

Wasserstoffspeichermaterialien für Brennstoffzellenanwendungen

M. Fichtner, INT; W. Breitung, IKET

Einleitung

Die derzeitige Diskussion für einen Ersatz erdölbasierter Kraftstoffe in Fahrzeugen durch Wasserstoff betrifft nicht nur den Energieträger, sondern das gesamte Fahrzeugkonzept und ist deshalb mit einem möglichen Paradigmenwechsel im gesamten Antriebsbereich verbunden. Die Geschichte zeigt, dass dies in der Vergangenheit bereits mehrfach der Fall war.

Kurz nach der Entwicklung der Dampfmaschine, die als erstes Gerät unter Verwendung eines Brennstoffes ermüdungsfrei und auf Bedarf Arbeit verrichtete, wurden die ersten elektrischen Motoren entwickelt, die zunächst von einer Volta'schen Säule mit Strom versorgt wurden. Da sich die neuen elektrischen Antriebe bald als sehr vorteilhaft auf Grund ihrer Zuverlässigkeit, Sicherheit, Einfachheit, Sauberkeit und geringen Lärmentwicklung erwiesen, war es schließlich nur eine Frage der Zeit, bis 1881 das erste elektrisch ge-

triebene Fahrzeug gebaut wurde – drei Jahre vor dem ersten Fahrzeug mit Verbrennungsmotor. Dieser war im Vergleich zum Elektroantrieb noch unzuverlässig und laut, bot aber den Vorteil einer größeren Reichweite. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts war die Zahl der zugelassenen Elektro- und Verbrennungsmotorfahrzeuge zunächst etwa gleich. Der Geschwindigkeitsrekord wurde längere Zeit gar von einem Elektrofahrzeug gehalten, mit dem auch erstmals die 100-km/h-Grenze überschritten wurde (siehe Abb. 1) und es gab erste Tankstellen, an denen verbrauchte Batterien aufgeladen oder ausgetauscht werden konnten.

Trotz der Vorteile des Elektroantriebs setzten sich in der Folgezeit Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor durch. Ursache dafür war z.B. die geringere Reichweite der Elektrofahrzeuge auf Grund der geringen Leistungsdichte der mitgeführten Batterien und der zeitaufwendige Ladevorgang. Hinzu kam die verbesserte Zuverlässigkeit der Kolbenmotoren, so dass bereits im

Jahre 1913 praktisch alle neu zugelassenen Fahrzeuge mit Kolbenmotoren ausgerüstet waren. Durch den einfacheren Tankvorgang und die hohe Verfügbarkeit des Rohstoffes Erdöl und seiner Raffinate waren der Anwendung des Verbrennungsmotors in der Folgezeit keine Grenzen gesetzt.

In neuerer Zeit ist absehbar geworden, dass die Vorräte an Rohöl zur Neige gehen werden, die weltweiten Reserven sind bereits etwa zur Hälfte erschöpft. Hinzu kommt, dass Länder wie China und Indien einen starken Bedarfszuwachs zeigen, so dass interne Studien von Automobilherstellern [1] davon ausgehen, dass der Benzinpreis in spätestens 10-15 Jahren stark ansteigen wird. Auf der Suche nach Alternativlösungen stellt Wasserstoff als Energieträger eine der viel versprechenden Optionen dar. Er kann mittels regenerativer Energien oder der Kernenergie CO₂-neutral erzeugt werden und bei seiner Umsetzung z.B. in einer Brennstoffzelle bildet sich reines Wasser als Verbrennungsprodukt.



Abb. 1: a) Der Inhaber des Geschwindigkeitsrekords im Jahre 1899, Jenatzy's Elektrofahrzeug „La jamais contente“, mit dem 105,8 km/h erreicht wurden (2 Elektromotoren mit insgesamt 68 PS, Fulmen Batterie). b) Brennstoffzellen-Versuchsfahrzeug „HyWire“ der Firma General Motors (2004).

Technische Herausforderungen, die es auf dem Weg in eine Wasserstoffwirtschaft zu lösen gibt, sind neben der Wasserstoffherzeugung vor allem die Speicherung dieses leichten Gases [2]. Während in Versuchsfahrzeugen bereits erste kommerziell erhältliche Speichersysteme auf der Basis von komprimiertem oder verflüssigtem Wasserstoff eingesetzt werden, erscheinen beide Methoden auf mittlere bis lange Sicht nicht sinnvoll, da es entweder Sicherheitsprobleme gibt (Druckspeicher) oder hohe Verluste im Gesamtwirkungsgrad des Verfahrens, z.B. durch die für die Verflüssigung erforderliche Abkühlung auf -250 °C oder die Komprimierung auf mehrere 100 bar entstehen.

