



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

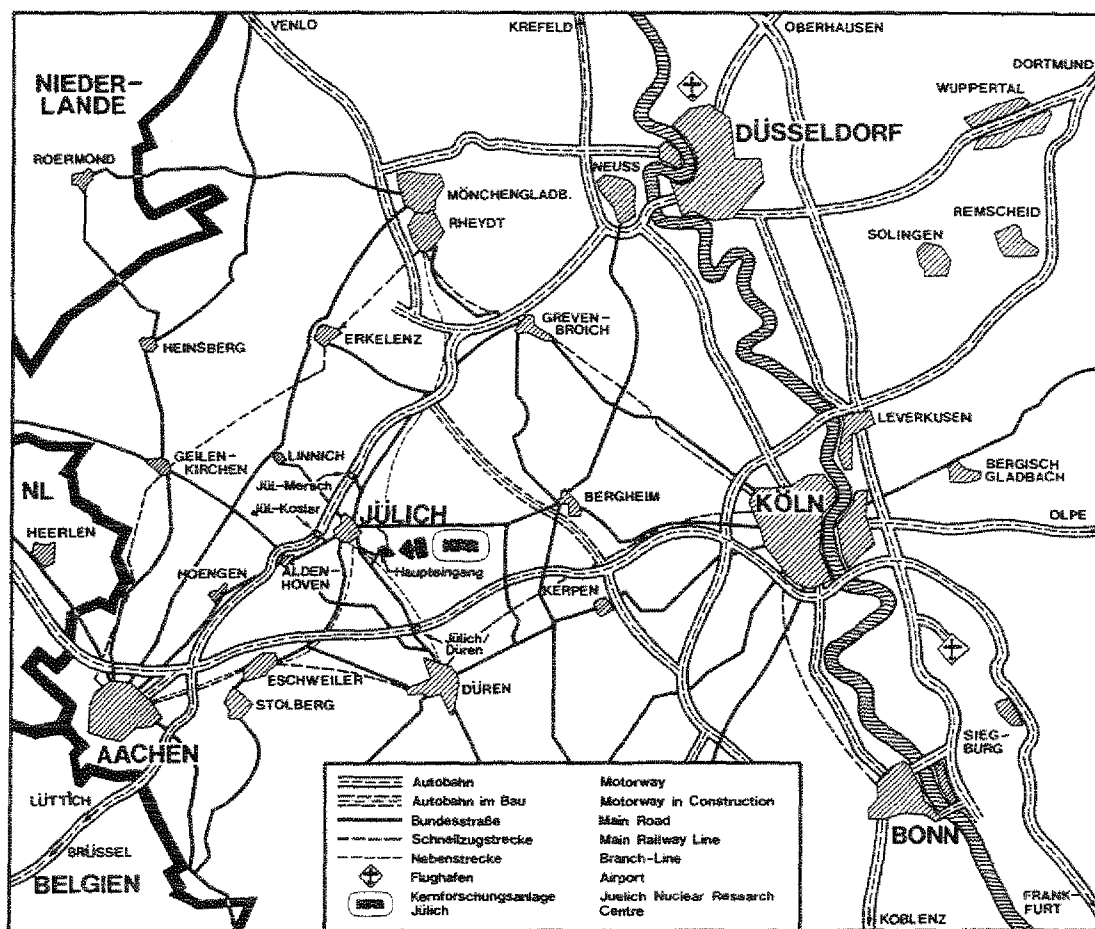
Institut für Festkörperforschung

**Wasserstoff in Metallen:
Herausragende Eigenschaften
und Beispiele für deren Nutzung**

von

H. Wenzl

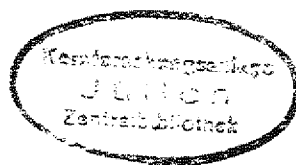
Jül - 1640
Januar 1980
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1640
Institut für Festkörperforschung Jül - 1640

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland



**Wasserstoff in Metallen:
Herausragende Eigenschaften
und Beispiele für deren Nutzung**

von

H. Wenzl

Ref. 151 697
Zugangs-Nr. _____

Synopsis

Die Struktur, Thermodynamik und Kinetik einiger Legierungen von Wasserstoff in Metallen wird in Hinblick auf ihre Nutzung als Werkstoffe in der Wasserstofftechnologie besprochen. Im Mittelpunkt stehen dabei die binären Systeme Li/H_2 , Li/T_2 , Mg/H_2 und das quasibinäre System FeTi/H_2 . Beispiele für folgende Anwendungsbereiche werden behandelt: Wasserstoffgewinnung aus Wasser durch Elektrolyse, Reinigung und Speicherung von Wasserstoff als chemischer und nuklearer Energieträger, Wärmespeicher, Wärmekraftmaschinen.

Synopsis

The structure, thermodynamics and kinetics of some important alloys of hydrogen in metals is discussed in view of their use as construction materials in the hydrogen technology. Most important are the binary systems Li/H_2 , Li/T_2 , Mg/H_2 and the quasibinary system FeTi/H_2 . Examples are given for the following applications: Hydrogen production from water by electrolyses, purification and storage of hydrogen as chemical and nuclear fuel, heat storage, thermomechanical energy conversion.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	1
2. Strukturen und Zustandsdiagramme	2
3. Diffusion	5
4. Wasserstoffgewinnung durch Elektrolyse mithilfe von LiH	7
5. Herstellung und Speicherung von Reinst- wasserstoff	14
6. Aktivierung und Optimalisierung von Was- serstoffspeicherlegierungen	17
7. Metallhydride als Wasserstoffspeicher im Automobil	21
8. Metallhydride als Wärmespeicher	23
9. Wärmekraftmaschinen mit Metallhydriden	25
10. Hydride in Fusionsreaktoren	26
11. Literaturverzeichnis	28
 Tabellen	 50
Figurunterschriften	62
Figuren	71

1. Einführung

Die Erforschung der Legierungen aus Wasserstoff und Metallen wird seit einigen Jahren stark angeregt durch das große Potential des Wasserstoffs als chemischer und nuklearer Brennstoff. Eine zunehmende Zahl internationaler Konferenzen und Publikationen dient der Vermittlung der neuen Erkenntnisse. Ziel dieses Berichts ist es, die wichtigsten Systeme zu kennzeichnen, die Anwendungsbereiche zu skizzieren und offene Fragen anzudeuten. Dabei stehen folgende Eigenschaften der Metall-Wasserstoff Systeme im Vordergrund:

- a) Viele Metalle und Legierungen nehmen große Mengen Wasserstoff auf, wenn sie Wasserstoffgas mit ausreichendem Druck ausgesetzt werden. Die hohe "Speicherichte" hängt meist mit dem Auftreten von Phasenumwandlungen und der Entstehung geordneter Wasserstoffüberstrukturen zusammen. Die Dichte des Wasserstoffs kann dabei leicht die des flüssigen Wasserstoffs überschreiten.
- b) Bei leichter Absenkung des Drucks wird der Wasserstoff wieder als Gas freigesetzt: dies ermöglicht nahezu reversible Be- und Entladung des Wirtsmetalls.
- c) Hohe Beweglichkeit des Wasserstoffs im Wirtskristall bewirkt eine hohe Reaktionskinetik beim Austausch des Wasserstoffs zwischen Legierung und Gasphase.
- d) Die Wasserstoff-Metall Reaktionen sind mit relativ großen Wärmetönungen verknüpft, die sich für Wärmespeicherung, Wärmetransformation und Wärmekraftmaschinen nutzen lassen.

2. Strukturen und Zustandsdiagramme

Wasserstoffgasmoleküle sind in Legierungen praktisch unlöslich. Nach katalytischer Dissoziation des Moleküls an der Oberfläche löst sich Wasserstoff als Zwischengitteratom in praktisch allen Metallen und Legierungen. Es bilden sich Einlagerungs- oder Zwischengitterlegierungen. Dabei verliert das Atom sein gebundenes Elektron; der Atomkern umgibt sich mit einer Abschirmwolke aus Leitungselektronen. Aus der Bilanz der Umgruppierung der elektronischen Zustände erhält man die Lösungswärme /S1/. In den meisten Fällen ergibt sich bei der Einlagerung eine elastische Aufweitung des Kristallgitters durch das Zwischengitteratom /P1, S2/. Die Struktur von Wasserstoffatomen in metallischen Schmelzen ist nicht geklärt; die Nahordnung ähnelt vermutlich der in Kristallen.

Der beschriebene Prozeß entspricht der Reaktionsgleichung



wobei M das effektive Metallatom kennzeichnet, z.B. Li, Mg, $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$, $\text{Ca}_{1/6}\text{Ni}_{5/6}$ etc. Im stark verdünnten Zustand gilt das Sieverts-Gesetz /S3, S4/

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{\text{bar}} \right) = \Delta \bar{H}_{\text{H}}^{\infty} / RT - \Delta \bar{S}_{\text{H}}^{\infty \text{nc}} / R + \ln x - \ln x_{\text{s}} \quad \text{oder} \quad (2)$$

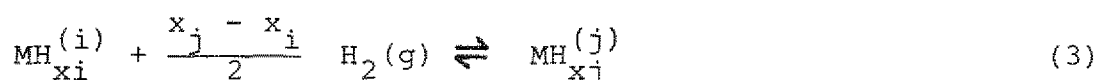
$$\frac{1}{2} \log \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{\text{bar}} \right) = A + \frac{B \cdot K}{T} + \log x \quad (2')$$

wobei p_{H_2} den Gasdruck, T die Temperatur, K die Temperatureinheit Kelvin, A und B Kenngrößen darstellen. Die Größe A ist verknüpft mit dem Nichtkonfigurationsanteil (nc) der partiellen Lösungsentropie $\Delta \bar{S}_{\text{H}}^{\infty \text{nc}}$, B mit der partiellen Lösungsenthalpie $\Delta \bar{H}_{\text{H}}^{\infty}$, die der Lösungswärme bei der normalerweise irreversiblen Prozeßführung entspricht. In Tabelle 1 sind Zahlenwerte für die wichtigsten Wirtsmaterialien zusammengestellt.

Bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze (Konzentration x_1) bildet sich meist eine Phase mit hoher Wasserstoffkonzentration x_2 . Bei weiterer Einlagerung von Wasserstoff vermehrt sich der Anteil dieser Phase durch Wanderung der Phasengrenzfläche zwischen verdünnter α -Phase und konzentrierter β -Phase /R1/. Bei vielen Substanzen existieren mehrere konzentrierte Phasen mit unterschiedlichem Homogenitätsbereich /S2, M1/.

Meist ergibt sich die Struktur der konzentrierten Phasen mittels geringer Verzerrungen aus der Struktur des Wirtskristalls. Die Verzerrungen können als Folge der meist auftretenden Ordnung (Überstruktur) der Wasserstoffzwischengitteratome gedeutet werden. Fig. 1 zeigt dies am Beispiel des $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_2$ -Systems. In diesem Fall ändert sich der metallische Bindungscharakter bei der Phasenumwandlung nicht. Drastische Änderungen ergeben sich jedoch z.B. beim Li/H_2 - und Mg/H_2 -System. Der metallische Charakter der verdünnten Phase geht verloren: die konzentrierten Phasen sind Ionenkristalle mit H^- -Ionen als Bauelemente. Dies hat starken Einfluß auf die Umwandlungswärme und die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs.

Die Phasenumwandlungen zwischen zwei koexistierenden Phasen i und j können mit der Reaktionsgleichung



beschrieben werden. Im Gleichgewicht gilt das van t'Hoff-Gesetz

$$\log \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{\text{bar}} \right) = M + \frac{NK}{T}, \quad (4)$$

wobei die Kenngröße M mit der Umwandlungsentropie, die Kenngröße N mit der Umwandlungsenthalpie verknüpft ist; p_{H_2} kennzeichnet den Plateaudruck, d.h. den Druck in der Gasphase, die mit den beiden kondensierten Phasen koexistiert, und die nach der Gibbsschen Phasenregel während des gesamten Phasenübergangs bei einem binären oder quasibinären System konstant bleibt. In Tabelle 1 finden sich Zahlenwerte für M und N.

Die Konzentration x_1 des Wasserstoffs an der Löslichkeitsgrenze in der α -Phase folgt ziemlich genau der Beziehung

$$\log x_1 = X + \frac{ZK}{T}. \quad (5)$$

In Tabelle 1 sind Zahlenwerte für X und Y eingetragen. Die Figuren 2, 3 und 4 zeigen die Zustandsdiagramme der binären Systeme Li/H₂, Mg/H₂ und des quasibinären Systems Fe_{0,5}Ti_{0,5}/H₂ in T-x-Projektion. Die Fig. 5 enthält die Druckplateaus der Zustandsdiagramme aller Systeme der Tabelle 1 in p-T-Projektion. In Tabelle 2 sind Angaben über Struktur und Dichte der hier diskutierten Systeme zusammengestellt.

Die quasibinären Systeme FeTi/H₂, LaNi₅/H₂ und CaNi₅/H₂ sind thermodynamisch nicht stabil wegen der relativ hohen Bindungsenergien von TiH₂, LaH₂ und CaH₂. Die Freie Enthalpieänderung in kJ pro Mol Legierung beträgt z.B. für die Reaktion Fe + Ti → FeTi rd. -40 /K3/, für Ti + H₂ → TiH₂ rd. -96 (Tabelle 1), für FeTi + H₂ → FeTiH₂ rd. -7 (Tabelle 1). Ähnliches gilt auch für andere ternäre Systeme, in denen die eine metallische Komponente für sich besonders hohe, die andere besonders niedrige Affinität zu Wasserstoff besitzt (s. auch /G2/ mit genauerer Darlegung der Thermodynamik). Andererseits kann auf derartige Kombinationen nicht verzichtet werden, da sie eine Optimalisierung der Parameter erlauben (s. z.B. F1, M4, R7, R9, T3, L5, N2, Literaturauswahl im Int. J. Hydrogen Energy). Wegen der relativ niedrigen Temperaturen, bei denen die ternären Systeme benutzt werden, scheint die Instabilität die Lebensdauer kaum einzuschränken. Viele tausend Be- und Entladungszyklen sind möglich, wobei z.B. bei FeTi nur eine geringe Tendenz zur Bildung von Fe-Atomnestern beobachtet wurde /H3/. Die teilweise Bildung derartiger Nester aus Fe- oder Ni-Atomen ist sogar erwünscht, da sie günstige Eigenschaften als Katalysatoren bei der Spaltung und Rekombination des H₂-Moleküls an der Oberfläche besitzen. In Kapitel 6 wird darauf näher eingegangen.

3. Diffusion

Fig. 6 zeigt einen typischen Beladungs-Entladungs-Zyklus an FeTi-Pulver /W1/. Auch bei quasistationärem Durchlauf bleibt eine geringe Hysterese, die kennzeichnend ist für die unterschiedlichen Mechanismen bei der Be- und Entladung. Neben der katalytischen Dissoziation und Rekombination des H_2 -Moleküls erfordert der Diffusionsstrom innerhalb des Kristalls und die Bewegung von Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen mehr oder weniger große treibende Kräfte.

Der Wasserstoffstrom durch das Wirtsmetall ist bestimmt durch die Transportgleichung /V2/

$$j = -\rho M \nabla \mu, \quad (6)$$

wobei ρ die Wasserstoffdichte, M die Beweglichkeit und μ das ortsabhängige chemische Potential darstellen. Im einphasigen Gebiet und bei vernachlässigbarer Konzentrationsabhängigkeit der Wechselwirkungseffekte des Wasserstoffs untereinander gilt /V2, S7/.

$$j = -D \nabla \rho \quad (7)$$

mit dem Tracerdiffusionskoeffizienten $D = MkT$.

Fig. 7 und Tabelle 3 zeigen Meßergebnisse und Abschätzungen für die wichtigsten Substanzen und Prozesse.

Die Kinetik der Phasengrenzflächenbewegung ist bestimmt durch noch ungeklärte Elementarprozesse bei der gegenseitigen Anpassung der Strukturen, die z.T. mit Versetzungsbewegungen gekoppelt sein können. Aufgrund lichtmikroskopischer Beobachtungen scheint die Grenzfläche zwischen Hydridphasen sehr schnell beweglich zu sein und keine wesentliche Hemmung darzustellen /S2, S9, S31/. Die Diffusionskinetik kann jedoch in den verschie-

denen Phasen stark unterschiedlich sein /R1/. In Fig. 6 ist schematisch dargestellt, wie der Wasserstoff bei der Beladung durch die wasserstofffreie Phase ins Innere der Kristalle eindringen muß, während er beim Entladen die wasserstoffarme Phase durchquert, in der die Diffusionskoeffizienten normalerweise wesentlich größer sind (s. z.B. bei Mg in Fig. 7 /V2, R1/). Das Experiment (Fig. 6) bestätigt die Erwartung, daß der Plateaudruck beim Entladen näher am thermodynamischen Gleichgewicht liegt als beim Beladen.

Von entscheidendem Einfluß für die Ein- und Auslagerungskinetik ist die Oberflächenpermeationsrate /S10, P2, W21/. Dies wird im folgenden Kapitel über Aktivierungsprozesse genauer diskutiert.

4. Wasserstoffgewinnung durch Elektrolyse mithilfe von LiH

Wasserstoff wird z.Z hauptsächlich als chemischer Roh- und Hilfsstoff durch Wasserdampfreformierung mit Erdgas /K2, H1/ oder durch Elektrolyse /C1, G1, G10/ hergestellt. Rd. 50 % wird für die Ammoniaksynthese, der Rest für Hydrocracking und Entschwefelung in der Petrochemie, ein kleiner Teil für die Herstellung von Methanol, Zyklohexan und Glühprozesse (Stahlherstellung) verwendet. Restmengen werden Erdgas zum Heizen beigemischt /K2, H1, H2/.

Der elektrische Energieaufwand bei der konventionellen Elektrolyse beträgt rd. $4,3 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{Nm}^3 \text{H}_2)$ /H1, C1, M2/. Bei einem Wirkungsgrad von 40 % für die Stromerzeugung in einem Wärmekraftwerk ist ein Primärenergieeinsatz von $10,8 \text{ kWh}_{\text{th}}/(\text{Nm}^3 \text{H}_2)$ erforderlich. Die obere Verbrennungswärme von Wasserstoff beträgt dagegen nur $3,5 \text{ kWh}_{\text{th}}/(\text{Nm}^3 \text{H}_2)$, die untere $3,0 \text{ kWh}_{\text{th}}/(\text{Nm}^3 \text{H}_2)$ /E2, H4/.

Nutzung von Elektrolysewasserstoff für Heizungszwecke erscheint deshalb unökonomisch. Durch Erhöhung der Elektrolysetemperatur oder durch Einschalten von Nebenreaktionen läßt sich der Spannungsbedarf für die Wasserspaltung, d.h. die Änderung der Freien Enthalpie dabei reduzieren, im Prinzip bis auf den Wert Null (thermochemische Wasserspaltung) /E2, F4, B1, G10/. Dadurch verbessert sich der Gesamtwirkungsgrad (Verbrennungswärme geteilt durch Primärenergieeinsatz).

Hier soll ein neues Verfahren in dieser Richtung besprochen werden, in dem Wasserstoff-Metall Legierungen eingesetzt werden /S14/. Fig. 8 zeigt ein Blockschaltbild. Als Primärenergiequelle für Wärme und Strom ist ein Hochtemperatur-Kernreaktor notwendig /S15, Q1, E2/.

Die Spaltung der H_2O -Moleküle erfolgt durch Elektrolyse von gelöstem Wasser in einer Salzschnelze aus NaOH , KOH und LiOH gemäß der Beziehung



mit der zugehörigen Änderung der Freien Enthalpie

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \left[\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{\text{bar}} \right) \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{\text{bar}} \right)^{1/2} / \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{bar}} \right) \right] \quad (9)$$

Bei 400°C beträgt die Änderung der Freien Enthalpie unter Standardbedingungen $\Delta G^\theta = 210 \text{ kJ/Mol } \text{H}_2\text{O}$ /E2/, entsprechend einer Mindest-Zellspannung von 1,1 Volt (Wasserdampf und Sauerstoff müssen mit einem Partialdruck von 1 bar vorliegen). Der Partialdruck des Wasserstoffs bei der Elektrolyse und damit die Zellspannung und der elektrische Energieaufwand kann erniedrigt werden, indem man den Wasserstoff mit flüssigem Lithium reagieren läßt. Dabei muß eine wasserstoffpermeable Membran zwischen Elektrolyt und Lithium eingeschaltet werden, um eine Oxidation des Lithiums zu unterbinden. Auf diese Weise entsteht bei der Elektrolyse kein gasförmiger Wasserstoff, sondern direkt Lithiumhydrid. Durch Abtrennen von festem LiH und Aufheizen wird LiH zersetzt und Wasserstoffgas frei (s. Fig. 4). Dabei wird die eingesetzte Wärme voll nutzbar.

Der gedachte Wasserstoffpartialdruck in Gl. (9) ist geprägt durch folgende Bedingungen:

- a) Die Thermodynamik des Li/H_2 -Systems (s. Abschnitt 2). Für $x < x_s$ in LiH_x , mit x_s = Konzentration auf der Löslichkeitsgrenze im Zustandsdiagramm (Fig. 4) gilt (Gl. (2'))

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2}}{\text{bar}} = 2,3 \cdot 2 \left[A_{\text{Li}} + \frac{B_{\text{Li}} K}{T} + \log x \right]. \quad (10)$$

Falls die Löslichkeitsgrenze x_s erreicht oder überschritten wird, so daß sich festes LiH bei 400 °C in flüssigem LiH_{x_s} bildet, gilt gemäß Gl. (4)

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2}}{\text{bar}} = 2,3 \log \frac{p_{\text{H}_2}}{\text{bar}} = 2,3 \left[M_{\text{Li}} + \frac{N_{\text{LiK}}}{T} \right]. \quad (11)$$

Zahlenbeispiel: $T = 400 \text{ °C}$; $x = x_s = 10^{-2}$; $p_{\text{H}_2} = 10^{-6} \text{ bar}$;
 $\Delta G = 133 \text{ kJ/Mol H}_2\text{O}$; Zellspannung = 0,70 Volt.

- b) In der Praxis sind hohe Entladungsstromdichten j_E erwünscht, die mit hohen Transportraten des Wasserstoffs in der semi-permeablen Membran und im flüssigen Lithium, sowie hohen Transportraten der Ionen in der Salzschnmelze gekoppelt sind. Wegen der relativ hohen Temperatur und des aggressiven Charakters der Salzschnmelze und des flüssigen Lithiums sind Hemmungen der Reaktionen an den Grenzflächen vernachlässigbar. Wegen starker Konvektion ist in den Flüssigkeiten eine hohe Transportrate bei geringer treibender Kraft garantiert. Demgegenüber erfordert der Diffusionsstrom j durch die Membran hohe treibende Kräfte, die zu einem Anstieg des (gedachten) Partialdrucks an der Grenzfläche Elektrolyt/Membran über den Gleichgewichtswert in Gl. (10) oder Gl. (11) und damit zu einem Anstieg der erforderlichen Zellspannung führen. Dieser "Verlust" soll nun abgeschätzt werden.

