

Aktive MgH_2 -Mg-Systeme als reversible chemische Energiespeicher

Von Borislav Bogdanović*, Alfred Ritter und Bernd Spliethoff

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Auf einen Überblick über Bedeutung und Methoden der Wärmespeicherung in Form sensibler und latenter Wärme folgen die Vor- und Nachteile der reversiblen thermochemischen Energiespeicherung im Vergleich zu den konventionellen Energieträgern wie Brennstoffen, d. h. irreversiblen chemischen Energieträgern. Von den reversiblen Metallhydrid-Metall-Systemen bietet sich das MgH_2 -Mg-System wegen des hohen Wasserstoffgehaltes und des hohen Energiegehaltes der Mg-H-Bindung als Wasserstoffspeicher und Hochtemperatur-Wärmespeicher in besonderem Maße an. Fortschritte auf diesem Gebiet brachten in den letzten Jahren die katalytische Hydrierung und die Dotierung von Magnesiumpulvern, die zur Entwicklung „aktiver MgH_2 -Mg-Systeme“ als Energiespeicher führte. Die ersten experimentellen Ergebnisse zur Hochtemperatur-Wärmespeicherung (auch zur Kälteerzeugung) durch Kopplung eines MgH_2 -Mg-Speichers mit einem Tieftemperatur-Metallhydridspeicher werden vorgestellt.

1. Einleitung

Seit Jahrtausenden – eigentlich seit der Entdeckung des Feuers – befriedigt die Menschheit (bequem) ihren Energiebedarf, indem sie Holz oder fossile Brennstoffe verbrennt und dadurch die vor Jahren (oder Jahrtausenden) durch Photosynthese chemisch gespeicherte Energie der Sonne in Form hochwertiger Wärme wieder freisetzt. Das Energieproblem unserer Zeit besteht im wesentlichen darin, daß zwischen der Sonnenenergiespeicherung in der Natur und unserem Energieverbrauch ein nicht mehr ausgleichendes Mißverhältnis herrscht, das einerseits in absehbarer Zeit zu ernsthafter Verknappung der fossilen Brennstoffe und andererseits durch Anhäufung von Kohlendioxid in der Atmosphäre („Treibhauseffekt“) sehr wahrscheinlich zu einer Klimaveränderung führen wird. Als Abhilfe in dieser Situation bieten sich vor

allem an: 1. Einschränkung des Verbrauchs fossiler Energieträger zugunsten anderer Energiequellen wie der Atom-, der Wasser- oder Windkraft; 2. intelligentere, sparsamere Energienutzung^[1]; 3. Suche nach und Anwendung von Energiespeichersystemen, die ihren Energie-Inhalt einer primären Energiequelle – z. B. der Sonne – verdanken, deren Energieumwandlungsprozeß umweltneutral in einem geschlossenen Kreislauf erfolgt^[2]. Der vorliegende Aufsatz beschreibt unter anderem einen experimentellen chemischen Beitrag zur letzten dieser drei Möglichkeiten.

2. Bedeutung der Energie- und Wärmespeicherung, insbesondere der Hochtemperatur-Wärmespeicherung^[3]

Die Notwendigkeit der Energiespeicherung im allgemeinen und der Wärmespeicherung im speziellen ergibt sich daraus, daß die zur Verfügung stehenden Energiequellen zeitlich und intensitätsmäßig an unseren Energiebedarf nicht angepaßt und räumlich vom Ort des Verbrauchs getrennt

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dipl.-Ing. B. Spliethoff
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1
Dr. A. Ritter
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

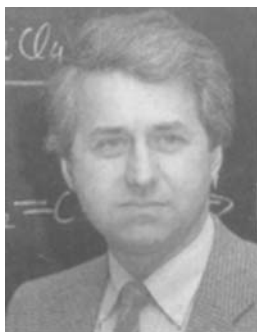
sind. Die Energiespeicherung kann dieses Mißverhältnis ausgleichen, den Wirkungsgrad eines Energieversorgungssystems verbessern und dadurch die Kosten mindern. Sie ist daher auch ein wesentlicher Faktor bei der Energieeinsparung und -erhaltung. Von zentraler Bedeutung ist die Energiespeicherung bei periodisch wirkenden und in ihrer Intensität schwankenden Energiequellen wie der Sonne.

Art und Ausmaß der Diskrepanz zwischen Energieerzeugung und -bedarf sind anhand einiger exemplarischer Fälle in Abbildung 1^[4] dargestellt. Abbildung 1 a) zeigt den Fall konstanter Energieerzeugung bei kurzzeitigem Spitzenbedarf, der durch gespeicherte Energie gedeckt werden muß. Im Fall b) wird periodisch Energie erzeugt (Sonnenenergie), während der Energiebedarf konstant bleibt; ein beträchtlicher Teil der Energie muß daher (tagsüber) gespeichert werden, um dem Bedarf zu jeder Zeit nachzukommen. Wenn schließlich Energieerzeugung und -bedarf wie in c) phasenverschoben sind, muß die gesamte benötigte Energie über einen Energiespeicher zur Verfügung gestellt werden (z. B. bei nächtlicher Raumheizung mit Solarwärme).

Die potentielle Bedeutung der Wärmespeicherung ergibt sich eindrucksvoll aus der Tatsache, daß die im Sommerhalbjahr auf ein Gebäudedach entfallende Sonnenenergie vom Betrag her genügend hoch ist, um die Gebäudeheizung im Winter zu gewährleisten (Abb. 2). So entfällt auf ein typisches, nach Süden hin orientiertes Dach eines Einfamilien-

hauses oder auch ein Flachdach von 100 m² in Deutschland jährlich solare Strahlungsenergie von im Mittel 10⁵ kWh^[5], deren in Warmwasser wandelbare Energiemenge einer Heizölmenge von ca. 10.000 L entspricht – also eine Energiemenge, mit der sich das Haus im Winter mehr als ausreichend beheizen ließe. Könnte man diese Energie zur Deckung des Heizwärmebedarfs sämtlicher Gebäude in der Bundesrepublik Deutschland nutzen, so ließen sich ca. 40 % der gesamten derzeit verbrauchten Primärenergie einsparen. Die Menge an warmem Wasser, deren Energie-Inhalt bei Abkühlung von z. B. 90 auf 40 °C dem von 10.000 L Heizöl entspricht, hat allerdings im Idealfall, d. h. ohne Wärmespeicherverlust, ein Volumen von 1724 m³. Dies ist weit mehr als das Volumen eines durchschnittlichen Einfamilienhauses. Wegen der im Laufe der Monate unvermeidbar auftretenden Wärmeverluste infolge von Dämmungsproblemen müßte jedoch das Volumen des Warmwasserspeichers noch wesentlich größer ausfallen. Wie dieses Gedankenexperiment zeigt, ist das bisher ungelöste Problem der *saisonalen* Wärmespeicherung der Hauptgrund dafür, daß Sonnenenergie, insbesondere in nördlichen Breiten, heute nur eine unbedeutende Rolle spielt^[5, 6].

Im Zusammenhang mit der Menge an gespeicherter Wärme darf der wichtige Aspekt der Energiequalität nicht außer acht gelassen werden, für die sich die Bezeichnung „Exergie“ eingebürgert hat. Erst ab 300–400 °C ist Wärme-



Borislav Bogdanović, geboren 1934 in Novi Sad, Jugoslawien, studierte Chemie an der Universität Belgrad und promovierte 1962 bei G. Wilke an der Technischen Hochschule Aachen. Seit 1960 ist er im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr tätig, heute als Leiter einer Katalyseabteilung. Bogdanović habilitierte sich 1974 an der Universität Bochum und wurde dort 1976 zum außerplanmäßigen Professor ernannt. Seine Forschungsinteressen gelten der Organometallchemie und der Katalyse und ihrer Anwendung in der organischen und anorganischen Synthese; für seine neueren Arbeiten zur Energiespeicherung mit dem MgH₂-Mg-System wurde er 1986 mit dem Ruhrpreis für Kunst und Wissenschaft der Stadt Mülheim an der Ruhr ausgezeichnet.



Alfred Ritter, geboren 1928 in Rottweil am Neckar, studierte Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart (Promotion 1957 bei L. Birkofer). Danach arbeitete er als wissenschaftlicher Assistent an der Universität Köln, wo er sich mit siliciumorganischen Reaktionen als Synthesehilfsmittel in der Organischen Chemie beschäftigte. 1963 erhielt er ein Stipendium der Dow Corning Corporation, Midland (MI) für einen Studienaufenthalt bei L. H. Sommer an der Pennsylvania State University. Seit 1964 leitet er eine Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim an der Ruhr. Arbeitsschwerpunkte sind derzeit die Strahlenchemie siliciumorganischer Verbindungen sowie reversible chemische Reaktionen zur Speicherung von Solarenergie.



Bernd Spliethoff, geboren 1953 in Oberhausen, wurde am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr zum Chemielaboranten ausgebildet. 1971 gewann er als Auszubildender den Sonderpreis des Bundeskanzlers beim Wettbewerb „Jugend forscht“. Nach dem Ingenieurstudium an der Gesamthochschule Essen arbeitet er seit 1975 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung. Von Beginn an ist er an der Entwicklung der aktiven MgH₂-Mg-Systeme als Energiespeicher beteiligt; er entwickelte die Meßinstrumente und Meßverfahren zur Charakterisierung ihrer Speichereigenschaften.

