



Металните хидриди за съхранение на водород

Техническото прилагане на принципа на горивната клетка доведе до различни решения, всъщност с различни електролити и с работни температури между 10°C и 1000°C. Горивните клетки се разделят на нискотемпературни, среднотемпературни и високотемпературни горивни клетки като функция от тяхната работна температура (вижте например DE 198 36 352 A1).

Нискотемпературните горивни клетки работят при сравнително умерени работни температури от 60°C до 120°C и поради умерените температури те са особено подходящи за мобилни приложения, като например за работа на моторни превозни средства. В моторните превозни средства за предпочитане се използват горивни клетки от нискотемпературен тип PEM и работят при температури между 60°C и 90°C.

Водородът, необходим като гориво, обикновено се доставя от резервоар под налягане, тъй като той може да се използва за осигуряване на водород в целия работен температурен диапазон.

Въпреки това, тези резервоари под налягане са сравнително обемисти и така диапазонът от мобилни приложения, като например в случай на управление на моторно превозно средство, е ограничен поради ограниченото налично пространство за съхранение. Известно е, че могат да бъдат произведени системи за съхранение на водород на базата на метални хидриди, така наречените системи за съхранение на метален хидрид, които изискват много по-малко пространство за същия капацитет. Въпреки това, като правило, трябва да се подаде топлина към хранилището на метален хидрид, за да се десорбира водорода; за да се абсорбира водород, топлината трябва да се разсее. Температури между -30°C и 400°C са необходими за десорбция на водород, в зависимост от металния хидрид. Като цяло обаче се изисква налягане на водорода под 10 MPa, което е достатъчно за работата на горивна клетка и което значително опростява конструкцията на тези резервоари в сравнение с резервоарите за водород под налягане.

Металните хидриди, които се използват за съхранение на водород, също се разделят на различни категории в зависимост от температурата на десорбция. Преглед на съвременните метални хидриди и техните свойства може да се намери в В. Sakintuna et al. "Метални хидридни материали за съхранение на твърд водород: Преглед", Международен журнал за водородна енергия, том. 32 (2007), 1121-1140, и е включен тук чрез препратка. Водородът се съхранява (абсорбира) в металната решетка или се освобождава (десорбира) от хидрида в съответствие с уравнението:

метал+водород ↔ метален хидрид+топлина

Връзката между налягането, температурата и концентрацията на водород в метала се изобразява като изотерма концентрация-налягане (CPI).

При определена температура водородът се разтваря в металната решетка, като по този начин се повишава налягането.

Този процес се подчинява на закона на Sievert до достигане на концентрация на насищане (α фаза). След това концентрацията се увеличава в метала, без да се повишава налягането - образува се хидридна фаза (β фаза). Тази област на платото се подчинява както на закона на Вант Хоф, така и на фазовото правило на Гиб. В края на платото налягането се увеличава отново по квадратичен начин и водородът се разтваря в хидридната фаза в съответствие със закона на Сиверт. За да се сравнят различни хидриди, стана стандартна практика да се конструират диаграми на van't Hoff от равновесните стойности в средата на платото. Наклонът на линията дава реакционната енталпия за реакцията на абсорбция на водород (ΔH_{abs}) - която не зависи от температурата.

В случай на среднотемпературни хидриди, десорбцията започва между 100°C и 200°C при нормално налягане от 10 kPa. Хидридите със средна температура се определят чрез абсолютна стойност за реакционната енталпия ($|\Delta H_{abs}|$) за реакцията на абсорбция на водород между 30 kJ/mol H₂ и 65 kJ/mol H₂.

Като правило, те имат плътност на съхранение на водород от приблизително 2,5% тегловни до 5% тегловни на базата на основния метал. Среднотемпературните хидриди включват, *inter alia*, аланати като NaAlH₄ и амиди като LiNH₂ с капацитет на поглъщане на H₂ до 4,5% тегловни. Оптималната температура на поглъщане на водород за натриев аланат, например, е приблизително 125°C, а температурата на доставяне на водород е 160°C до 185°C. Поради относително високия капацитет за съхранение на водород и относително ниските работни температури, среднотемпературните хидриди са интересни кандидати за мобилни приложения. Среднотемпературни хидриди с температура на абсорбция на водород от 90°C до 110°C са описани в US 2005/0135961 A1.