Eine Möglichkeit, die Nachteile der gasförmigen und flüssigen Speicherung zu umgehen, ist die Speicherung in einem Material, welches schnell und bei moderaten Temperaturen große Mengen von Wasserstoff aufnehmen und abgeben kann. Die Entwicklung eines solchen H_2 -Speichers stellt eine große wissenschaftliche und technische Herausforderung dar. Neben den bislang nur ansatzweise gelösten wissenschaftlichen Fragen wie den Umwandlungsmechanismen der Materialien bei der Wasserstoffabsorption und -desorption und der Rolle von Dotierungsmitteln sind als wichtige technische Teilaspekte vor allem die

- reversible Speicherkapazität,
- Arbeitstemperaturen und -drücke (Thermodynamik),
- Geschwindigkeit des Be- und Entladevorgangs (Kinetik),

- Sicherheit im Umgang und Betrieb der Materialien,

- Kosten des Materials

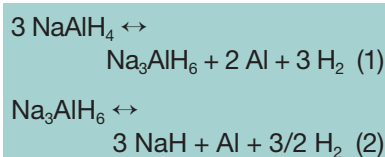
zu nennen.

In den FZK-Nachrichten Nr. 1-2 (2005) wurden bereits erste Resultate des nanotechnologischen Ansatzes, wie er am Forschungszentrum verfolgt wird, vorgestellt. Dabei wurde über neue Trägermaterialien mit höheren Speicherkapazitäten berichtet [3,4] sowie über Nanokatalysatoren, mit denen eine bedeutende Verbesserung der Austauschkinetik für den Wasserstoff erzielt werden kann [5].

In dieser Ausgabe wird nun ein Verfahren vorgestellt, das eine drastische Kostensenkung bei der Herstellung von Speichermaterialien auf Aluminiumbasis (sog. Alانات) erlaubt. Weiter wird über erste Sicherheitsversuche mit den neuen Hochleistungsspeichermaterialien berichtet.

Verfahren zur Herstellung kostengünstiger Speichermaterialien

Bei dem derzeit leistungsfähigsten reversiblen Speichermaterial für Brennstoffzellenanwendungen handelt es sich um nanokompositisches, Ti-dotiertes NaAlH_4 , das nach dem folgenden Mechanismus Wasserstoff aufnehmen und abgeben kann:



Die reversibel zugängliche Wasserstoffmenge aus Gleichung (1) und

(2) beträgt maximal 5,6 Gew.-%. Eine Zersetzung des im letzten Schritt gebildeten NaH wird nicht angestrebt, da diese erst bei 450 °C eintritt und dabei metallisches Natrium entsteht.

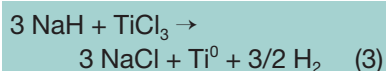
Zur Herstellung des Nanokomposits aus einer Titanverbindung und dem Wasserstoffträger bietet es sich aus Kostengründen an, nicht das teurere NaAlH_4 als Ausgangsmaterial zu verwenden, sondern, wie von Bogdanovic vorgeschlagen [6], den entladenen Zustand des Systems als Nanokomposit aus NaH , Al und einem Ti-Precursor herzustellen. Dieses kann dann mit Wasserstoff beladen und zyklisiert werden.

Als Ti-Precursor werden derzeit vor allem TiCl_3 [7] sowie verschiedene Ti-Organyle wie $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ [6] eingesetzt. Dabei hat sich vor allem TiCl_3 als katalytisch aktiver Precursor bewährt.

Seiner Verwendung in einer technischen Anwendung steht jedoch der hohe Preis von derzeit ca. 20 EUR/g gegenüber. Für 1 kg Speichermaterial werden müssen bei einer Dotierung mit 2 mol% Ti etwa 50 g des Precursors verwendet werden, was einem Preis von ca. 1000 EUR Katalysatorkosten pro kg Speichermaterial entspricht. Für einen Speicher, der eine akzeptable Reichweite eines Brennstoffzellenfahrzeugs ermöglicht, würden somit etwa 50.000 EUR reine Katalysatorkosten anfallen.

Ein weiterer Nachteil des TiCl_3 ist, dass sich bei der Reaktion mit dem Speichermaterial neben Ti^0 auch speicherinaktives NaCl bildet, das die Speicherkapazität des Gesamtsystems verringert. Bei einer

Umsetzung nach Gleichung (3) werden aus 2 mol% TiCl_3 6 mol% NaCl gebildet.



Ziel der Arbeiten am INT war es deshalb, ein katalytisch aktives System zu entwickeln, das unter Verwendung des derzeit kostengünstigsten Ti-Precursors in einem einfachen und mengenmäßig leicht skalierbaren Verfahren hergestellt wird. Bei dem Precursor handelt es sich um TiCl_4 , eine Flüssigkeit, deren Preis derzeit etwa 0,02 EUR/g beträgt, also um den Faktor 1000 günstiger ist als TiCl_3 . Die reinen Materialkosten für den Katalysator eines Hydridtanks würden demnach nur noch 50 EUR statt 50.000 EUR betragen.

