



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 25 546 B4** 2005.12.29

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 25 546.2**
(22) Anmeldetag: **23.05.2001**
(43) Offenlegungstag: **05.12.2002**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **29.12.2005**

(51) Int Cl.7: **F17C 11/00**
C01B 3/00, C01B 6/00

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
Karlsruhe, DE**

(72) Erfinder:
**Kramer, Dominik, Dr., 76344
Eggenstein-Leopoldshafen, DE; Weissmüller,
Jörg, Dr., 76137 Karlsruhe, DE; Gleiter, Herbert,
Prof. Dr., 76133 Karlsruhe, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 42 10 096 A1
DE 23 07 851 A
DE 17 71 239 A
US 43 75 257 A

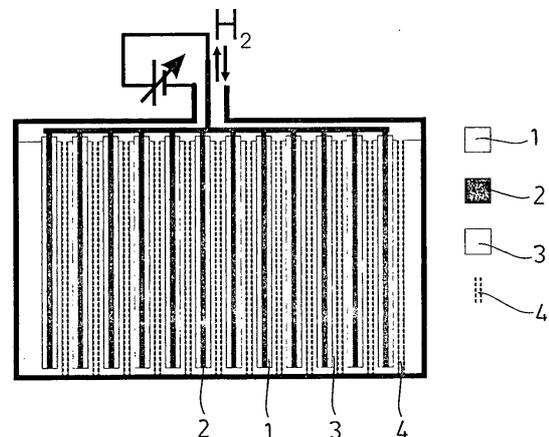
(54) Bezeichnung: **Verfahren zum reversiblen Speichern von gasförmigem Wasserstoff und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum reversiblen Speichern von gasförmigem Wasserstoff in einer Vorrichtung, die

- mindestens eine Elektrode und eine Gegenelektrode (4), die über einen Elektrolyten (3) miteinander in Kontakt stehen, wobei
- die Elektrode mindestens eine Schicht aus einem Speicher material (1) für gasförmigen Wasserstoff, das in Kontakt mit dem Elektrolyten (3) steht, aufweist,
- eine Zu- und Ableitung für gasförmigen Wasserstoff und
- eine Strom-/Spannungsquelle, die mit den beiden Elektroden verbunden ist,

umfasst, mit folgenden Verfahrensschritten:

- Beladen des Speicher materials (1) mit gasförmigem Wasserstoff, und
- Anlegen einer Spannung, wobei deren Größe die Zersetzungsspannung des Elektrolyten (3) nicht überschreitet und zur Wiedergewinnung des gasförmigen Wasserstoffs zwischen der Gegenelektrode (4) und dem Speicher material (1) die Abgaberate des gasförmigen Wasserstoffs durch die Größe von Spannung und Stromstärke eingestellt wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum reversiblen Speichern von gasförmigem Wasserstoff und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] Das technische Problem der Speicherung von Wasserstoff stellt sich vor allem im Rahmen der Wasserstoffwirtschaft, welche die Verwendung von Wasserstoff als Energieträger vorsieht, d. h. als Energiespeicher und Transportmedium nutzen will. Wasserstoff kann leicht aus Wasser durch Elektrolyse hergestellt werden, z. B. aus Solarstrom. Die gespeicherte Energie kann sehr leicht durch Verbrennung thermisch wiedergewonnen werden, sie kann aber auch in Brennstoffzellen direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Die Frage nach der Speicherung des Wasserstoffs, vor allem kleinerer Mengen und gerade auch für mobile Anwendungen (Brennstoffzellenauto) ist technisch bisher noch nicht zufriedenstellend gelöst.

Stand der Technik

[0003] Da die bisher zur Wasserstoffspeicherung benutzten Speichermaterialien gerade für zukünftige Anwendungen unbefriedigend sind, werden verbesserte Konzepte und Materialien dringend gesucht. Es wurden bereits viele Materialien hergestellt und in verschiedenen Temperatur- und Druckbereichen getestet. Es ist sehr wünschenswert, außer Materialzusammensetzung, Druck und Temperatur noch eine weitere Größe zur Verfügung zu haben, die die Variation der Wasserstoffspeichereigenschaften erlaubt.

[0004] Die bisherigen Speicherlösungen erfordern aufwendige Zusatzmodule wie die Kompressoren für Drucktanks. Bei der Kryospeicherung sind die Infrastrukturanforderungen besonders hoch, da spezielle Kühleinrichtungen für sehr tiefe Temperaturen von -253°C (20 K) benötigt werden. Die Speichersysteme, Transferleitungen und Tankkupplungen müssen superisoliert sein, um ein schnelles vorzeitiges Verdampfen des flüssigen Wasserstoffs zu vermeiden bzw. hinauszuzögern. Nachteil der Metallhydridspeichers ist, dass zur Wasserstofffreisetzung je nach Legierung teilweise entweder hohe Temperaturen oder zusätzliche Pumpen benötigt werden. Chemische Speicher benötigen Reformatoren, die beheizt werden müssen, bzw. eine aufwendige Regenerierung.

[0005] Der Aufbau und der Betrieb von Zusatzmodulen erfordert Energie, nimmt Platz in Anspruch (kann bei mobilen Anwendungen kritisch sein) und kostet Geld. Zum Teil (z. B. bei Reformatoren oder Geräten, die stark erhitzen müssen) stellt sich das Problem der Ansprechzeit.

[0006] Elektrolysegeräte können zwar zur Wasser-

stoffgewinnung genutzt werden. Dabei werden aber große Energiemengen benötigt. Sie sind daher als Wasserstoffspeicher = Energiespeicher im Sinne der Wasserstoffwirtschaft nicht zu gebrauchen.