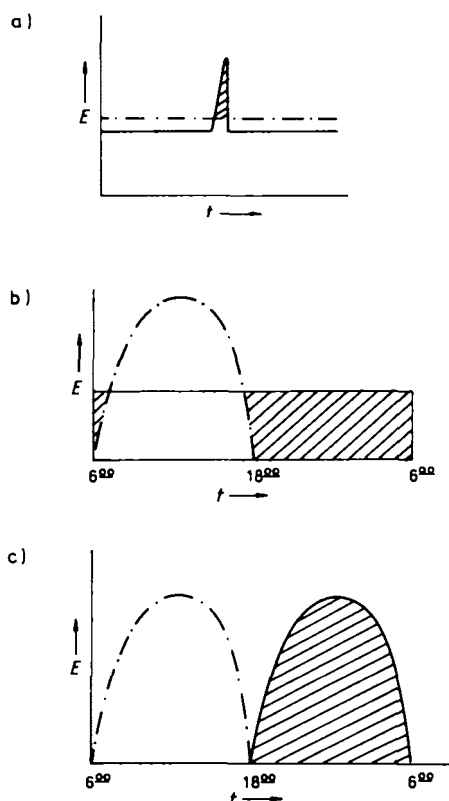


Abb. 1. Vom Speicher bereitgestellte Energie \square , die das Mißverhältnis zwischen Energieerzeugung \cdots und -bedarf $-$ ausgleicht: a) konstante Energieerzeugung, kurzzeitiger Spitzenbedarf; b) konstanter Energiebedarf, variable (periodische) Energieerzeugung während einer Hälfte des Tages; c) Phasenverschiebung zwischen Energiebereitstellung und -bedarf; der gesamte Energiebedarf wird durch Energiespeicherung abgedeckt (reproduziert mit Genehmigung der Kluwer Academic Publishers) [3a].

energie qualitativ so hochwertig, daß sie mit gutem Carnot-Wirkungsgrad auch in andere Energieformen wie mechanische Energie oder elektrischen Strom umgewandelt werden kann. Folglich müssen Energiespeicher nicht nur für Tieftemperatur (TT)-, sondern auch für Hochtemperatur (HT)-Wärme entwickelt werden.

Als ein Beispiel für die räumliche Trennung zwischen Energieerzeugung und -bedarf sind die elektrischen Kraftwerke zu nennen, die über große Mengen minderwertiger Abwärme verfügen; wegen der räumlichen Entfernung zum Verbraucher kann jedoch oft nur ein Teil dieser Wärme als Fernwärme („Kraft-Wärme-Kopplung“) für die Hausheizung wirtschaftlich genutzt werden.

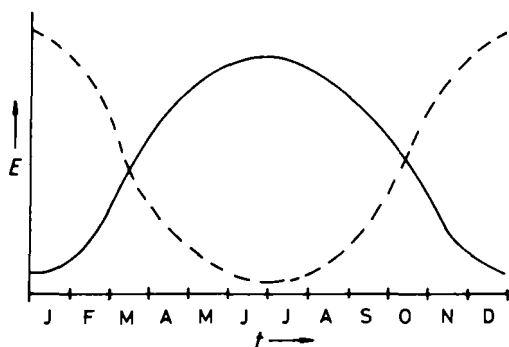


Abb. 2. Nutzbare Sonnenenergie und Heizenergiebedarf im Sommer und Winter: — Sonnenenergie auf Dachfläche, --- Heizenergiebedarf.

3. Methoden der Wärmespeicherung

Die älteste, einfachste und im alltäglichen Leben wie in der Technik häufig angewendete Methode ist die Speicherung von sensibler (fühlbarer) Wärme durch Materialien mit hoher spezifischer Wärmekapazität c . Die in der Praxis am häufigsten verwendeten Stoffe sind mit ihren spezifischen Wärmekapazitäten in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Häufig verwendete flüssige und feste Materialien zur Speicherung sensibler Wärme [3a, b].

	Fp [°C]	Temperaturbereich [°C]	ρ [g cm ⁻³]	c [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]
Wasser	0	0–100	0.98 [a]	4.19
Thermoöle	–70/–10	bis 350 [b]	0.87 [a]	2.1
KNO ₃ /NaNO ₂ /NaNO ₃ 53/40/7 [c]	142	bis 450	1.85 [a]	1.3
Na	98	–	0.84 [d]	1.26
Gußeisen	1150–1300	–	7.2 [d]	0.54
Aluminium	660	–	2.7 [d]	0.92
Schamotte	–	–	2.1–2.6 [d]	1.0
Al ₂ O ₃	1700	–	3.0 [d]	1.0
MgO	1700	–	3.0 [d]	1.0
Gestein	–	–	1.9–2.6 [d]	0.8–0.9
Beton	–	–	–	0.9

[a] Mittlere Dichte in angegebenem Temperaturbereich. [b] Einige Thermoöle auch bis 390 °C. [c] Gew.-%. [d] Bei Zimmertemperatur.

Eine weitere grundsätzliche Methode zur reversiblen Wärmespeicherung besteht darin, Wärme durch den Phasenübergang eines Feststoffs in eine Flüssigkeit in Form von Latentwärme zu speichern. Der Vorteil gegenüber der Speicherung sensibler Wärme ist die höhere Energiedichte und die Temperaturkonstanz während des Speicher- bzw. Rückgewinnungsprozesses. Im Gegensatz zu Speichern für sensible Wärme befinden sich die Latentwärmespeicher noch im Entwicklungsstadium. In Tabelle 2 sind die hierfür in Frage kommenden Stoffe zusammengestellt.

Tabelle 2. Kenndaten einiger potentieller Latentwärmespeicher [3a, b].

	Fp [°C]	Schmelzwärme [kJ kg ⁻¹]
Salzhydrate	0–150	100–300
Paraffine	20–65	150–200
LiOH	471	1080
LiF	848	1050
NaCl/MgCl ₂ 48/52 [a]	450	431
LiF/MgF ₂ 67/33 [a]	741	900
NaF/MgF ₂ 67/33 [a]	832	618
NaCl/KCl/MgCl ₂ 24.5/20.5/55 [a]	385–393	410

[a] Gew.-%.

Die Forderung nach hohem Energie-Inhalt pro Gewicht- und Volumeneinheit (insbesondere für die mobilen Energieträger^[7]) sowie hoher exergetischer Qualität und konstanter Temperatur, aber auch nach unbegrenzter Lagerfähigkeit der gespeicherten Energie, führt dazu, daß der Wärmebedarf in den meisten Fällen nicht durch sensible Wärme, sondern nur durch chemisch gespeicherte Energie, d. h. durch Brennstoffe, befriedigt werden kann. Ein Vorteil chemisch gespeicherter Energie ist zudem ihre unmittelbare Wandelbarkeit nicht nur in Wärme, sondern mit einem hohen Wirkungs-

grad auch in andere Energieformen (z. B. in elektrische Energie über Brennstoffzellen). Die prinzipielle Möglichkeit, Wärme in chemische Energie umzuwandeln, behandelt der folgende Abschnitt.

4. Energiespeicherung aus der Sicht des Chemikers; reversible und irreversible chemische Energie- und Wärmespeicherung

Eine Zusammenstellung der bekanntesten Brennstoffe und ihrer Energiedichten enthält Tabelle 3. Im allgemeinen liegen die Energiedichten der herkömmlichen Energieträger wesentlich höher als die der potentiellen reversiblen chemischen Energiespeichersysteme (vgl. Tabelle 4). Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß diese hohen Energiedichten aus dem Umstand resultieren, daß die Verbrennung normalerweise in einem offenen System unter Zufuhr von Luftsauerstoff stattfindet, die bei der Energiedichteberechnung nicht berücksichtigt wird^[8]. Würde man die Verbrennung in einem geschlossenen System durchführen und bei der Energiedichteberechnung den Sauerstoff berücksichtigen, so verminderte sich z. B. im Falle des Wasserstoffs für Raketenantrieb die Energiedichte des Systems auf 14×10^3 kJ kg⁻¹ und im Falle von Benzin auf 10×10^3 kJ kg⁻¹.

Tabelle 3. Gängige Brennstoffe und ihre Energiedichten.

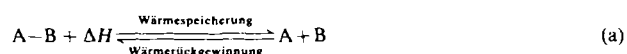
Brennstoff	Energiedichte [kJ kg ⁻¹]
Wasserstoff	125×10^3
Methan	48×10^3
Benzin	44.5×10^3
Heizöl	39.6×10^3
Kohle	29.9×10^3
Holz	15.1×10^3
Ethanol	28.8×10^3
Methanol	21.6×10^3

Ein gravierender Nachteil der herkömmlichen Energieträger einschließlich des Wasserstoffs^[9] ist die praktische Irreversibilität ihrer Verbrennungsreaktionen. Die Verbrennungsprozesse spielen sich weit unterhalb der Temperaturen ab, bei denen die Verbrennungsprodukte CO₂ und H₂O mit Brennstoffen und Sauerstoff im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Dies bedeutet, daß eine Rückführung der Verbrennungsprodukte CO₂ und/oder H₂O in Brennstoffe und O₂ auf direktem thermochemischem Wege wegen der hierfür benötigten extrem hohen Temperaturen ausgeschlossen ist. Die indirekten thermochemischen^[10] Wege, dies für H₂O zu erreichen, werden derzeit eingehend untersucht, die photochemischen^[11] befinden sich dagegen noch immer in einem frühen Entwicklungsstadium.

Im folgenden wollen wir uns auf die Probleme der Wärmespeicherung beschränken. Ihre Bedeutung wird unmittelbar aus der Tatsache erkennbar, daß – sieht man einmal von fossilen Energieträgern ab – die wichtigsten übrigen Primärenergiequellen, Atomkern und Sonne, ihre Energie in Form hochwertiger Wärme bzw. in Form unmittelbar in hochwertige Wärme umwandelbarer elektromagnetischer Strahlung liefern.

Unabhängig davon, ob Atomkern oder Sonne die Primärenergiequelle ist, sind wir in jedem Fall angehalten, neue, reversible (d. h. geschlossene) umweltkonforme Kreisläufe der Wärmespeicherung zu entwickeln. Dabei soll es sich, wie am Schluß des vorhergehenden Abschnitts dargelegt, bevorzugt um reversible chemische Systeme handeln. Wie aber läßt sich Wärme reversibel in chemische Energie umwandeln?

Bei der reversiblen thermochemischen^[12] Energiespeicherung wird die Reaktionswärme einer reversiblen chemischen Reaktion in Form chemischer Energie gespeichert. So kann z. B. eine Verbindung vom Typ A–B unter Wärmeeaufnahme (positives ΔH , endothermer Vorgang, Wärmespeichervorgang) reversibel in die Komponenten A und B (Moleküle oder Atome) dissoziieren und damit die Wärmemenge ΔH in die dem System A + B innewohnende chemische Energie



umwandeln [Gl. (a)]. Wird die Rückreaktion von A + B zu A–B durch Abtrennung des Stoffes A von B oder durch die Abwesenheit eines Katalysators im Falle einer katalytischen Reaktion verhindert, so kann die in chemischer Form gespeicherte Wärmemenge ΔH auch ohne Wärmedämmung beliebig lange Zeit verlustfrei gespeichert werden. Beim Zusammenbringen von A und B oder durch Katalyse läuft die Reaktion im umgekehrten Sinne ab, wobei ΔH freigesetzt wird^[13] (exothermer Vorgang, Wärmerückgewinnung). Befindet sich A–B mit A + B im chemischen Gleichgewicht, so wird die Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung A + B oder A–B allein von der Wärmezufuhr zum oder der Wärmeabfuhr vom System abhängig sein („selbstregulierende Systeme“, „chemische Pufferung der Wärme“).