Als konkretes Ausführungsbeispiel wählen wir eine Doppelmembran gemäß Fig. 9 aus Pd auf der Elektrolytseite und aus V auf der Lithiumseite. Derartige Doppelmembranen erlauben eine unabhängige Materialanpassung auf beiden Seiten, um Membranauflösung durch Reaktionen oder Korrosion mit den aggressiven Schmelzen zu beherrschen. Atomarer Kontakt Pd/V ist allerdings problematisch wegen der wechselseitigen Bildung von Mischkristallen durch Diffusion. Bei auseinanderklaffenden Membranen tritt dieses Problem nicht auf. Allerdings würde sich eine Wasserstoffgasschicht bilden, die jedoch bei $T \geq 400 \text{ °C}$ kaum eine weitere Hemmung des Diffusionsstroms darstellen würde.

Gemäß Gl. (7) und Fig. 9 ist der Diffusionsstrom durch jede Folie gegeben durch

$$j_V = j_{Pd} = D_V \frac{\rho_V}{A_V} \cdot \frac{(x_3 - x_2)}{\Delta S_V} = D_{Pd} \frac{\rho_{Pd}}{A_{Pd}} \cdot \frac{(x_5 - x_4)}{\Delta S_{Pd}}, \quad (12)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten, ρ die Dichte, A das Atomgewicht ΔS die Foliendicke und x_i Wasserstoffkonzentrationen darstellen. Die Entladungsstromdichte im Elektrolyten ist dann gegeben durch $j_E = j_{V/Pd} \cdot F$. ($F = 96485 \text{ J}/(\text{Mol} \cdot \text{eV})$ = Faradaykonstante). Die Konzentration in Lithium sei LH_{x_1} , im angrenzenden Vanadium x_2 (VH_{x_2}), an der Grenzfläche V/Pd sei x_3 die Konzentration in Vanadium (VH_{x_3}), x_4 die in Palladium (PdH_{x_4}), x_5 sei die Konzentration in PdH_{x_5} an der Grenzfläche zum Elektrolyten. Wie schon besprochen erwarten wir, daß sich die beiden Seiten jeder Grenzfläche im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Gleichheit des chemischen Potentials μ des Wasserstoffs auf beiden Seiten jeder Grenzfläche führt zu den Bedingungen

$$\mu_{x_4} = \mu_{x_3} \quad (13)$$

$$\mu_{x_2} = \mu_{x_1} \quad (14)$$

In verdünntem Zustand gilt (s. Gl. (2')):

$$\mu_x = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^O + \frac{1}{2} RT \ln (p_{H_2}/\text{bar}) \quad \text{oder} \quad (15)$$

$$\mu_x = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^O + 2,3 RT \left[A + \frac{B \cdot K}{T} + \log x \right], \quad (16)$$

wobei sich in unserer Rechnung der Standardwert $\mu_{H_2}^O$ stets wegheben wird; deshalb kann $\mu_{H_2}^O = 0$ gesetzt werden. In Gedanken kann man an jeder Grenzschrift auch eine Gasphase einführen, wenn dies für das Verständnis der Gleichgewichtsbedingungen leichter fällt.

Die Exergieverluste ΔG_{Pd} und ΔG_V (pro Mol H_2) in den Folien sind verknüpft mit den Konzentrationsgradienten durch

$$\frac{1}{2} \Delta G_{Pd} = \mu_{x5} - \mu_{x4} = RT \ln \frac{x_5}{x_4}, \quad (17)$$

$$\frac{1}{2} \Delta G_V = \mu_{x3} - \mu_{x2} = RT \ln \frac{x_3}{x_2}. \quad (18)$$

Die Gleichungen (12), (13), (14), (17) und (18) stellen ein homogenes Gleichungssystem von fünf Gleichungen dar für die fünf Variablen x_i mit $i = 1, 2, 3, 4, 5$ (s. Fig. 9), mit den Parametern ΔG_V , ΔS_V , ΔG_{Pd} , ΔS_{Pd} . Durch Nullsetzen der Koeffizientendeterminante erhält man eine Selbstkonsistenzbedingung für das Dickenverhältnis, die garantiert, daß $j_V = j_{Pd}$ gilt:

$$\begin{aligned} \log \frac{\Delta S_V}{\Delta S_{Pd}} = \log \left(\frac{\rho_{V Pd}^A}{\rho_{Pd V}^A} \right) + (U_V - U_{Pd}) + \frac{K}{T} (W_V - W_{Pd}) + (A_{Pd} - A_V) + \\ + \frac{K}{T} (B_{Pd} - B_V) - \frac{0,434 |\Delta G_V|}{2 \cdot RT} + \log \frac{e^{\frac{|\Delta G_V|}{2RT}} - 1}{e^{\frac{|\Delta G_{Pd}|}{2RT}} - 1}. \end{aligned} \quad (19)$$

Die Konzentrationen ergeben sich gemäß Gl. (16), (17) und (18) zu (für $x_1 \lesssim x_s$)

$$\log x_2 = (A_{Li} - A_V) + \frac{K}{T} (B_{Li} - B_V) + \log x_1; \quad (20)$$

$$\log x_3 = \log x_2 + 0,434 \cdot \frac{\frac{1}{2} |\Delta G_V|}{RT}; \quad (21)$$

$$\log x_4 = \log x_3 + (A_V - A_{Pd}) + \frac{K}{T} (B_V - B_{Pd}); \quad (22)$$

$$\log x_5 = \log x_4 + 0,434 \frac{\frac{1}{2} |\Delta G_{Pd}|}{RT}. \quad (23)$$

Die Stromdichte lautet gemäß Gl. (12)

$$j_E = F \cdot j_V = F \frac{10^{\frac{U_V}{\text{cm}^2/\text{s}}} 10^{\frac{W_V K}{T}}}{\text{cm}^2/\text{s}} \frac{\phi_V}{A_V} \frac{x_1}{\Delta S_V} 10^{(A_{\text{Li}} - A_V)} \cdot 10^{\frac{K}{T}(B_{\text{Li}} - B_V)} \left[e^{\frac{\frac{1}{2}|\Delta G_V|}{RT}} - 1 \right]. \quad (24)$$

Mit Gl. (19) gilt $j_{\text{Pd}} = j_V$, wobei (Gl. (12))

$$j_{\text{Pd}} = \frac{1}{\text{cm}^2/\text{s}} 10^{U_{\text{Pd}}} \cdot 10^{W_{\text{Pd}} K/T} \frac{\phi_{\text{Pd}}}{A_{\text{Pd}}} \frac{x_1}{\Delta S_{\text{Pd}}} 10^{(A_{\text{Li}} - A_{\text{Pd}})} \cdot 10^{\frac{K}{T}(B_{\text{Li}} - B_{\text{Pd}})} e^{\frac{\frac{1}{2}|\Delta G_V|}{RT}} \left[e^{\frac{\frac{1}{2}|\Delta G_{\text{Pd}}|}{RT}} - 1 \right]. \quad (25)$$

Beispiel:

$\Delta G_V + \Delta G_{\text{Pd}} \hat{=} 0,10 \text{ Volt},$
 $\Delta G_V = \Delta G_{\text{Pd}} = 10 \text{ kJ/Mol H}_2, \Delta S_V = 50 \mu\text{m}, x_1 = 10^{-2}.$ Aus Gl. (19) erhält man $\Delta S_{\text{Pd}} = 2,5 \mu\text{m},$ aus Gl. (24) die Stromdichte $j_E = 0,06 \text{ A/cm}^2.$ Außerdem gilt $x_2 = 10^{-4}, x_3 = 3 \cdot 10^{-4},$
 $x_4 = 2 \cdot 10^{-5}, x_5 = 4 \cdot 10^{-5}.$ Bei einer Membranfläche von 1 km^2 ergibt sich eine Produktionsrate von Wasserstoff in Lithium von $6 \frac{\text{kg H}}{\text{s}}.$ Dies entspricht einer oberen Verbrennungswärme von $862 \text{ MW}_{\text{th}}.$

Der im Lithium gespeicherte Wasserstoff kann außerhalb der Elektrolysezelle durch Abkühlung in festes LiH übergeführt werden (s. Fig. 4 und 8). Zur Abtrennung des festen LiH von der Restflüssigkeit könnten Methoden des Stranggießens /S17/ oder andere Methoden der gerichteten Erstarrung /W8/ eingesetzt werden. Beim Aufheizen auf 800 bis 900 °C mittels der Prozeßwärme des Hochtemperaturreaktors wird festes LiH verflüssigt

und schließlich bei einem Wasserstoffdruck von etwas über 0,1 bar zersetzt (s. Fig. 4). Dabei ist eine Umwandlungswärme von rd. $144 \frac{\text{kJ}}{\text{MolH}_2} \cong 72 \frac{\text{MJ}}{\text{kgH}}$ notwendig. Bei einer Umwandlungsrate von $6 \frac{\text{kgH}}{\text{s}}$ entspricht dies einem Wärmeleistungsaufwand von $432 \text{ MW}_{\text{th}}$.

Durch Einlagerung des Wasserstoffs in CaNi_5 -Pulver bei 20°C und nachfolgendes Aufheizen des CaNi_5H_6 -Hydrids auf 100°C mittels Niedertemperaturwärme könnte der Wasserstoffgasdruck auf 5 bar oder höher angehoben werden (s. Fig. 5 und das Kapitel Wärmekraftmaschinen).

Eine grobe Abschätzung des Wirkungsgrades ergibt folgendes: Der Aufwand für die Spaltung von LiH bei rd. 800 bis 900°C beträgt rd. $432 \text{ MW}_{\text{th}}$, der Primärenergieeinsatz für den Elektrolysestrom (0,7 Volt, 0,06 A) beträgt rd. $1050 \text{ MW}_{\text{th}}$ (Wirkungsgrad 0,4), die obere Verbrennungswärme des gewonnenen Wasserstoffs beträgt rd. $862 \text{ MW}_{\text{th}}$. Daraus ergibt sich ein Wirkungsgrad der Primärenergienutzung bei der Herstellung von Wasserstoff als Wärmeenergieträger von rd. $\frac{862}{432+1050} = 58 \%$.

Normale Elektrolyse würde einem Wirkungsgrad von rd. $\frac{862}{1650} = 52 \%$ entsprechen (Praxis: rd. 44 % /G1, D1/. Allerdings könnte dabei die Abwärme genutzt werden, z.B. bei dezentraler Elektrolyse im Haushalt /B3/. Damit würde eine dezentrale Wasserstoffgewinnung (z.B. für Heizung und Automobil) mit hohem Gesamtwirkungsgrad möglich werden.

5. Herstellung und Speicherung von Reinstwasserstoff

Normalerweise wird Wasserstoff in Druckgaszylindern gespeichert. Reinstwasserstoff erhält man mithilfe von Palladiumdiffusionsmembranen (s. Fig. 7). Die Wasserstoffspeicherlegierung FeTi ermöglicht heute eine wesentliche Verbesserung der Laborversorgung mit Reinstwasserstoff gegenüber dieser konventionellen Technik. Fig. 10 zeigt ein Ausführungsbeispiel eines solchen "Wasserstoff-Kristallspeichers" für rd. $1,5 \text{ Nm}^3$ Gas, der die Prüfsertifikate des Technischen Überwachungsvereins trägt /W9/. Als Behältermaterial dient austenitischer Stahl /S21/. Der Vergleich zeigt folgendes:

- a) Bei Beladung mit technischem Wasserstoff (99,9 %) erhält man im Kristallspeicher eine extreme Fraktionierung: alle Verunreinigungen des Wasserstoffs bleiben im Restgasraum zurück (s. Fig. 7). Nach Entnahme von rd. 10 % der gespeicherten Gasmenge erreicht man eine Reinheit des Wasserstoffs von 99,9999 % (s. Fig. 11). Zur Thermodynamik: s. /R5/.
- b) Bei gleicher Gasmenge ist der Kristallspeicher rd. fünfmal kleiner und rd. halb so schwer wie der Druckgasspeicher.
- c) Der Gasdruck im Kristallspeicher hängt exponentiell von der Temperatur ab (s. Fig. 2, 5 und Tabelle 1). Im Koexistenzgebiet zweier kondensierter Hydridphasen ist der Druck praktisch konstant (Fig. 6). Durch Erwärmen des gefüllten Behälters mit heißem Wasser auf rd. 60°C kann man Reinstwasserstoff mit einem Druck von rd. 60 bar entnehmen.
- d) Die Be- und Entladegeschwindigkeit des Kristallspeichers ist praktisch geprägt durch die Geschwindigkeit mit der die Reaktionswärme ab- und zugeführt werden kann. Die effektive Wärmeleitfähigkeit des Granulats beträgt rd. 1 W/(mK) /W7/. Erlaubt man rd. 10° Temperaturdifferenz zwischen Granulat und Wärmetauscher in Fig. 10, so ergibt sich eine Halbwertszeit für den Gasaustausch von rd. 40 Minuten. Dies entspricht

einer Gasaustauschrate von rd. $3 \cdot 10^{-2} \text{ gH}_2/\text{s} \approx 0,3 \text{ NlH}_2/\text{s}$. Diese Abschätzungen werden durch das Experiment bestätigt /W9/. Für normalen Laborbetrieb genügt meist die unkontrollierte Wärmezufuhr durch die Behälterwand aus der Umgebungsluft.

- e) Kristallspeicher stellen eine wesentlich geringere Gefahr dar als Druckgasbehälter. Bei einem Behälterbruch kann das gespeicherte Gas nicht schlagartig entweichen. Infolge des großen Wärmebedarfs bei der Gasfreigabe würde sich das Granulat bei plötzlichem Druckabfall abkühlen, wodurch sich der Gleichgewichtsdruck und damit die Abgaberate stark vermindert (Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7). Bei Bruch des Behälters würde deshalb kein raketenartiger Rückstoßeffect auftreten, wie er beim Druckgaszylinder bekannt ist. Das pulverförmige Ferrotitanhydrid ist auch relativ sicher gegen Entzündung /R7, S8/. Der Speicherbruch in Anwesenheit einer Zündquelle wurde durch Beschuß von geladenen Speicherbehältern mit durchdringenden Kugeln getestet /S8/. Derartige Tests demonstrierten die besonders günstigen Eigenschaften von Kristallspeichern bei Unfällen.
- f) Bei getrennter Beladung mit $\text{H}_2(\text{g})$ und $\text{D}_2(\text{g})$ entsteht normalerweise eine ideale Isotopenmischung im Kristallspeicher. Beim Ausgasen bilden sich sehr schnell thermodynamische Gleichgewichte im Gasraum entsprechend der Reaktion /S25/

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HD}, \text{ mit der Reaktionskonstante } p_{\text{HD}}^2 / (p_{\text{H}_2} p_{\text{D}_2}) = 3 \sqrt{2} \exp(-78 \text{ K/T}) \text{ (für } T < 4000^\circ\text{C)}.$$
Bei Beladung mit einer gleichgroßen Zahl von $\text{H}_2(\text{g})$ - und $\text{D}_2(\text{g})$ -Molekülen bildet sich z.B. beim Ausgasen spontan ein Mischungsverhältnis

$$p_{\text{H}_2} : p_{\text{HD}} : p_{\text{D}_2} \approx 1 : 2 : 1.$$
Die große Zahl der dabei entstehenden HD-Moleküle kann als Ersatz für ^3He in der Vakuumlecksuche verwendet werden /K5/.
- g) Bietet man einem Wasserstoffspeichermetall eine Wasserstoffisotopenmischung an, so entsteht meist ein „Isotopeneffekt“. Er kann thermodynamische oder kinetische Ursachen haben: Der Diffusionskoeffizient D kann stark isotopenabhängig sein /V2/,

ebenso wie die Löslichkeit. Die beiden Effekte wirken zusammen beim Entstehen eines Isotopentrenneffekts bei der Permeation von Wasserstoff durch Metallfolien /W15, K6, A4, R11, W16, B12/. Eine Übersicht zeigt Tabelle 7. Bei Permeation durch $\text{PdAg}_{0,3}$ -Folien bei rd. 200°C ergibt sich z.B. ein Trennfaktor von /K6, R11/ $S = \left[\frac{n_D}{n_H} (\text{Produkt}) \right] / \left[\frac{n_D}{n_H} (\text{Abgas}) \right] \approx 1,4$.

Wissenschaftlich und technisch besonders interessante Effekte entstehen bei der Einlagerung von Isotopenmischungen in Kristalle, in denen die Mischung Abweichungen vom normalerweise vorhandenen idealen Mischverhalten zeigt /W17/.

- h) Uranpulver eignet sich ausgezeichnet für die sichere Speicherung von Tritium bei Zimmertemperatur (s. Fig. 5) /W3, S20, W19/. Durch Aufheizen des UT-Pulvers erhält man ausreichende T_2 -Drucke für praktisch alle Verwendungszwecke. Der große Vorteil des Uranpulvers besteht darin, daß es auch bei Zimmertemperatur Tritium aus der Gasphase bis herunter zu einem Druck von 10^{-5} mbar rasch aufzunehmen vermag (Fig. 5), während die meisten anderen Metalle bei dieser Temperatur entweder zu hohe Drucke erfordern (z.B. FeTi, s. Fig. 5), oder keine wasserstoffpermeablen Oberflächen mehr besitzen.

6. Aktivierung und Optimalisierung von Wasserstoffspeicherlegierungen

Nur wenige Speicherlegierungen reagieren bei Zimmertemperatur spontan mit Wasserstoff, so z.B. LaNi_5 /M4/. Nach dem Mahlen von frisch erstarrten FeTi-Chargen an Luft nach dem Zusammenschmelzen von Fe und Ti erhält man ein Granulat, das bei Zimmertemperatur gar nicht oder nur schlecht Wasserstoff aufnimmt. Unter "Aktivierung" versteht man die Prozedur, die für eine erste vollständige Beladung erforderlich ist. Zwei Hürden sind dabei zu überwinden:

- a) Herstellung günstiger Oberflächenbedingungen für hohe katalytische Dissoziationsraten des Wasserstoffmoleküls. Besondere Bedeutung hat dabei die Reaktion der Oberflächen mit Sauerstoff, da oxidierte Oberflächen i.a. für Wasserstoff undurchdringlich sind. Die Thermodynamik zeigt folgendes /G2/: Die Metalle La, Mg, Ti stehen unter den Gasbedingungen der Wasserstoffspeicherung immer unter Oxidationszwang; die Metalle Fe, Ni und Cu stehen immer unter Reduktionszwang, bilden aber keine Hydride. Die wichtigen Speicherlegierungen $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$, $\text{La}_{1/6}\text{Ni}_{5/6}$, $\text{Mg}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}$, $\text{Mg}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}$ sind unter den Gasbedingungen der Wasserstoffspeicherung außerdem thermodynamisch instabil mit der Tendenz, an der Oberfläche Nester von Fe, Ni und Cu Atomen zu bilden (s. Kap. 2) /K3, H3, S19, B4/. Diese Nester wirken als Katalysatoren, die Wasserstoffmolekülen den Weg ins Innere der Körner ebnen. Für weitergehende Umlagerungen ist die Beweglichkeit bei Zimmertemperatur zu gering (s. Fig. 7). Durch Aufheizen unter Wasserstoff können auch stark oxidierte Oberflächen permeabel gemacht werden /S26/. Die Elementarvorgänge sind jedoch noch nicht im Einzelnen geklärt /S19, B4, W12/. Die Erfahrung zeigt, daß die Oberfläche von LaNi_5 auch bei starker Gasverunreinigung noch permeabel bleibt /B5/, die von FeTi, Mg_2Ni und Mg_2Cu bei Zimmertemperatur schneller "vergiftet", die von vielen Einkomponentensystemen wie z.B. Mg, V, Nb, Ta impermeabel sind. Zwei wichtige Ausnahmen von der letzten

Faustregel sind Pd und U. Beschichtungen mit Pd können deshalb verwendet werden, um Wasserstoff auch bei Temperaturen unterhalb 400 °C in Metalle und Legierungen aus der Gasphase einzuführen /A1/. Hierfür eignen sich auch Beschichtungen mit Cu oder Ni /W13, K4/. Feinstes Uranpulver in Wasserstoffatmosphäre bleibt auch bei Zimmertemperatur permeabel, eine äußerst wichtige Eigenschaft für die Speicherung von Tritium /S20/. Eine Übersicht über die Einlagerungskinetik atomaren Wasserstoffs bietet /S30/.

- b) Ein zweites Ziel der "Aktivierung" besteht in der Verringerung der mittleren Korngröße $\bar{d}$ auf Werte unter 10 μm zur Verringerung der notwendigen Diffusionszeiten $t \approx \bar{d}^2/D$ (D = Diffusionskoeffizient, s. Fig. 7). Man startet z.B. mit einem FeTi-Granulat, dessen Korngrößenverteilung ihren Schwerpunkt bei rd. 0,1 ... 1 mm besitzt. Nach der Aktivierung hat sich der Schwerpunkt auf den Wert von einigen μm verschoben /G5, S18/.

Während der ersten Beladung bei Zimmertemperatur gibt es zwei wichtige Effekte:

- a) Wasserstoff bewirkt bei der allmählichen Einlagerung in die äußeren Schichten eines Korns eine Volumenaufweitung (s. Tabelle 2), wodurch elastische Spannungen und schließlich Risse entstehen. Fig. 10 zeigt ein Beispiel für FeTi. Ähnlich reagieren LaNi_5 , U und andere Speicherlegierungen.

Die Ribildung verkleinert die Diffusionswege und damit die Beladungszeit für die späteren Aus- und Einlagerungen auf ein erträgliches Maß (s. Fig. 7). In FeTi kann eine Entfernung von 1 μm bei 20 °C in 10^3 sec durch ein diffundierendes Wasserstoffatom überbrückt werden, Entfernungen von 10 μm erfordern bereits 10^5 sec, d.h. rd. einen Tag!

b) Die Wärmetönung bei der vollen Hydrierung von FeTi zu FeTiH₂ würde ausreichen, thermisch isolierte Körner von 20 °C auf rd. 500 °C aufzuheizen (s. Kap. 8; /W22/). Im Pulververband werden vor allem kleine Körner (rd. 1 bis 10 µm) stark aufgeheizt, weil sie ausreichend schnell durchhydriert sind. Diese Wärmequellen führen zu lokalen Erwärmungen, die eine Selbstbeschleunigung der Hydrierung aller Körner zur Folge haben (s. Fig. 4, Fig. 7). Mit fortlaufender Hydrierung verstärkt sich auch die Rißbildung. Beim Abkühlen können Phasenumwandlungsprozesse ablaufen (s. Fig. 4), die ebenfalls zur Rißbildung und damit zur Verkleinerung des Granulats führen. Mit dieser "in-situ"-Pulverisierung ist die Aktivierung abgeschlossen. Nach einigen Be- und Entladungszyklen stellt sich eine stationäre Korngrößenverteilung ein /B5, M4/. Tausende weiterer Ent- und Beladungszyklen können sich anschließen /S18/.

Optimalisierungen der Aktivierung und der Lage und Form der Beladungsisothermen (s. z.B. Fig. 6) sind möglich:

- a) Die Legierung Fe_{0,5-x}Ti_{0,5}Mn_x mit $x \approx 0,01$ läßt sich meist besser aktivieren als reines Fe_{0,5}Ti_{0,5} /R6, R7, K7/.
- b) Zugabe von rd. 1 % La_{1/6}Ni_{5/6} zu Fe_{0,5}Ti_{0,5} erleichtert ebenfalls die Aktivierung /P4/.
- c) Die Aktivierung läßt sich durch lokale Wärmepulse innerhalb des Fe_{0,5}Ti_{0,5}-Granulats einleiten /P4/. Dieses Verfahren ist bei Großbehältern einfacher als das oft verwendete Erwärmen des gesamten Kristallspeichers /S26/.
- d) Heterogene Pulvermischungen aus verschiedenen Legierungen ermöglichen eine gezielte Modifikation der Beladungsisothermen /S22/.
- e) Zulegieren weiterer Komponenten zu Fe_{0,5}Ti_{0,5}, Ca_{1/6}Ni_{5/6} und anderen Speicherlegierungen ermöglicht ebenfalls eine gezielte Modifikation der Beladungsisothermen /R7, S13, L5, M4/.