[0007] Aus der DE 42 10 096 A1 ist eine Wasserstoffspeicherlegierung aus einer porösen Wasserstoffspeichergrundlegierung, insbesondere einer TiMn-, TiZrMnCrCu- oder ZrFeCr-Legierung, sowie aus Magnesium, das damit verschmolzen, verbunden und hierin durch Diffusion verteilt ist, bekannt.

[0008] Die DE 2 307 851 A offenbart eine Wasserstoffspeicherelektrode, deren inneren und äußere Oberfläche mit einer Schicht aus TiNi_3 , das vorzugsweise in einer Korngröße von 1-500 μm in Form von Körnern oder auf Körner aufgebracht vorliegt, überzogen ist und damit flächenhaft in Kontakt steht.

[0009] Aus der DE 1 771 239 A ist eine Akkumulatorspeicherelektrode für Wasserstoff bekannt, die einen Elektrodenkörper mit großer Oberfläche aufweist. Der Elektrodenkörper besteht zum einen aus einem Hydrid eines Metalls der III., IV. oder V. Nebengruppe des Periodensystems als aktiver Komponente und zum anderen aus einem der Metalle Ni, Cu, Ag oder Fe oder aus Chrom-Nickel-Stahl als mechanischer Träger und Stromleiter.

[0010] Die US 43 75 257 A offenbart eine Vorrichtung zum Speichern und zur Wiedergewinnung von Wasserstoff, die ein Hydrid enthält, das Kalzium oder ein Seltenerdmetall und Nickel oder Kobalt, ggf. mit Eisen oder Kupfer legiert, enthält.

Aufgabenstellung

[0011] Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung der e. g. Art, so auszugestalten, dass die Wasserstoffabgabe bei erniedrigten Temperaturen möglich ist.

[0012] Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 5. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

[0013] Die Speicherung von Wasserstoff und die anschließende dosierte Abgabe wird mit folgendem Verfahren möglich:

Zum Beladen des Speichers mit Wasserstoff wird der Vorrichtung gasförmiger Wasserstoff zugeführt. Dieser wird in der Vorrichtung durch ein geeignetes System von Rohren, Kanälen, Poren o. ä. zur Elektrode gebracht. Dabei erstreckt sich der Gasraum entweder bis zur Elektrode (z.B. indem diese selbst röhrenförmig ausgeführt wird oder bei porösem Elektrolyten), oder der Wasserstoff wird sehr nahe an die Elektrode gebracht (z. B. bis zu einer dünnen Elektrolytschicht auf der Elektrode).

[0014] Der Wasserstoff wird dann von der Elektrode aufgenommen, die aus einem Speichermaterial wie z. B. Palladium, Magnesium oder Magnesiumlegierungen wie Mg_2Ni , Mg_2Cu besteht. Diese hat eine sehr große Oberfläche und ist daher z. B. schwammartig, aus Nanofäden aufgebaut oder als dünne Schicht auf einem Trägermaterial aufgebracht. Daher kann die Wasserstoffaufnahme recht schnell erfolgen.

[0015] Bei Wasserstoffbedarf wird von außen eine Gleichspannung zwischen Gegenelektrode und Elektrode angelegt. Der dadurch verursachte Strom (natürlich ebenfalls zwischen Gegenelektrode und Elektrode) durch den Elektrolyten führt zu einer Verschiebung von Ladungen und zur Änderung der elektrochemischen Doppelschicht vor den Elektroden. Dadurch ändert sich die elektronische Zustandsdichte in der Elektrode und ihre Speicherkapazität wird verringert. Der Wasserstoff tritt aus der Elektrode aus, wird durch das Gasleitungssystem gesammelt und vom Gerät abgegeben.

[0016] Die Spannungsquelle muss eine konstante Stromstärke liefern können (galvanostatischer Betrieb), um eine gleichmäßige Wasserstoffabgabe zu ermöglichen. Die verwendete Spannung darf dabei nicht die Zersetzungsspannung des jeweiligen Elektrolyten überschreiten. Die hier vorgestellte Vorrichtung führt keine Elektrolyse aus: ein Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ist nicht erwünscht. Es soll lediglich eine Oberflächenladung erzeugt werden. Falls die Maximalspannung der verwendeten Spannungsquelle die Zersetzungsspannung überschreitet, ist daher eine Spannungsbegrenzung zu verwenden.

[0017] Ein Wasserstoffspeicher soll den Wasserstoff nicht nur aufnehmen, sondern ihn auf Wunsch dosiert wieder abgeben können. Im Brennstoffzellenauto geschieht dies beim Beschleunigen: Beim Druck aufs Gaspedal der Speicher möglichst ohne Verzögerung die notwendige Menge Wasserstoff an den Motor abgeben.

[0018] Beim Betanken des Wasserstofftanks soll der Wasserstoffspeicher das dargebotene Wasserstoffgas schnell und bereitwillig, d.h. z.B. ohne die Notwendigkeit hoher Drücke, wieder aufnehmen.

[0019] Zur Speicherung wird ein elektrisch leitendes Speichermaterial benutzt. Der nutzbare Wasserstoff wird vor allem an der Oberfläche bzw. unter der Oberfläche des Materials gespeichert, weshalb das Material mit sehr großer Oberfläche, z.B. schwammartig oder als dünner Film auf einem leitfähigen Trägermaterial, in die Vorrichtung gebracht wird.

