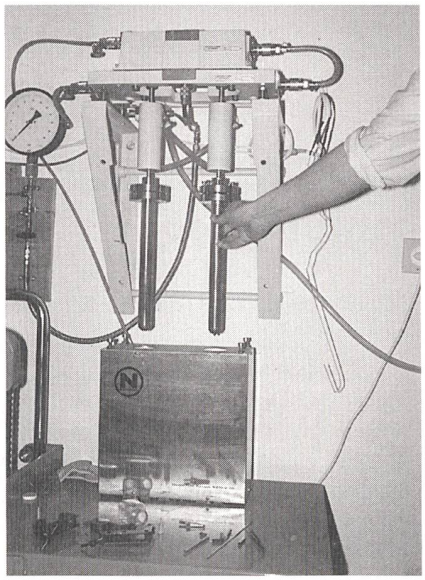

Bild 6 Hochdruck-Thermowaage zur gravimetrischen Bestimmung der Konzentration-Druck-Isothermen

Die Probe befindet sich im rechten und das Gegengewicht im linken Rohrstutzen. Wasserstoffgaszufuhr erfolgt von links; der Heizungsofen ist abgesenkt.

Ausblick

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass gezieltes Suchen mit magischen Elektronenzahlen und die Verwen-

Formel	Anionen	Wasserstoffdichte [Gew.-%]	Wasserstoffdichte [g/l]	Desorptionstemperatur (bei 1 bar) [°C]
Komplexhydride				
$BaReH_9$	$[ReH_9]^{2-}$	2,7	134	<100
$NaKReH_9$	$[ReH_9]^{2-}$	3,5	117	<100
Mg_3ReH_7	$[ReH_6]^{5-}$, H^-	2,7	108	>300
Mg_2FeH_6	$[FeH_6]^{4-}$	5,5	150	320
$Ca_4Mg_4Fe_3H_{22}$	$[FeH_6]^{4-}$, $4H^-$	5,0	122	395
$SrMg_2FeH_8$	$[FeH_6]^{4-}$, $2H^-$	4,0	115	440
$LiMg_2RuH_7$	$[RuH_6]^{4-}$, H^-	4,3	113	>400
$LiMg_4Os_2H_{13}$	$[OsH_6]^{4-}$, H^-	2,6	121	>400
$BaMg_2RuH_8$	$[RuH_6]^{4-}$, $2H^-$	2,7	98	>400
Mg_3RuH_3	$[Ru_2H_6]^{12-}$	1,7	54	>400
Mg_2CoH_5	$[CoH_5]^{4-}$	4,5	126	280
$Mg_6Co_2H_{11}$	$[CoH_4]^{5-}$, $3H^-$	4,0	97	370
$Ca_4Mg_4Co_3H_{19}$	$[CoH_5]^{4-}$, $4H^-$	4,2	106	>480
$CaMgNiH_4$	$[NiH_4]^{4-}$	3,2	87	405
$LiSr_2PdH_5$	$[PdH_3]^{3-}$	1,7	74	>400
K_2ZnH_4	$[ZnH_4]^{2-}$	2,7	57	310
K_3ZnH_5	$[ZnH_4]^{2-}$, H^-	2,7	56	360
$Ba_7Cu_3H_{17}$	$[CuH_4]^{3-}$, $5H^-$	1,5	63	20
intermetallische Hydride				
Zr_2CoH_5	keine	2,0	123	>400
$Zr_6FeA_{12}H_{10}$	keine	1,5	80	>400
salzartige Hydride				
$LaMg_2H_7$	$7H^-$	3,6	116	220
$Ca_4Mg_3H_{14}$	$14H^-$	5,7	98	>400
$SrMgH_4$	$4H^-$	3,5	89	>400
$Sr_2Mg_3H_{10}$	$10H^-$	3,9	95	>400
$Ba_6Mg_7H_{26}$	$26H^-$	2,6	82	>400

Tabelle I Neue, an der Universität Genf entdeckte Metallhydride
Die Tabelle zeigt Daten zu Struktur und Wasserstoffspeicherung.