- f) Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Granulat scheint möglich durch Verpressen mit Al-Pulver.
- g) $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Granulat für die Wasserstoffspeicherung ist auf dem Markt erhältlich /F6/. Bei Mengen von rd. 150 kg beträgt der Preis rd. DM 50/kg, bei rd. 1 t DM 10/kg.
- h) Reines Mg ist schwer zu aktivieren wegen der Oxidhaut, die sich an Luft bildet. Beimischung von $\text{La}_{1/6}\text{Ni}_{5/6}$ -Pulver zu Mg-Pulver scheint die Aktivierung zu erleichtern /T2/. Beschichtung von Mg mit einer Cu- oder Ni-Aufdampfschicht von einigen 100 Å ermöglicht die Beladung ohne Oberflächenhemmung auch nach Lagerung an Luft /R2, K4/. Durch Reaktion in der Gasphase kann man direkt MgH_2 herstellen /R8/ und an Luft in den Speicherbehälter einfüllen (s. auch /B6/). Bei der Gasentnahme erhält man saubere Oberflächen, die eine Neubeladung mit sauberem Wasserstoff ermöglichen. Dabei ist eine Beladung über einen zwischengeschalteten $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ - oder $\text{La}_{1/6}\text{Ni}_{5/6}$ -Speicher zweckmäßig, der als Reiniger dient (s. Fig. 12).

7. Metallhydride als Wasserstoffspeicher im Automobil

Fig. 12 zeigt einen schematischen Schnitt durch einen Kleinbus mit Wasserstoffantrieb /B7, B11/. Der Otto-Motor dieses Prototyps wird mit Wasserstoff aus verschiedenen Metallhydridbehältern versorgt. Die Reaktionswärme wird dem Abgas- und Kühlwassersystem des Motors entnommen. Auf diese Weise wird ein Teil der Abwärme gespeichert und kann beim Beladen der Speicher nutzbringend verwendet werden. Durch Transfer des Wasserstoffs zwischen den verschiedenen Speichern und Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktionswärmen erhält man die Möglichkeit, den Passagierraum zu heizen oder zu kühlen.

Die Tabellen 4 und 5 zeigen einen Vergleich der Energiedichten verschiedener Energieträger hauptsächlich im Hinblick auf den Automobilantrieb, aber auch für Wärmespeicherung im Haushalt. Man erkennt folgendes:

- a) Flüssiger Wasserstoff ist die leichteste Energiequelle. Nutzung im Flugzeugantrieb ist geplant. Für das Automobil sind derartige Speicher wahrscheinlich zu voluminös und gefährlich (s. Zürich-Konferenz 1978: Hydrogen Energy System Vol. 1-5).
- b) Druckgasspeicher sind schwer, groß und gefährlich.
- c) MgH_2 ist eines der günstigsten Speichermaterialien für Automobile. Die nackte Legierung ist nur viermal schwerer als Benzin. Bei 40 kg MgH_2 wiegt der Behälter ebenfalls rd. 40 kg /B7/. Dies entspricht einer Reichweite von rd. 100 km. MgH_2 -Tanks müssen auf rd. 300 °C aufgeheizt werden, um Wasserstoffgas mit einem Druck von rd. 1 bar abgeben zu können (s. Fig. 3). Der Wärmebedarf für die Aufheizung und die Deckung der Reaktionswärme kann aus der Abwärme des Motors gedeckt werden /B7/.

- d) Im Vergleich mit Wasserstoffantrieb und Metallhydridspeichern sind elektrische Batterien zu schwer und zu groß, um konkurrenzfähig zu sein /B10/. Die Zahl der Be- und Entladezyklen während der Lebensdauer ist bei Batterien wesentlich geringer als bei Hydridspeichern. Falls die Wasserstoffversorgung gelöst wäre, würden sicher Wasserstoffautos den Vorzug vor Elektroautos bekommen. Eine mögliche Lösung des Versorgungsproblems besteht in der dezentralen Wasserstoffherstellung durch Elektrolyse in Kombination mit Wärmespeicher /B3/.
- e) Wasserstoffautomobile sind umweltfreundlich, da sie praktisch nur H_2O , kein CO_2 und kaum andere Umweltgifte abgeben.

8. Metallhydride als Wärmespeicher

Die Reaktion von Wasserstoffgas mit kondensierten Metallhydriden entspricht einer heterogenen Gaskondensation oder Verdampfung, die mit einer relativ großen Entropieänderung von rd. 100 J/(K Mol H_2) verknüpft ist (Trouton-Regel /G4/). Die Entropieänderung beim Schmelzen einer Substanz beträgt dagegen nur rd. 10 J/(K Mol) (Richards-Regel /G4/, α -Faktor /J2/). Dementsprechend ist die Wärmetönung bei der Wasserstoff-Metall-Reaktion bei gleicher Temperatur rd. zehnmal größer als die latente Wärme von Schmelz- oder Kristallisationsvorgängen. Durch reine Temperaturänderung läßt sich eine Wärmemenge von rd.

$\Delta T \cdot 24 \text{ J/(K Mol)}$ speichern, wobei ΔT den Temperaturhub darstellt (s. auch /A2/).

Tabelle 5 zeigt einen Vergleich verschiedener Wärmespeichertypen.

Bemerkungen:

- a) Unter allen reversiblen Wärmespeichern haben gewisse Metallhydride den geringsten Raumbedarf.
- b) Bei der heterogenen Verdampfung von Wasserstoff behält man aufgrund der Gibbs'schen Phasenregel die Freiheit in der Einstellung der Speichertemperatur. Demgegenüber liegt die Temperatur der Latentwärmespeicher aus einer Komponente fest. Bei den Hydridspeichern ist der mit Temperaturänderungen verknüpfte Wärmeverbrauch gering gegenüber der Reaktionswärme. Die Reaktionswärme von $Fe_{0,5}Ti_{0,5}H_1$ würde z.B. ausreichen, das Speichermaterial selbst um rd. 400 °C zu erwärmen. Die spezifische Wärme von FeTi beträgt rd. 0,47 J/gK, von $FeTiH_{0,94}$ 0,52 J/gK, von $FeTiH_{1,3}$ 0,56 J/gK bei 300 K /W22/, die Reaktionswärme von $FeTiH_2$ beträgt 230 J/g /W1/.
- c) Fig. 13 zeigt schematisch den möglichen Einsatz von Metallhydriden bei der Hausklimatisierung und in der Kraftwerkstech-

nik /S12, F4, G6, G7, A3, L6, R10, L8/. Dabei werden zwei verschiedene Hydridspeicher und drei Wärmebäder auf unterschiedlichem Temperaturniveau zu einem Wärmepumpensystem gekoppelt. Auf diese Weise wird es möglich, Wärme ohne Einschaltung einer Maschine im Prinzip reversibel zwischen verschiedenen Temperaturniveaus zu transferieren /F4/.

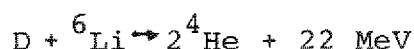
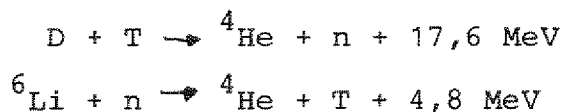
- d) Metallhydride könnten als Bauelemente in kompakten und leichten Kühl- und Heizgeräten für Kristallzüchtexperimente in Raketen während ballistischer Flüge (TEXUS-Experimente /T4/) oder für autonome Weltraumexperimente auf einer Erdumlaufbahn dienen /W11/. Dafür werden heute meist schwere und große Elektrobatterien oder komprimierte Gase in Druckbehältern verwendet. Einen Vergleich zeigt Tabelle 6 /W11/, ein Anwendungsbeispiel Fig. 14.

9. Wärmekraftmaschinen mit Metallhydriden

Fig. 15 zeigt eine Hydrid-Wasserpumpe, die als einfache Wärmekraftmaschine zwischen zwei Wärmebädern arbeitet /A3, H5, M5, L7, P5, M4/. Ein Solarkollektor erzeugt warmes Wasser, mit dessen Hilfe Wasserstoff aus einem passenden Hydrid ausgetrieben wird. Das damit gepumpte kältere Wasser kühlt vor der Nutzung das Metall, so daß der Wasserstoff wieder eingelagert wird. Nach Erwärmung und Wiederabkühlung ist ein Wasserhub abgeschlossen. Fig. 16 beschreibt die Funktionsweise der Maschine in Form verschiedener Diagramme mithilfe der thermodynamischen Parameter p , V , T , x .

10. Hydride in Fusionsreaktoren

Fig. 17 zeigt schematisch einen Schnitt durch einen Tokamak-Fusionsreaktor /W14, P6, D2, F8, H7/, in dem Wasserstoffatomkerne nach folgendem Reaktionsschema verschmolzen werden sollen /S16, H6/:



Letzten Endes wird also schweres Wasser und Lithium als Brennstoff benötigt. Tritium wird laufend im Torusmantel ("Blanket") erbrütet. Schweres Wasser und Lithium stehen auf der Erde in riesigen Mengen als Brennstoffe zur Verfügung /S16, H6, C3, E1, O1/.

Ein typischer Fusionsreaktor ist für unsere Diskussion durch folgende Materialparameter gekennzeichnet /H6, F8, G8, F10, I2/:

Inventar: 1000 t ${}^6\text{Li}$ /GW; 4 kg T/GW $\approx 4 \cdot 10^7$ Ci
Verbrauch: 100 kg D/GWa; 150 kg T/GWa; 350 kg ${}^6\text{Li}$ /GWa.

Zur Verminderung der im Reaktor gespeicherten Tritiummenge auf den angegebenen Wert oder darunter müßte die Tritiumkonzentration im flüssigen ${}^6\text{Li}$ des Mantels (Fig. 17) auf Werte von höchstens 10^{-5} Atomanteile begrenzt werden. Aus Fig. 4, Fig. 5, Fig. 18 und Tabelle 1 kann man dazu folgendes entnehmen:

- a) Bei einer Zusammensetzung von LiT_{10-5} des flüssigen Lithiums im Mantel des Reaktors liegt der Tritiumgasdruck selbst bei 800 °C unter 10^{-10} bar, viel zu niedrig um das Tritium nach dem Erbrüten im Lithiummantel über die Gasphase extrahieren zu können.

- b) Zugabe von Aluminium zu Li erhöht den Tritiumgasdruck beträchtlich (Fig. 18). Dieser Effekt wird heute bei der Tritiumgewinnung ausgenutzt /H7/.
- c) Durch Zugabe von Y oder Ce kann Tritium aus flüssigem Lithium herausgelöst werden /H7, F10/. Fig. 18 demonstriert diese Eigenschaft mittels der Zustandslinien für LiT_{10-5} und Y-YH im Gleichgewicht mit gasförmigem T_2 oder H_2 (Gleichgewichtslinien für Y-YT sind nicht verfügbar, sollten aber qualitativ ähnlich verlaufen wie die Linie Y-YH). Bei rd. 280°C ist LiT_{10-5} im Gleichgewicht mit zweiphasigem Y-YT, bei höherer Temperatur wird Tritium aus Yttrium ins Li getrieben, bei tieferer Temperatur bewegt sich T in umgekehrter Richtung. Nach dem Herauslösen des T würde festes YT aus dem flüssigen LiT_{10-5} abgetrennt; durch Aufheizen von YT auf knapp 1500°C könnte daraus gasförmiges T_2 mit rd. 1 bar Druck gewonnen werden.
- d) In anderen Brutkonzepten wird Lithium in Form von Li_2O , LiAlO_2 , Li_4SiO_4 oder Li_2SiO_3 eingesetzt, wobei das entstehende Tritium mithilfe eines Heliumgasstroms bei rd. 500°C in Form von T_2O -Gas extrahiert würde /I2/.
- e) Hinweise auf Methoden der Isotopentrennung finden sich in Kapitel 5 (Tabelle 7).

Ich danke den Herren Dr. J.-M. Welter und Ing. grad K.H. Klatt für wichtige Beiträge bei der Vorbereitung dieses Berichts.

11. Literaturverzeichnis

- /A1/ G. Arnold: Doktorarbeit, RWTH Aachen, KFA Jülich, 1979.
- /A2/ G. Alefeld: Wärmespeicherung und Wärmetransformation durch Chemische Reaktionen, in: VDI-Bericht Nr. 288 (1977) 111-114; Energiespeicherung durch Heterogen-Verdampfung I, Wärme 81 (1975) 89-93.
- /A3/ G. Alefeld: A Metal Hydrogen Heat Pump as Topping Process for Power Generation, in: Hydrogen Energy System, Vol. 4 (1978) 1947-1957;
Metal Hydrides as Heat Transformer for Energy Cascading; in: Hydrogen in Metals II, G. Alefeld, J. Völkl (Herausgeber), Springer Verlag, Berlin (1978) 1-10. Klare und grundlegende Darstellung der thermodynamischen Prinzipien des Einsatzes von Metallhydriden in der Wärmetechnik.
- /A4/ F.J. Ackerman, G.J. Koskinas: A Model for Predicting the Permeation of Hydrogen-Deuterium-Inert Gas Mixtures through Palladium Tubes, Ind. Eng. Chem. Fundam. 11, No 3 (1972) 332-338
- /B1/ H. Barnert: Grundlagen thermodynamischer Kreisprozesse, Jül-967-RE, Juni 1973. KFA Jülich;
Thermolyse des Wassers zur Erzeugung von Wasserstoff, VDI-Berichte 224 (1974) 37-46.
Kosten der Wasserstoffherstellung mittels Hochtemperaturreaktoren: 20 ... 30 DM/Gcal ≈ 10 $\$/10^9$ J, s. auch /H2/, S. 21. Vergleich: 1 kg Benzin ≈ 1 ,-- DM, d.h. 10 $\$/10^8$ J.
- /B2/ F. Behr, Institut für Reaktortechnik, RWTH Aachen, 1978: Experimenteller Wert für (Elektrolyse /Membran/Li).
- /B3/ H. Buchner, Daimler-Benz AG, Stuttgart. Konzept vorgetragen im STE-Seminar am 17.9.1979. KFA Jülich.

- /B4/ G. Busch, L. Schlapbach, F. Stucki, P. Fischer, A.F. Andresen: Hydrogen Storage in FeTi: Surface Segregation and its Catalytic Effect on the Hydrogenation and Structural Studies by Means of Neutron Diffraction, in: Hydrogen Energy System (Zürich 1978), Vol. 5 (1979) 2615-2636, s. /S13/.
- /B5/ L. Belkbir, N. Gérard, A. Percheron-Guégan, J.C. Achard: Kinetics of Hydrogen Absorption and Desorption by Ternary LaNi_5 Type Intermetallic Compounds, in Hydrogen Energy System Vol. 5 (1979) 2589-2612, s. /S13/.
- /B6/ B. Bogdanovic: Verfahren zur Herstellung von Magnesiumhydriden. Patentanmeldung P2804445.3, 2.2.1978. Offenlegungsschrift 2804445, 9.7.1979. Deutsches Patentamt, München.
Mg wird im Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gelöst, Aktivatoren, z.B. Anthracen, Äthylbromid, CrCl_3 werden zugeführt, bei rd. 50°C und unter rd. 100 bar Wasserstoffgas zu MgH_2 umgesetzt, das als Suspension ausgefiltert werden kann.
- /B7/ H. Buchner: Das Wasserstoff-Hydrid-Energie-Konzept, Chemie Technik 7 (1978) 371-377;
The Hydrogen/Hydride Energy Concept, in: Hydrogen Energy System (Zürich) Vol. 4 (1978) 1749-1792, s. /S13/.
- /B8/ R.E. Billings: Hydrogen Homestead; in: Hydrogen Energy System (Zürich Conf. 1978), Vol. 4 (1978) 1709-1730, s. /S13/.
- /B9/ R.E. Billings: Hydrogen's Potential as a Vehicular Fuel for Transportation; in: Effect of Hydrogen on Behaviour of Materials, A.W. Thompson, J.M. Bernstein (Eds.), Metall. Soc. of AIME, N.Y., 1976, s. 18-36 (Jackson Lake Lodge, Moran, 7.-11.9.75).

- /B10/ E. Behrin, J. Bolger, C.L. Hudson, L.G. O'Connell, B. Rubin, M.W. Schwartz, C.H. Waide, W.J. Walsh: Energy Storage Systems for Automobile Propulsion, UCRL-52303 Vol. 1, Dec. 15, 1977, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, California 94550. u.a.: Energy storage devices: electrochemical, mechanical, chemical and thermal.
- /B11/ Geliebter Energieverschwender Automobil
BMFT Mitteilungen 10/79, 10. Oktober 1979; Vorwärts spezial, Thema Forschung, Heft 9/1979, u.a.: Automobile ohne Benzin: Wasserstoff-, Methanol- und Elektrofahrzeuge im praktischen Einsatz.
- /B12/ R.F. Benenati: Process Design Studies of a Tritium Recovery Process Using Dual Temperature Exchange with Metal Hydrides, Dept. Appl. Science, BNL 21294, Jan. 22, 1976.
- /B13/ B.S. Bowerman, C.A. Wulff, T.B. Flanagan: Calorimetric Enthalpies for Solution of Hydrogen in the $\text{LaNi}_5\text{-H}$ System, Preprints Intern. Meeting "Hydrogen in Metals" Münster 6.3. - 9.3.1979; Zeitschr. Physik. Chemie Neue Folge 114 (1979)
- /B14/ G. Busch, L. Schlapbach, W. Thöni, Th. v. Waldkirch, P. Fischer, A. Furrer, W. Hälg: L'Hydrogène dans les Composés La-Ni: Localisation et Diffusion, in Sec. Int. Congress on Hydrogen in Metals, Paris, 1977, Vol. 7, 1D7, S. 1-8. Pergamon Press, Oxford, 1977.
- /C1/ K. Christiansen, T. Grundt: Large Scale Hydrogen Production. Technology, Experience, Application. Norsk Hydro a.s. Oslo, 1978.
- /C2/ K.E. Cox: Hydrogen as an energy medium. Jackson Lake Lodge Conf. 3-17 (Produktion, Kosten, Verbrauch)

- /C3/ E.P. Corner: The Lithium Industry Today, Int. J. Hydrogen Energy 3 (1978) 237-240. R.J. Bauer: Lithium in Europe, 241-246. R.K. Evans: Lithium Reserves and Resources, 379-385. I.A. Kunarz: Quo Vadis, Lition? 387-390
- /D1/ J. Divisek, ICH, KFA Jülich 1979: Elektrolyse NaOH/LiOH, 400 °C, 5000 A/cm², 1,35 V.
- /D2/ H.-W. Drawin: Kernfusionsplasmen, in: Physikalische Blätter 35 (März 1979) 119-130: (April 1979) 150-159.
- /E1/ R.K. Evans, Lithium Reserves and Resources, Energy 3, (1978) 379-385
- /E2/ Auf dem Wege zu neuen Energiesystemen. Teil III. Wasserstoff und andere nichtfossile Energieträger. BMFT. Bonn 1975. Thermodyn. Parameter der Wasserspaltung: S. 38
- /F1/ E. Fromm, E. Gebhardt: Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer Verlag, Berlin 1976.
- /F2/ Fast: Interaction of Metals and Gases, Vol. 1: Thermodynamics and Phase Relations (1965); Vol. 2: Kinetics and Mechanisms (1971), Academic Press, New York.
- /F3/ E. Fromm, H. Jehn, G. Hörz (Herausgeber): Gases and Carbon in Metals. Part I: Alkali Metals, Alkaline Earth Metals, Light Metals. ZAED 5-1 (1976). Li-H, Li-D, Li-T; Mg-H.
- /F4/ J.E. Funk: Thermochemical Production of Hydrogen via multistage water splitting processes, in: Hydrogen Energy Fundamentals, A Symposium Course 3.-5.3.75, Miami Beach, Florida. Symposium Proceedings, herausgegeben von T.N. Veziroglu, Univ. of Miami 1975.

- /F5/ S.E. Floh, W.J.D. Escher, T.D. Donakowski: Dedicated Nuclear Facilities for Electrolytic Hydrogen Production, in: s. /H2/.
- /F6/ $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Granulat wird z.B. von der Firma "Gesellschaft für Elektrometallurgie", Nürnberg geliefert. Bei Abnahme von 1 t kostet das Granulat rd. DM 10/kg. Weitere Lieferanten: International Nickel Corporation; Vakuumschmelze Hanau.
- /F7/ W. Fischer, W. Haar: Die Natrium-Schwefel Batterie, Physik in unserer Zeit 9 (1978) Nr. 6, 184-191.
- /F8/ S. Förster, J. Darvas: Conceptual Design of a Compact Tokamak-Reactor, in: Fusion Reactor Design Concepts, Intern. Atomic Energy Agency, Wien 1978.
- /F9/ P.A. Fisher: Production, Properties and Industrial Uses of Magnesium and its Alloys, Int. Metal Reviews (1978) No. 6, Review 235, 269-285.
- /F10/ Fintor 1: A Minimum Size Tokamak DT Experimental Reactor. J.R.C. Euratom. Ispra, 1976. u.a.: Fintor as a Tritium Producer: Tritium Recovery (z.T. fehlerhaft).
- /G1/ D.P. Gregory, J.P. Pangborn: Hydrogen Energy, in: Annual Review of Energy Vol. 1 (1976) 286, 284; Eds.: J.M. Hollander, M.K. Simmons, Annual Reviews Inc., 4139 Camino Way, Palv Alto, Cal. 94306. Wirkungsgrade von Elektrolysezellen.
- /G2/ J. Genossar, P.S. Rudman: The catalytic role of Mg_2Cu in the hydriding and dehydriding of Mg, in Preprints of submitted papers, International Meeting "Hydrogen in Metals", Münster, 6.3.-9.3.79, S. 624-634, wird veröffentlicht in Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie.

- /G3/ H.J. Gombert, W.W. Meinke: Laser-Fusion Production of Hydrogen by Radiolytic-Thermochemical Cycles, Hydrogen Energy System (Zürich Conf. 1978), Vol. 5 (1979) 2545-2569, s. /S13/. Kennzeichnung der Glashohlkugeln, s. /T3/.
- /G4/ D.R. Gaskell: Metallurgical Thermodynamics. McGraw-Hill, New York, 1973.
- /G5/ 100 kg-Charge der Fa. Gesellschaft für Elektrometallurgie, Nürnberg, 1978, s. /P4/.
- /G6/ D.M. Gruen, F. Schreiner, J. Sheft: A Thermodynamic Analysis of HYCSOS, a Hydrogen Conversion and Storage System, Int. J. Hydrogen Energy 3 (1978) 303-310.
- /G7/ D.M. Gruen, M. Mendelsohn, I. Sheft, G. Lamich: Materials and Performance Characteristics of the HYCSOS Chemical Heat Pump and Energy Conversion System; in: Hydrogen Energy System, Vol. 4 (1978) 1931-1946.
- /G8/ M. Grathwohl: Energieversorgung. Ressourcen, Technologien, Perspektiven. W. de Gruyter Verlag, Berlin 1978.
u.a.: Für die Kernfusion spezifische Umweltbelastung und Sicherheitsprobleme.
Elektroantrieb von Automobilen.
- /G9/ H.R. Gray, H.G. Nelson, R.E. Johnson, W.B. McPherson, F.S. Howard, J.H. Swisher: Potential Structure Material Problems in a Hydrogen Energy System, Int. J. Hydrogen Energy 3 (1978) 105-118. Only metallic. HTR, Tritium, Heat transfer Fluids, Crucibles, Coatings, Solid Electrolytes, Embrittlement, Pressure Vessel Steels.