[0020] Die Regulierung der Aufnahme und Abgabe erfolgt über eine Ladungsschicht an der Oberfläche

des Speichermaterials. Dazu wird dieses vollständig oder weitgehend mit Elektrolyt bedeckt. Mit Hilfe einer Gegenelektrode und einer fein einstellbare Spannungs- bzw. Stromquelle kann die Ladung an der Oberfläche und damit die Wasserstoffspeicherkapazität verändert werden.

[0021] Der erfindungsgemäße Wasserstoffspeicher kann auch bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck nach Wunsch Wasserstoff aufnehmen oder abgeben.

[0022] Ähnlichkeit im Aufbau haben auch Geräte zur Elektrolyse, z. B. zur Elektrolyse von Wasser ebenfalls zur Wasserstoffgewinnung. Dabei erfolgt eine Zerlegung durch den elektrischen Strom.

[0023] Der hier beschriebene Speicher führt aber keine Elektrolyse aus: Ein Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ist nicht erwünscht. Es soll lediglich eine Oberflächenladung erzeugt werden.

[0024] Bei allen Geräten mit mechanischen Teilen stellt sich außerdem die Frage nach der Lebensdauer und der Wartung.

[0025] Bei bisherigen Speichermaterialien wird der Druck- und Temperaturbereich, in dem die Wasserstoffaufnahme oder -abgabe erfolgt, in der Regel durch die Zusammensetzung des Materials vorgegeben. Es ist wünschenswert, Druck- und Temperatur den technischen Erfordernissen anzupassen. Bisher erfordert dies meist entweder die genannten Zusatzmodule oder eine Änderung der Zusammensetzung des Materials, womit sich aber auch die Speichereigenschaften ändern. Eine Modifikation der Speichereigenschaften ohne die Änderung der Zusammensetzung des Speichermaterials ist daher wünschenswert.

[0026] Die Kombination eines Speichermaterials mit einem dieses benetzendem Elektrolyten und einer Spannungsquelle zur Änderung der Speichereigenschaften ist völlig neu.

[0027] Der Aufbau aus in einem Elektrolyt eintauchenden Elektroden und eine daran angeschlossene Spannungsquelle erinnert an ein Gerät zur Elektrolyse. Neu ist jedoch, dass der Wasserstoff nicht elektrolytisch erzeugt wird (es findet kein Ladungsdurchtritt statt), sondern dass er freigesetzt wird, weil durch die elektrochemische Doppelschicht die Eigenschaften des Speichermaterials geändert werden. An der Gegenelektrode kann zwar eine Durchtrittsreaktion sinnvoll sein, prinzipiell kann das Gerät aber auch so ausgeführt werden, dass auch an der Gegenelektrode nur eine Doppelschichtladung aufgebaut wird. Dann können auch für Elektrolysen typische Merkmale wie Diaphragmen/Trennmembranen zur Ab-

trennung von Kathoden- und Anodenraum entfallen, Die für die Wasserelektrolyse nötige getrennte Abführung des Sauerstoffs ist ebenfalls nicht notwendig.

[0028] Da die nutzbare Wasserstoffspeicherung in der Oberflächenschicht erfolgt, ist ein typisches Merkmal unserer Erfindung auch die Abhängigkeit der Speicherkapazität von der elektrolytbenetzten Oberfläche. Auch bei herkömmlichen Adsorptionsspeichern hängt die Kapazität von der Oberfläche ab, neu ist aber, dass bei unserem Gerät die vom Elektrolyten benetzte Oberfläche entscheidend ist.

[0029] Der hier beschriebene Speicher kann auch bei konstanter Temperatur und konstantem Druck nach Wunsch Wasserstoff aufnehmen oder abgeben. Die Regulierung erfolgt über eine fein einstellbare Spannungs- bzw. Stromquelle, die eine Ladungsschicht an der Oberfläche des Speichermaterials erzeugt. Daher können Heiz- oder Kühleinrichtungen und Pumpen bzw. Kompressoren zumindest einfacher und damit günstiger aufgebaut werden oder u.U. sogar ganz entfallen. Da nicht aufgeheizt oder ein chemischer Stoff reformiert werden muss, fallen entsprechende Latenzzeiten weg.

[0030] Die Erfindung bietet die Möglichkeit, die Eigenschaften bereits erprobter oder zukünftiger Materialien zu verbessern, indem sie ermöglicht, deren Eigenschaften zu verändern: Da bei unserer Anordnung die Ladung an der Oberfläche der Materialien variiert werden kann, kann die elektronische Zustandsdichte und damit die Wasserstoffspeicherkapazität verändert werden. Angesichts der dringenden Suche nach besseren Speichern bietet sie daher eine wertvolle Option.

[0031] Die Erfindung beruht auf dem Effekt, dass durch die Ladung in einer elektrochemischen Doppelschicht die Wasserstoffspeicherung in angrenzendem Material beeinflusst wird.

[0032] In einigen bisherigen Experimenten wurde Palladiumfolie ($25 \times 25 \times 0,025$ mm) als Speichermaterial verwendet. Als Elektrolyt diente eine Lösung von Lithiumperchlorat in Methylacetat. Die bisher untersuchten Oberflächen waren relativ klein, und bei den bisherigen Versuchsanordnungen konnte man daher nur eine sehr kleine regulierbare Speicherkapazität (insbesondere im Vergleich zur herkömmlichen Speicherkapazität des Palladiums) erwarten. Daher wurde nicht gasförmiger Wasserstoff detektiert, sondern die Änderung der Wasserstoffspeicherkapazität wurde indirekt über einen Stromfluss nachgewiesen, indem die Palladiumfolie in einer Doppelschichtanordnung einseitig von Phosphorsäure und Glycerin benetzt wurde. Die Palladiumfolie konnte von dieser Seite mit Wasserstoff beladen werden.