Für die Auswahl reversibler chemischer Reaktionen zur Wärmespeicherung sind zunächst die folgenden beiden thermodynamisch bedingten Kriterien ausschlaggebend: Um möglichst hohe Energiedichten zu erreichen, muß die Reaktion eine möglichst hohe Reaktionswärme ΔH aufweisen; zudem soll sie aus prozeßtechnischen Gründen in einem an die Wärmequelle angepaßten Temperaturbereich umkehrbar sein. Schon wegen der auftretenden Material- und Wärmedämmungsprobleme sind dabei allzu hohe Temperaturen (z. B. oberhalb 1000 °C) nicht geeignet^[14]. Das Erreichen hoher Energiedichten ist jedoch im allgemeinen nur bei Reaktionen mit hohen Umkehrtemperaturen T^* ^[15] möglich. Mit anderen Worten: Die Umkehrbarkeit (Reversibilität) einer chemischen Reaktion bei akzeptabel niedrigen Temperaturen ist nur durch Einbuße an Energiedichte zu erreichen. Im Vergleich zur irreversiblen Energiespeicherung (Brennstoffe) müssen also Kompromisse bezüglich der Energiedichte in Kauf genommen werden.

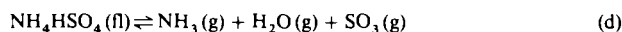
Für eine chemische Reaktion im Zustand des Gleichgewichts gilt Gleichung (b).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (b)$$

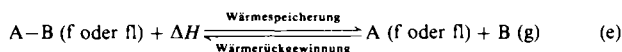
Daraus folgt für die Umkehrtemperatur in erster Näherung^[15] Gleichung (c).

$$T^* = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (c)$$

Es ergibt sich also, daß die Umkehrtemperatur T^* dann eine bestimmte Höhe nicht überschreitet und trotzdem hohe Energiedichten (vgl. ΔH) erreicht werden können, wenn die Reaktion unter großer Entropieänderung ΔS abläuft^[8, 16]. Die höchsten Entropieänderungen weisen Dissoziationsreaktionen mit gasförmigen Reaktionsprodukten und möglichst hoher Differenz zwischen den Molzahlen der Ausgangs- und Endprodukte auf [siehe z. B. Gl. (d)]^[16].



Besonders geeignet zur Wärmespeicherung sind nach *Alefeld*^[17] heterogene Verdampfungsreaktionen, d. h. Reaktionen vom Typ (e), da bei diesen außer der relativ niedrigen



Umkehrtemperatur T^* der prozeßtechnisch außerordentlich günstige Umstand hinzukommt, daß dank der verschiedenen Aggregatzustände die Stoffe A und B leicht voneinander getrennt werden können. Den thermodynamischen und trenntechnischen Vorteilen der heterogenen Verdampfungsreaktionen steht allerdings der Nachteil des erheblichen Volumenzuwachses und der damit verbundenen Verminderung der volumetrischen Energiedichte des Gesamtsystems gegenüber (zur Lösung dieses Problems im Falle des MgH_2 -Mg-Systems siehe Abschnitt 6). Außer energetischen und thermodynamischen Faktoren ist eine Reihe zusätzlicher Kriterien bei der Auswahl der Reaktionen zur reversiblen thermochemischen Wärmespeicherung wichtig:

- vollständige Reversibilität der Reaktion über eine große Zahl von Arbeitscyclen, d. h. ohne Nebenreaktionen und dadurch bedingten Verlust an Speicherkapazität;
- ausgezeichnete Kinetik des Wärmebe- und -entladungsprozesses;
- hohe Lebensdauer und Aktivität des Katalysators im Falle katalytischer Reaktionen;

- Möglichkeiten der Kontrolle des wärmeerzeugenden Prozesses durch Trennung der Komponenten voneinander oder vom Katalysator;
- möglichst geringe Wärmestrahlungsverluste;
- Wärmebe- und -entladung im gewünschten Temperaturbereich;
- möglichst gleichbleibende, kontrollierbare Temperatur während des Wärmeentladungsprozesses;
- einfache Durchführung, geringe Prozeßkosten;
- keine oder nur geringe Hystereseerscheinungen; möglichst geringe Temperaturdifferenzen zwischen der Be- und Entladung, d. h. geringer Exergieverlust;
- gute Wärmetransportmöglichkeiten vom und zum Reaktionsbett;
- Zugänglichkeit der Speichermaterialien in großen Mengen und mit niedrigen Kosten;
- keine Umwelt- und Brandrisiken beim Umgang mit den Speichermaterialien und bei der Prozeßdurchführung; geringe Toxizität und Korrosivität der verwendeten Stoffe.

Angehts der vielen Kriterien ist es offensichtlich, daß bei der Auswahl der Reaktionen Kompromisse eingegangen werden müssen.

Einige bekannte Reaktionstypen, deren Anwendbarkeit zur reversiblen thermochemischen Wärmespeicherung derzeit untersucht wird, gibt Tabelle 4 wieder. Von den katalytischen Gasdissoziationen wurden insbesondere die Dissoziation von SO_3 zu SO_2 und O_2 (Solchem-Prozeß) sowie die Dissoziation von NH_3 zu N_2 und H_2 als reversible Reaktionen für die Speicherung von Solarenergie untersucht. Dabei werden Probleme, die sich beim technisch ausgereiften NH_3 -Verfahren ergeben (Katalyse der Hin- und Rückreaktion, Trennung der Reaktanten, Korrosivität und Toxizität), geringer eingeschätzt als bei der SO_3 -Dissoziation^[18]. Die thermische Dissoziation von NH_4HSO_4 wird vor allem wegen der hohen Energiedichte bei vergleichsweise niedriger Reaktionstemperatur als ein Kandidat für die thermochemische Energiespeicherung angesehen. Das in der Kernforschungsanlage Jülich in einem Pilotprojekt betriebene

Tabelle 4. Einige reversible Reaktionen zur potentiellen thermochemischen Energiespeicherung [3a, b].

Reaktionstyp	Beispiele	Temperaturbereich [°C]	Energiedichte [kJ kg^{-1}]
Katalytische oder thermische Dissoziation	$\text{SO}_3 \xrightleftharpoons{\text{Kat.}} \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ [a]	520–960	1235
	$\text{NH}_4\text{HSO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$	927–427	2011
Dampfpreformierung von Methan (Eva-Adam)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{Kat.}} \text{CO} + 3\text{H}_2$	480–1195	6053
Dehydrierung von Ethan und Cyclohexan	$\text{C}_2\text{H}_6 \xrightleftharpoons{\text{Kat.}} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	–	–
	$\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightleftharpoons{\text{Kat.}} \text{C}_6\text{H}_{10} + 3\text{H}_2$	–	–
Dehydratisierung von Metallhydroxiden, Salzhydraten, Säuren und Zeolithen	$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	572–402	1415
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	–	3180
	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	–	–
	$\text{Zeolith}/\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zeolith} + \text{H}_2\text{O}$	50–150	974–1370
NH_3 -Abspaltung aus Salz-Ammoniak-Addukten	$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$	32–100	745
Thermische Dissoziation von Metallcarbonaten	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	–	1780
	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$	427–327	1200
Thermische Desoxygenierung von Metalloxiden	$\text{Na}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$	650–975	1537
	$2\text{K}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$	300–800	2148
	$\text{BaO}_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + 1/2 \text{O}_2$	300–825	528
Thermische Dehydrierung von Metallhydriden	siehe Abschnitt 5 und Tabelle 5		

[a] Solchem-Prozeß

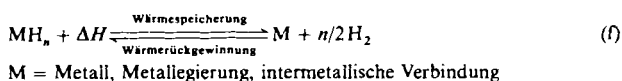
Eva-Adam-Verfahren beruht auf der bekannten Dampfreformierung von Methan zu CO und H₂. Das Verfahren wurde vor allem für den Transport von Kernreaktorwärme auf kaltem Wege (Prinzip des chemischen Wärmerohrs) zu entfernten Verbrauchern entwickelt^[19].

Wegen der Forderung nach vollständiger Reversibilität, d.h. Abwesenheit von Nebenreaktionen, wurden von den organischen Reaktionen außer der Methanreformierung bisher lediglich die reversiblen katalytischen Dehydrierungen von Cyclohexan, Methylcyclohexan und Ethan zu Benzol, Toluol bzw. Ethen in Betracht gezogen^[20]. Alle übrigen in Tabelle 4 aufgeführten Reaktionen gehören in die Kategorie der heterogenen Verdampfungsreaktionen. Gut untersucht wurden insbesondere die Dehydratisierungsreaktionen von gelöschtem Kalk, Ca(OH)₂, zur Speicherung solarer Wärme, von Salzhydraten (z. B. MgCl₂ · 6H₂O) und von H₂SO₄ sowie die reversible Wasseradsorption an Zeolithe^[21]. Relativ wenig ist dagegen über die thermische Dissoziation von Metallcarbonaten und die reversible thermische Dissoziation einiger Metalloxide bzw. Peroxide („reversible Oxidation“) bekannt. Über die einfache Trennung der gasförmigen Reaktionsprodukte von den jeweiligen Feststoffen hinaus wirkt sich bei der Dehydratisierung und der thermischen Dissoziation von Ammoniak-Addukten und Carbonaten die leichte Kondensierbarkeit von Wasserdampf, NH₃ und CO₂ positiv aus, weil dadurch der große Raumbedarf für die Gaszwischenlagerung entfällt. Der besondere Vorteil der „reversiblen Oxidation“ im Vergleich zu anderen reversiblen Reaktionen wäre die mögliche Wärmespeicherung im offenen System^[18].