- /G10/ N. Getoff (Ed.): Wasserstoff als Energieträger. Herstellung, Lagerung, Transport. Springer, Wien, 1977. u.a.:
K.J. Hartig, G. Kittel: Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse, S. 9-60. Gute Übersicht mit Materialangaben etc.
G. Kittel, K.J. Hartig: Thermochemische Methoden zur Wasserstofferzeugung. S. 61-172.
- /H1/ P. Hagenmuller: Hydrogen as an energy carrier; a european perspective of the problem. Adv. in Chemistry Series 163 (1977) 1-14, Am. Chem. Soc. 1977. Produktionszahlen, Verwendung, Preise, Elektrolyse, thermochem. Kreisläufe, Hydride, MgH_2 + Pulvermischungen, Sicherheitsfragen.
- /H2/ Hydrogen for Energy Distribution. Symposium American Institute of Gas Technology 24.-28.7.78. Chairmen: W.J.D. Escher, D.P. Gregory. Director: W.W. Waterman. Institute of Gas Technology, 3424 South State Street, Chicago, Ill. 60616, 1978.
J.H. Kelley: Hydrogen Market S. 12, S. 31. D.P. Gregory: History of the hydrogen energy movement. Energy and Hydrogen costs S. 21. Cost of energy transport: S. 29.
- /H3/ R. Hempelmann, E. Wicke: Irreversible Change in Magnetic and Low Temperature Calorimetric Properties of TiFe by Hydrogenation, in "Hydrides for Energy Storage", Ed. by A.F. Andresen, A.J. Maeland (Geilo Conf. 1977), Pergamon Press, Oxford (1978), 407-416;
Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 81 (1977) 425-
- /H4/ Stoff-Hütte, herausgegeben von Akad. Verein Hütte, Wilhelm Ernst Verl., Berlin (1967).
- /H5/ Th.E. Hinkebein, C.J. Northrup, A.A. Heckes: Closed-Cycle Hydride Engines, Report SAND 78-2228, Dec. 1978, Sandia Laboratories, Albuquerque, New Mexico 87185.

- /H6/ J.N. Hartley, B.F. Gore, J.R. Young: Potential Lithium Requirements for Fusion Power Plants, Int. J. Hydrogen Energy 3 (1978) 337-346.
- /H7/ R.G. Hickman: Tritium-Related Materials Problems in Fusion Reactors, s. 189-220, s. /S16/.
- /H8/ Hydrogen for Energy Distribution, Symposium 24.-28.7.78, Institute of Gas Technology, Chicago, 1978.
- /H9/ K. Hamerak: Wasserstoff als künftiger Energieträger. Phantasie oder Realität? Teil. 1. Wasserstoffpermeation, Hindenburgsyndrom, Deuterium, Tritium, Hydrazin, Synthese, Elektrolyse, Gletscherkraftwerk. Technik heute 1 (1979) 9-22; Teil 2. Thermochem. Prozesse, Technik heute 2 (1979) 27-35; Teil 3. Biolog. Prozesse. Transport und Speicherung (Jülich-Speicher!), flüssiger Wasserstoff, Brennstoffzelle. Populäre Darstellung. Gute Übersicht.
- /I1/ H.R. Ihle, H. Kudo, C.H. Wu: Experimental Study of Gaseous Lithium Deuterides and Lithium Oxides, IAEA-SM-236/15. Jülich, Januar 1979.
- /I2/ INTOR, International Tokamak Reactor, Final Report, Data Base Assessment, Report EUR FU BRU/XII 501/79/EDV80, Plasma Physics and Controlled Fusion Research, Internat. Atomic Energy Agency, Wien, Oct. 1979.
- /J1/ H. Jehn, E. Fromm, G. Hörz (Herausgeber): Gases and Carbon in Metals. Part IV: Actinides. ZAED 5-4 (1978). V-H. Thermodynamik, Kinetik.
- /J2/ K.A. Jackson: Theory of Melt Growth; in: Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 5 (1975), N.B. Hannay (Herausg.). Plenum Press, N.Y.;
in: Crystal Growth and Characterization, R. Ueda, J.B. Mullin (Herausg.), North Holland Publ. Comp. Amsterdam.

Kennzeichnung durch α -Parameter: $\alpha = S_{1s}/T_m$.

Metalle, Succinonitril, allg.: "plastische Kristalle"

($\alpha \approx 1$); Ge, Bi, Sb, Ga, Ionenkristalle ($\alpha \approx 2 \dots 4$);

kondensierte Stoffe mit komplexen Molekülen ($\alpha \approx 8 \dots 50$);

Polymere ($\alpha \approx 100$).

- /K1/ K.-H. Klatt, J. Hemmerich, H. Wenzl: Verfahren zur Herstellung eines Gases, das in molekularer Form Wasserstoff-Deuterium (HD) enthält.
Offenlegungsschrift 2811875. AZ P 2811875.4-41. Anmeldetag 18.3.78, Offenlegungstag 27.9.79. Deutsches Patentamt.
- /K2/ J.H. Kelley, R. Hagler, Jr.: Storage, Transmission and Distribution of Hydrogen, in: Hydrogen Energy System, Vol. 1, (1978) 25-54, s. /S13/.
- /K3/ L. Kaufman, H. Nesor: Coupled Phase Diagrams and Thermochemical Data for Transition Metal Binary Systems I, CALPHAD 2 (1978) 55-80.
 $0,5 \text{ Fe (bcc)} + 0,5 \text{ Ti (hcp)} \rightarrow \text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5} \cdot \Delta H (298\text{K}) = -20292 \pm 2092 \text{ J/Mol.}$
- /K4/ K.-H. Klatt, H. Wenzl: Mg in Sandwich-artige Aufdampfschichten Ni/Mg/Ni oder Cu/Mg/Cu läßt sich ohne Oberflächenhemmung mit Wasserstoff beladen, selbst nach längerer Lagerung an Luft. IFF, KFA Jülich, 1979.
- /K5/ K.-H. Klatt, J. Hemmerich, H. Wenzl: Verfahren zur Herstellung eines Gases, das in molekularer Form HD enthält, Offenlegungsschrift 2811875, 27.9.79, Deutsches Patentamt, München.
- /K6/ E.H. Kobisk: Separation of Tritium from Gaseous and Aqueous Effluent Systems, ORNL 77-183, Solid State Division, Oak Ridge Nat. Lab, 1977.
- /K7/ D. Dew-Hughes, L. Kaufmann, Calphad, 3 (1979) 175-203.

- /L1/ E. Lebsanft, D. Richter, J. Töpler, H. Wenzl, W. Schäfer, G. Will: s. /L9/.
- /L2/ E. Lebsanft, D. Richter, J. Töpler: A Study of the Diffusion of H in Potential Hydrogen Storage Materials, Intern. Meeting "Hydrogen in Metals", 6.3.-9.3.79, Münster; Ber. der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie (1979).
- /L3/ G.G. Libowitz: The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides, Benjamin, New York 1965.
- /L4/ R.B. McLellan, C.G. Harkins: Hydrogen Interactions with Metals, Materials Science and Engineering 18 (1975) 5-35.
- /L5/ G.G. Libowitz: Metal Hydrides for Energy Storage; in: Critical Materials Problems in Energy Production, Ed. by Ch. Stein, Academic Press, New York (1976) 825-852.
u.a.: $\text{VH}_2 + \text{Si}$.
- /L6/ G.G. Libowitz: Thermal Energy Storage Systems Employing Metal Hydrides, United States Patent 4, 040, 410, Aug. 9, 1977.
- /L7/ M. Laguës: Un Compresseur à Hydrure, La Recherche 72 (1976), Novemberheft, 962-963.
- /L8/ G.G. Libowitz, Z. Blank: Solid Metal Hydrides: Properties Relating to their Application in Solar Heating and Cooling; in: Adv. Chemistry Series 163, Am. Chem. Soc. (1977) 271-283.
- /L9/ E. Lebsanft, D. Richter, J. Töpler, H. Wenzl, W. Schäfer, G. Will: Hydrogen in Iron-Titanium: Experimental Investigations of Structure, Heat of Solution, Diffusion and Hydriding Kinetics, in Hydrogen Energy System (Zürich Conf.

1978), T.N. Veziroglu, W. Seifritz (Eds.), Pergamon, Oxford 1978, Vol. 4, S. 2013-2032.

- /M1/ W.M. Mueller, J.B. Blackledge, G.G. Libowitz (Eds.): Metal Hydrides, Academic Press, N.Y. 1968; G. Alefeld, J. Völkl (Eds.): Hydrogen in Metals I & II, Springer Verlag, Berlin, 1978.
- /M2/ A. Menth, S. Stucki: Present State and Outlook for the Electrolytic H₂-Production Route; in: Hydrogen Energy System, Vol. 1 (1978), 55-172, s. /S13/.
- /M3/ Ch.E. Messer: A survey report on lithium hydride, NYO-9470, (Oct. 27, 1960), Tufts University, Medford 55, Massachusetts.
- /M4/ H.H. van Mal: Stability of Ternary Hydrides and some Applications, Proefschrift, Technische Hogeschool Delft, 4.5.1976; Philips Research Reports, Supplement 1976, No. 1, S. 1-88.
- /M5/ H.H. van Mal: A LaNi₅-Hydride Thermal Absorption Compressor for a Hydrogen Refrigerator, Chemie-Ingenieur-Technik 45 (1973) 80-83.
- /M6/ H.H. van Mal, K.H. Buschow, A.R. Miedema: H₂ Absorption in LaNi₅, J. Less-Common Metals 35 (1974) 65-76.
- /M7/ Ch.E. Messer: A survey report on LiH, Report NYO-9470 Chemistry, Oct. 27, 1960, Tufts Univ., Medford 55, Mass.
- /N1/ C.J.M. Northrup: The Uranium-Hydrogen System, J. Phys. Chem. 79 (1975) 726-731.
- /N2/ H.W. Newkirk: Hydrogen Storage of Binary and Ternary Intermetallics for Energy Applications - A Review, UCRL-52110, Lawrence Livermore Laboratory, Aug. 2, 1976.

- /O1/ D.L. Olson, D.K. Matlock: The essential chemical and physical properties of ferrous alloys needed for containment of liquid lithium. Energy 3 (1978) 315-323.
- /P1/ H. Peisl: Lattice Strains due to Hydrogen in Metals, s. /S1/, S. 53-74
- /P2/ M.A. Pick, J.W. Davenport, M. Strongin, G.J. Dienes: Enhancement of Hydrogen Uptake Rates for Nb and Ta by Thin Surface Overlayers, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 286-289.
- /P3/ M.A. Pick, H. Wenzl: Physical Metallurgy of FeTi-Hydride and its Behaviour in a Hydrogen Storage Container, J. Hydrogen Energy 1 (1977) 413-420.
- /P4/ S. Pietz: Untersuchung der Aktivierung von Ferrotitan-kristallen mittels Metallographie und Wasserstoffbegasung. Staatsarbeit Experimentalphysik, RWTH Aachen, 1979. Jül-Spez-52, August 1979, ISSN 0343-7639.
K.-H. Klatt, S. Pietz, H. Wenzl: Patentanmeldung 1979.
- /P5/ J.R. Powell, F.J. Salzano, Wen-Shi Yu, J.S. Milau: A High-Efficiency Power Cycle in Which Hydrogen is Compressed by Absorption in Metal Hydrides, Science 193 (23 July 1976) 314-316.
- /P6/ J.-P. Poffé: Les Tokamaks, La Recherche 65 (Mars 1976) 226-235; M. Murakami, H.P. Eubank: Recent Progress in Tokamak Experiments, in: Physics Today 32 (May 1979) 25-35.
- /Q1/ R.N. Quade, L. Meyer: High Temperature Nuclear Heat Source for Hydrogen Production, in: Hydrogen Energy System (Zürich Conf. 1978), Vol. 5 (1979) 2349-2364, s. /S13/.

- /R1/ P.S. Rudman: Hydrogen Diffusion. Rate-Limited Hydriding and Dehydriding Kinetics; Technion Haifa - PH-78-44;
A. Karty. J. Grunzweig-Genossar, P.S. Rudman: Hydriding and Dehydriding Kinetics of Mg in a Mg/Mg₂Cu Eutectic Alloy: Pressure Sweep Methods, Technion Haifa - PH-78-48;
T.B. Flanagan: Kinetics of Hydrogen Absorption and Desorption, in Hydrides for Energy Storage (Geilo Conf.), A.F. Andresen, A.J. Maeland (Eds.), Pergamon Oxford (1978) 135-150.
- /R2/ P.S. Rudman, J.-M. Welter et al.: Diffusion von H und Mg in MgH₂, IFF, KFA 1979/80, wird veröffentlicht, s. auch /R4/.
- /R3/ J. Renner, H.J. Grabke: Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bei der Hydrierung von Legierungen, Z. Metallkunde (1978) 639-642. Methode: Innere Hydrierung von Ce in Mg.
- /R4/ P.S. Rudman: Kirkendall-Effekt an Mg/H₂(g)-Grenzflächen, Technion, Haifa 1979. Private Mitteilung.
- /R5/ J. Genossar, P.S. Rudman: The Catalytic Role of Mg₂Cu in the Hydriding and Dehydriding of Mg, Proc. Intern. Meeting "Hydrogen in Metals", Münster, 6.3.-9.3.1979, in Druck: Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie.
- /R6/ J.J. Reilly, R.H. Wiswall: Iron Titanium Manganese Alloy Hydrogen Storage, United States Patent 3,922,872, Dec. 2, 1975.
- /R7/ J.J. Reilly: Metal hydrides as hydrogen storage media, in: Hydrogen: its Technology and Implication, Vol. 2: Transmission and Storage, Eds. K.E. Cox, K.D. Williamson, Jr., CRC Press, Cleveland, 1978.

Ignition temperature ($^{\circ}\text{C}$) in air:

FeTi (70 ... 150 μm):	no ignition (bulk powder)
FeTi (70 μm):	490 (dust cloud)
FeTiH _x (74 - 150 μm):	188 (bulk powder)
FeTiH _x (70 μm):	420 (dust cloud)

- /R8/ P.S. Rudman: Technion Haifa (1979). Patent angemeldet.
- /R9/ J.J. Reilly: Applications of Metal Hydrides, in:
Hydrides for Energy Storage (Geilo Conf. 1977). A.F.
Andresen, A.J. Maeland (Herausgeber), Pergamon, Oxford
(1978) 527-550.
- /R10/ W. Rummel: Wärmespeicherung im System Magnesium-Wasser-
stoff, Siemens Forsch.-u. Entwickl.-Ber. 7 (1978) 44-50.
- /R11/ D.W. Ramey, T.C. Quinby: Hydrogen Isotope Separation
Systems, Solid State Div. Report Dec. 1975, s. 139-141,
ORNL-5135, Oak Ridge Nat. Lab.
- /R12/ D.W. Ramey, T.C. Quinby: Hydrogen Isotope Separation
Systems (PdAg_{0,3}) ORNL, Solid State Division, Report
Dec. 1975, ORNL-5135.
- /S1/ A.C. Switendick: The Change in Electronic Properties on
Hydrogen Alloying and Hydride Formation; in: Hydrogen in
Metals I, G. Alefeld, J. Völkl, (Eds.), Springer Verlag,
Berlin 1978, s. 101-130.
- /S2/ T. Schober, H. Wenzl: The Systems NbH(D), TaH(D), VH(D):
Structures, Phase Diagrams, Morphologies, Methods of Pre-
paration; in: Hydrogen in Metals II", G. Alefeld, J.
Völkl (Herausgeber), Springer Verlag, Berlin, (1978) 11-72.
- /S3/ H. Schmalzried, A. Navrotsky: Festkörperthermodynamik,
Verlag Chemie, Weinheim 1975.

- /S4/ R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids, Wiley, New York 1972.
- /S5/ T. Schober: The System Iron-Titanium-Hydrogen: Selected Electron- and Optical Micrographs, Jül-Spez-22, November 1978, ISSN 0343-7639, IFF, KFA, D-5170 Jülich; The Iron-Titanium System: a transmission electron microscope study, Scripta Met. 13 (1979) 107-112.
- /S6/ K. Sköld: Quasielastic Neutron Scattering Studies of Metal Hydrides; in Hydrogen in Metals I, s. /V2/.
- /S7/ P.G. Shewmon, Diffusion in Solids, McGraw-Hill N.Y. 1963.
- /S8/ G. Strickland: Hydrogen Storage Technology for Metal Hydrides (u.a.: Safety studies on FeTiH_x); in: Symposium papers "Hydrogen for Energy distribution", July 24-28, 1978, Institute of Gas Technology, Chicago, s. /H2/.
- /S9/ T. Schober: Film Ta-H (Phasenumwandlungen am Lichtmikroskop-Heiztisch), IFF, KFA und IWF, Göttingen 1979/80.
- /S10/ T. Schober, A. Grayevsky, P.S. Rudman: Hydrogen desorption from UHV-cleaved Vanadium hydride, to be published in Scripta Met. 1979/80.
- /S11/ W. Schilling: Eigenschaften von Leerstellen; in: Ferienkurs "Gitterfehlordnung in Metallen", 24.2.-7.3.75, IFF, KFA, D-5170 Jülich.
- /S12/ I. Sheft, D.M. Gruen, G.J. Lamich, L.W. Carlson, A.E. Knox, J.M. Nixon, M.H. Mendelsohn: HYCSOS, a system for evaluation of hydrides as chemical heat pumps, in: Hydrides for Energy Storage, herausgegeben von A.F. Andresen und A.J. Maeland, S. 551-568, Pergamon Press, Oxford, 1978.

- /S13/ G.D. Sandrock: Development of low cost nickel-rare earth hydrides for hydrogen storage, in: Hydrogen Energy System, Vol. 3, herausgegeben von T.N. Veziroglu und W. Seifritz, S. 1625-1656, Pergamon Press, Oxford, 1978.
- /S14/ R. Schulten, F. Behr, H. Wenzl: Verfahren zum Herstellen von Wasserstoff und Sauerstoff sowie eine Elektrolysezelle zur Durchführung dieses Verfahrens. Deutsche Patentanmeldung P2806984.3-41, 1978; Offenlegungsschrift 2806984, 4.7.79.
- /S15/ R. Schulten: Nuclear Energy as a primary energy source for hydrogen production, Hydrogen Energy System, Vol. 1, (1978), 3-24, s. /S13/, s. /Q1/.
- /S16/ D. Steiner: Materials requirements for fusion power, in: Critical Materials Problems in Energy Production, ed. by Ch. Stein, Academic Press, New York, 1976, 39-90.
- /S17/ Stranggießen. Berichte: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde. S. z.B. Technica-Guß GmbH, Friedrich-König-Str. 4, 8700 Würzburg. Tel. (0931)596091.
- /S18/ G.D. Sandrock, J.J. Reilly, J.R. Johnson: Interactions between Phase Diagrams and Hydriding Properties for Alloys based on the Intermetallic Compound FeTi, in Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, Vol. 1 (1978), 483-507, Ed. G.C. Carter, NBS Special Publ. 496, NBS, Washington, D.C.;
- G.D. Sandrock, C.J. Trizzi: Thermodynamic, Economic and Metallurgical Studies of Various Techniques for the Large Scale Production of Hydriding Grade FeTi and Related Compounds. Intern. Nickel Corp., Sterling Forest, Suffern, N.Y. 10901, Final Report BNL-352410S, Dec, 30, 1977;
- G.D. Sandrock: The Interrelations among Composition, Microstructure, and Hydriding Behaviour for Alloys Based on the

Intermetallic Compound FeTi, INCO, Final Report BNL
352410S, June 30, 1976. s. auch /S26/.

/S19/ L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki, P. Zürcher: How
FeTi absorbs hydrogen, s. /G2/, S. 635-655.

/S20/ M.F. Singleton, R.M. Alire: Traps for Scavenging Hydrogen,
3rd Topical Meeting on the Technology of Controlled
Nuclear Fusion, Am. Nucl. Soc., Santa Fe, New Mexico,
May 9-11, 1978; Report UCRL-80443, Lawrence Livermore
Laboratory, May 1978, Livermore, Calif. 94550;
NUKEM, Hanau.

/S21/ G. Strickland: Hydrogen Storage Technology for Metal Hy-
drides, Symposium "Hydrogen for Energy Distribution"
(1978) 509-540.
Container Materials Testing: Carbon steels A106-B (pipe),
A516-Grade 70 (Plate); low-alloy steel 2 1/4 chrome-
1 molybdenum.
Auch Glaskohlekugeln werden erwähnt.

/S22/ S. Suda, M. Uchida: Mixing Effects of Two Different Types
of Hydrides, in: Hydrides for Energy Storage (Geilo)",
A.F. Andresen, A.J. Maeland (Herausg.), Pergamon Press
Oxford (1978) 515-526;
"Hydrogen Energy System" Vol. 3 (1978) 1561-1574 (Zürich),
s. /S13/.

/S23/ Speichersysteme für Sekundärenergie (Stuttgart-Tagg. 1974),
VDI-Berichte 223, VDI Verlag, Düsseldorf (1974).

/S24/ R. Stockmeyer: Entwicklungschancen für einen Festkörper-
speicher für Methan als Treibstofftank in Kraftfahrzeugen.
Bericht Jül-1598, Juni 1979, ISSN 0366-0885, IFF, KFA,
D-5170 Jülich.

- /S25/ H. Schilling: Statistische Physik in Beispielen, VEB Fachbuchverlag Leipzig (1972) 355-357.
- /S26/ G. Sandrock, J.J. Reilly, J.R. Johnson: Metallurgical Considerations in the Production and Use of FeTi Alloys for Hydrogen Storage. Proc. 11th IECEC (1976) 965-Am. Chem. Soc.; s. auch /S18/.
- /S27/ T. Schober, W. Schäfer: Neutron and Electron Diffraction of FeTi-H,D. Part I: The β -Phase. To be publ.: Mat. Res. Bull. 1979/80.
- /S28/ G. Sicking: Über das Absorptions- und Verteilungsgleichgewicht von Tritium an Palladium. Pd-H-T, Pd-D-T etc. Z. Phys. Chemie 93 (1974) 53-64.
- /S29/ R.E. Stickney: Diffusion and Permeation of Hydrogen Isotopes in Fusion Reactors, a Survey; in: The Chemistry of Fusion Technology, Ed. D.M. Gruen, Plenum, New York 1972; 241-319.
- /S30/ B. Siegel: Hydride Formation by Atomic Hydrogen Reactions. J. Chemical Education 38 (1961) 496-501.
- /S31/ T. Schober, A. Grayevsky, P.S. Rudman: Hydrogen Desorption from UHV-Cleaved Vanadium Hydride, to be publ. Scripta Met.
- /T1/ P. Thompson, J.J. Reilly, F. Reidinger, J.M. Hastings, L.M. Corliss: Neutron Diffraction Study of γ -Iron Titanium Deuteride, to be publ. J. Phys. F 1979;
P. Thompson, M.A. Pick. F. Reidinger, L.M. Corliss, J.M. Hastings, J.J. Reilly: Struktur β -FeTiD, J. Phys. F: Metal Physics 8 (1978) 75-80.
- /T2/ B. Tanguy, J.-L. Soubeyroux, M. Pezat, J. Portier, P. Hagenmuller. Amelioration des Conditions de Synthese de l'Hydruure de Magnesium a l'Aide d'Adjuvants, Mat. Res. Bull. 11 (1976) 1441-1448.