Ausführungsbeispiel

[0033] Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen mit Hilfe der Zeichnung erläutert.

[0034] Dabei zeigen die [Fig. 1](#) bis [Fig. 3](#) schematische Speicheranordnungen und die [Fig. 4](#) bis [Fig. 6](#) Strom-Zeit-Diagramme von Wasserstoffbeladungen.

[0035] Wasserstoffaufnahme und -abgabe wird durch eine mit Hilfe einer externen Spannungsquelle eingestellte Ladungsschicht am eigentlichen Speichermaterial reguliert.

[0036] Das neuartige Wasserstoffspeichergerät besteht aus folgenden wesentlichen Teilen:

- Elektrode aus Speichermaterial **1**,
- Elektrolyt **3**,
- Gegenelektrode **4**,
- Strom-/Spannungsquelle zwischen den Elektroden,
- Zu- und Ableitung für gasförmigen Wasserstoff.

[0037] Die Speicherelektrode **1** besteht aus einem elektronenleitendem Wasserstoffspeichermaterial, z. B. Palladium, Magnesium oder Magnesiumlegierungen wie z. B. Mg_2Ni , Mg_2Cu , $MgLn$, oder intermetallische Verbindungen wie $LaNi_5$, $CaNi_5$ oder $LaNi_{4.7}A_{10.3}$. Das Speichermaterial **1** wird mit sehr großer Oberfläche ausgeführt, z. B. schwammartig oder als dünner Film auf einem Trägermaterial **2**. Neu ist, dass für das hier vorgestellte Gerät eine besonders große Oberfläche verwendet wird, wobei die nutzbare Speicherkapazität unseres Geräts mit zunehmender Oberfläche des Wasserstoffspeichers zunimmt (bei bisherigen Speichern Kapazität meist von der Menge des Speichermaterials abhängig). Das Speichermaterial **1** kann auch auf einem elektronenleitenden Trägermaterial **2** aufgebracht sein.

[0038] Als Elektrolyt **3**, d. h. ionenleitendes Material kommen sowohl Festkörperelektrolyte als auch Elektrolytlösungen in Frage. Der Elektrolyt **3** bedeckt die Speicherelektrode vollständig oder weitgehend, da die bedeckte Oberfläche für nutzbare Kapazität wichtig ist. Eine nicht vollständige Bedeckung kann aus technischen Gründen notwendig sein, z. B. um Wege für den Gastransport freizuhalten. Der Elektrolyt **3** darf durch die angelegten Spannungen nicht zersetzt werden, da möglichst keine Elektrolyse stattfinden soll (Arbeit im Doppelschichtbereich, kapazitive Ladung statt Faradayprozess). Daher sind aprotische Elektrolyte wie Salzlösungen in Methylacetat oder Dimethylformamid möglicherweise besser geeignet als z.B. Wasser.

[0039] Die Gegenelektrode **4** besteht aus gut elektronenleitendem Material, z.B. Metalle wie Gold oder Platin. Aber auch unedlere Metalle oder leitfähige Po-

lymere, die im Elektrolyten **3** nicht korrodieren, können verwendet werden. Die Gegenelektrode **4** wird (zur Vermeidung hoher Strom- oder Ladungsdichten) großflächig ausgeführt, weshalb bevorzugt ebenfalls poröses oder raues Material verwendet wird.

[0040] Die Strom-/Spannungsquelle muss fein regulierbar sein.

[0041] Die Gaszuführung bzw. -ableitung ist zum Beispiel ein lineares, verzweigtes oder netzartiges System feiner Kapillaren, Poren oder Röhren, die einen schnellen Gastransport ermöglichen.

[0042] Bei der in [Fig. 1](#) dargestellten Anordnung ist das Speichermaterial **1** als dünne Schicht auf einem leitfähigen Trägermaterial **2** aufgebracht. Die Gegenelektrode **4** besteht aus Röhren mit Poren für den Wasserstoffdurchtritt. Die Röhren sind innen nicht benetzend und außen leitfähig.

[0043] Die beiden Elektroden stehen über den Elektrolyten **3** miteinander in Kontakt.

[0044] Bei der in [Fig. 2](#) dargestellten Anordnung besteht das Speichermaterial **1** aus verzweigten Nanoröhren an leitfähigem Trägermaterial **2**. Der Wasserstoff wird über den porösen Elektrolyten **3** zu- und abgeleitet.

[0045] Die [Fig. 3](#) zeigt eine Ausführungsform mit einer bipolaren Elektrodenanordnung. Dabei dient das leitfähige Trägermaterial **5** als Gegenelektrode. Die einzelnen Elektroden sind durch Isolatoren **6** voneinander getrennt.

[0046] Die Speicherung von Wasserstoff und die anschließende dosierte Abgabe sind mit folgendem Verfahren möglich.

[0047] Zum Beladen des Speichers mit Wasserstoff wird der Vorrichtung gasförmiger Wasserstoff zugeführt. Dieser wird in der Vorrichtung durch ein geeignetes System von Rohren, Kanälen, Poren o. ä. zur Elektrode gebracht. Dabei erstreckt sich der Gasraum entweder bis zur Elektrode (z. B. indem diese selbst röhrenförmig ausgeführt wird oder bei porösem Elektrolyten), oder der Wasserstoff wird sehr nahe an die Elektrode gebracht (z.B. bis zu einer dünnen Elektrolytschicht auf der Elektrode).