В случай на високотемпературни хидриди, десорбцията започва при нормално налягане от 10 kPa при над 200° C. Те се определят от абсолютна стойност за реакционната енталпия $|\Delta H_{abs}|$ за реакция на абсорбция на водород от повече от 65 kJ/mol H₂.

Като правило, те имат дори по-висока плътност на съхранение на водород от приблизително 7% тегловни до 15% тегловни на базата на основния метал. Тъй като те често се произвеждат от леки метали (магнезий, алуминий) и/или неметали (азот, бор), те евентуално биха могли да бъдат подходящи за използване в горивни клетки и двигатели с вътрешно горене H₂ поради високия им капацитет, но високите температури са пречка за използването им като хранилище в горивни клетки. Поради това високотемпературните хидриди понастоящем не се използват в горивни клетки и двигатели с вътрешно горене H₂.

Поради техния сравнително нисък капацитет за съхранение по отношение на теглото на водород от по-малко от 2% тегловни, нискотемпературните хидриди с температура на десорбция при нормално налягане от 10 kPa между -40° C. и под 100° C. са само използва се за специални случаи на мобилни приложения, по-специално за прототипи на мотокари и велосипеди, за които може да се приеме малък капацитет за съхранение.

Те се определят от абсолютна стойност за реакционната енталпия $|\Delta H_{\text{abs}}|$ за реакцията на абсорбция на водород под 30 kJ/mol H_2 .

За общото използване на системи за съхранение на метален хидрид е необходима външна нагревателна система, която загрява системата за съхранение на метален хидрид, за да се разтовари.

По правило енергията, необходима за загряване на системата за съхранение на метален хидрид, досега се доставяше от горивната клетка или друг източник на топлина. Отстраняването на енергията, необходима за разреждане на системата за съхранение на метален хидрид, обаче не е възможно по време на стартиране на горивната клетка и в първите минути от нейната работа, когато тя все още не може да осигури достатъчно топлина за загряване на съхранението на метален хидрид система. Освен това, горивните клетки, които са известни в областта, могат да произвеждат ток само за външна употреба над определена начална температура. В случай на студен старт или бърз старт горивната клетка първоначално трябва да се нагрее до температури над началната температура. Поради голямата топлинна маса на горивните клетки, за това е необходимо значително количество топлина, особено когато студеният старт трябва да се извърши за подобен кратък период, какъвто е случаят с конвенционалните двигатели с вътрешно горене.

Патентен документ DE 10 2008 002 624 A1 разкрива система за съхранение на водород за превозно средство с горивна клетка, в която се използват както налична в търговската мрежа сплав за съхранение на водород, така и материал за съхранение на водород с висока плътност на водород и ниска температура на подаване на водород, за да се повиши обемна плътност на съхранение и по този начин общия обем на съхранение на водород.

Материалите за съхранение на водород се намират във външна и вътрешна камера, които са разделени от метален филтър. Причината за използването на металния филтър е да позволи на водорода да премине през външната и вътрешната камера и да предотврати преминаването на металния прах. За тази употреба на системи за съхранение на метален хидрид също се използва външна нагревателна система, която загрява системата за съхранение на метален хидрид, докато се разрежда.

Патентен документ DE 103 17 123 B4 разкрива горивна клетка за мобилно използване с устройство за студен старт, което включва резервоар под налягане на водород като система за съхранение на водород, както и нагревателно устройство с метален хидрид.