- /T3/ R.J. Teitel, T.M. Hendesson, J.E. Luderer, J. Powers: Microcavity Systems for Automotive Applications. Final Progress Report, Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y., M.J. Rosso Jr., Technical Monitor, Contract Nr. 43615-S; RJTA Report No. 780001006U-R2.
- /T4/ Projekt TEXUS I & TEXUS II (Technologische Experimente unter Schwerelosigkeit). Reports DFVLR, 5 Köln 90 & ERNO Raumfahrttechnik, Bremen; TEXUS I: 1977 durchgeführt, Final Report 1979; TEXUS II: 1978.
- /T5/ J. Tanaka, R.H. Wiswall, J.J. Reilly: Hydrogen Isotope Effects in Ti Alloy Hydrides. Inorg. Chem. 17 (1978) 498-500.
- /V1/ E. Veleckis, R. Yonco, V. Maroni: The current status of fusion reactor blanket thermodynamics, IAEA-SM-236/56. Jülich, Januar 1979.
- /V2/ J. Völkl, G. Alefeld: Diffusion of Hydrogen in Metals; in: Hydrogen in Metals I, herausgegeben von G. Alefeld und J. Völkl, Springer, Berlin 1978.
Besonders große Unterschiede des Diffusionskoeffizienten für H und D in Nb bei tiefen Temperaturen.
- /W1/ H. Wenzl, E. Lebsanft: Phase Diagram and Thermodynamic Parameters of the Quasibinary Interstitial Alloy $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{-H}$ in Equilibrium with Hydrogen Gas, to be publ. in J. Phys. F. IFF, KFA 1979.
- /W2/ H. Wenzl: Gleichgewichtsmessungen, thermische Leerstellen, interstitielle Fremdatome; in: Ferienkurs Gitterfehlordnung in Kristallen, 24.2.-7.3.1975, IFF, KFA Jülich.
- /W3/ H. Wenzl et al.: Plateaudruckmessungen am System U-T als Funktion der Temperatur, IFF, KFA, August 1979.

- /W4/ E. Wicke, K. Otto: Über das System Uran-Wasserstoff und die Kinetik der Uranhydridbildung, Zeitschr. für Physikal. Chemie Neue Folge 31 (1962) 222-248. (U-H, U-D).
- /W5/ R.H. Wiswall, J.J. Reilly: Inverse Hydrogen Isotope Effects in Some Metal Hydride Systems. Inorg. Chem. 11 (1972) 1691-1696 (V-H etc.).
- /W6/ Wärmeleitfähigkeit von pulverförmigen Metallhydriden (MgH_2): Neuen Kraftstoffen auf der Spur. BMFT. Bonn 1974, s. 407-413 (MgH_2);
D.L. Cummings, G.J. Powers: The storage of hydrogen as metal hydrides. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 13 (1974) 182-182;
W. Rummel: Wärmespeicherung im System Magnesium-Wasserstoff; Siemens Forsch.- u. Entwickl.-Ber. 7 (1978) 44-50; $\lambda(\text{MgH}_2) \approx 1,4 \text{ W/(mK)}$ (Partikel); $\lambda(\text{MgH}_2, \text{Schüttung}) \approx 0,9 \text{ W/(mK)}$.
- /W7/ Wärmeleitfähigkeit:
 $\lambda(\text{FeTiH}_2; \text{Schüttung}) \approx 1 \text{ W/(mK)}$ bei $p \geq 1 \text{ bar}$;
 $\lambda(\text{Mg}_2\text{NiH}_4) \approx 0,5 \text{ W/(mK)}$.
L.J. Swartzendruber, G.C. Carter, D.J. Kahan, M.E. Read, J.R. Manning, Metallurgy Division, Institute for Materials Research NBS, Washington, D.C. 20234: Numerical physical property data for metal hydrides utilized for hydrogen storage, in: Hydrogen Energy System, Vol. 4 (1978) 1973-2011, s. /S13/.
- /W8/ J.-M. Welter: Eine Anordnung zur industriellen Nutzung der gerichteten Erstarrung, Patentanmeldung, IFF, KFA Jülich, 1979.
- /W9/ K.-H. Klatt, S. Pietz, H. Wenzl: Verwendung von FeTi-Hydrid zur Herstellung und Speicherung von höchstreinem Wasserstoff, Z. Metallkunde 69 (1978) 170-173.

- /W10/ R. Wiswall: Hydrogen Storage in Metals, in: Hydrogen in Metals II, G. Alefeld, J. Völkl (Herausg.), Springer Verlag, Berlin (1978) 201-242.
u.a.: Specific application: Remote generation of electricity, electric utility load leveling, automotive propulsion, battery-related uses, nonfuel applications.
- /W11/ H. Wenzl: Technologische Parameter für gerichtete Erstarrung von Kristallzuchtschmelzen unter Schwerelosigkeit, Status-Seminar Space-Lab-Nutzung des BMFT, München, 18.-20.9.1979: International Astronautical Congress; Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt, Köln 1980.
- /W12/ Oxidschichten auf V, Nb, Ta werden oberhalb 400 °C permeabel, vermutlich infolge Auflösung des an der Oberfläche ausgeschiedenen Sauerstoffs ins Innere des Kristalls.
J.-M. Welter, N. Wachendorf. IFF. KFA Jülich, 1979.
H. Wenzl, J.-M. Welter: Properties and Synthesis of Nb-H Interstitial Alloys, in: Current Topics in Materials Science, Vol. 1 (1978) 603-656, Ed. E. Kaldis, North Holland Publ. Comp., Amsterdam.
D. Chandra, T.S. Elleman, K. Verghese: Tritium Diffusion Through Oxide Surface Films on Niobium, J. Nucl. Materials 59 (1976) 263-279.
- /W13/ J.-M. Welter: Dünne Aufdampfschichten (einige 100 Å) aus Cu oder Ni auf Mg machen die Oberfläche permeabel für Wasserstoff, auch nach längerer Lagerung der beschichteten Probe an Luft. IFF, KFA Jülich, 1979.
- /W14/ R. Wienecke: Der Fusionsreaktor: Physikalische und technische Probleme, in: Plenarvorträge der DPG 11, Physik 1974, Physik Verlag, Weinheim 1974, S. 123-147.
- /W15/ R. Wiswall, J. Reilly, F. Bloch, E. Wirsing: Hydrogen Isotope Exchange in Metal Hydride Columns, BNL 50755, UC-22 (Isotope Separation-TID-4500), Brookhaven Nat. Lab., Nov. 21, 1977.

- /W16/ H. Weichselgartner, J. Perchermeier: A Model Experiment on Tritium Recovery, MPI Plasma Physik, 8046 Garching, 1977
- /W17/ H. Wenzl: Überlegungen zur Thermodynamik des Dreistoffsystems V-H-D, Seminarvorträge, Sept. 1978, IFF. KFA.
- /W18/ E. Wicke, G.H. Nernst: Zustandsdiagramm und thermodynamisches Verhalten der Systeme Pd/H₂ und Pd/D₂ bei normalen Temperaturen, Ber. Bunsengesellsch. 68 (1964) 224-235.
- /W19/ H. Wenzl, K.H. Klatt, P. Mecking: Thermodynamische Eigenschaften im System V/T₂ und V/H₂, IFF, KFA Jülich 1979, wird veröffentlicht.
- /W20/ H. Wenzl, K.-H. Klatt, P. Mecking: Einlagerung von Tritium in Vanadium aus der Gasphase mit einer Tritiumbeladungs- und Analysenapparatur, IFF, KFA Jülich, 1979, wird veröffentlicht.
- /W21/ H. Wenzl, J.-M. Welter: Properties and Synthesis of Nb-H Interstitial Alloys, in: Current Topics in Materials Science, Vol. 1, E. Kaldis (Eds.), North Holland Publ. Comp., Amsterdam, (1978) 603-656.
- /W22/ H. Wenzl, S. Pietz: The Specific Heat of Iron Titanium Hydride at Room Temperature, to be publ. Scripta Met. 1980.
- /W23/ H. Wenzl, J. Witt, IFF. KFA Jülich 1978. Unveröffentlicht.
- /W24/ R.H. Wiswall, J.J. Reilly: Inverse Hydrogen Isotope Effects in Some Metal Hydride Systems, Inorg. 11 (1972) 1691-1696; 11 (1972) 261-

Tabellenunterschriften

Tabelle 1: Thermodynamische Parameter einiger wichtiger Metall-Wasserstoff Systeme.

Sieverts-Gesetz $\frac{1}{2} \log \left(\frac{p_{H_2}}{\text{bar}} \right) = A + \frac{B \cdot K}{T} + \log x.$

Lösungswärme $\Delta \bar{H}_H^\infty = B \cdot \ln 10 \cdot R = B \cdot 19 \frac{J}{\text{MolH}_2/2} =$
 $B \cdot 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{H};$

Nichtkonfigurationsanteil der Lösungsentropie:

$$\Delta \bar{S}_H^{\infty \text{nc}} = -A \cdot \ln 10 \cdot R - R \ln x_s =$$

$$-A \cdot 19 - 8,3 \ln x_s \frac{J}{\text{KMolH}_2/2};$$

$$\Delta \bar{S}_H^{\infty \text{nc}} / R = -A \cdot 2,3 - \ln x_s;$$

Van t'Hoff-Beziehung für Dreiphasengebiet (2 Hydridphasen, 1 Gasphase): $\log \left(\frac{p_{H_2}}{\text{bar}} \right) = M + \frac{N \cdot K}{T}$. Enthalpieänderung bei der Phasenumwandlung $\Delta H = N \cdot 19 \frac{J}{\text{MolH}_2}$,
 Phasenumwandlungsentropie $\Delta S = -M \cdot 19 \frac{J}{\text{KMolH}_2}$.

Die Parameter der Löslichkeitsgrenze x_1 entsprechen der Beziehung $\log x_1 = X + \frac{Z \cdot K}{T}$.

Die Werte für A und M sind mit relativ großen Fehlergrenzen behaftet wegen der teilweise großen Hysterese bei den Be- und Entladungsexperimenten. Die Größenordnung von A und M entspricht dem Entropieanteil der Gasphase bei der Reaktion: $\Delta S/R \approx -7$ (pro halbes Mol H_2 gerechnet). Die Werte von B, N, X und Y sind relativ genau; Einzelheiten über Fehlergrenzen sind jedoch am besten den Originalpublikationen zu entnehmen. Am genauesten sind die kalorimetrisch bestimmten Werte bei FeTi und LaNi₅.

Tabelle 2: Strukturen und Dichten wichtiger Metalle, Legierungen und Hydride /T1, L1, W10, L9, S27, B14, W7, S2, W4, N1, M7/.

Tabelle 3: Parameter des Tracerdiffusionskoeffizienten in der Form $\log [D/(\text{cm}^2/\text{s})] = U + W \cdot K/T$. Die Werte für die Selbstdiffusion sind grobe Abschätzungen, die sich aus der empirischen Faustregel für die Aktivierungsenergie Q in $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ ergeben: $Q \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot T_m/K$ /W2, S11/, wobei als Schmelztemperatur $T_m \approx 1700 \text{ K}$ eingesetzt wurde. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus der Beziehung $Q = W \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ eV/H}$.

Tabelle 4: Volumen- und Massenvergleich von Energiespeichern für Automobile. Die Zahlenwerte sind grobe Abschätzungen. Basis: Energiebedarf auf 100 km:

Benzin im Otto-Motor:	117 kWh _{th}	(Wirkungsgrad 0,23; 10 kg Benzin);
Wasserstoff im Otto-Motor:	90 kWh _{th}	(Wirkungsgrad 0,3; 2,7 kg H);
Methan im Otto-Motor:	117 kWh _{th}	(Wirkungsgrad 0,23; 8,4 kg CH ₄);
Elektromotor:	39 kWh _{el}	(Wirkungsgrad 0,8);
Traktionsenergie:	27 kWh _{mech.}	(Wirkungsgrad 1).

Für den Vergleich sind auch folgende Energiedichten in Wh_{th}/kg (ohne Behälter) interessant: Benzin 11000; H in FeTiH₂ 650; H in MgH₂ 2500; H in Glashohlkugeln 3000; Pb-Akku 26.

Der angegebene Volumenbedarf bei den Hydriden und den Glaskugeln berücksichtigt bereits das Totvolumen in der Pulverschüttung (Annahme: effektive Dichte $\approx 1,5 \cdot$ Röntgendichte). Beim Wasserstoff und Methan

Tabelle 4ff: ist die Behältermasse noch nicht berücksichtigt. Grobe Zahlenwerte der Behältermasse sind in der Spalte "Bemerkungen" eingetragen. Sie beziehen sich auf die Mengen für 100 km. Methanspeicherung in Zeolithen: s. /S24/.

Tabelle 5: Volumenvergleich von Wärmespeichersystemen. Vergleichsmaßstab: Wärmebedarf eines Einfamilienhauses in W. Deutschland in einem Wintertag: 100 kWh. Bei den Hydriden ist die Dichte der Pulverschüttung rd. um den Faktor 1,5 geringer als die angegebene Röntgendichte. Dadurch erhöht sich das Volumen entsprechend über das in der Tabelle angegebene.

Tabelle 6: Energiedichten verschiedener reversibler Heiz- und Kühlstoffe im Hinblick auf gerichtete Erstarrung von Kristallzuchtschmelzen im Weltraum (s. auch Tabelle 5). Der Wärme- und Kältebedarf bei einem typischen Raketenexperiment mit rd. $5 \cdot 10^3$ s Dauer des ballistischen Fluges beträgt rd. 1000 kW bei einer maximalen Probertemperatur von rd. 1000 °C. Bei den Hydriden ist das Leervolumen (Faktor 1,5) noch nicht berücksichtigt.

Tabelle 7: Gemessene Isotopentrennfaktoren $\alpha = \frac{(n_D/n_H)_{\text{Gas}}}{(n_D/n_H)_{\text{Hydrid}}}$ im Gleichgewicht Gas-Hydrid (s. auch Fig. 1 in /W15/. Isotopentrennung ist auch möglich bei Permeation eines Isotopengemisches aus einer Gasphase durch eine wasserstoffdurchlässige Membran. Die Permeationsrate ist dabei proportional zum Produkt aus Löslichkeit und Diffusionskoeffizient. Bei PdAg_{0,3}-Folien ergibt sich im Experiment bei

Tabelle 7ff: 200 ... 600 °C und $D_2/H_2 \approx 1$ im Gaszustrom vor
der Folie ein Trennfaktor $S = \frac{(n_D/n_H) \text{ Gasabstrom vor Folie}}{(n_D/n_H) \text{ Abgas nach Folie}}$
 $\approx 1,4$ /S29, W15, K6, R12/. Dabei ist zu bedenken,
daß die Löslichkeit von D geringer als die von H
ist; das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von
H und D ist größer als 1 bei $T > 200$ °C, kleiner
als 1 für $T < 200$ °C /V2/. Bei Nb und Ta zeigt der
Diffusionskoeffizient unterhalb -100 °C einen außer-
gewöhnlich großen Isotopeneffekt /V2/, der für die
Isotopentrennung verwendbar sein könnte.

Tabelle 1

Substanz	A	B	x_s	M	N		X	Z	
Li/H ₂	2,83	-2690	1	9,0	-10100	T<700 °C (α - β)	1,4	-2220	/V1, F3/
				6,4	- 7570	T>700 °C (α - α')			
Li/T ₂	2,94	-2688	1	9,3	-10100	T<700 °C (α - β)			/V1, F3/
				6,2	- 7190	T>700 °C (α - α')			
Y/H ₂	2,56	-4250	2 ($t_{\text{hdp}}^{\text{in}}$)	7,6	-11870	(Y-YH)			/F1, L3/
U/T ₂				7,1	- 4730	(U-UT ₃)			
U/D ₂				6,6	- 4700	(U-UD ₃)			/W3, W4, N1, L3, J1/
U/H ₂				6,3	- 4420	(U-UH ₃)			
MgH ₂	1,5	+ 776 +1100	2 ($t_{\text{hdp}}^{\text{in}}$)	7,1	- 3888	(α - β)	2	-2710	/F1, F3/ P. Rudman, 9.79
				7,3	- 4094				
V/H ₂	3,2	-1661	6 ($t_{\text{krz}}^{\text{in}}$)	6,72	- 4340	10 .. 140 °C (α - β)	2,7	- 705 (-70 .. +20 °C)	/F1, S2, L4, W5/
				7	- 2000	(ε - γ)			
V/D ₂									
V/T ₂	2,9	-1410	6						/W20/
Pd/H ₂	2,78	- 514	1 ($t_{\text{kfz}}^{\text{in}}$)						/F1, S2, L4/

Tabelle 1 ff

Substanz	A	B	x_s	M	N	X	Z	
CaNi ₅ /H ₂				5,17	-1640			/S12, S13/
LaNi ₅ /H ₂				5,74	-1680 -1580 (Kalorimetrie)			/M6, S12, B13/
FeTi/H ₂ FeTi/D ₂	2,0	+ 554	$\frac{3}{2}$ (D zwischen Fe in CsCl)	4,8 6,5	-1257 (Kalorimetrie) (α - β) -1571 (Kalorimetrie) (β - γ)	0,3	-1160	/W1, A1/
Ti/H ₂				6,3	-6900 T<300 °C (Ti/TiH ₂) (α - γ)			/F1/
				2,9	-5000 T>300 °C (Ti/TiH) (α - β)			
				11	-9500 T>300 °C (TiH/TiH ₂) (β - γ)			

Tabelle 2

Substanz	Struktur (nm)		Röntgen- dichte g/cm ³	Röntgen-H- Dichte, H-Atome pro (3·10 ⁻⁸) ³ cm ³
(Li) ₂	krz	a = 0,35 nm	0,53 (s)	
(LiH) ₄	NaCl	a = 0,409 (20°C)	0,78 (s) 0,69 (s, 688°C) 0,58 (1,688°C)	1,4
U	orthorh.		19,0	
(β-UH ₃) ₈	kub	a = 0,663	11,0	
Mg	hex	a = 0,3203 c = 0,5200	1,74	
MgH ₂	Rutil	a = 0,45168 c = 0,30205	1,4	1,8
(V) ₂	krz	a = 0,303	6,1	
VH	s/S2/		5,2	
(VH ₂) ₄	CaF ₂	a = 0,427	4,5	2,8
LaNi ₅	hex	a = 0,5017 c = 0,3988	7,8	
LaNi ₅ D ₆	hex	a = 0,5410 c = 0,4293	6,5	2,1
FeTi	CsCl	a = 0,2976	6,53	
(FeTiH) ₂	orthorh.	a = 0,45 b = 0,43 c = 0,298	6,0	1,6
(FeTiH ₂) ₂	monoklin	a = c = 0,470 b = 0,283 β = 97°	5,64	
H ₂ (g, 100 bar 300 K)				0,13
H ₂ (l)				1,1

Tabelle 3

Substanz	U	W	Zitat
$\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_{0,01}\dots 1$	-3	-2510	/L2, A1, L9/
$\text{VH}_{0,01}\dots 0,1$	-3,5	- 227	/V2/
$\text{PdH}_{0,01}\dots 0,1$	-2,54	-1161	/V2/
$\text{MgH}_{<0,01}$	-1,4	-2090	/R3/
$\text{YH}_{<0,1}$		-7940	/F1/
C,N,● in α -Fe	-2	-4000-5000	/W2, F2/
Selbstdiff. FeTi	-2	-13000	/W2, S11/

Tabelle 4

Energieträger	Volumen $\frac{l}{100 \text{ km}}$	Masse $\frac{kg}{100 \text{ km}}$	Bemerkungen
Benzin	13	10	CO ₂ -Problem
Methanol	30	20	CO ₂ -Problem
flüssiger Wasserstoff	43	3	T _{SP} $\approx$ 30 K
Wasserstoffgas:			
200 bar in Behälter	200	150	Behälter rd. 147 kg
400 bar in Glas	150	43	Mikroglashohlkugeln, ϕ 80 μ m, 1,5 μ m dick, in Stahlbehälter 30 bar, Behälter rd. 40 kg
Methangas:			
200 bar in Behälter	70	80	CO ₂ -Problem; Behälter rd. 70 kg
10 bar über Zeolith bei 300 K	70	120	Behälter rd. 50 kg
FeTiH _{1,7-0,1}	50	170	-20 ... 50 °C, Behälter rd. 30 kg
Mg ₂ NiH _{4-0,3}	50	80	250 ... 350 °C, Behälter rd. 80 kg
MgH _{2-0,05}	50	40	250 ... 350 °C, Behälter rd. 60 kg
Pb-Akku	1000	1300	Lebensdauer gering
Na/S-Akku, Li/S	300	300	in Entwicklung. T $\gtrsim$ 300 °C

Tabelle 5

Prinzip	Material	Volumen $\frac{\ell}{100 \text{ kWh}_{\text{th}}}$	Temperatur	Röntgengichte $\frac{\text{kg}}{\text{l}}$
Heterogene Verdampfung von Wasserstoff	$\text{FeTiH}_{0,1-1,9}$	250	-20 ... 60 °C	5,5
	$\text{CaNi}_5\text{H}_{0-6}$	125	0 ... 150 °C	8
	$\text{MgH}_{0,1-2}$	100	250 ... 350 °C	1,4
Schmelzwärme	H_2O	1075	0 °C	1
	Glaubersalz	1020	32 °C	1,46
	LiF	200	827 °C	2
Temperaturwärme	H_2O	1670	40 ... 90 °C	1
	MgO	167	150 ... 860 °C	3,6
Elektrochem.	Pb-Akku	2500	<45 °C	2
Verbrennung	Erdöl	10		0,8

Tabelle 6

Prinzip	Substanz	Temperatur	Energiedichte	Röntgendichte
<u>Latente Wärme</u>	Paraffin	40 ... 80 °C	150 kWs/l	0,8 kg/l
	Glaubersalz	32 °C	200 kWs/l	1,5
	LiF	827 °C	1800 kWs/l	2
<u>Temperaturwärme</u>	Wasser	40 - 90 °C	200 kWs/l	1
	He (g, 100 bar)	$\Delta T = 100$ °C	6 kWs/l	0,02
<u>Heterogene Verdampfung</u>	FeTi/H ₂	-20 ... 100 °C	1400 kWs/l	6 kg/l
	Mg/H ₂	200 ... 400 °C	3600 kWs/l	1,4
	U/H ₂	200 ... 600 °C	8000 kWs/l	19
	Li/H ₂	500 ... 1000 °C	4500 kWs/l	0,5
	Y/H ₂	>1000 °C		
<u>Galvanoelektrisch</u>	Ag-Zn Batterie	20 °C	100 kWs/l	1 ÷ 2 kg/l
	Pb-Akku	20 °C	144 kWs/l	2
	Na-S-Akku	300 °C	700 kWs/l	1 ÷ 2

Tabelle 7

Substanz	Temperatur K	Gasdruck bar	Isotopenver- hältnis im Gas	α	Zitat
$\text{PdH}_{0,7}$	300	1	$\text{D}_2/\text{H}_2 = 1$	2 ... 3	/W18/
$\text{PdH}_{0,7}$	300	1	$\text{T}_2/\text{H}_2 \ll 1$	2 ... 3	/S28/
VH_2	300	10	$\text{T}_2/\text{H}_2 \ll 1$	0,5	/W24/
Mg_2NiH_4	330	10	$\text{T}_2/\text{H}_2 \ll 1$	2	/W24/
TiH_2	600		$\text{T}_2/\text{H}_2 \ll 1$	1,4	/T5/
$\text{FeTiH}_{1,2}$	310	60	$\text{T}_2/\text{H}_2 \ll 1$	1,0	/T5/
$\text{NiTiH}_{1,4}$	310	60	$\text{T}_2/\text{H}_2 \ll 1$	1,4	/T5/
$\text{NiTiH}_{0,5}$	400	50	$\text{D}_2/\text{H}_2 = 1,3$	1,3	/W23/
$\text{NiTiH}_{0,5}$	450		$\text{D}_2/\text{H}_2 = 1,3$	1,3 .. 1,4	/W23/
NbH_2				1	/W24/
TiMoH				0,5	/W24/

Bildunterschriften

- Fig. 1: Drei Einheitszellen des $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mit CsCl-Struktur. Gepunktete Kreise: Ti-Ionenrümpfe, offene Kreise: Fe-Ionenrümpfe. H-Zwischengitteratome sitzen auf Oktaederplätzen zwischen Fe als nächsten Nachbarn, wie die eingezeichneten Beispiele zeigen. Die kleinen Kreise sollen die Ausdehnung der Elektronenabschirmwolke um den Wasserstoffatomkern andeuten. In der α -Phase sind alle Oktaederplätze zwischen Fe mit gleicher, geringer Wahrscheinlichkeit besetzt. In den β - und γ -Phasen sind nur ganz bestimmte Oktaederplätze zwischen Fe in geordneter Weise besetzt. Dargestellt ist die β -Phase, in der sich durch eine leichte Verzerrung der Elementarwürfel eine orthorhombische Einheitszelle bildet. Ihr Umriß ist durch Linien in den Würfeldiagonalen angedeutet.
- Fig. 2: Zustandsdiagramm von kondensiertem LiH_x im Gleichgewicht mit Wasserstoffgas $\text{H}_2(\text{g})$. Die genaue Zusammensetzung der Gasphase ist z.B. in /I1/ diskutiert. Projektion der Phasengrenzlinien und Isobaren auf die Ebene mit den Koordinatenachsen „Temperatur“ und „Konzentration“ im Temperaturbereich $T_{\text{kritisch Li}} < T < T_{\text{kritisch H}_2}$. LiD_x und LiT_x zeigen nahezu die gleichen Zustandsdiagramme /V1/. Die beiden Phasen α , α' sind metallische bis ionische Flüssigkeiten, die β -Phase ist der Ionenkristall LiH , dessen Schmelzpunkt bei 694°C liegt. Li schmilzt bei 180°C . Dichten: $\rho_{\text{Li}} = 0,53 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{LiH}} = 0,8 \text{ g/cm}^3$. Nach /V1/.
- Fig. 3: Zustandsdiagramm von kristallinem MgH_x im Gleichgewicht mit Wasserstoffgas $\text{H}_2(\text{g})$. Projektion wie in Fig. 2. Die α -Phase ist hexagonal, die β -Phase MgH_2 hat Rutilstruktur. Dichten: $\rho_{\text{Mg}} = 1,74 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{MgH}_2} = 1,4 \text{ g/cm}^3$. Nach /F1/.