[0048] Der Wasserstoff wird dann von der Elektrode aufgenommen, die aus einem Speichermaterial **1** wie z. B. Palladium, Magnesium oder Magnesiumlegierungen wie Mg_2Ni , Mg_2Cu besteht. Diese hat eine sehr große Oberfläche und ist daher z. B. schwammartig, aus Nanofäden aufgebaut oder als dünne Schicht auf einem Trägermaterial **2** aufgebracht. Daher kann die Wasserstoffaufnahme recht schnell erfolgen.

[0049] Bei Wasserstoffbedarf wird von außen eine Spannung zwischen Gegenelektrode **9** und Elektrode angelegt. Der dadurch verursachte Strom (natürlich ebenfalls zwischen Gegenelektrode **4** und Elektrode) durch den Elektrolyten **3** führt zu einer Verschiebung von Ladungen und zur Änderung der elektrochemischen Doppelschicht vor den Elektroden. Dadurch ändert sich die elektronische Zustandsdichte in der Elektrode, und ihre Speicherkapazität wird verringert. Der Wasserstoff tritt aus der Elektrode aus, wird durch das Gasleitungssystem gesammelt und von der Vorrichtung abgegeben.

[0050] Die Spannungsquelle muss eine konstante Stromstärke liefern können (galvanostatischer Betrieb), um eine gleichmäßige Wasserstoffabgabe zu ermöglichen. Die verwendete Spannung darf dabei nicht die Zersetzungsspannung des jeweiligen Elektrolyten **3** überschreiten. Die hier vorgestellte Vorrichtung führt keine Elektrolyse aus: Ein Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ist nicht erwünscht. Es soll lediglich eine Oberflächenladung erzeugt werden. Falls die Maximalspannung der verwendeten Spannungsquelle die Zersetzungsspannung überschreitet, ist daher eine Spannungsbegrenzung zu verwenden.

[0051] Die [Fig. 4](#) zeigt die Beladungsströme einer Palladiumfolie bei der Beladung mit Wasserstoff bei verschiedenen Spannungen.

[0052] Die [Fig. 5](#) zeigt ein Diagramm, bei dem auf der Ladungsseite (Lithiumperchlorat in Methylacetat) stündlich die Spannung umgepolt wurde. Die Kurven enthalten einen großen Stromanteil, welcher der Beladung der gesamten Folie mit Wasserstoff entspricht.

[0053] Für die Darstellung in [Fig. 6](#) wurden die Kurven aus [Fig. 5](#) an eine doppelt exponentielle Kurve angepasst und diese abgezogen. Man erkennt nun eindeutig ein Stromsignal aufgrund der Umpolung. Die Abhängigkeit vom Potential auf der Beladeseite entspricht der Erwartung, dass die Wasserstoffbeladung des Palladiums besonders empfindlich auf eine Änderung der elektronischen Zustandsdichte im Pd reagiert, wenn die Wasserstoffbeladung nahe am Phasenübergang α - α' liegt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum reversiblen Speichern von gasförmigem Wasserstoff in einer Vorrichtung, die
 - mindestens eine Elektrode und eine Gegenelektrode (**4**), die über einen Elektrolyten (**3**) miteinander in Kontakt stehen, wobei
 - die Elektrode mindestens eine Schicht aus einem Speichermaterial (**1**) für gasförmigen Wasserstoff, das in Kontakt mit dem Elektrolyten (**3**) steht, aufweist,

– eine Zu- und Ableitung für gasförmigen Wasserstoff und
– eine Strom-/Spannungsquelle, die mit den beiden Elektroden verbunden ist,
umfasst, mit folgenden Verfahrensschritten:
a) Beladen des Speichermaterials (1) mit gasförmigem Wasserstoff, und
b) Anlegen einer Spannung, wobei deren Größe die Zersetzungsspannung des Elektrolyten (3) nicht überschreitet und zur Wiedergewinnung des gasförmigen Wasserstoffs zwischen der Gegenelektrode (4) und dem Speichermaterial (1) die Abgaberrate des gasförmigen Wasserstoffs durch die Größe von Spannung und Stromstärke eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beladen des Speichermaterials (1) unter Anlegen einer Spannung erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zur Wiedergewinnung des gasförmigen Wasserstoffs die Temperatur erhöht wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Speichermaterial (1) Palladium, Magnesium oder eine Magnesiumlegierung eingesetzt wird.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend
– mindestens eine Elektrode und eine Gegenelektrode (4), die über einen Elektrolyten (3) miteinander in Kontakt stehen, wobei
– die Elektrode mindestens eine Schicht aus einem Speichermaterial (1) für gasförmigen Wasserstoff, das in Kontakt mit dem Elektrolyten (3) steht, aufweist,
– eine Zu- und Ableitung für gasförmigen Wasserstoff und
– eine Strom-/Spannungsquelle, die mit den beiden Elektroden verbunden ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