Bis auf wenige Ausnahmen (Eva-Adam-Verfahren^[19], Na₂S · H₂O-System^[22]) sind die Untersuchungen der genannten Reaktionen bisher nicht über den Labormaßstab hinausgegangen. In vielen Fällen wurde die Eignung der vorgeschlagenen Reaktionen nur anhand der vorhandenen physikochemischen Daten eingeschätzt, während Untersuchungen der Systeme unter den konkreten Bedingungen der Wärmebe- und -entladung, z. B. Cyclentests, fehlen. Nur so ist verständlich, daß sämtliche zur Zeit existierenden großen solarthermischen Speicheranlagen auf der Basis sensibler Wärme funktionieren^[23].

5. Metallhydride als reversible chemische Energiespeicher

Zu den reversiblen chemischen Systemen, die die Kriterien für die thermochemische Wärmespeicherung in vielen Punkten gut erfüllen, gehören zahlreiche Metallhydrid-Metall-Systeme^[24]. Eine Besonderheit der reversiblen Metallhydrid-Metall-Reaktionen im Vergleich zu anderen heterogenen Verdampfungsreaktionen (vgl. Tabelle 4) ist, daß der bei der thermischen Beladung der Systeme freigesetzte Wasserstoff gleichzeitig der chemische Brennstoff höchster Energiedichte (vgl. Tabelle 3) ist, der als möglicher zukünftiger sauberer sekundärer Energieträger angesehen wird^[9].



Da die reversible Reaktion vieler Metalle, Metallegierungen und intermetallischer Verbindungen mit Wasserstoff [Gl. (f) von rechts nach links] unter anderem als eine Methode zur sicheren *Wasserstoffspeicherung* bei hoher Dichte bezüglich Gewicht und Volumen für den Wasserstofftransport und als Brennstoff für Kraftfahrzeuge, Brennstoffzellen usw.^[24, 25] intensiv untersucht wird, sind die Metallhydrid-Metall-Systeme als reversible Energiespeicher im doppelten Sinne, nämlich als Wasserstoff- und als Wärmespeicher, zu betrachten. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen diesen beiden Verwendungsarten besteht darin, daß im ersten Fall die freiwerdende Reaktionswärme der Hydridbildung als Nutzwärme dient und der Wasserstoff im geschlossenen System über viele Wärmespeichercyclen erhalten bleibt, während im zweiten Fall – in einem offenen System – der aus dem Hydrid freigesetzte Wasserstoff als Energieträger irreversibel zu Wasser verbrannt wird. Naturgemäß kann aus Metallhydrid-Metall-Systemen als reversiblen Wärmespeichern weniger Energie freigesetzt werden als irreversibel aus Wasserstoff; sie beträgt jedoch z. B. beim MgH₂-Mg-System bis zu einem Drittel der Energie des im Hydrid gebundenen Wasserstoffs.

Die Eigenschaften vieler Metallhydrid-Metall-Systeme als reversible Wasserstoffspeichermaterialien sind bestens bekannt und anhand zahlreicher Wasserstoffbe- und -entladungscyclen eingehend geprüft; derartige Systeme werden bereits kommerziell zur Herstellung höchstreinen Wasserstoffs^[25] und als inhärent sichere Wasserstoffspeichergeäte^[25] genutzt. Ihr Einsatz als Arbeitsstoffe für thermochemische Wärmepumpen, unter anderem auch für Klimaanlage, wird bereits in größerem Maßstab erprobt, eine kommerzielle Anwendung steht jedoch noch aus^[26].

Anhand der Temperatur T_z , bei der die Zersetzungsdrücke Werte von $p_{\text{H}_2} \geq 1$ bar erreichen, werden Metallhydride nach *Buchner*^[24a] in Tief- ($50 \geq T_z \geq -30^\circ\text{C}$ oder tiefer), Mittel- ($200 \geq T_z \geq 100^\circ\text{C}$) und Hochtemperaturhydride ($T_z \geq 200^\circ\text{C}$) eingeteilt. In Tabelle 5 sind einige bekannte Metall-

Tabelle 5. Kenndaten einiger als Energiespeicher verwendeter reversibler Metallhydrid-Metall-Systeme.

Metallhydrid-Metall-System	H ₂ -Gehalt [Gew.-%]	g H ₂ pro cm ³ Hydrid [a]	H ₂ -Diss.-druck des Hydrids/ T_z	ΔH [kJ pro mol H ₂]	Energiedichte [kJ kg ⁻¹]	
					Wärmespeicher	H ₂ -Speicher
FeTiH _{1,93} -FeTi	1.8	0.1	3.5 bar/20 °C	28 [b]	~ 300	2200
LaNi ₅ H ₆ -LaNi ₅	1.4	0.09	2 bar/20 °C	32	200	1700
Mg ₂ NiH ₄ -Mg ₂ Ni	3.8	0.08	1 bar/245 °C	65	1260	4600
MgH ₂ -Mg	7.6	0.1	1 bar/284 °C	75	3079	9000

[a] Dichte des Hydrids aus Röntgenstrukturanalysen berechnet. [b] Gültig für die Reaktion FeTiH_{1,0}-FeTiH_{0,1}.

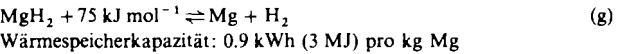
hydrid-Metall-Systeme mit ihren Kenndaten zusammengestellt. Die TT-Hydride sind durch relativ niedrige Wasserstoffgehalte (1.3–2.0 Gew.-%) und geringe Hydrierwärme gekennzeichnet; sie haben also geringe Energiedichten als Wasserstoff- und als Wärmespeichermaterialien. Zur Freisetzung des Wasserstoffs aus diesen Hydriden genügen daher

schon geringe Wärmemengen auf niedrigem Temperaturniveau (Umgebungswärme). Die TT-Hydride eignen sich unter anderem als Arbeitsstoffe für Wärmepumpen, Klimaanlagen und für die Kälteerzeugung (siehe Abschnitt 6). Von Nachteil sind die relativ hohen Legierungskosten. Bei HT-Hydriden werden Wasserstoffgehalte von 3.8 (Mg₂NiH₄) bis 7.6 Gew.-% (MgH₂) erreicht. Infolge der großen Stabilität ihrer M-H-Bindungen haben sie hohe Hydrierwärmen. Allen Hydriden gemein ist ein hoher Wasserstoffgehalt bezüglich der Volumeneinheit des Speichermaterials; er ist höher als in flüssigem Wasserstoff (0.075 g cm⁻³ bei 20 K).

6. Magnesiumhydrid als Energiespeicher; Erzeugung und mögliche Anwendung von aktiven MgH₂-Mg-Systemen als Wasserstoffspeicher und Hochtemperatur-Wärmespeicher

Da Magnesium das leichteste der für die Wasserstoffspeicherung in Frage kommenden Metalle bzw. Metallegierungen ist, wird in MgH₂ der höchste Wasserstoffgehalt^[27] und damit die höchste Energiedichte (9 MJ pro kg Mg) aller als Wasserstoffspeichermaterial verwendeten Hydride erreicht. Weitere prinzipielle Vorteile des MgH₂ als Energiespeichermaterial sind der niedrige Preis von Magnesium, seine enorme Verbreitung in der Natur^[28] sowie seine Umweltverträglichkeit. Außerdem ist die Wasserstoffspeicherung in Form von MgH₂ sicherer als die konventionelle Speicherung in Druckbehältern.

Der Nachteil von Magnesiumhydrid als Wasserstoffspeicher, daß zum Austreiben des Wasserstoffs eine relativ große Wärmemenge [75 kJ mol⁻¹, Gl. (g)] auf einem hohen Tem-



peraturniveau benötigt wird, kommt der Verwendung des MgH₂-Mg-Systems als Wärmespeicher zugute, indem prinzipiell eine Wärmemenge von 75 kJ pro mol oder 0.9 kWh pro kg Mg auf einem vom Wasserstoffdruck (1 bis > 100 bar) abhängigen Temperaturniveau zwischen 300 und ca. 500 °C gespeichert werden kann (Tabelle 6 und Abb. 3). Zur möglichen Wärmespeicherung in der Technik steht damit ein außerordentlich interessanter Temperaturbereich zur Verfügung. Wärmeenergie auf diesem Temperaturniveau

Tabelle 6. Temperaturabhängiger Wasserstoffdissoziationsdruck von Magnesiumhydrid p_{H₂}.

T [°C]	p _{H₂} [bar] [a]	T [°C]	p _{H₂} [bar] [b]
280	0.9	400	19.4
290	1.2	410	23.9
300	1.6	420	29.2
310	2.2	430	35.5
320	2.8	440	43.0
330	3.7	450	51.8
340	4.8	460	62.0
350	6.2	470	74.0
360	7.9	480	87.8
370	10.0	490	103.7
380	12.5	500	121.9
390	15.6		

[a] Eigene Messungen. [b] Aufgrund eigener Messungen extrapoliert.

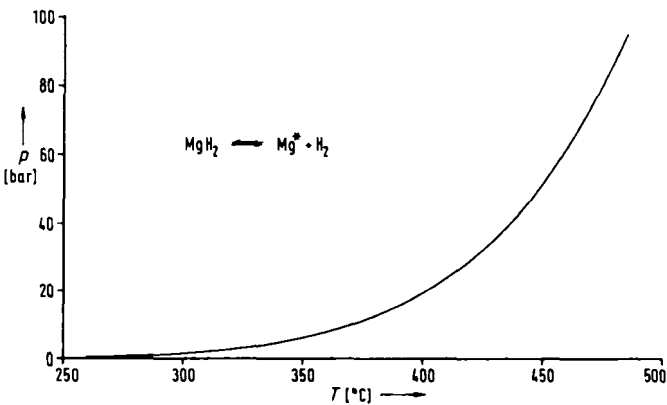


Abb. 3. Wasserstoffdissoziationsdruck von Magnesiumhydrid in Abhängigkeit von der Temperatur.

kann mit einem guten Wirkungsgrad in andere Energieformen, insbesondere in mechanische (Dampfturbinen, Stirlingmotoren) und elektrische oder über thermoelektrische Zellen direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. In diesem Temperaturbereich sind für derartige Zwecke keine vergleichbar geeigneten thermochemischen Systeme bekannt. Derzeit werden für Hochtemperaturwärme zwischen 300–500 °C Wärmespeicher auf der Basis sensibler bzw. latenter Wärme (vgl. Tabelle 1 und 2) eingesetzt.