- Fig. 4: Zustandsdiagramm des quasibinären kristallinen $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_x$ im Gleichgewicht mit $\text{H}_2(\text{g})$. Projektion wie in Fig. 2. Die α -Phase hat CsCl-Struktur, die β -Phase $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_{0,5}$ ist orthorhombisch, die γ -Phase $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_1$ nahezu kubisch /L1, S5, T1/.
- Fig. 5: Projektion der Zustandsdiagramme einiger wichtiger Systeme auf die $\log p - \frac{1}{T}$ - Ebene in x-Richtung (x in MH_x). Die Linien kennzeichnen den Verlauf der Plateaudrucke, d.h. der Gasdrucke, bei denen zwei kondensierte Phasen und die Gasphase im Gleichgewicht sind. FeTi/H_2 , LaNi_5/H_2 und CaNi_5/H_2 werden dabei als quasibinäre Systeme behandelt. Die Fehlergrenzen der Achsenabschnitte entsprechen z.T. Druckunterschieden um den Faktor 3 oder mehr. Die Steigungen der Kurven sind relativ genau bekannt. Die Geraden zielen auf nahezu denselben Druckbereich auf der Ordinate: dies entspricht dem dominierenden Einfluß der Gasentropie auf die Reaktionsentropie.
- Fig. 6: Absorption und Desorption von Wasserstoffgas in $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Pulver (mittlere Korngröße rd. 1 - 5 μm), quasistationär gemessen. In den Kreisen ist schematisch die Phasenmorphologie eingetragen, die sich im Verlauf des Zyklus in den Körnern der Probe einstellt.
- Fig. 7: Tracerdiffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur gemäß Tabelle 3. Auf der rechten Ordinate sind grobe Zahlenwerte für die Zeit pro atomarem Einzelsprung angegeben.
- (a) H und D in FeTi. QNS = quasielastische Neutronenstreuung in $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_{0,5}$ /L2/; P: Permeationsmessungen mit H und D in der verdünnten α -Phase /A1/.

- Fig. 7ff: (b) C,N,O-Zwischengitterdiffusion in Materialien mit Schmelztemperatur wie $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ ($T_m \approx 1700 \text{ K}$) /W2/. Sollte auch grob für H in MgH_2 gelten, aufgrund von Permeationsmessungen bei rd. 300 ... 450 °C /R2, R4/.
- (c) Selbstdiffusion in Metallen mit Schmelztemperatur bei rd. 1700 K ($\hat{=}$ $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$).
- (d) H in V /V2/; entspricht grob H in flüssigem LiH_x .
- (e) D in V /V2/.
- (f) H in Pd /V2/.
- (g) H in Mg /R3/.

Fig. 8: Schematische Darstellung der Wasserstoffherzeugung durch Elektrolyse mithilfe von Lithiumhydrid. Der Prozeß beginnt mit der Entladung von H^+ in der Elektrolysezelle (Wasserspaltung). Das H-Atom diffundiert durch die Membran und wird in flüssigem Lithium gelöst. Im Abscheider wird Wasserstoff in Form von festem LiH abgetrennt und kann gespeichert oder zur Wasserstoffgewinnung zersetzt werden. Falls erforderlich, kann der Druck in einem Metallhydridkompressor gesteigert werden. Strom und Wärme auf den verschiedenen Temperaturniveaus soll ein Hochtemperaturkernreaktor liefern.

Fig. 9: - Schematische Darstellung der wasserstoffdurchlässigen Doppelmembran aus einer Palladiumfolie, die den Salzsammelzelektrolyten aushält, und einer Vanadiumfolie, die von flüssigem Lithium kaum angegriffen wird. Δs kennzeichnet die Foliendichte, j_E den Entladungsstrom von H^+ -Ionen an der Membranoberfläche,

Fig. 9ff: die als Kathode geschaltet ist, j_{Pd} und j_{V} die Wasserstoffdiffusionsströme in den Folien, j_{Li} den Diffusions- und Konvektionsstrom des Wasserstoffs in flüssigem Lithium. Die x_i kennzeichnen die Wasserstoffkonzentrationen in PdH_x , VH_x und LiH_x .

Fig. 10: Laborspeicher für Reinstwasserstoff mit FeTi-Hydrid. Die Figur links zeigt einen Größenvergleich des Hydridspeichers mit einem konventionellen Druckgaszylinder. Rechts oben ist ein Querschnitt durch den Kristallspeicher mit dem FeTi-Pulver und dem Wärmetauschersystem aus Kupfer zu sehen. Rechts unten: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Schliffes durch ein aktiviertes Korn des Granulats. Es ist durchzogen von einer Vielzahl von Rissen, die eine schnelle Be- und Entladung erleichtern.

Die obere Verbrennungswärme des gespeicherten Wasserstoffs (150 g) beträgt rd. 5,6 kWh, die Umwandlungswärme beim Be- und Entladen des Kristallspeichers rd. 0,6 kW. Vergleichsmaßstab: Ein Einfamilienhaus in W. Deutschland benötigt im Winter rd. 100 kWh Heizenergie pro Tag.

Fig. 11: Reinheit des Wasserstoffgases, das aus dem Speicherbehälter in Fig. 10 ausströmt, nachdem er mit Wasserstoff der Reinheit 99,9 % gefüllt wurde. Nach Abfluß von rd. 100 l (weniger als 10 % der gespeicherten Menge) wird eine Reinheit von besser als 99,9999 % erreicht.

Fig. 12: Schematische Darstellung eines wasserstoffgetriebenen Prototyp-Busses der Fa. Daimler-Benz. Der Wasserstoff ist in 3 Behältern gespeichert, die FeTi- und Mg_2Ni -Pulver enthalten: "der Bus mit dem Pulver im Tank". Die Legierung Mg_2Ni hat ähnliche thermodynamische Eigenschaften wie Mg selbst, ist aber leichter aktivierbar und unempfindlicher gegen Verunreinigungen im Tankgas, allerdings auch schwerer /R7/. In Zukunft scheint die Verwendung von reinem Mg möglich zu werden, was zu einer erheblichen Gewichtsverringerung führen würde. Der Bus hat eine Reichweite von knapp 200 km, einen 44 kW-Motor, 65 l Speichervolumen, 200 kg Hydridmasse.

Speicher 1: 66 kg Mg_2NiH_4 mit 2,5 kg H, rd. 60 kg
Behältermasse

Speicher 2: 77 kg FeTiH_2 mit 1,2 kg H, rd. 25 kg
Behältermasse

Speicher 3: 77 kg FeTiH_2 mit 1,2 kg H, rd. 25 kg
Behältermasse.

Beim Starten liefert Speicher 2 oder 3 Wasserstoff, während Speicher 3 erst nach Aufheizen im stationären Betrieb angezapft wird, da der Gasdruck bei Zimmertemperatur zu niedrig ist (s. Fig. 5).

Prinzipien der Autoklimatisierung mithilfe der verschiedenen Hydride sind in Fig. 13 dargestellt.

Fig. 13: Schema der Solarwärmespeicherung und Hausklimatisierung mithilfe von Metallhydriden (rechts). Als Primärenergiequelle ist ein Flachsolarkollektor bei rd. 100°C angenommen, als Hilfswärmebad die Erde auf einem Temperaturniveau von rd. 10°C . Als Wärmespeicher und Wärmetransformatoren dienen zwei Metallhydridspeicher mit CaNi_5 - und $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Pulver, zwischen denen Wasserstoffgas durch Öffnen des Ven-

Fig. 13ff: tils V ausgetauscht werden kann. Wärmeaustauscher koppeln die beiden Hydridbehälter außerdem an die Primärenergiequelle, an das Hilfswärmebad oder an den Verbraucher, ein Haus. Links ist der Verlauf der Plateau-Wasserstoffdrucke (s. Fig. 5) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Verschiedene Betriebsarten des Systems sind nun denkbar.

- a) Einspeisung von Solarwärme in den CaNi_5/H_2 -Speicher am Punkt 1 führt zum Transfer des Wasserstoffs in den FeTi-Speicher (Punkt 2), der die Reaktionswärme an das Erdbad abgibt. Die Wärme ist damit in CaNi_5 gespeichert.
- b) Transfer von Wasserstoff aus dem FeTiH_2 -Speicher unter Nutzung der Erdwärme (Punkt 3) in den CaNi_5 -Speicher erlaubt eine Einspeisung der dabei gewonnenen Wärme auf höherem Temperaturniveau als die Erde in das Haus: Heizung (Punkt 4).
- c) Soll Wärme aus dem Haus abgeführt werden (Klimatisierung), so wird der FeTi-Speicher thermisch an das Haus angekoppelt (Punkt 3). Wasserstoffgas wird unter Wärmeaufnahme ausgetrieben und im CaNi_5 -Speicher eingelagert. Die dabei freiwerdende Reaktionswärme wird an die Erde abgegeben. (Punkt 4)

Im Prinzip funktioniert die Autoklimatisierung in Fig. 12 auf gleiche Weise. Die spezifische Wärme der Speicher ist verhältnismäßig klein. Die Reaktionswärme würde ausreichen, um die Temperatur um rd. 400 bis 500 °C zu ändern.

Fig. 14: Schematische Darstellung der gerichteten Erstarrung (s) einer Kristallzuchtschmelze (l) mithilfe der Wärmetönungen, die bei Ein- und Auslagerung von Wasserstoff in den Metallhydridbehältern X/H_2 , Y/H_2 und Z/H_2 entstehen. Verschiedene Betriebsarten sind denk-

Fig. 14ff: bar, z.B.: a) Isothermes Heizen. Deckung der Wärmeverluste durch Wasserstoffzufuhr aus dem Hilfspeicher Z/H_2 , der sich dabei abkühlt. b) Einstellung eines Temperaturgradienten durch Wasserstofftransfer von X (Abkühlung) zu Y (Aufheizung) oder Z (Aufheizung). c) Gerichtete Erstarrung durch Absenken der mittleren Temperatur mithilfe von Wasserstofftransfer von X und Y zu Z oder ins Freie. d) Notkühlung durch Abblasen des Wasserstoffs aus allen Speichern.

Fig. 15: Wasserpumpe mit Metallhydriden. Ein wassergefüllter Balg wird mithilfe von Wasserstoffgas zusammengedrückt und entleert. Das Gas liefert ein $CaNi_5H_6$ -Speicher, der dazu auf rd. $80^\circ C$ erwärmt wird. Bei Wiederabkühlung auf rd. $20^\circ C$ nimmt er das Gas wieder auf. Die notwendige Reaktionswärme bei einem Druck von 3 bar bei $80^\circ C$ liefert ein Solarkollektor. Damit ist ein Hub um maximal 30 m möglich. Gemäß Tabelle 1 beträgt die Reaktionswärme im $CaNi_5/H_2$ -System rd. 30 kg/Mol H_2 . Eine Wassermenge von 500 l pro Hub erfordert eine Gasmenge von $n_{H_2} = 60$ Mol H_2 , die in 20 Mol oder rd. 8 kg $CaNi_5H_6$ gespeichert werden kann. Bei einer effektiven Dichte von rd. 5 g/cm^3 erfordert dies ein Speichervolumen von rd. 1,6 l. Die Reaktionswärme pro Hub beträgt 0,5 kWh. Der Wärmeaufwand zur Temperaturänderung des Hydrids zwischen 20 und $80^\circ C$ beträgt nur rd. 0,050 kWh. Die Wiederabkühlung des Hydrids kann durch das geförderte Wasser erfolgen, wodurch sich dessen Temperatur von $20^\circ C$ auf mindestens $21,6^\circ C$ erwärmen würde.

Bei einer Kollektorfläche von 1 m^2 würde in S-Europa eine Wärmeleistung von rd. 1 kW verfügbar sein, die zwei Hübe pro Stunde ermöglicht.

Fig. 16: Diagramme der Wärmekraftmaschine in Fig. 15.

Links: p-x Projektion des Zustandsdiagramms mit den beiden Isothermen bei 20°C und 80°C (s. Fig. 6). Pfeile an die Isothermen kennzeichnen Wärmez- und Wärmeabfuhr, Pfeile in den Isothermen die Konzentrationsänderungen im Verlauf eines Arbeitszyklus.

Mitte: Plateaudruck als Funktion der Temperatur (s. Fig. 5). Pfeile kennzeichnen Wärmez- und Wärmeabfuhr. Der rechteckige Umlauf im linken Diagramm schrumpft in der p-T-Projektion des Zustandsdiagramms zu einer schmalen Schleife zusammen.

Rechts: Druck-Volumen Diagramm eines Arbeitszyklus. Die umlaufene Fläche kennzeichnet die geleistete Arbeit. (Bei adiabatischer Entspannung des Gases würde mehr Arbeit verfügbar werden). Der Wirkungsgrad (mechan. Arbeit/Solarwärmezufuhr bei 80°C) beträgt für die rechteckartige Betriebsart rd. 6 % /H5/, im Idealfall rd. 17 %. Ein Wasserstoffkompressor mit Metallhydriden ist durch ähnliche Diagramme gekennzeichnet.

Fig. 17: Schnitt durch die Symmetrieachse eines Tokamak-Fusionsreaktors in schematischer Darstellung /W14/. Ein torusförmiger Behälter umschließt das brennende Plasma. Der Behälter besteht aus mehreren Schichten: Innere Wand, Mantel, Wärme- und Strahlungsabschirmung, supraleitende Spulen. Der Mantelbereich (Blanket) enthält Lithium, aus dem mithilfe der Neutronenstrahlung des Plasmas Tritium entsteht. Die in diesem Bereich entstehende Wärme kann entzogen und genutzt werden.

Fig. 18: Projektion charakteristischer Linien der Zustandsfläche auf die p-T Ebene. Die Linien Y-YH, Li-LiT, $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{0,5}-\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{T}$ kennzeichnen Plateaudrucke dreier koexistierender Phasen (zwei kondensierte Metall-Wasserstoff Phasen, eine Gasphase). Die Linien YH_{10-1} und LiT_{10-5} sind Isosteren, auf denen sich eine kondensierte Phase gegebener Wasserstoffkonzentration mit der Gasphase im Gleichgewicht befindet.