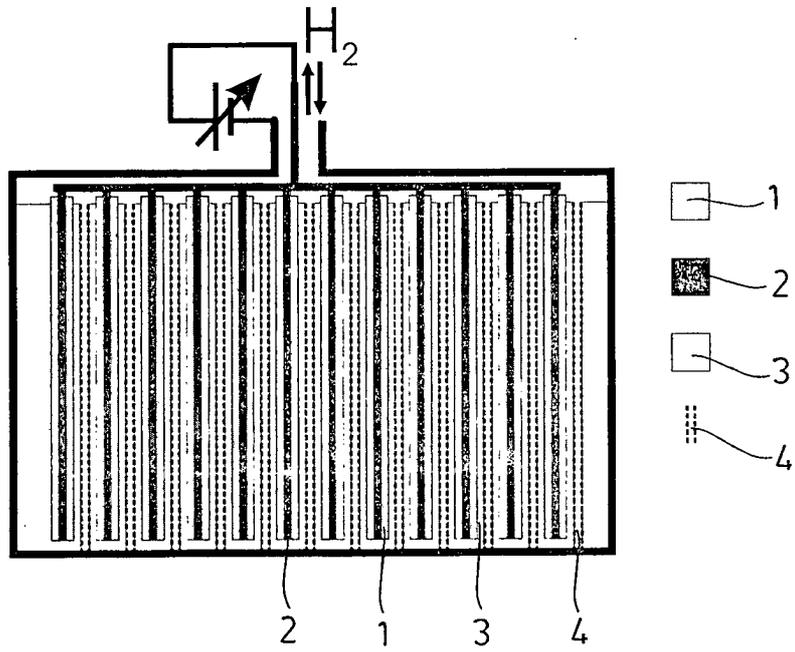


Fig. 1

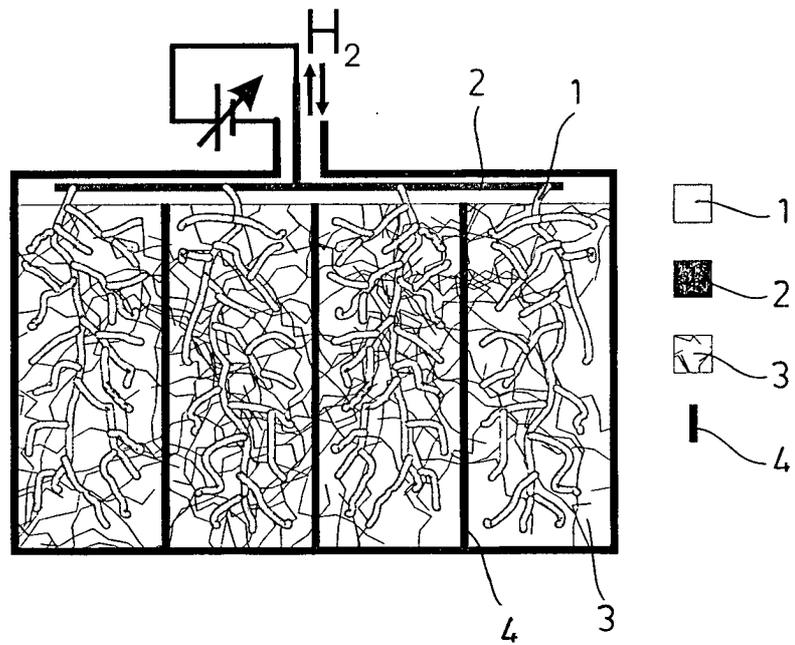


Fig. 2