Im Vergleich zu den konventionellen Wärmespeichermaterialien im angesprochenen Temperaturbereich bietet Magnesiumhydrid die Vorteile, daß seine Energiedichte um mehr als eine Größenordnung höher ist (vgl. Tabelle 1) und daß die Wärme über beliebig lange Zeiträume chemisch gespeichert sowie verlustfrei umgewandelt werden kann. Anders als bei Speichern von sensibler Wärme, bei denen die Temperatur und damit die exergetische Qualität der entnommenen Energie im Verlauf des Entladungsprozesses ständig abnimmt (siehe Abschnitt 3), bleibt sie wegen des horizontalen Verlaufs der Konzentration-Druck-Isotherme des MgH₂-Mg-Systems (Abb. 4) während der Hydrierung des Magnesiums

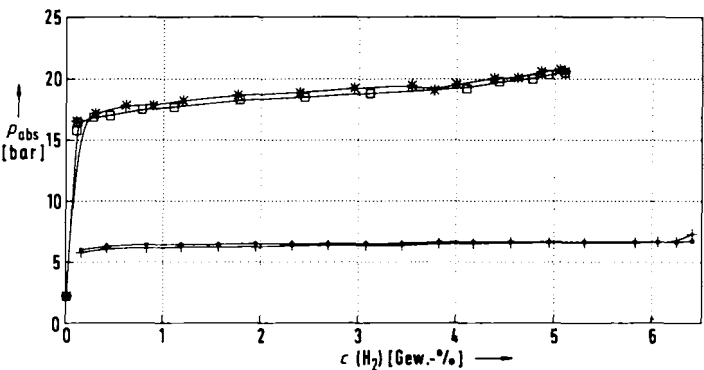


Abb. 4. Konzentration-Druck-Isothermen bei 352 °C (■ Absorption, □ Desorption) und 402 °C (● Absorption, ○ Desorption) für das MgH₂-Mg-System (Ni-dotiertes 270mesh-Mg-Pulver).

so lange erhalten, wie der Wasserstoffdruck über dem Magnesium konstant gehalten wird. Durch Vorgabe des H₂-Druckes läßt sich zudem die gewünschte Wärmeabgabetemperatur einstellen, denn jedem Wasserstoffdruck entspricht eine genau festgelegte Gleichgewichtstemperatur (vgl.

Tabelle 6). Darüber hinaus bietet sich der steile Anstieg des H_2 -Gleichgewichtsdruckes im Bereich von 300–500 °C (vgl. Abb. 3) für eine Wärmetransformation (Anhebung von Wärme auf ein höheres Temperaturniveau) und für die Wasserstoffkompression an^[26d].

Die Nachteile der Hydridwärmespeicher im Vergleich zu Wärmespeichern auf der Basis sensibler Wärme sind ihre derzeit noch nicht abschätzbaren Kosten (zur Zeit existieren noch keine funktionsfähigen Anlagen dieses Typs) und die Notwendigkeit, den aus dem Hydrid freigesetzten Wasserstoff zwischenzuspeichern. Die Wärmeleitfähigkeit ist mit denen konventioneller Wärmespeicher vergleichbar. Die Zwischenspeicherung des freigesetzten Wasserstoffs in einem mit anderen thermodynamischen Eigenschaften ausgestatteten Metall-Metallhydrid-System kann andererseits von großem Nutzen sein, da durch Kopplung zweier Metallhydrid-Speichersysteme eine chemische Wärmepumpe entsteht, die zur Wärmetransformation und zur Kälterzeugung dienen kann^[26, 29] (siehe unten).

Die Synthese von MgH_2 ^[30] aus den Elementen wurde erstmals von *Wiberg* et al. 1951 beschrieben^[31]. Seit dem Vorschlag von *Alefeld*^[17] wird das MgH_2 -Mg-System wegen seiner günstigen thermodynamischen Eigenschaften als möglicher Kandidat für Wärmespeicherung diskutiert. Eine ingenieurtechnische Betrachtung ließ jedoch keine Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu Wärmespeichern auf Basis der sensiblen Wärme erkennen^[32], vor allem wegen der gering eingeschätzten Wärmeleitfähigkeit des MgH_2 -Mg-Reaktionsbettes, zu deren Behebung besondere Maßnahmen erforderlich schienen, und wegen unzureichender Reaktionsgeschwindigkeit. Daß seinerzeit keine experimentellen Untersuchungen in dieser Richtung unternommen worden sind, mag unter anderem an der bekannten mangelnden chemischen Reaktivität des reinen MgH_2 -Mg-Systems^[33] liegen. Wie jedoch eigene Versuche zeigen, sind die genannten Unzulänglichkeiten bei aktiven MgH_2 -Mg-Systemen nicht vorhanden.

Durch die Arbeiten von *Reilly* und *Wiswall*^[34] wurde bekannt, daß die intermetallische Verbindung Mg_2Ni wie auch Mg-Ni-Legierungen eine höhere Hydrier-Dehydrier-Geschwindigkeit als reines Magnesium aufweisen. Diese Entdeckung führte in der Folgezeit zu zahlreichen Versuchen, durch Legieren von Magnesium mit Fremdmetallen^[33, 35] die Kinetik dieser Systeme bei der Be- und Entladung mit Wasserstoff zu verbessern. Eine metallurgisch erzeugte Mg-Legierung mit ca. 10 Gew.-% Ni^[35, 36] wurde als Wasserstoffspeichermaterial für Fahrzeuge mit Wasserstoffantrieb in Betracht gezogen, kann aber für diesen Zweck nur in Kombination mit einem TT-Metallhydridspeicher oder einer Zusatzheizung verwendet werden^[37], da der Energie-Inhalt der Auspuffgase auf dem erforderlichen Temperaturniveau nicht ausreicht, um den Wasserstoff aus dem Speicher auszutreiben.

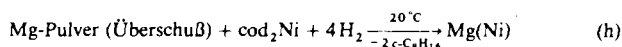
Unsere chemischen Arbeiten zur Energiespeicherung befassen sich im wesentlichen mit der Verbesserung der Kinetik der Dehydrierung bzw. Hydrierung der aktiven MgH_2 -Mg-Systeme. Am Anfang stand die homogenkatalytische^[38] Synthese von Magnesiumhydrid^[39]. Die überlegene Geschwindigkeit der Dehydrierung des so erhaltenen Magnesiumhydrids (im folgenden MgH_2^*) sowie der Hydrierung des daraus resultierenden aktiven Magnesiums (Mg^*)^[33, 40] gab den Anstoß zu den Untersuchungen über deren Einsatz als

Energiespeichermaterial. Darüber hinaus fanden MgH_2^* und Mg^* aufgrund ihrer allgemein hohen chemischen Reaktivität Verwendung in organischen und anorganischen Synthesen^[41], z. B. bei der nichtmetallurgischen Darstellung von intermetallischen Verbindungen, ihren Hydriden und Carbiden^[42]. Im folgenden wird ein Überblick über die neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Energiespeicherung gegeben (frühere Arbeiten siehe^[33]).

Die allgemein hohe chemische Reaktivität von MgH_2^* beruht darauf, daß es in Form von Mikrokristallen (0.05 µm) mit einer oxidfreien und spezifisch hohen Oberfläche (70–180 m² g⁻¹) vorliegt^[41]. Als Ursachen für die überlegene Dehydrier-Rehydrier-Kinetik werden außerdem die Fehlstellen im Kristallgitter durch Verunreinigungen wie MgO und $MgCl_2$ sowie der katalytische Effekt der Übergangsmetalle (Ti, Cr) diskutiert^[43], die als homogen in THF gelöste Katalysatoren bei der Hydrierung eingesetzt werden und als Rückstände im Feststoff verbleiben. Daher wurden MgH_2^* -Proben mit geringen Anteilen an Übergangsmetallen (eingesetzt in Form löslicher Organometallverbindungen) dotiert und untersucht. Es stellte sich heraus, daß sowohl die Geschwindigkeit als auch das Ausmaß der Dehydrierung/Rehydrierung durch die Dotierung von MgH_2^* mit 0.5–3 Gew.-% Übergangsmetallkomplexen, insbesondere Nickelkomplexen, wesentlich verbessert werden kann^[44].

MgH_2^* hat als Energiespeichermaterial jedoch die Nachteile, daß es hochpyrophor und seine Herstellung relativ aufwendig ist. Es lag nahe, die beschriebene Dotierungsmethode zur Verbesserung der Eigenschaften der kommerziell verfügbaren Magnesiumpulver anzuwenden. Dies führte zur Entwicklung mehrerer relativ einfacher Verfahren zur Herstellung von Speichermaterialien auf der Basis von Mg-Pulvern^[44].

Im allgemeinen werden feinverteilte Magnesiumpulver (bevorzugt 270 mesh oder feiner) oder Magnesiumhydrid mit einer Lösung eines geeigneten Übergangsmetallkomplexes behandelt, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff. Auf diese Weise wird das betreffende Übergangsmetall äußerst fein verteilt an der Oberfläche der Mg- bzw. MgH_2 -Partikel abgeschieden. Die Vorteile dieser Methode sind, daß bereits geringe Mengen Übergangsmetall zur Katalyse der Hydrier- und Dehydrierprozesse ausreichen und daß die so dotierten Magnesiumpulver an der Luft stabil sind. Eine typische Prozedur besteht darin, das Mg-Pulver mit einer Lösung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel (cod_2Ni)^[45] in Toluol unter Einleiten von Wasserstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck umzusetzen. Der Nickelkomplex wird dabei autokatalytisch zu Cyclooctan und Nickel hydriert, wobei Nickel in feinsten Verteilung auf der Oberfläche der Mg-Partikel abgeschieden wird [Gl. (h)].