dung von neuen Synthesemethoden eine neue Verbindungsklasse von Metallhydriden erschlossen hat, deren Existenz vor einigen Jahren noch nicht vermutet wurde. Unter den Verbindungen findet man solche, die eine mehr als doppelt so hohe Wasserstoffdichte haben wie flüssiger Wasserstoff und die einen Wasserstoffanteil pro Formeleinheit haben, der höher ist als der von Methan. Dass sie für kommerzielle Anwendungen nicht in Frage kommen, liegt hauptsächlich an ihren hohen thermischen Stabilitäten und an ihrem hohen Preis. Die laufenden Bemühungen gehen daher in Richtung Synthese von weniger stabilen und billigeren Vertretern dieser Verbindungsklasse. Die Anwendung von hohen Wasserstoffdrücken könnte dabei zum Erfolg führen, insbesondere für leichte Übergangselemente wie Mangan oder Eisen. Es stellt sich zum Beispiel konkret die Frage, ob und bei welchem Druck eine dem $BaReH_9$ analoge Verbindung der Zusammensetzung $MgMnH_9$ synthetisiert werden kann. Der Blick auf das Periodensystem zeigt, dass das billige (und leichte) Mangan dieselbe Gruppennummer hat wie das teure (und schwere) Rhenium und das leichte Magnesium dieselbe wie das schwere Barium. Die elektronischen Bedingungen für die Existenz dieses hypothetischen Metallhydrids sind also offensichtlich erfüllt. Hinsichtlich seiner theoretischen Wasserstoffdichte (ca. 10 Gew.-%) könnte es eine wahre Wundersubstanz sein, zumal sie vermutlich auch billig in der Herstellung wäre. Ähnliche Überlegungen führen zu einer grossen Zahl von anderen möglichen Komplexhydriden und lassen vermuten, dass das Potential dieser Verbindungsklasse noch lange nicht ausgeschöpft ist.

Schliesslich sei nochmals darauf hingewiesen, dass Speicherdichte, thermische Stabilität und Preis nicht allein ausschlaggebend für einen kommerziellen Erfolg von Metallhydriden als Wasserstoffspeicher sind, sondern dass Kinetik, Reversibilität, Zyklierbarkeit, Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungsgasen usw. auch stimmen müssen. Wir sind also noch weit entfernt davon, gültige Voraussagen bezüglich der Existenz von Materialien mit all diesen Eigenschaften zu treffen, aber wir haben vermutlich die Schlüssel in der Hand, um nach ihnen gezielter zu suchen als bisher. In diesem Zusammenhang soll daran erinnert werden, dass auch bei anderen wichtigen Materialien für die Energietechnik, wie zum Beispiel den Supraleitern und den Permanentmagneten, Durchbrüche erst mit völlig neuen Verbindungsklassen (Oxide, Boride) – und für viele überraschend – gelungen sind. Die weitere Suche nach neuen Materialien für die Wasserstoffspeicherung ist daher nötig und gerechtfertigt. Ein Erfolg auf diesem Gebiet wäre zweifellos ein wichtiger Schritt in Richtung «Wasserstoff als Energieträger der Zukunft».

Literatur

[1] *K. Yvon:* Wasserstoff, ein vielseitiger Energieträger – Wasserstoffspeicher – Energiespeicher der Zukunft? Bull. SEV/VSE 87(1996)15, S. 19–25.

[2] *K. Yvon:* Hydrides: Solid State Transition Metal Complexes. Encycl. Inorg. Chem, John Wiley, Ed. R.B. King, Vol. 3, p. 1401–1420 (1994).

L'hydrogène, un vecteur d'énergie polyvalent

De nouveaux hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène

L'hydrogène peut être stocké à haute densité et avec un très haut rendement énergétique dans certains composés intermétalliques. Les composés appropriés actuellement connus ont cependant l'inconvénient de présenter un poids spécifique élevé et d'être très coûteux. Mais on peut supposer qu'il y a encore, parmi les centaines de milliers de composés binaires, ternaires et quaternaires entrant en ligne de compte, et dont seul un faible pourcentage a pu être étudié jusqu'à présent (fig. 1 et 2), des substances qui se prêtent encore mieux à l'utilisation comme accumulateurs d'hydrogène.

L'article montre comment, à l'aide d'une nouvelle méthode systématique basée sur la configuration électronique des éléments, on cherche de nouvelles combinaisons permettant de stocker l'hydrogène. Des mélanges de poudres métalliques sont frittés par un nouveau procédé sous pression d'hydrogène à des températures de généralement 500 °C et les propriétés des substances obtenues sont ensuite étudiées (fig. 3–6). Le tableau I présente une série de nouveaux hydrures métalliques de stockage d'hydrogène découverts de cette manière.