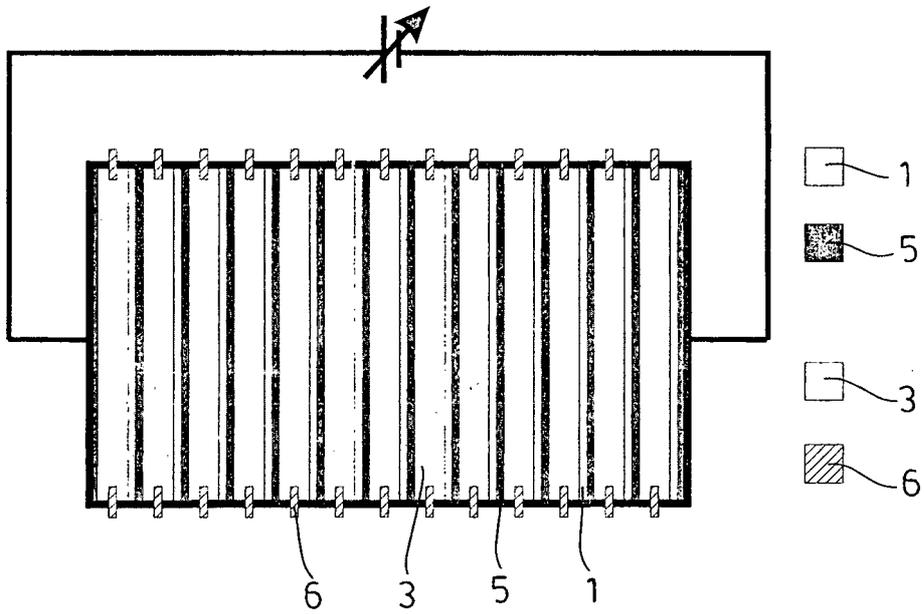


Fig. 3

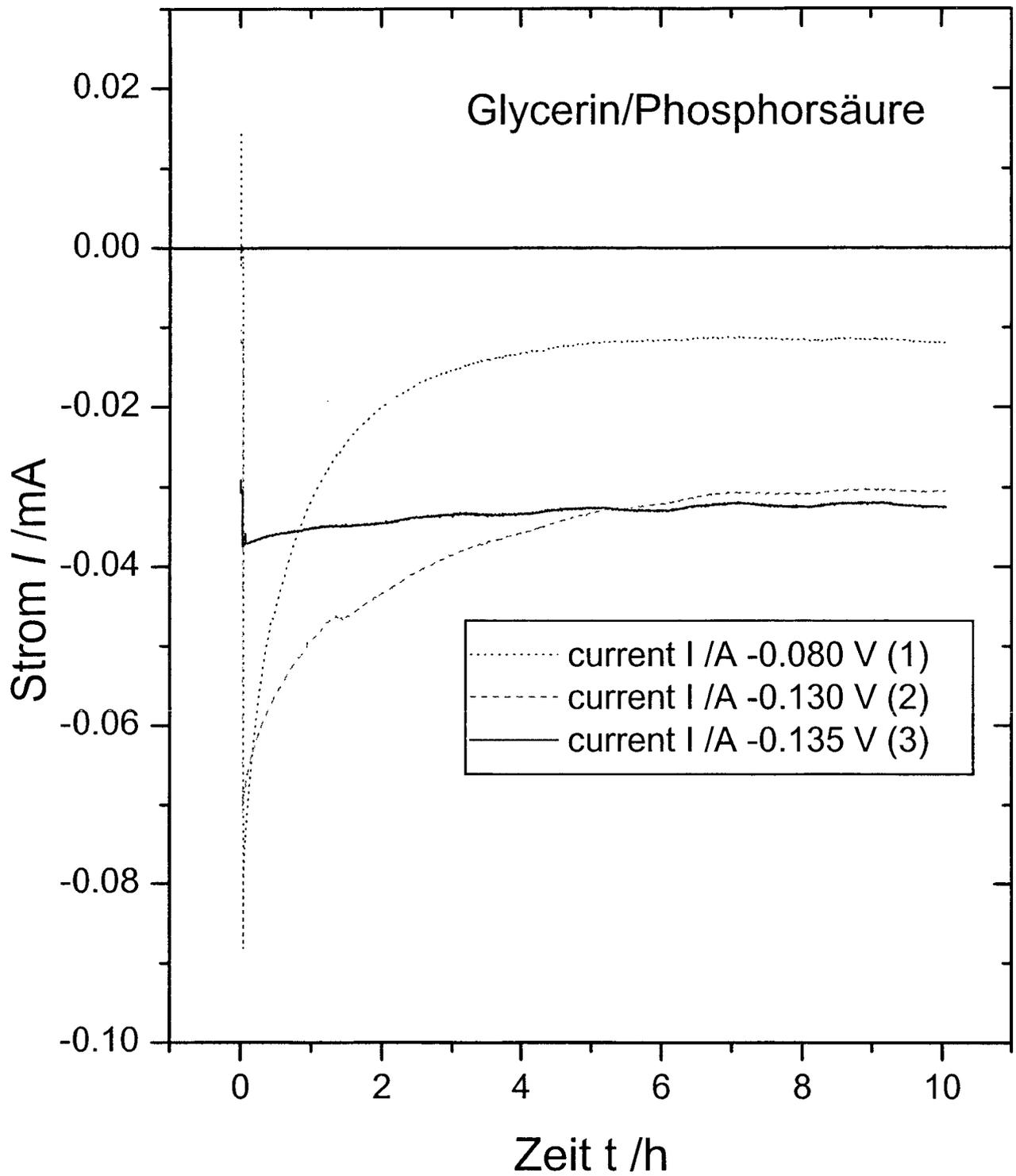


Fig. 4