Das auf diese Weise mit 2 Gew.-% Nickel dotierte Mg-Pulver (270 mesh) erwies sich in zahlreichen Tests als geeignetes Material zur Wasserstoff- und Wärmespeicherung; es wird zur Zeit in unseren im folgenden beschriebenen Versuchen als Standardmaterial verwendet. Seine Merkmale sind:

- reversibler Wasserstoffgehalt von 6–6.5 Gew.-%,
- zufriedenstellende Reaktivität bereits nach der ersten Hydrierung,

- Langzeitstabilität, nachgewiesen in Dauertests (z. B. 1800 Cyclen) im geschlossenen System,
- sehr geringe Absorptions/Desorptionshysterese^[46] und nahezu horizontaler Verlauf der Konzentration-Druck-Isothermen (vgl. Abb. 4),
- relativ gute Wärmeleitfähigkeit des festen MgH_2 -Mg-Speicherbettes während Hydrierung und Dehydrierung (Abb. 5)^[47].

Eine weitere Verbesserung der H_2 -Speicherkapazität und der Langzeitstabilität sowie die wirtschaftliche Optimierung der Herstellungsweise des Speichermaterials werden angestrebt^[48].

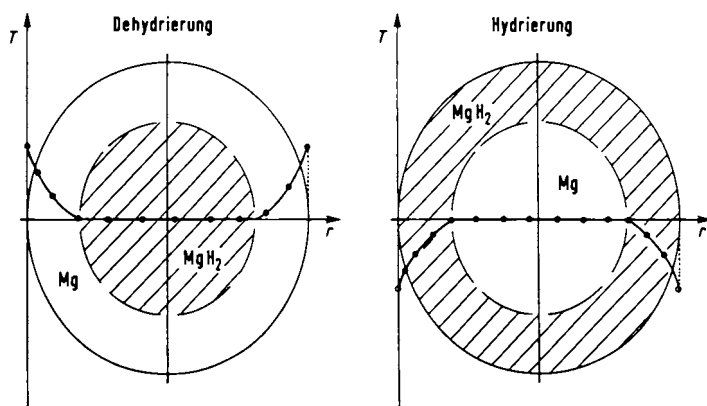
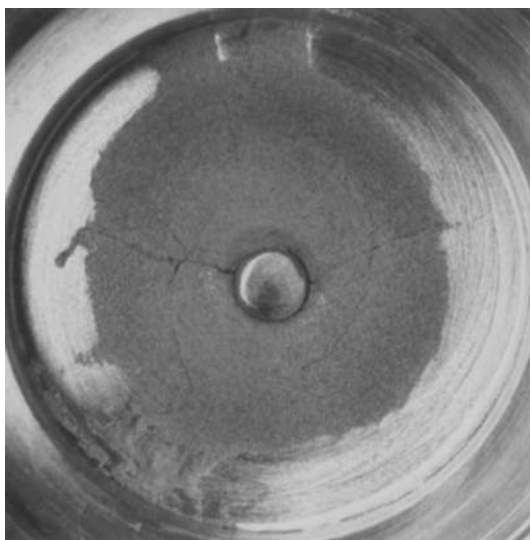


Abb. 5. Oben: geöffneter zylindrischer MgH_2 -Mg-Wärmespeicher mit einem Innendurchmesser von 70 mm, der von außen beheizt oder gekühlt wird. Bei der Dehydrierung, die wie der Wärmestrom von außen nach innen verläuft, wurde die Reaktion so abgebrochen, daß zwei zylindrische Zonen im Speicher vorliegen. Das grob angeschliffene Material zeigt klar den äußeren, metallisch glänzenden Ring aus Mg und den inneren aus MgH_2 . In der Mitte des Speichers befindet sich das zentrale Sintermetallrohr für die Zu- und Abfuhr des Wasserstoffs. Die Unregelmäßigkeiten im Außenring ergeben sich aus den Schwierigkeiten beim Planschleifen des spröden Materials. Durch Messung der dynamischen Temperaturkurven bei der Hydrierung und Dehydrierung in verschiedenen Tiefen des Hydridbettes kann mit Hilfe einer empirischen Formel die „gemittelte effektive Gesamtwärmeleitfähigkeit“ als praktischer Kennwert des aktiven MgH_2 -Mg-Systems im Stadium der chemischen Reaktion bestimmt werden. Dieses ist durch die unterschiedlichen Einzeleleitfähigkeiten des Stoffpaares MgH_2 -Mg gekennzeichnet, welches sich aus dem zunächst einheitlichen Ausgangsmaterial (MgH_2 oder Mg) bildet und stets durch die von außen nach innen wandernde Reaktionszone getrennt ist. Unten: Aus der sehr geringen Breite der Reaktionszone und dem dort auftretenden Temperaturknick kann geschlossen werden, daß die chemische Reaktionsgeschwindigkeit größer als die Wärmetransportgeschwindigkeit sein muß. Im umgekehrten Falle müßte sich die Reaktionszone über die gesamte Breite der Rohrfüllung erstrecken [47].

Bei unseren derzeitigen Arbeiten auf dem Gebiet der Energiespeicherung steht die Anwendung der aktiven MgH_2 -Mg-Systeme als HT-Wärmespeicher im Vordergrund^[8, 29]. Ein Wärmespeicher auf der Basis von MgH_2 , der nach dem Prinzip von Gleichung (g) arbeitet, besteht grundsätzlich aus einem drucksicheren Behälter, welcher mit einem zweiten zur Zwischenspeicherung des desorbierten Wasserstoffs verbunden ist. Ein Ventil reguliert den Wasserstoffstrom zwischen beiden Behältern. Zur Zwischenspeicherung des desorbierten Wasserstoffs bestehen drei Möglichkeiten: Speicherung in einem Gasometer unter Normaldruck, Speicherung unter dem Zersetzungsdruck des Magnesiumhydrids in einem Druckbehälter und Speicherung in einem TT-Metallhydrid. Die beiden letzten Möglichkeiten wurden von uns im Labormaßstab realisiert und untersucht^[29].

Die dritte Möglichkeit der Wasserstoffzwischenspeicherung basiert auf der Verwendung einer geeigneten Metalllegierung, die bei Wasserstoffaufnahme unter Abgabe von Wärme an die Umgebung in ein TT-Metallhydrid übergeht. Dieses ist in der Lage, den chemisch gebundenen Wasserstoff unter Aufnahme von Umgebungswärme wieder freizugeben. Dieser Weg ist, anwendungstechnisch gesehen, aus folgenden Gründen besonders interessant:

- Die Absorption des Wasserstoffs unter Bildung eines TT-Metallhydrids liefert TT-Wärme, welche zwischen 30 und 40% der HT-Reaktionswärme ausmacht und beispielsweise bei chemischen Wärmepumpen Verwendung finden kann.
- Bei der Desorption des Wasserstoffs aus dem TT-Metallhydrid wird Kälte erzeugt, welche zur Eisbereitung oder in der Klimatechnik einsetzbar ist.
- Die hohe Temperaturspreizung, welche in dem kombinierten Metallhydridsystem bei der Rückreaktion des Magnesiums zu Magnesiumhydrid auftritt, kann den Wirkungsgrad von thermodynamischen Maschinen wie Stirling-Motoren oder thermoelektrischen Zellen erhöhen.
- Durch Einspeisung von TT-Wärme – beispielsweise Abwärme aus industriellen Prozessen – in den TT-Teil des kombinierten Metallhydridsystems läßt sich dort der Wasserstoffdruck erhöhen, was zum Temperaturanstieg im HT-Teil führt (Wärmetransformation).
- Das Vorhaltevolumen für die Zwischenspeicherung von Wasserstoff ist gegenüber den beiden anderen Speichervarianten hier mit Abstand am kleinsten.

Zum Studium der genannten Prozesse wurde die in Abbildung 6 skizzierte Anordnung verwendet. Sektion A (HT-Wärmespeicher) enthält einen thermisch isolierten, zylindrischen Edelstahlbehälter, welcher mit 1054 g nickeldotiertem Magnesiumpulver (Standardmaterial)^[44] gefüllt ist. Über die obere horizontale Abdeckplatte dieses Behälters wird durch eine elektrische Heizplatte Wärme zugeführt. Sektion B (TT-Wärmespeicher) zeigt einen kommerziell erhältlichen^[49] TT-Metallhydridbehälter (Wasserstoffspeicherkapazität: 1 m^3) mit der Legierung Code 5800 ($\text{Ti}_{0.98} \text{Zr}_{0.02} \text{V}_{0.43} \text{Fe}_{0.09} \text{Cr}_{0.05} \text{Mn}_{1.2}$). Dieser ist in ein Wasser- oder ein Wasser/Glycolbad eingetaucht, dessen Temperatur durch einen Thermostaten auf einem vorwählbaren konstanten Temperaturniveau gehalten werden kann. Beide Behälter sind über eine Kupferrohrleitung für den Wasserstoffaustausch in beide Richtungen verbunden. Eine präzise Digitalwaage dient zur gravimetrischen Bestimmung des absorbierten/

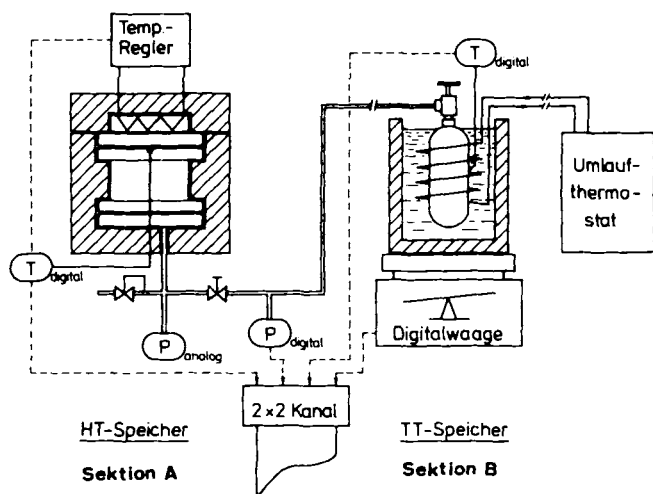


Abb. 6. Experimentelle Anordnung zum Studium der Wärmespeicherung und -rückgewinnung, bestehend aus einem MgH_2 -Mg-Speicher, der an einen TT-Metallhydridspeicher gekoppelt ist.

desorbierten Wasserstoffs im und aus dem TT-Metallhydridbehälter.