Водородът от резервоара за газ под налягане преминава през десорбираната система за съхранение на метален хидрид. Това се нагрява с образуването на съответния метален хидрид и по този начин капацитетът на системата с горивни клетки се подобрява. Въпреки това, в случая на устройството за студен старт, известно от патентен документ DE 10317 23 B4, броят на процедурите за студен старт и процедурите за бързо стартиране е ограничен от размера на системата за съхранение под налягане, тъй като системата за съхранение под налягане се разрежда постепенно при всяко студено и бързо стартиране и не се презарежда автоматично.

В това отношение тази система предоставя само подобрена функция за система за съхранение, базирана на резервоар под налягане, която е способна на студено и бързо стартиране дори без това устройство.

Международен журнал за водородна енергия, том. 39 (2014), страници 7030-7041, разкрива комбинация от комплексен хидрид (СхН) и хидрид със стайна температура (МеН) в резервоар и използва високия капацитет на зареждане на комплексните хидриди и високата скорост на реакция на хидридите със стайна температура за да се подобрят свойствата на студен старт.

В случай на студен старт, хидридът със стайна температура ще бъде зареден с водород и ще се нагрее поради екзотермичната реакция.

Това също загрява сложния хидрид и след това той бавно се връща до работната температура, доставя водород и следователно захранва горивната клетка с водород.

Поради тази реакционна каскада на хидрид със стайна температура и комплексен хидрид и бавното нагряване на комплексния хидрид, системата е сравнително бавна.

Освен това публикацията не описва как трябва да се зарежда хидридът при стайна температура.

Всички гореспоменати системи се основават на факта, че горивната клетка се захранва от метален хидрид, който се нагрява от друг източник, преди да влезе в действие.

Горивната клетка може да работи само след нагряване на металния хидрид.

Целта на настоящото изобретение е да осигури ефективно устройство за стартиране на студен двигател за екзотермичен консуматор на водород като горивна клетка, което може да работи незабавно и не изисква резервоар под налягане или външен източник на водород, които са неблагоприятни поради ограниченото пространство налични, например в пътнически превозни средства.

Освен това устройството за студен старт трябва да е достъпно за неограничен брой процедури за стартиране.

В съответствие с изобретението тази цел се постига чрез метод за работа на екзотермичен консуматор на водород като горивна клетка с характеристиките, дефинирани в претенция 1.

Предпочитаните изпълнения на изобретението са дефинирани в зависимите претенции.

В първо изпълнение, изобретението се отнася до устройство за работа на екзотермичен консуматор на водород, като например горивна клетка, при което устройството включва екзотермичен консуматор на водород, поне един стартерен резервоар и поне един работен резервоар, при което поне един стартов резервоар се състои от контейнер, който е устойчив на налягане спрямо водород, напълнен с първи метален хидрид, който е включен в работния резервоар, като първият метален хидрид има равновесно налягане за десорбция на водород от най-малко 100 kPa при температура от -40°C , и при което най-малко единият работен резервоар се състои от контейнер, който е устойчив на налягане спрямо водород, напълнен с втори метален хидрид, при което вторият метален хидрид има абсолютна стойност за реакционната

енталпия за реакцията на абсорбция на водород ($|\Delta H_{abs}|$) по-малко от 65 kJ/mol H₂, за предпочитане между 20 kJ/mol H₂ и по-малко от 65 kJ/mol H₂, и има равновесно налягане за десорбция на водород по-малко от 100 kPa а при температура от -40° C. Известната, обикновено ниска топлопроводимост на металните хидриди в това отношение се използва в изобретението, за да се сведе до минимум преносът на топлина между контейнерите под налягане, които съдържат високо или нискотемпературния хидрид, така че те могат да се съхраняват при различни температурни нива. Освен това, тъй като стартовият резервоар е вграден в работния резервоар, наличното пространство в мобилните приложения се използва в най-добра степен.



Metal hydrides as safety hydrogen storage

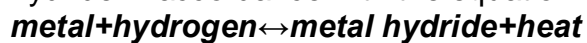
In the electrolysis of water, water molecules are split into hydrogen (H₂) and oxygen (O₂) by electric current. In a fuel cell, this process runs in the reverse direction. By means of the electrochemical combination of hydrogen (H₂) and oxygen (O₂) to form water, the energy which is released is converted into electric current with a high degree of efficiency.