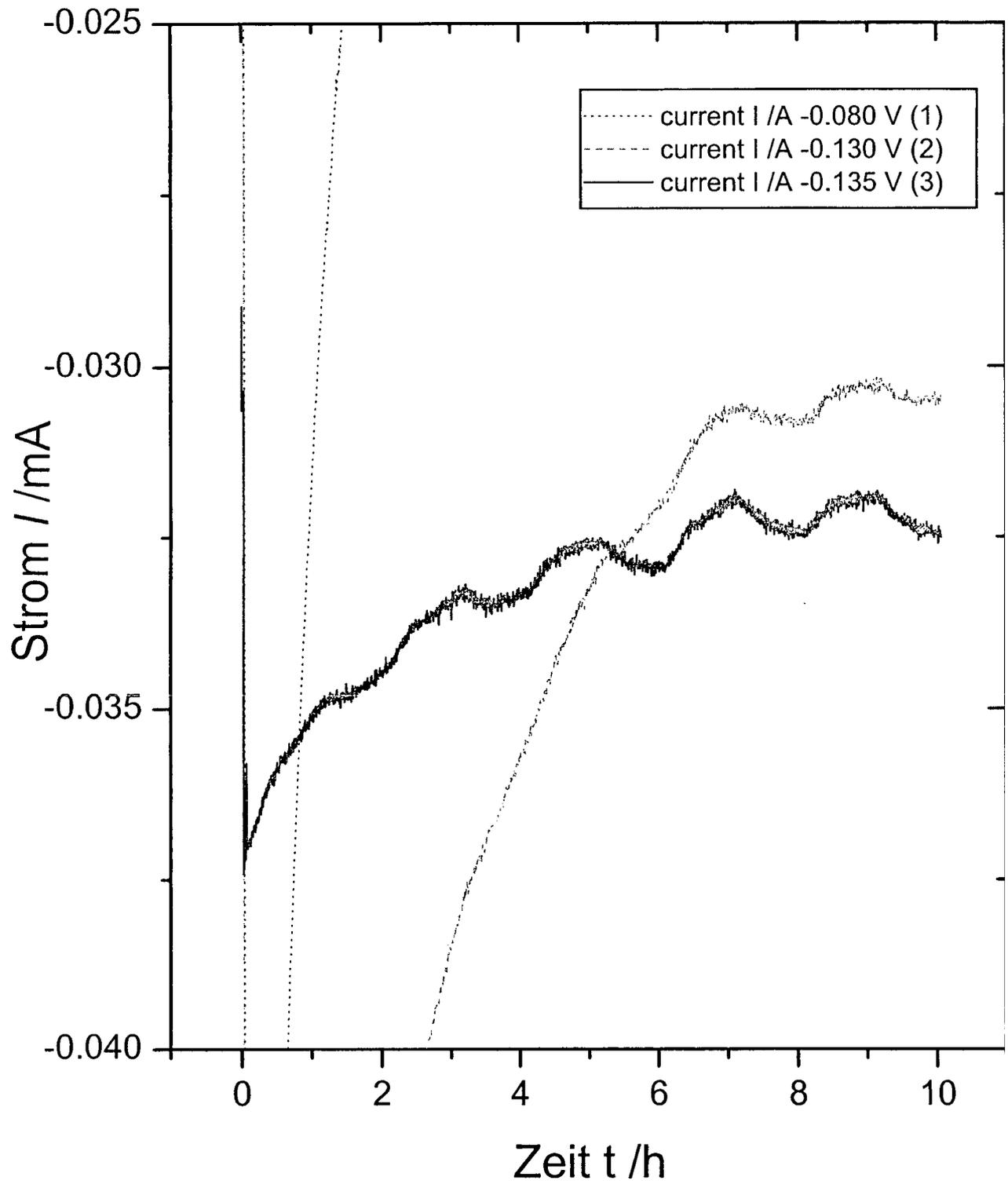


Fig. 5

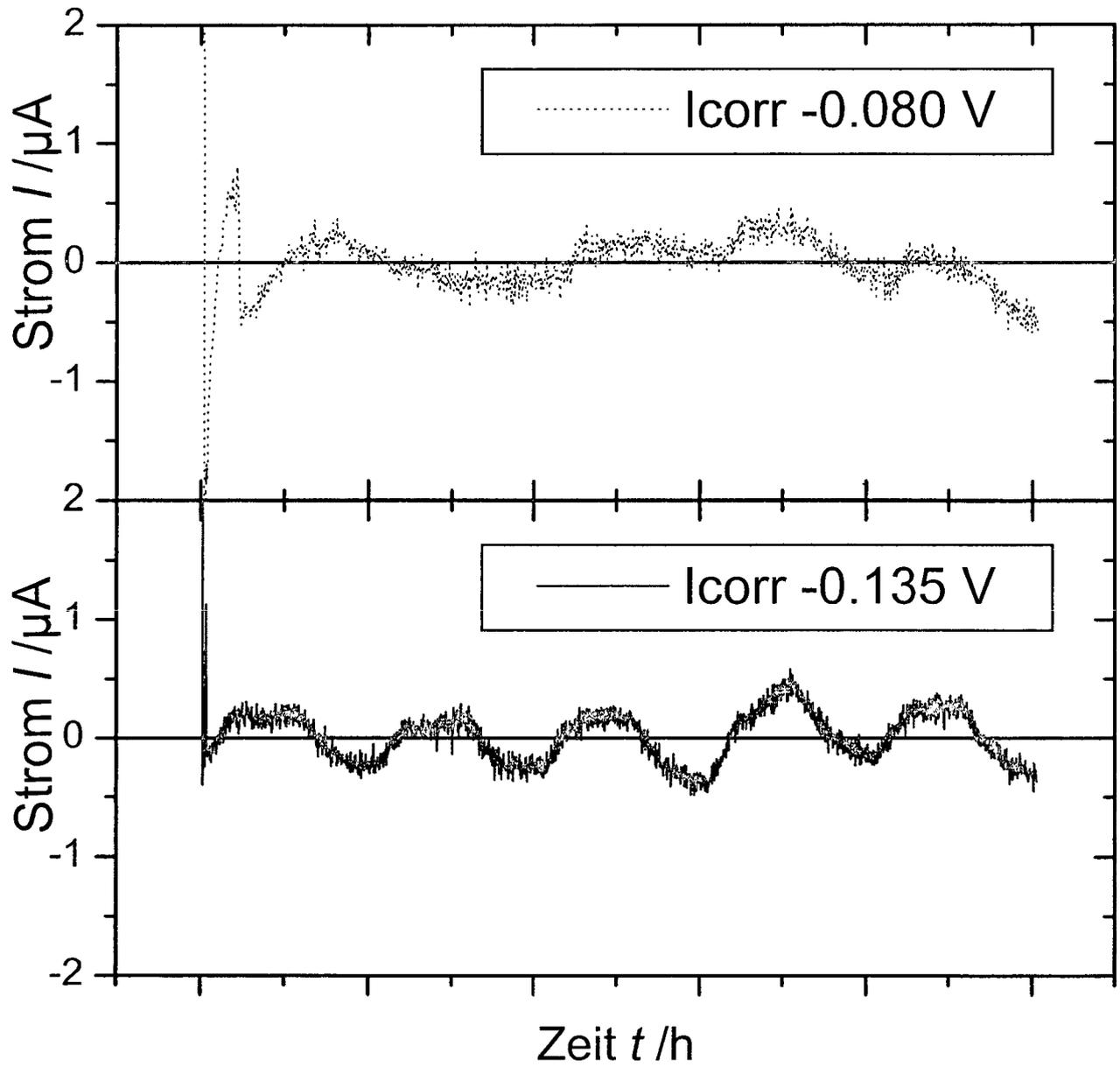


Fig. 6