Mit der experimentellen Anordnung gemäß Abbildung 6 sind die folgenden Versuche zur Wärmespeicherung und -rückgewinnung durchgeführt worden, deren Ergebnisse in Tabelle 7 zusammengefaßt sind. Bei sämtlichen Experimenten war die Aufheizgeschwindigkeit (405 K h^{-1}) des MgH_2 -Behälters von Umgebungstemperatur bis auf die Endtemperatur von 425°C gleich. Diese Temperatur hielt man 5 h konstant. Die Temperatur, bei der der freigesetzte Wasserstoff von der TT-Metalllegierung absorbiert wurde, wurde hingegen in Intervallen von 10°C zwischen 10 und 40°C variiert.

Tabelle 7. Experimentelle Ergebnisse der Hochtemperaturwärmespeicherung und -rückgewinnung (Versuchsanordnung siehe Abb. 6).

T des TT-Metallhydrids $[\text{C}^\circ]$	Desorbierte H_2 -Menge aus MgH_2 [g]	Max. desorbierte H_2 -Menge pro Stunde $[\text{g h}^{-1}]$	durch Mg reabsorbierte H_2 -Menge [g]	Wärmeleistung des MgH_2 -Behälters [kW]	Wärmekapazität des MgH_2 -Behälters [kWh]
10	69	40.4	69(6.0 h)	0.26(2.5 h)	0.71
20	69.4	33.6	69(6.0 h) [a]	0.3(2.5 h)	0.71
30	60.6	26.0	62.6(6.0 h)	0.33(2.0 h)	0.65
40	36.4	24.0	37.6(6.0 h)	0.33(1.2 h)	0.38

[a] 60 g nach 2.5 h.

Die Menge an absorbiertem Wasserstoff in der TT-Metalllegierung, d. h. die Menge an desorbiertem Wasserstoff aus MgH_2 , wurde durch Wägen des betreffenden Behälters mit der Digitalwaage ermittelt (Tabelle 7, Spalten 2 und 3). Bei der Wärmerückgewinnung wird die Heizplatte entfernt, so daß die Wärme über die obere flache Abdeckplatte des Autoklaven an die Umgebung abgegeben werden kann. Die Mengen an desorbiertem Wasserstoff aus dem TT-Metallhydrid (die von Mg reabsorbiert werden) sind in Spalte 4 der Tabelle 7 verzeichnet. Die Aufzeichnung des bei 20°C durchgeführten Experimentes (Abb. 7) zeigt, daß das Austreiben des Wasserstoffs aus dem MgH_2 -Speicher nach ca. 4 h und die

Reabsorption, bei praktisch konstanter Geschwindigkeit, nach ca. 3 h beendet war.

Die Werte von Spalte 4 gelten nur für den Fall, daß die HT-Wärme über die obere horizontale, thermisch nicht isolierte Deckplatte des Behälters durch thermische Strahlung und natürliche Konvektion aus dem System abgeführt wurde. Ein bemerkenswerter Anstieg der Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit ist registrierbar, wenn während des Wasserstofftransfers auf die Deckplatte ein Topf mit kaltem Wasser gestellt wird, das nach kurzer Zeit siedet.

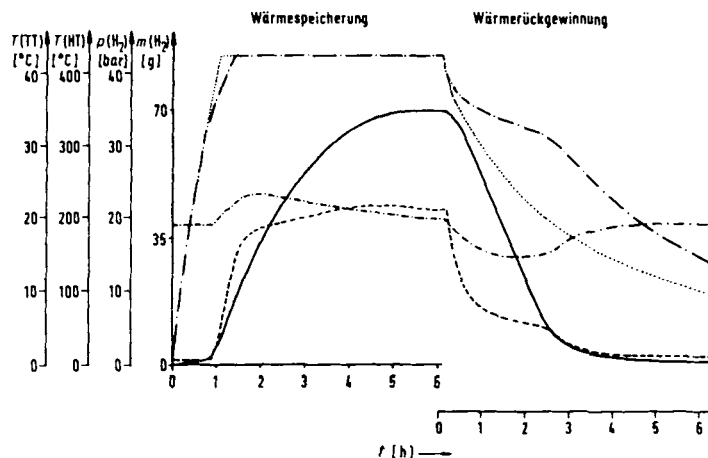


Abb. 7. Aufzeichnung eines mit der Versuchsanordnung nach Abbildung 6 durchgeführten Wärmespeichercyclus bei 20°C . — Massenzu- bzw. -abnahme des TT-Hydridspeichers, — Temperatur des Hochtemperaturspeichers, Temperatur des Tieftemperaturspeichers, - - - - - H_2 -Druck, - - - - - Aufheiz- bzw. Abkühlkurve des Hochtemperaturspeichers bei geschlossenem Ventil.

Auch die Zahlenwerte für die Wärmeleistung während der Resynthese des Magnesiumhydrids in Tabelle 7, Spalte 5, sind nur gültig, wenn die HT-Reaktionswärme gemäß vorstehend genannter Konditionen abgegeben wird. In einem bei 10°C auf der TT-Seite des Systems durchgeführten Experiment konnte eine Verbesserung der Wärmeleistung um den Faktor 2 beobachtet werden, wenn zur Wärmeabfuhr kaltes Wasser verwendet wurde.

Die ausgenutzte Wärmekapazität (Tabelle 7, Spalte 6) des Magnesiumhydridbehälters nimmt wie die maximal pro Stunde desorbierte H_2 -Menge mit steigender Temperatur des TT-Metallhydrids ab (Tabelle 7, Spalte 3).

Für die praktische Durchführung des Teilvorgangs der Wärmerückgewinnung innerhalb eines Reaktionscyclus muß die Mindestvorheiztemperatur im Magnesiumbehälter bekannt sein, ab welcher die Wasserstoffresorption selbsttätig einsetzt. Anhand von zwei Experimenten, bei denen der TT-Metallhydridbehälter auf 10 bzw. 20°C gehalten wurde, ließ sich zeigen, daß es für den Start der Wärmerückgewinnung ausreicht, den Magnesiumbehälter auf 150°C vorzuheizen.

Die interessanteste Anwendung des Speicherverbundes gemäß Abbildung 6 besteht darin, zugleich Eis mit dem TT-Metallhydridbehälter und HT-Wärme bei der Resorption von Wasserstoff im Magnesiumbehälter unter Rückbildung von Magnesiumhydrid zu gewinnen. Zur Demonstration dieses Doppeleffektes wird der Behälter mit der TT-Metalllegierung durch Wasser/Eiskühlung bei 0°C gehalten, bis der

Wasserstofftransfer vom Magnesiumhydridbehälter beendet ist. Unter diesen Bedingungen werden innerhalb 3 h 67.2 g Wasserstoff mit einer maximalen Liefermenge von 46.0 g h^{-1} von der TT-Metallegierung unter Bildung des entsprechenden Metallhydrids aufgenommen.

Nach Ablauf dieses Prozesses senkt man den TT-Metallhydridbehälter in ein Wasserbad mit einer Temperatur nahe 0°C und bringt den Magnesiumbehälter auf die – wie vorstehend erwähnt – unumgängliche Vorheiztemperatur. Nach 3 h sind 59.0 g Wasserstoff im Magnesiumbett resorbiert und weitere 2.5 g nach weiteren 2 h. Diese Daten sind im Einklang mit einer Wärmekapazität von 0.64 kWh bezogen auf den Magnesiumbehälter. Die Wärmeleistung ist dabei über einen Zeitraum von 2.3 h nahezu konstant und beträgt 0.23 kW. Bei Reaktionsende haben sich 1.9 kg Eis als feste Masse rund um den TT-Metallhydridbehälter gebildet. Dies entspricht einer Kühlkapazität von 0.18 kWh (28% der HT-Wärmekapazität) und einer Kühlleistung von 0.076 kW. Die an der Wärmeableitplatte des Magnesiumhydridbehälters während der Eisproduktion gemessene Temperatur beträgt 315°C (Tabelle 8).

Tabelle 8. Gleichzeitige Gewinnung von Eis und HT-Wärme (Versuchsanordnung siehe Abb. 6).

Kühlkapazität des TT-Metallhydridbehälters:	0.18 kWh (28% der HT-Wärmekapazität)
Kühlleistung des TT-Metallhydridbehälters:	0.076 kW
Prozess Temperatur im HT-Wärmespeicher während der Kälteerzeugung:	315°C
Produzierte Eismenge bei Versuchsende:	1.9 kg

Das System gemäß Abbildung 6 kann auch als Wärmetransformator eingesetzt werden, was durch das folgende Experiment verifiziert werden kann: Das Magnesiumhydrid wird im dazugehörigen Behälter durch Aufheizen von 20 auf 349°C innerhalb 45 min thermisch zersetzt und der desorbierte Wasserstoff (76 g) in den Behälter mit der TT-Metallegierung überführt, welcher auf -20°C , entsprechend einem Wasserstoffenddruck im System von 4.3 bar, gehalten wird. Die Rückreaktion läßt man bei 29°C im TT-Metallhydridbehälter ablaufen, wobei der anfängliche Wasserstoffdruck von 4.3 bar auf 24.3 bar ansteigt.

Die Temperatur im allseits thermisch isolierten Magnesiumbehälter, aus welchem Wärme nur nach Maßgabe der thermischen Isolation abfließen kann, steigt sehr schnell von ursprünglich 350°C auf 373°C und bleibt dann über 2 h konstant. Nach weiteren 2 h ist die Temperatur auf 340°C gefallen. Das Ergebnis dieses Experimentes zeigt, daß der ursprüngliche Temperaturschub von 49°C im TT-Metallhydridbehälter zu einer Temperaturerhöhung im korrespondierenden HT-Wärmebehälter von 23°C führt, wobei sich die beträchtliche Hysterese des TT-Metallhydrids ungünstig auswirkt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Mit den im Abschnitt 6 vorgestellten experimentellen Ergebnissen konnte erstmals demonstriert werden, daß ein

HT-Metallhydrid, dem reines Metall und keine Legierung zugrundeliegt, zur Speicherung von HT-Wärme geeignet ist. Die technische Weiterentwicklung von aktiven MgH_2 -Mg-Systemen als HT-Energiespeicher erfolgt derzeit in Kooperation der beiden Max-Planck-Institute in Mülheim an der Ruhr mit der Firma BOMIN-SOLAR, Lörrach (Projektleiter: Dipl.-Phys. J. Kleinwächter) und dem Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE) der Universität Stuttgart (Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. M. Groll) im Rahmen eines BMFT-Förderungsprojektes. Ein Hauptziel des Verbundprojektes ist es, erstmalig einen ca. 100 kg MgH_2 fassenden thermochemischen Energiespeicher für solare und andere Energieversorgungssysteme auf MgH_2 -Mg-Basis zu bauen und zu erproben^[50].