The technical implementation of the principle of the fuel cell has led to various solutions, in fact with various electrolytes and with operating temperatures of between 10° C. and 1000° C. Fuel cells are divided into low temperature, medium temperature and high temperature fuel cells as a function of their operating temperature (see, for example, DE 198 36 352 A1). Low temperature fuel cells operate at comparatively moderate operating temperatures of 60° C. to 120° C. and because of the moderate temperatures, they are in particular suitable for mobile applications such as for the operation of a motor vehicle. In motor vehicles, fuel cells of the low temperature PEM type are preferably used and are operated at temperatures between 60° C. and 90° C.

The hydrogen required as the fuel is usually supplied from a pressure tank, because it can be used to provide hydrogen over the entire operating temperature range. However, these pressure tanks are comparatively bulky, and so the range of mobile applications, such as in the case of operating a motor vehicle, is restricted because of the limited storage space which is available. It is known that hydrogen storage based on metal hydrides, so-called metal hydride storage systems, can be produced which require far less space for the same capacity. However, as a rule, heat has to be supplied to metal hydride storage in order to desorb hydrogen; to absorb hydrogen, heat has to be dissipated. Temperatures between -30° C. and 400° C. are required for hydrogen desorption, depending on the metal hydride. In general, however, hydrogen pressures of less than 10 MPa are required, which are sufficient for the operation of a fuel cell, and which substantially simplify the construction of these tanks compared with hydrogen pressure tanks.

Metal hydrides which are used for hydrogen storage are also divided into different categories as a function of desorption temperature. An overview of contemporary metal hydrides and their properties can be found in B. Sakintuna et al. "Metal hydride

materials for solid hydrogen storage: A review", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32 (2007), 1121-1140, and is incorporated herein by reference. Hydrogen is stored (absorbed) in the metallic lattice or released (desorbed) from the hydride in accordance with the equation:



The relationship between pressure, temperature and concentration of hydrogen in the metal is plotted as the concentration-pressure isotherm (CPI). At a specific temperature, hydrogen is dissolved in the metallic lattice, raising the pressure thereby. This process obeys Sievert's law until a saturation concentration is reached (α phase). After this, the concentration increases in the metal without increasing the pressure—the hydride phase (β phase) is formed. This plateau region obeys both van't Hoff's law as well as the Gibb's phase rule. At the end of the plateau, the pressure increases again in a quadratic manner and hydrogen is dissolved in the hydride phase in accordance with Sievert's law. In order to compare different hydrides, it has become standard practice to construct van't Hoff diagrams from the equilibrium values in the middle of the plateau. The slope of the line gives the reaction enthalpy for the hydrogen absorption reaction (ΔH_{abs})—which is independent of temperature.

In the case of medium temperature hydrides, desorption starts between 100° C. and 200° C. at a normal pressure of 10 kPa. Medium temperature hydrides are defined by an absolute value for the reaction enthalpy ($|\Delta H_{\text{abs}}|$) for the hydrogen absorption reaction of between 30 kJ/mol H₂ and 65 kJ/mol H₂. As a rule, they have a storage density for hydrogen of approximately 2.5% by weight to 5% by weight based on the underlying metal. Medium temperature hydrides include, inter alia, alanates such as NaAlH₄ and amides such as LiNH₂ with an H₂ uptake capacity of up to 4.5% by weight. The optimum hydrogen uptake temperature for sodium alanate, for example, is approximately 125° C. and the hydrogen delivery temperature is 160° C. to 185° C. Because of the relatively high hydrogen storage capacity and relatively low operating temperatures, medium temperature hydrides are interesting candidates for mobile applications. Medium temperature hydrides with a hydrogen absorption temperature of 90° C. to 110° C. have been described in US 2005/0135961 A1.