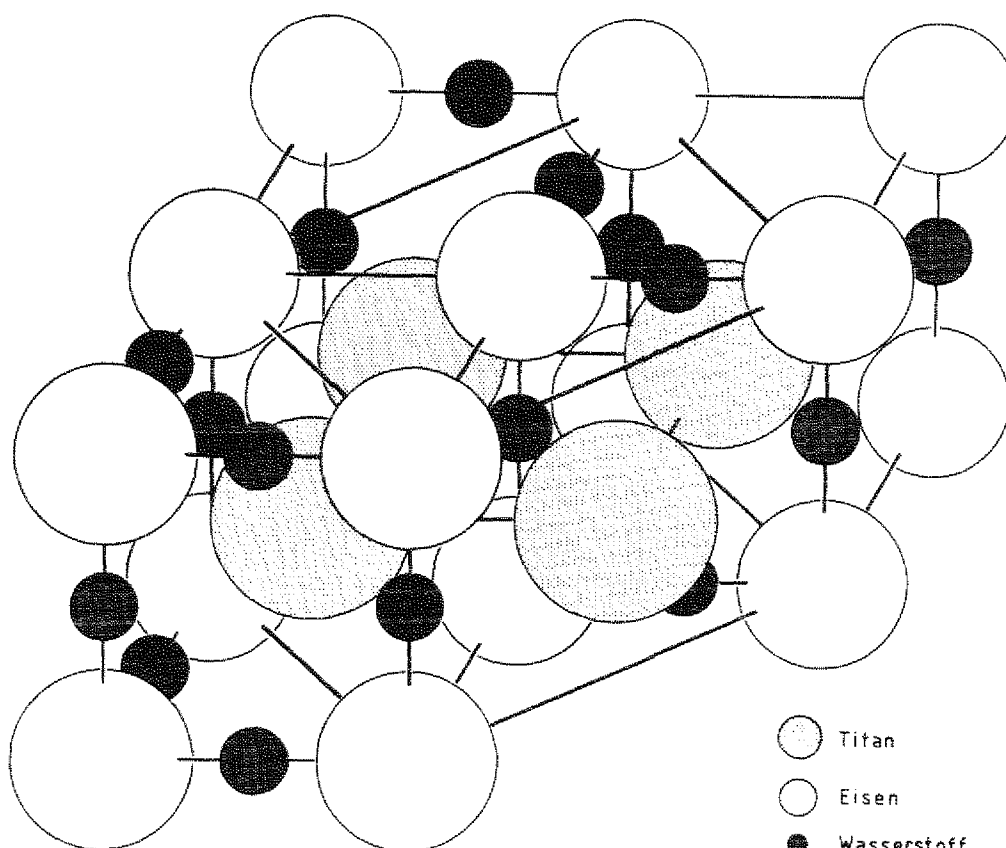


Fig. 1

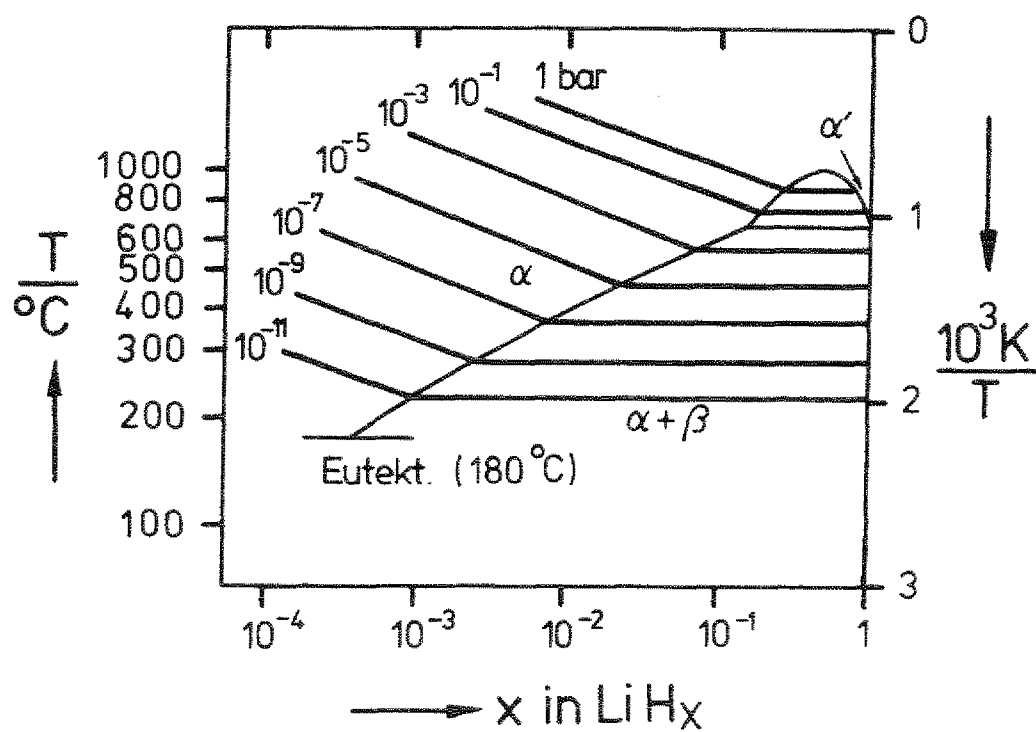


Fig. 2

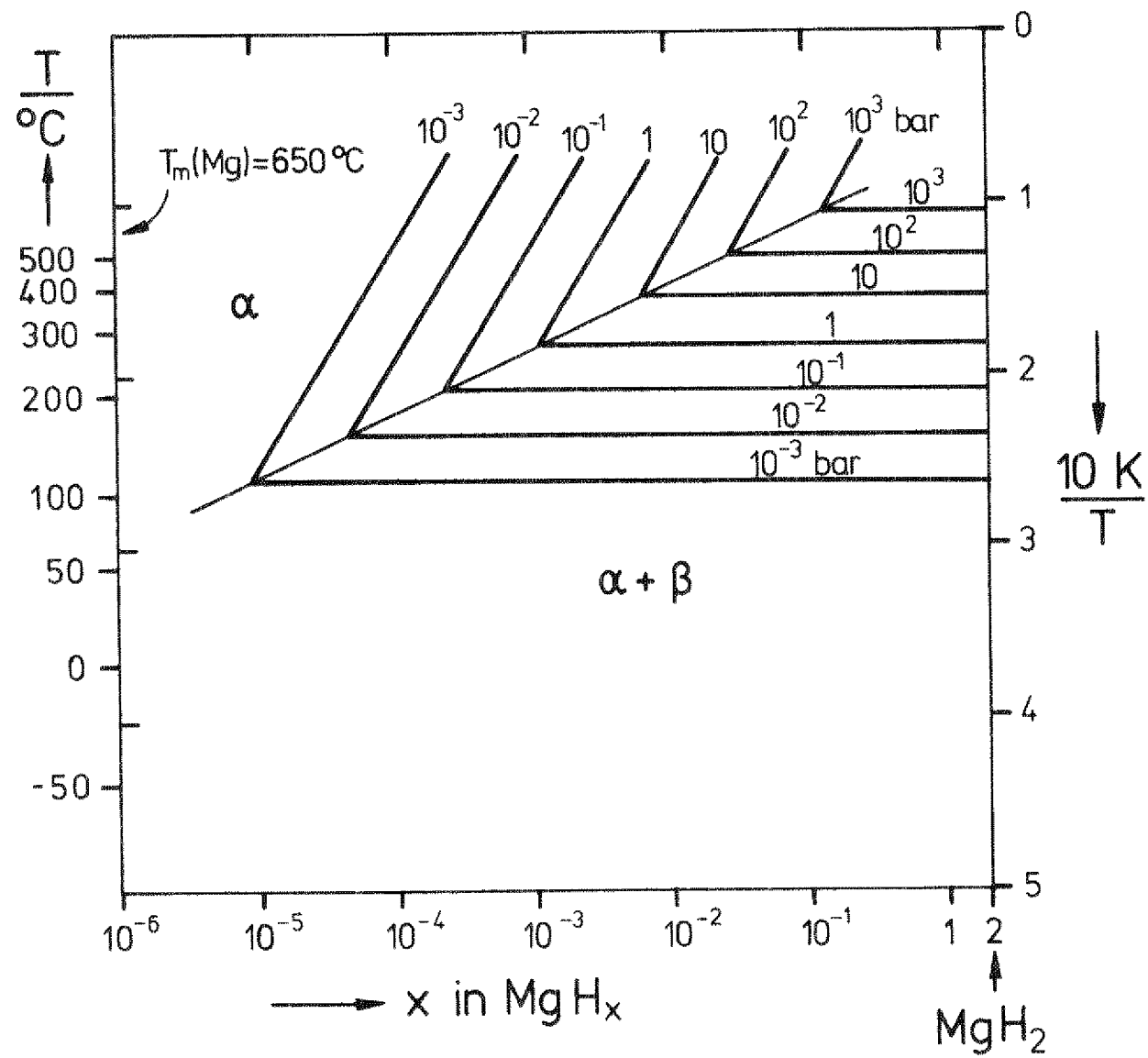


Fig.3

Fig. 4

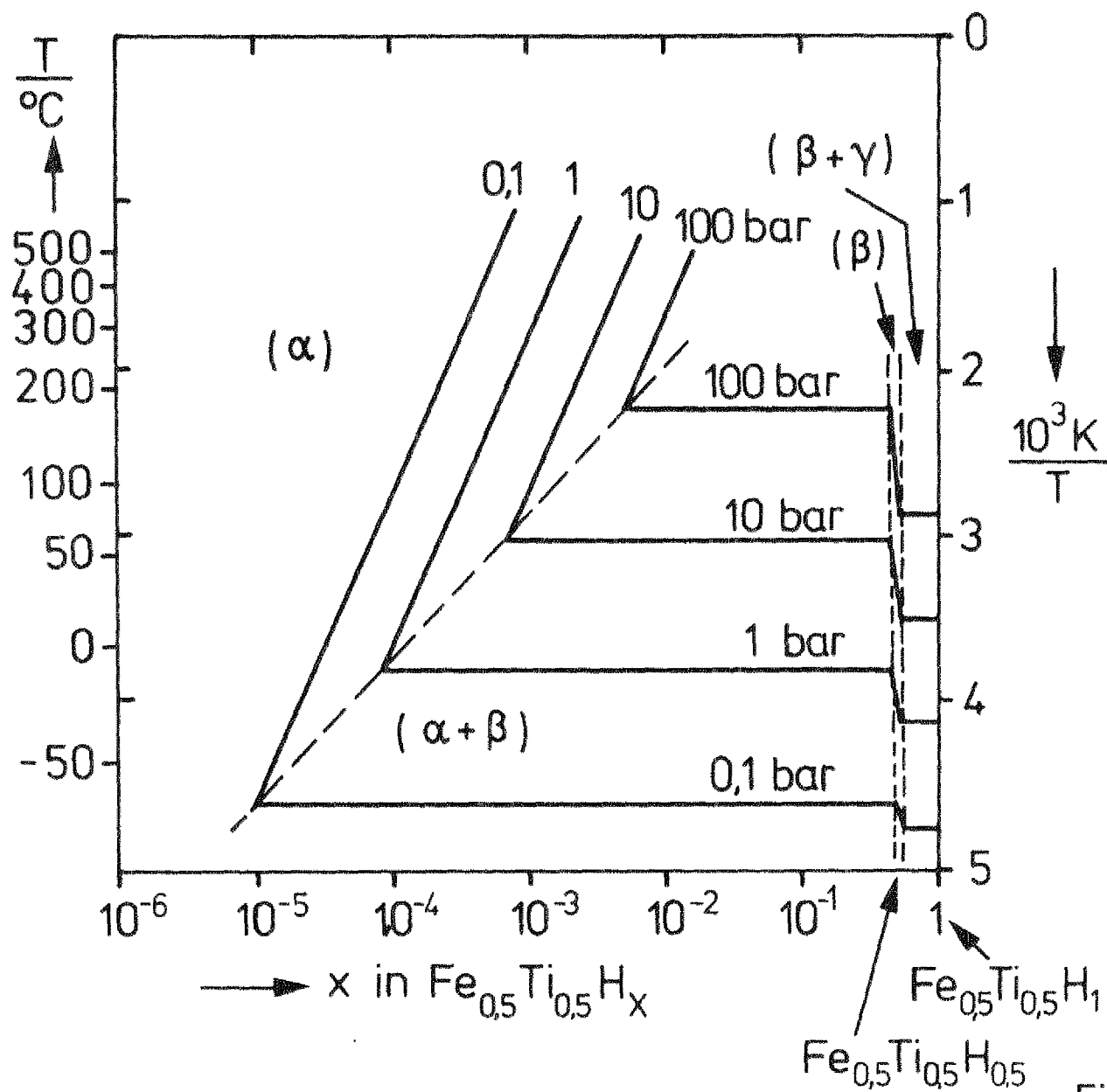
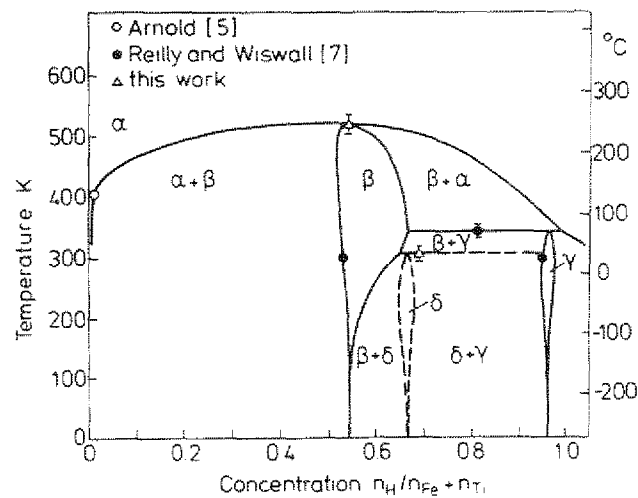


Fig. 4

Fig. 4'

Erweiterung des Zustandsdiagramms des quasibinären Systems FeTi-H gegenüber Fig. 4. Einbezogen sind teilweise hypothetische Phasen und Phasengrenzlinien, wie sie sich aus den Experimenten andeuten.

T. Schober, Proc. 2nd JIM International Symposium (JIMIS-2) on Hydrogen in Metals, Minakami Spa, Japan (1979).



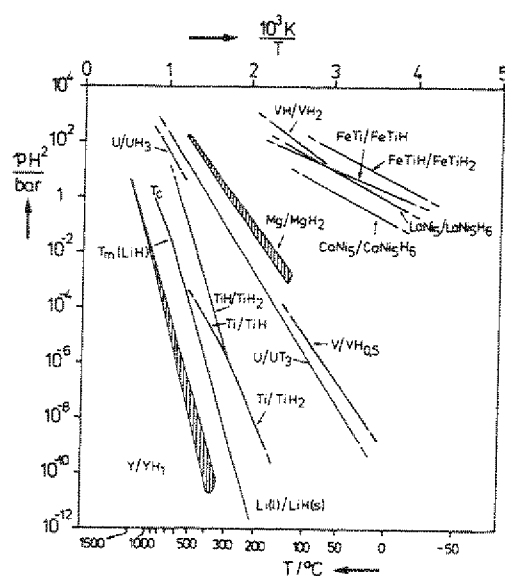


Fig. 5

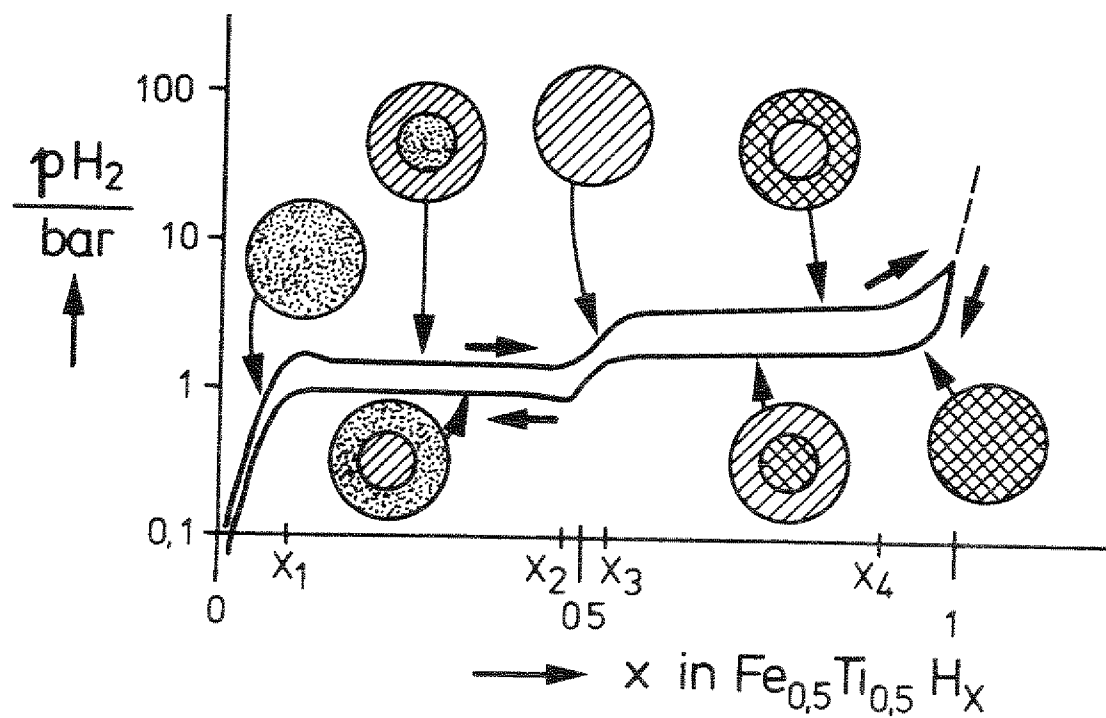


Fig. 6

Fig. 7

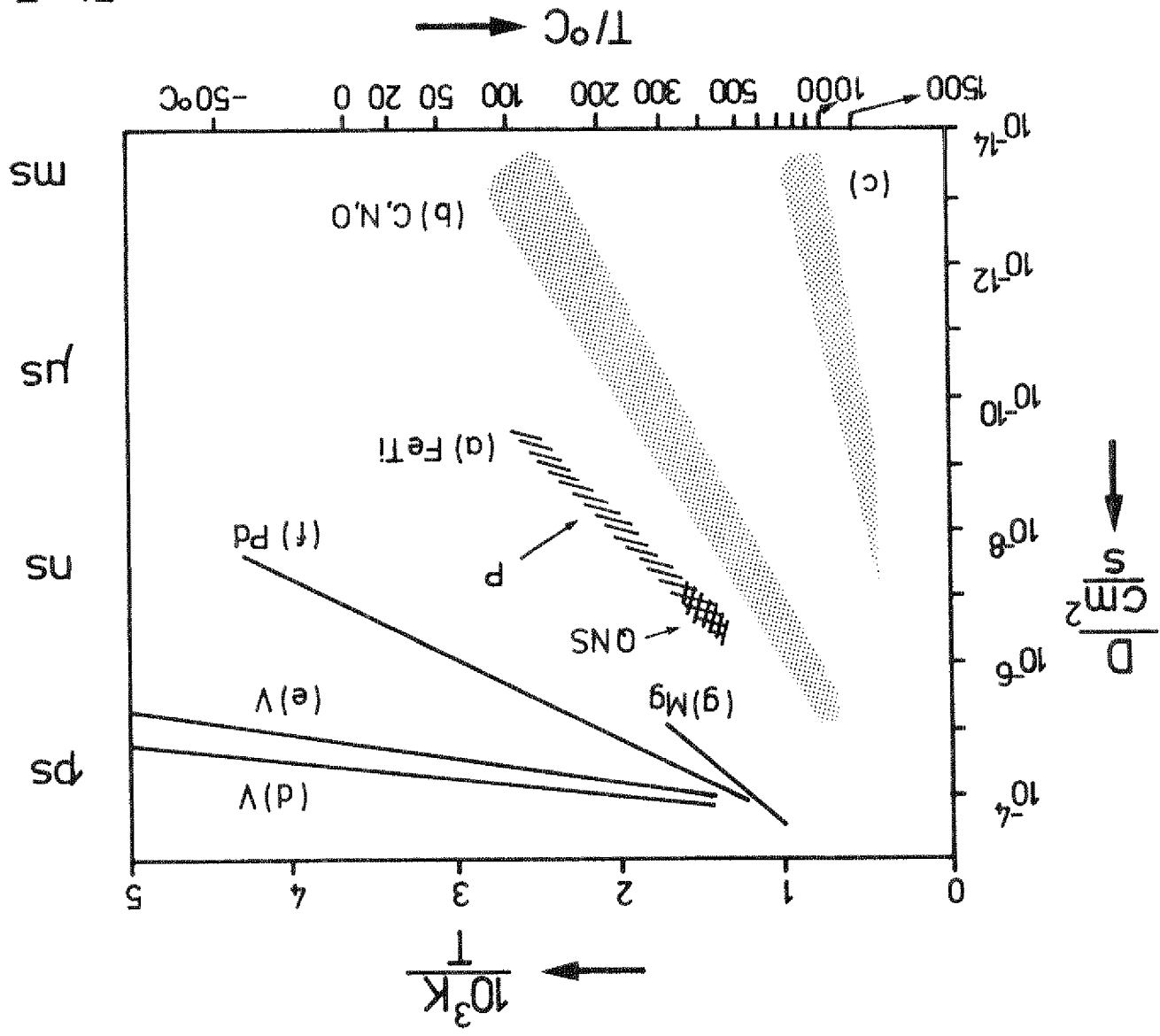


Fig. 7

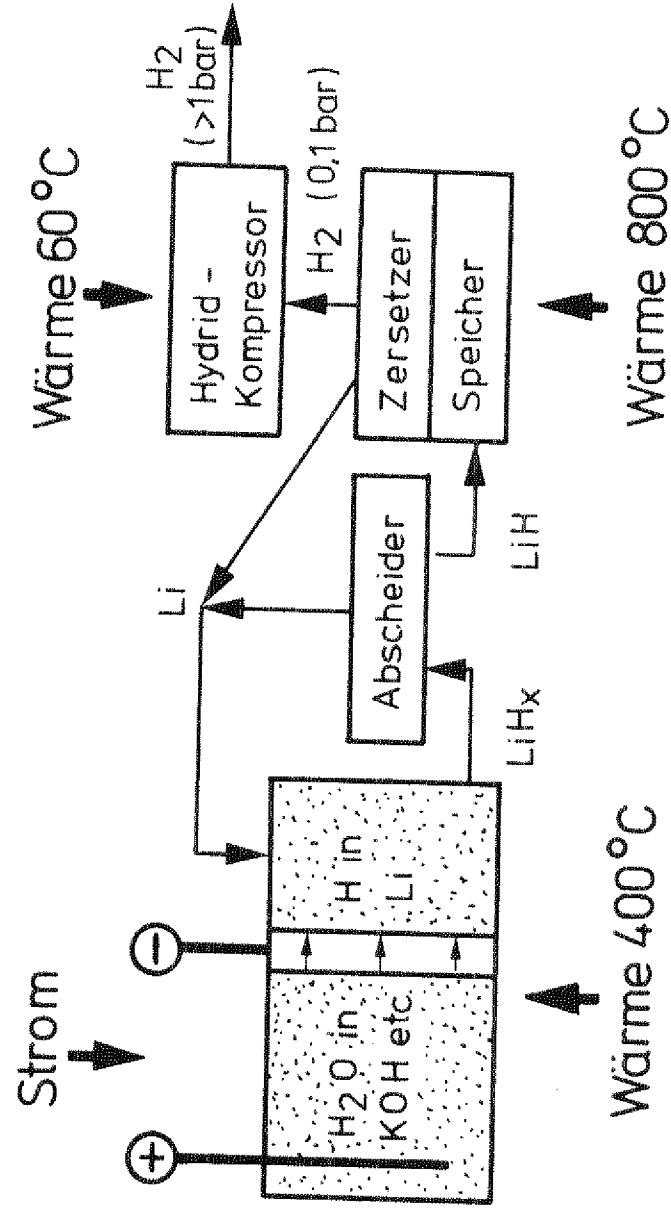


Fig. 8

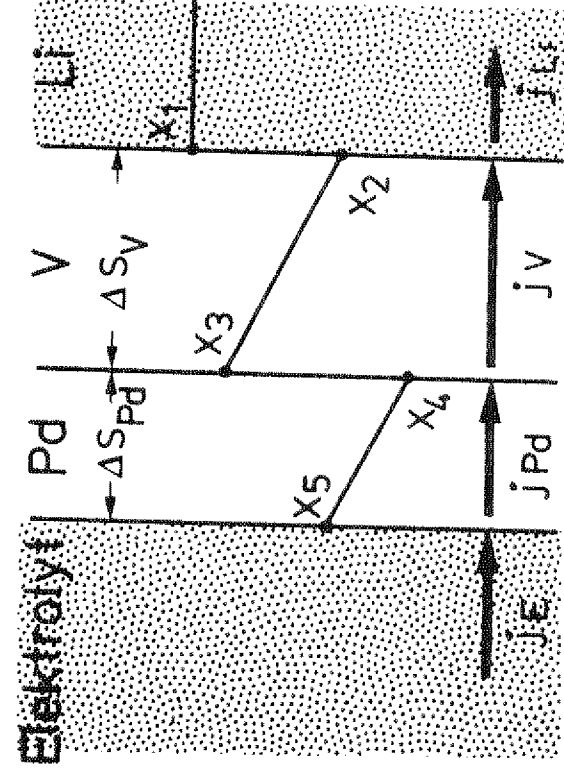


Fig. 9

Fig. 10

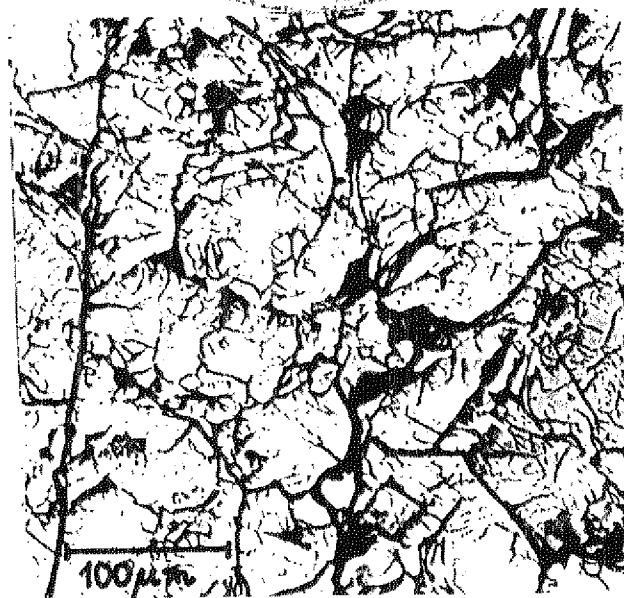
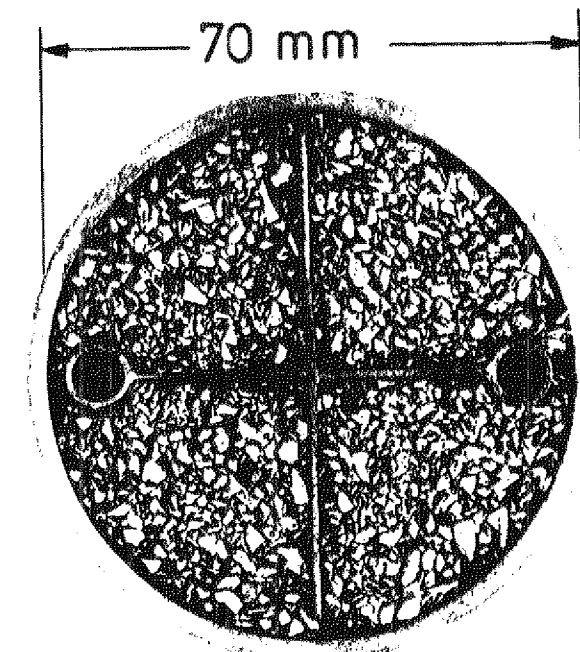
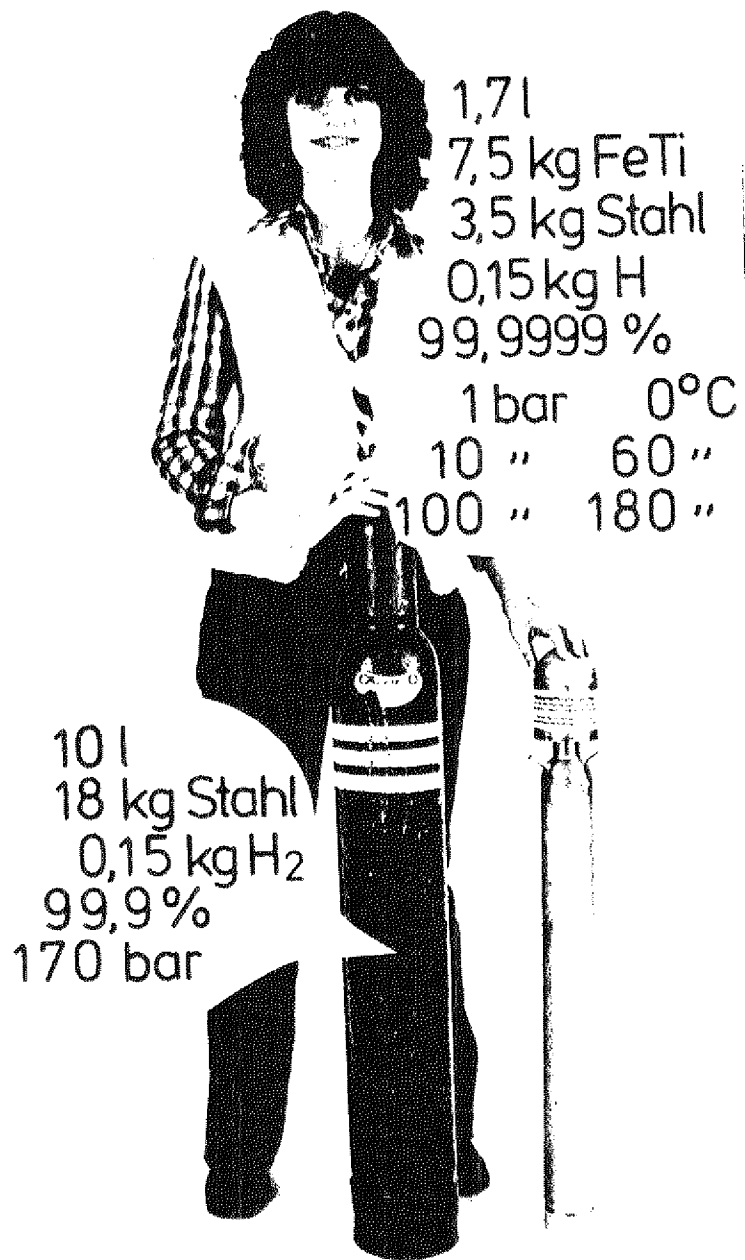