Aus der Sicht des Chemikers stellt sich nach wie vor die Entwicklung neuer, nach Möglichkeit billiger, reversibler Metallhydride hoher Energiedichte sowohl auf der Hoch- als auch auf der Tieftemperaturseite sowie die Entwicklung sonstiger reversibler thermochemischer Energiespeichersysteme als eine dringende und lohnende Aufgabe.

Herrn Professor Dr. G. Wilke danken die Autoren für die großzügige Förderung der vorgestellten Arbeiten. Einer der Autoren (B. B.) dankt den in den Literaturziten genannten Mitarbeitern für ihre wertvollen Beiträge. Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danken die Autoren für die finanzielle Förderung.

Eingegangen am 21. August 1989 [A 749]

- [1] In diesem Zusammenhang sind die Energiesparhäuser zu erwähnen, die nur noch 10% des durchschnittlichen Heizenergiebedarfs haben: H. Erhorn, 13th National Passive Solar Conference, Cambridge, MA (USA), 14.–20. Juni 1988, *Conference Proceedings*, S. 3.
- [2] C.-J. Winter, *Phys. Bl.* 45 (1989) 264, zit. Lit.
- [3] a) H. P. Garg, S. C. Mullick, A. K. Bhargava: *Solar Thermal Energy Storage*, D. Reidel, Dordrecht 1985; b) G. Beckmann, P. V. Gilli: *Thermal Energy Storage*, Springer, Wien 1984; c) M. A. K. Lodhi, *Int. J. Hydrogen Energy* 14 (1989) 379; d) P. Kesselring, *VDI-Ber.* 288 (1977) 87; e) R. E. West, *NATO ASI Ser. Ser. E* 129 (1987) 490.
- [4] Siehe [3a], S. 3.
- [5] a) Kommission der Europäischen Gemeinschaften (Hrsg.): *Atlas über die Sonnenstrahlung Europas*, Verlag TÜV Rheinland, 1984; b) Bericht über die gemeinsame Tagung der Schweizerischen Vereinigung und der Deutschen Gesellschaft für Sonnenenergie: *Heizen mit Sonne/3. Teil: Speicherung*, Freiburg i. B. 1977.
- [6] Speicherung und Transport von Wärme in Form von Warmwasser in der Natur hat jedoch für das Klima in unseren Breitengraden (Golfstrom) eine entscheidende Bedeutung.
- [7] Bei stationärer Anwendung ist der Energie-Inhalt pro Volumeneinheit ausschlaggebend.
- [8] A. Ritter in M. Becker, K.-H. Funken (Hrsg.): *Solarchemische Technik, Bd. 1, Grundlagen der Solarchemie*, Springer, Berlin 1989, S. 157.
- [9] a) M. Fischer, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 124, zit. Lit.; b) *VDI-Ber.* 725 (1989) 37; c) R. Weber, *IZE-Reportagen* 1988.
- [10] a) K.-F. Knoche, *VDI-Ber.* 725 (1989) 235; b) A. Aochi, T. Tadakoro, K. Yoshida, H. Kameyama, M. Nobue, T. Yamaguchi, *Int. J. Hydrogen Energy* 14 (1989) 421.
- [11] D. Behrens (Hrsg.): *Wasserstofftechnologie*, Dechema Studie, Frankfurt 1986, S. 40.
- [12] Im Unterschied zur photochemischen Energiespeicherung, zu der auch die Photosynthese gehört; vgl. T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 163.
- [13] Vermindert um die Wärmemenge, die zur Aufheizung der Stoffe A und B auf die Reaktionstemperatur aufgewendet werden muß.
- [14] In diesem Sinne versucht man z. B. die hohe Dissoziationstemperatur des Wassers zu umgehen, indem man die Reaktion $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$ in mehrere thermochemische Einzelschritte zerlegt [10].
- [15] $T^* = \frac{\Delta H_{T^*}^0}{\Delta S_{T^*}^0}$, wobei $c_p = 0$, $K = 1$
Für eine exakte Ableitung der Umkehrtemperatur wird auf [3a], S. 298–299, verwiesen.
- [16] Siehe [3a], S. 301.
- [17] G. Alefeld, *Wärme* 81 (1975) 89; *Energie* 27 (1975) 180.
- [18] Siehe [3a], S. 336–337.

- [19] L. Kugeler, *Nucl. Eng. Des.* **34** (1975) 65, 129.
- [20] a) Siehe [3a], S. 361; b) M. Taube, D. Rippin, W. Knecht, D. Hakimfar, B. Milisavljević, N. Gruenfelder, *Int. J. Hydrogen Energy* **10** (1985) 595, Abb. 1.
- [21] a) Siehe [3a], Kap. 4.3, 4.5 und 4.7, zit. Lit.; b) E. Lävemann, R. Schneewind, R. Sizmann in W. H. Bloss, F. Pfisterer (Hrsg.): *Advances in Solar Energy Technology Bd. 3*, Pergamon Press, Oxford 1988, S. 2622.
- [22] Siehe [3a], S. 394.
- [23] M. Geyer, H. Klaiss, R. Tamme, *VDI Ber.* **704** (1988) 73.
- [24] a) H. Buchner: *Energiespeicherung in Metallhydriden*, Springer, Wien 1982; b) R. G. Barnes (Hrsg.): *Materials Science Forum*, Vol. 31, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Schweiz, 1988.
- [25] O. Bernauer, *Int. J. Hydrogen Energy* **13** (1988) 181.
- [26] a) M. Groll, W. Supper, R. Werner: *Dynamic Pressure-Concentration – Isotherms and their Impact on Metal Hydride Machine Design*, Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems, Stuttgart, 4.–9. September 1988; b) siehe [24b], S. 1; c) S. Suda, *Int. J. Hydrogen Energy* **12** (1987) 323; d) G. Alefeld, *Top. Appl. Phys.* **29** (1978) 1.
- [27] Einen noch höheren H_2 -Gehalt haben LiH (12.6%) und AlH_3 (10.0%), diese sind jedoch wegen zu hoher bzw. zu geringer thermodynamischer Stabilität als H_2 -Speicher nicht geeignet.
- [28] E. G. Rochow: *Silicon and Silicones*, Springer, New York 1987, S. 58–59.
- [29] a) B. Bogdanović, A. Ritter, B. Spliethoff, *Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems*, Stuttgart, 4.–9. September 1988; *Z. Phys. Chem. N. F.* **164** (1989) 1497; b) *VDI Ber.* **725** (1989) 37; c) B. Bogdanović, A. Ritter, B. Spliethoff, DBP 3639545 (1988), Studiengesellschaft Kohle mbH.
- [30] P. Jolibois, *C. R. Acad. Sci.* **155** (1912) 353.
- [31] E. Wiberg, H. Goeltzer, R. Bauer, *Z. Naturforsch. B* **6** (1951) 394.
- [32] a) W. Rummel, *Siemens Forsch. Entwicklungsber.* **7** (1978) 44; b) W. Rummel, DOS 2800903 (1979), Siemens AG.
- [33] B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **97** (1985) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 262.
- [34] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 2254.
- [35] P. Selvam, B. Viswanathan, C. S. Swamy, V. Srinivasan, *Int. J. Hydrogen Energy* **11** (1986) 169.
- [36] a) H. Buchner, O. Bernauer, W. Straub in T. N. Veziroglu, W. Seifritz (Hrsg.): *Hydrogen Energy System; Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf. Vol. 3*, Pergamon, New York 1978, S. 1677; b) J. Töpler, O. Bernauer, H. Buchner, *J. Less. Common Met.* **74** (1980) 385; c) G. M. Friedlmeier, J. C. Bolcich, *Int. J. Hydrogen Energy* **13** (1988) 467; d) I. Ischido, S. Ono, J. Akiba, *J. Less-Common Met.* **120** (1986) 168.
- [37] Siehe [24a], S. 165.
- [38] Homogenkatalytisch, weil der Katalysator im organischen Lösungsmittel (THF) homogen gelöst ist.
- [39] B. Bogdanović, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* **92** (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 818; B. Bogdanović, G. Koppetsch, M. Schwickardi, U. Westeppe in R. B. King, J. J. Eisch (Hrsg.): *Organometallic Syntheses, Vol. IV*, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 399, 404; c) B. Bogdanović, Eur. Pat. 3564 (1979), Studiengesellschaft Kohle mbH.
- [40] E. Bartmann, B. Bogdanović, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Spliethoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [41] B. Bogdanović, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 261.
- [42] B. Bogdanović, S. C. Hockett, U. Wilczok, A. Ruffinska, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1513, zit. Lit.; B. Bogdanović, S. C. Hockett, B. Spliethoff, U. Wilczok, *Z. Phys. Chem. N. F.* **162** (1989) 191.
- [43] U. Westeppe, *Dissertation*, Universität Bochum 1985.
- [44] B. Bogdanović, B. Spliethoff, *Int. J. Hydrogen Energy* **12** (1988) 863; B. Bogdanović, US-Pat. 4.554.152 (1987), Studiengesellschaft Kohle mbH.
- [45] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.
- [46] Hysterese bei Metallhydriden: a) S. Qian, D. O. Northwood, *Int. J. Hydrogen Energy* **13** (1988) 25; b) T. B. Flanagan, C. N. Park, D. H. Everett, *J. Chem. Educ.* **64** (1987) 944.
- [47] B. Bogdanović, A. Ritter, K. Straßburger, unveröffentlicht.
- [48] Teilvorhaben im Rahmen des BMFT-Förderungsprojektes „Entwicklung, Bau und Erprobung eines thermochemischen Energiespeichers für solare und andere Energieversorgungssysteme auf MgH_2 -Mg-Basis“, 1989.
- [49] Firma HWT, Gesellschaft für Hydrid- und Wasserstofftechnik mbH, 4330 Mülheim an der Ruhr.
- [50] J. Kleinwächter, B. Bogdanović, B. Spliethoff, A. Ritter in W. H. Bloss, F. Pfisterer (Hrsg.): *Advances in Solar Energy Technology, Vol. 3*, Pergamon Press, Oxford 1988, S. 3029.