In the case of high temperature hydrides, desorption starts at a normal pressure of 10 kPa at over 200° C. They are defined by an absolute value for the reaction enthalpy $|\Delta H_{\text{abs}}|$ for the hydrogen absorption reaction of more than 65 kJ/mol H₂. As a rule, they have an even higher storage density for hydrogen of approximately 7% by weight to 15% by weight based on the underlying metal. Because they are frequently produced from light metals (magnesium, aluminium) and/or non-metals (nitrogen, boron), they could possibly be suitable for use in fuel cells and H₂ internal combustion engines because of their high capacities, however the high temperatures are an obstacle to their being used as storage in fuel cells. High temperature hydrides are therefore currently not used in fuel cells and H₂ internal combustion engines.

Because of their relatively low storage capacity with respect to weight for hydrogen of less than 2% by weight, low temperature hydrides with a desorption temperature at a normal pressure of 10 kPa of between -40° C. and below 100° C. are only used for special cases of mobile applications, in particular for prototype fork-lift trucks and

bicycles, for which a low storage capacity can be accommodated. They are defined by an absolute value for the reaction enthalpy $|\Delta H_{\text{abs}}|$ for the hydrogen absorption reaction of less than 30 kJ/mol H₂.

For the general use of metal hydride storage systems, then, an external heating system which heats the metal hydride storage system to discharge thereof is necessary. As a rule, the energy required to heat the metal hydride storage system has until now been supplied by the fuel cell or another heat source. Removal of the energy necessary for discharge of a metal hydride storage system is, however, not possible during start-up of the fuel cell and in the first minutes of its operation when it as yet cannot provide sufficient heat to warm up the metal hydride storage system. Furthermore, the fuel cells which are known in the art can only produce current for external use beyond a specific start-up temperature. In the case of a cold start or a rapid start, then, a fuel cell initially has to be heated to temperatures above the start temperature. Because of the large thermal mass of the fuel cells, a considerable amount of heating is required for this, in particular when the cold start has to be carried out in a similarly short period, as is the case with conventional combustion engines.

Patent info DE 10 2008 002 624 A1 discloses a hydrogen storage system for a fuel cell vehicle in which both a commercially available hydrogen storage alloy as well as a hydrogen storage material with a high hydrogen density and a low hydrogen delivery temperature are used in order to raise the volumetric storage density and the overall storage volume for hydrogen thereby. The hydrogen storage materials are present in an outer and an inner chamber which are separated by a metal filter. The reason for using the metal filter is to enable the hydrogen to pass through the outer and inner chambers and to prevent the metal powder from passing through. For this use of metal hydride storage systems too, an external heating system is used which heats the metal hydride storage system until it discharges.

Patent info DE 103 17 123 B4 discloses a fuel cell for mobile use, with a cold start device which comprises a hydrogen pressure tank as the hydrogen storage system as well as a metal hydride heating device. Hydrogen from the pressured gas tank is passed over the desorbed metal hydride storage system. This heats up, with the formation of the corresponding metal hydride, and in this manner the capacity of the fuel cell system is improved. However, in the case of the cold start device known from patent info DE 10317123 B4, the number of cold start procedures and rapid start procedures is limited by the size of the pressure storage system because the pressure storage system is gradually discharged at each cold and rapid start-up and is not automatically recharged. In this respect, this system only provides an improved function for a pressure tank-based storage system which is capable of cold and rapid start-ups even without this device.

Hydrogen absorption from room temperature

I. Burger et al. "Advanced reactor concept for complex hydrides: Hydrogen absorption from room temperature" International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39 (2014), pages 7030-7041, discloses a combination of a complex hydride (C_xH) and a room temperature hydride (MeH) in a tank and exploits the high charging capacity of the complex hydrides and the high reaction rate of room temperature hydrides in order to improve the cold start properties. In the case of a cold start, the room

temperature hydride will be charged with hydrogen and heats up due to the exothermic reaction. This heats up the complex hydride as well and it then slowly returns to the operating temperature, delivers hydrogen and therefore supplies the fuel cell with hydrogen. Because of this reaction cascade of a room temperature hydride and a complex hydride and the slow heating of the complex hydride, the system is comparatively sluggish. Furthermore, the publication does not describe how the room temperature hydride is to be charged.