Fig. 10'

Die Reinheit des Wasserstoffs im FeTi-Speicher beruht auf 2 Faktoren:

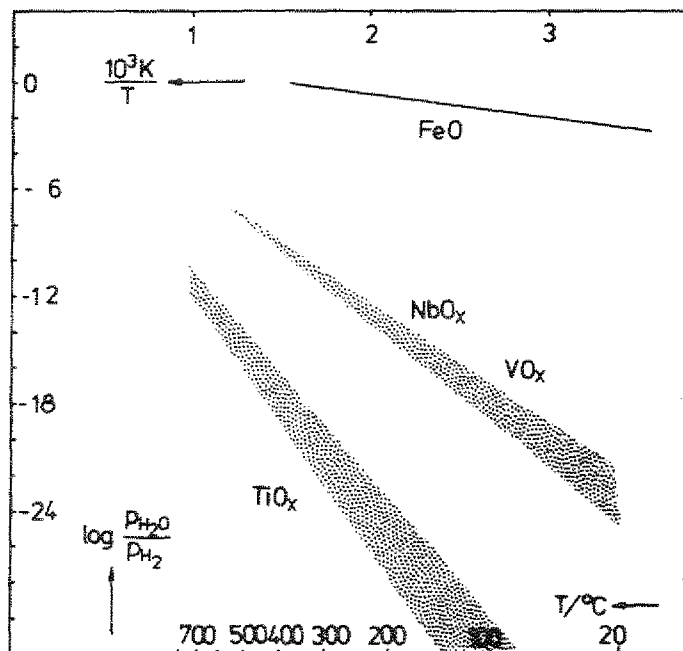
- Filterung des Wasserstoffs durch die stark unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten (s. Fig. 7).
- Thermodynamische Bedingungen infolge der Reaktionen



wobei M = Ti, Fe. Diese Reaktionen garantieren $p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2} < 10^{-8}$

und $p_{\text{O}_2} < 10^{-40}$ bar für die Partialdrucke unter Betriebsbedingungen. Die Figur zeigt die Oxidations- und Reduktionsbereiche für Ti, Fe und Nb (ähnlich liegt V) in einem van't Hoff Diagramm: Normalerweise steht im Speicherbehälter Ti unter Oxidations-, Fe unter Reduktionsbedingungen.

Die Reinheit des Wasserstoffs bei der Entnahme und Nutzung hängt wesentlich von den Desorptionseffekten in den verwendeten Ventilen und Leitungen ab. Kopplung des Speichers an Ganzmetallapparaturen und sorgfältiges Ausgasen dieser angekoppelten Teile bis zum Flaschenhauptventil ist notwendig, wenn der Wasserdampfanteil im ausströmenden Wasserstoff nicht 1 ppm überschreiten soll.



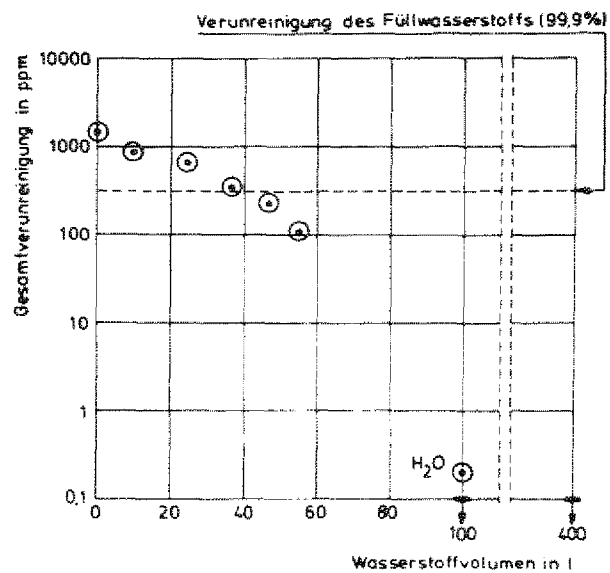


Fig. II

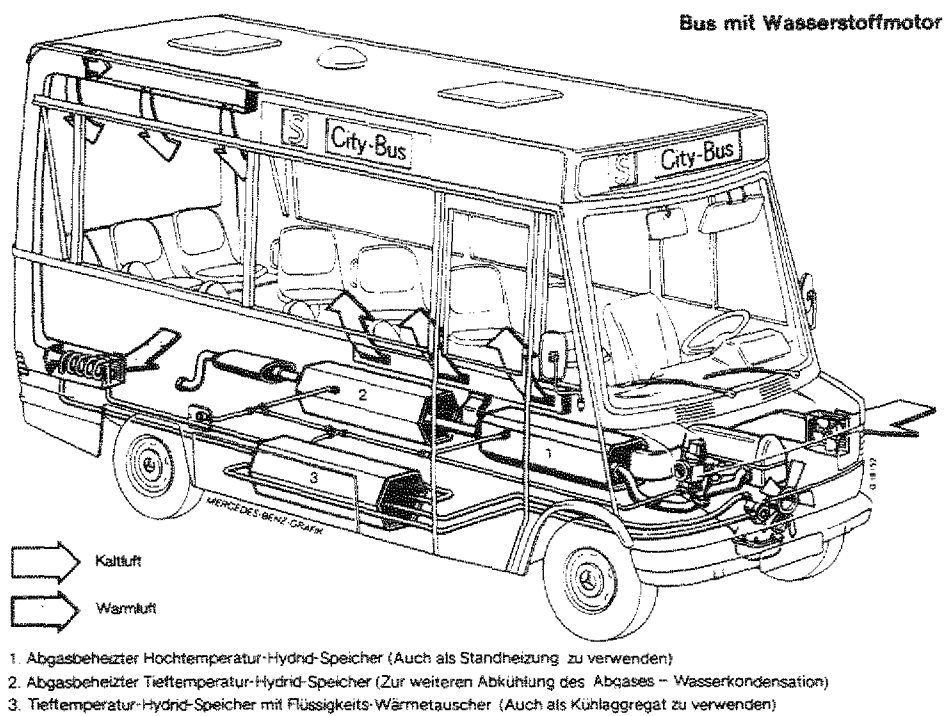


Fig.12

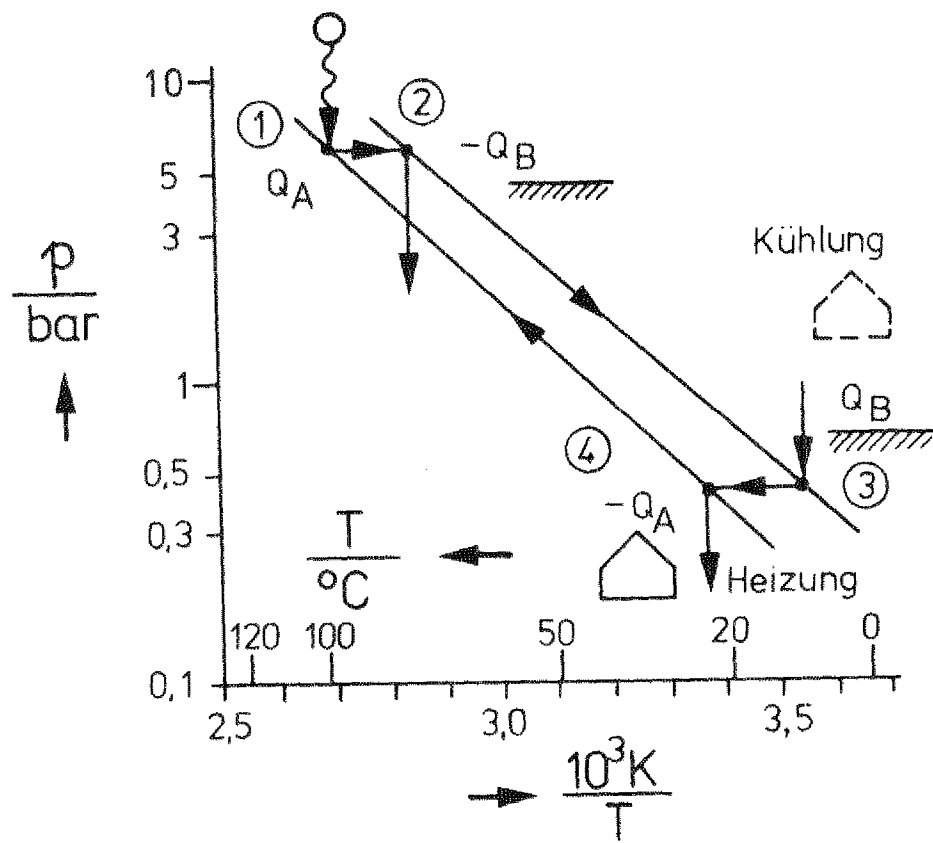


Fig.13

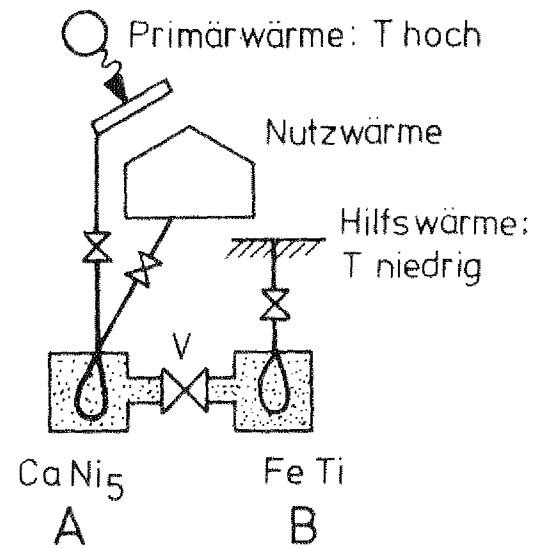


Fig.13

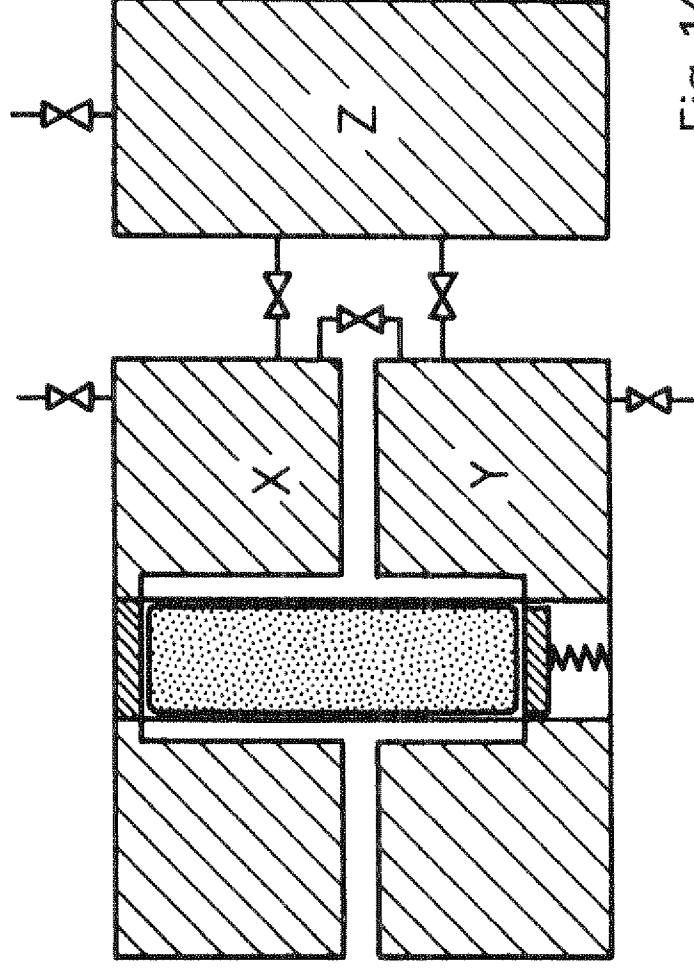


Fig. 14

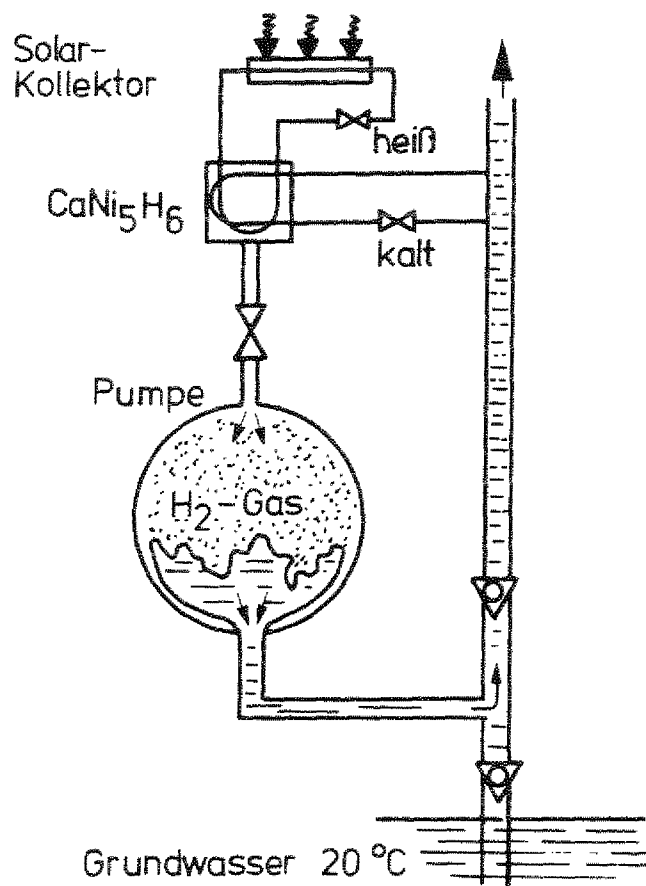


Fig.15

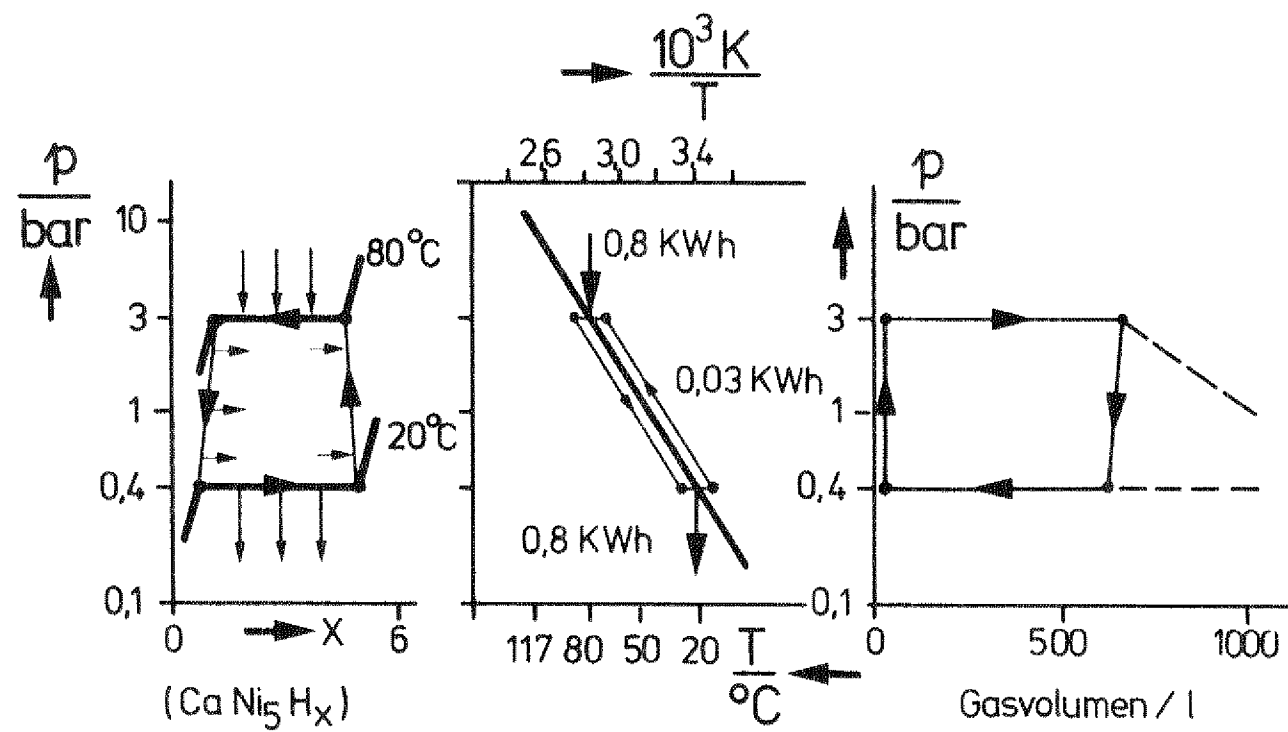


Fig. 16

Fig. 16

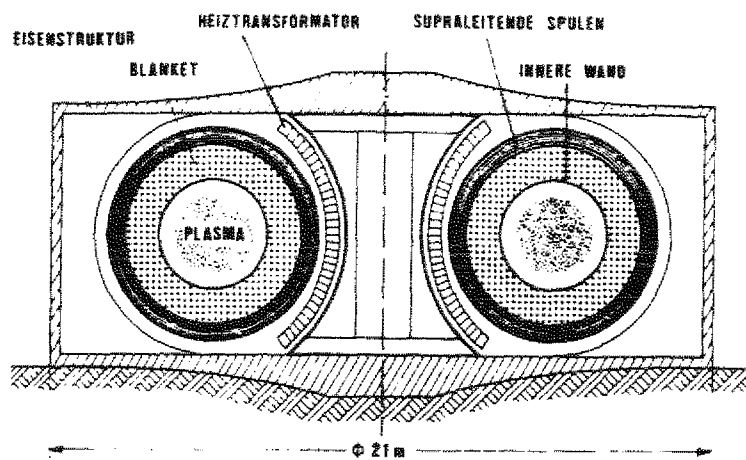


Fig. 17

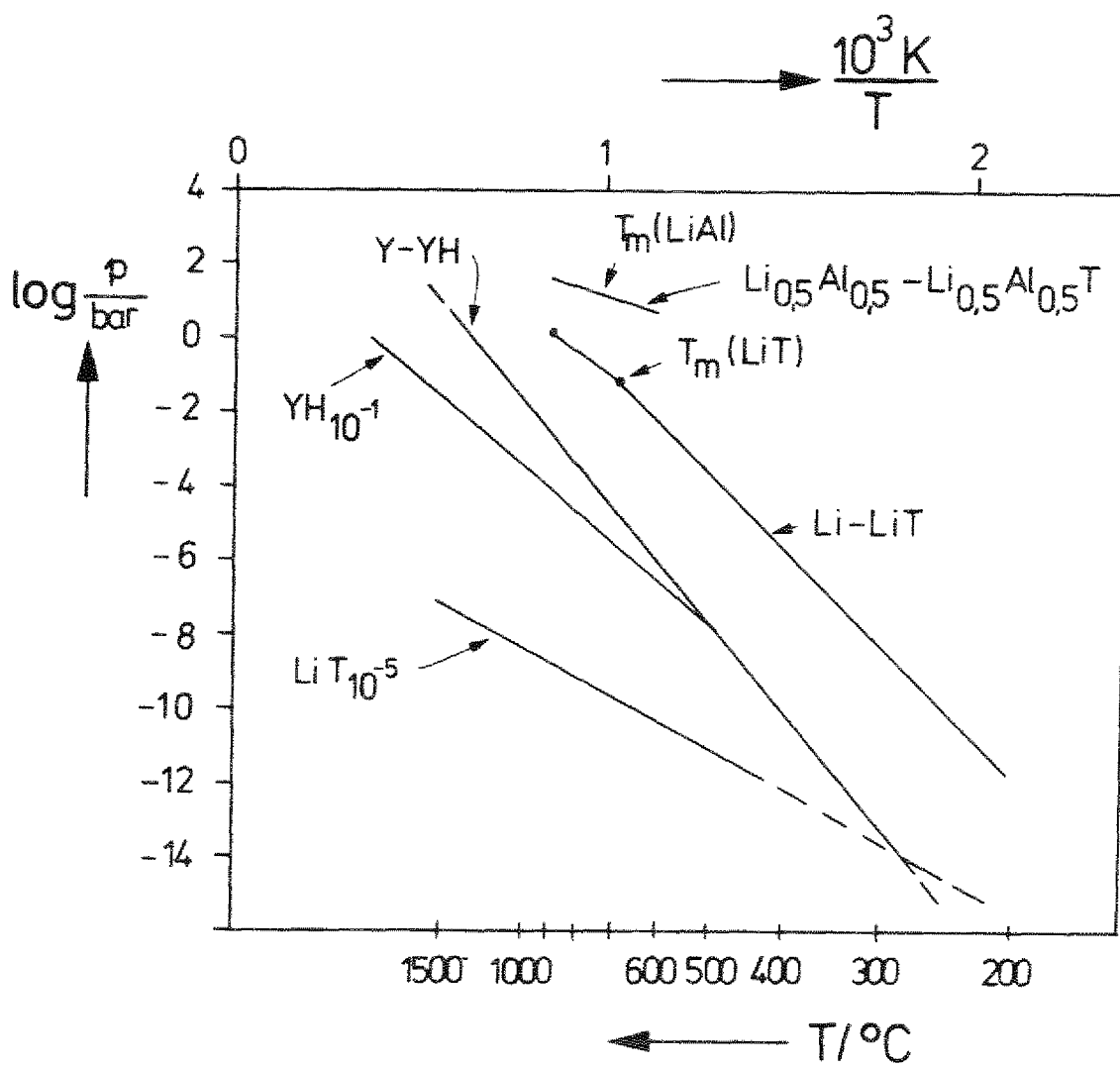


Fig. 18