Characterization of metal hydrides for thermal applications in vehicles

M. Kölbig et al. "Characterization of metal hydrides for thermal applications in vehicles below 0° C.", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 44 (2019), pages 4878-4888, considers charging and discharging a closed system produced from LaNi_{4.85}Al_{0.15} as the heat-producing metal hydride and HYDRALLOY C5® (Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.46}V_{0.45}Fe_{0.09}) as the hydride-delivering metal hydride below 0° C.

All of the aforementioned systems are based on the fact that the fuel cell is supplied by means of a metal hydride which is heated by means of another source before going into operation. The fuel cell can only be operated after heating up the metal hydride. The objective of the present invention is to provide an efficient cold start device for an exothermic hydrogen consumer such as a fuel cell, which can be operated immediately and does not require a pressure tank or external hydrogen source, which are disadvantageous because of the limited space available, for example in passenger vehicles. Furthermore, the cold start device should be available for an unlimited number of start-up procedures.

In accordance with the new invention, this objective is achieved by means of a method for operating an exothermic hydrogen consumer such as a fuel cell with the features defined in claim 1. Preferred embodiments of the invention are defined in the dependent claims.

In a first embodiment, the invention concerns a device for operating an exothermic hydrogen consumer such as a fuel cell, wherein the device comprises the exothermic hydrogen consumer, at least one starter tank and at least one operating tank, wherein the at least one starter tank consists of a container which is pressure-tight to hydrogen filled with a first metal hydride which is incorporated into the operating tank, wherein the first metal hydride has an equilibrium pressure for the desorption of hydrogen of at least 100 kPa at a temperature of -40° C., and wherein the at least one operating tank consists of a container which is pressure-tight to hydrogen filled with a second metal hydride, wherein the second metal hydride has an absolute value for the reaction enthalpy for the hydrogen absorption reaction ($|\Delta H_{abs}|$) of less than 65 kJ/mol H₂, preferably between 20 kJ/mol H₂ and less than 65 kJ/mol H₂, and has an equilibrium pressure for the desorption of hydrogen of less than 100 kPa at a temperature of -40° C. The known, generally low thermal conductivity of metal hydrides in this regard is exploited in the invention in order to minimize the transfer of heat between the pressure containers which contain the high or low temperature hydride, so that they can be kept at separate temperature levels. In addition, because the starter tank is incorporated into the operating tank, the space available in mobile applications is used to the best extent.

In order to simplify the approach, the reaction enthalpy for the hydrogen absorption reaction is relative to its absolute value ($|\Delta H_{abs}|$) of the reaction enthalpy. The reaction enthalpy for the hydrogen absorption reaction (ΔH_{abs}) is usually negative, and so the absolute value is given without a sign. A quantity for the reaction enthalpy for the hydrogen absorption reaction ($|\Delta H_{abs}|$) of less than 65 kJ/mol H₂ therefore includes all reaction enthalpies which are represented by rational numbers between 0 and 65.

Preferably, the exothermic hydrogen consumer is a fuel cell which comprises at least one cathode and at least one anode with an electrolyte disposed between them. Most preferably, the exothermic hydrogen consumer is a PEM fuel cell, for example a low temperature PEM fuel cell.

Preferably, the starter tank is spherical or cylindrical in configuration. In one embodiment of the invention, the metal hydride of the starter tank is a titanium-chromium-manganese-based alloy. Furthermore, the operating tank is preferably divided into two or more modules. One or more modules of the starter tank which are filled with the first metal hydride that has cold start properties are incorporated into one or more of these modules. Because at its preferred maximum operating pressure of less than 50 bar (5 MPa), the operating tank can have almost any shape which is required for the practically complete exploitation of the available space, it has almost no empty space, even if the space is rectangular, for example. The volumetric efficiency can therefore be maximized in this way.