Einer Verwendung des TiCl_4 stand bisher entgegen:

1. sein niedriger Siedepunkt von 138°C ,
2. seine ungünstigen Mahleigenschaften,

3. der um ein Drittel höhere Cl-Anteil, der sich über die Bildung von NaCl nachteilig auf die Speicherkapazität auswirkt,
4. seine im Vergleich zu TiCl_3 etwas schlechteren katalytischen Eigenschaften.

Durch das am INT entwickelte Verfahren konnten alle diese Nachteile beseitigt und ein Kompositensystem entwickelt werden, dessen kinetische Eigenschaften die eines TiCl_3 -dotierten Systems sogar leicht übertreffen.

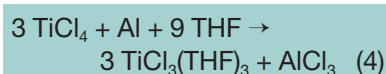
Teilschritte des Verfahrens

a) Vorbehandlung

Zunächst wird feinem Al-Pulver eine vorberechnete Menge von TiCl_4 in etwas Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel zugesetzt und einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und das Pulver getrocknet. Nach der elektrochemischen Spannungsreihe ist bei diesem Vorgang zu erwarten, dass das

vierwertige Ti teilweise reduziert wird, wobei AlCl_3 als Nebenprodukt entsteht.

Wie wir zeigen konnten, setzt sich das TiCl_4 in der Tat gemäß folgendem Schema um:



Die sich bildende, blaue Komplexverbindung ist eine in THF lösliche, kristalline Substanz, die sich beim Abziehen des Lösungsmittels als dünne Schicht um die Al-Partikel legt. Mit größeren Kristallen des Materials wurden Einkristallstrukturanalysen durchgeführt. Dadurch war eine Identifikation des Ti-Produkts in (4) möglich, siehe Abb. 2. Mit diesem einfachen Teilschritt war es bereits gelungen, die oben aufgeführten Nachteile 1. und 2. zu umgehen.

b) Kalzinierung

Nächstes Ziel war die Herstellung einer in der Probe fein verteilten, metallischen Titanphase, die nach dem derzeitigen Wissenstand als

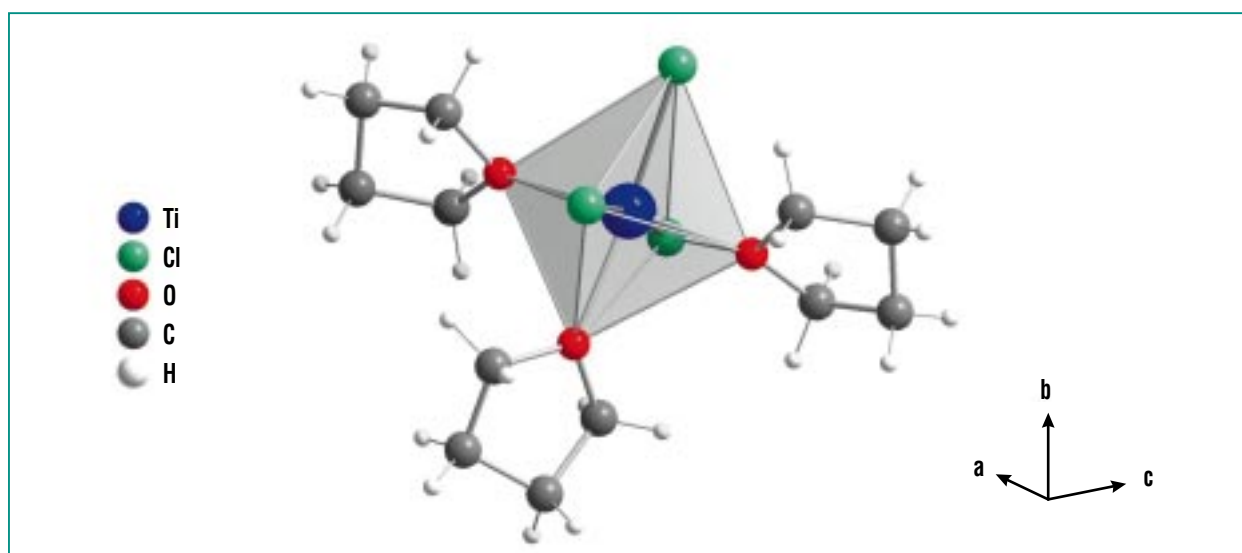


Abb. 2: Kristallstruktur des Ti-haltigen Zwischenprodukts $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ aus Prozess (a).

die katalytisch aktive Spezies angesehen wird. Dazu ist es einerseits möglich, das vorbehandelte Al-Pulver mit NaH kugelumzumahlen, um die wasserstoffarme Form des Nanokomposits herzustellen. Dabei müsste aber der hohe Cl-Anteil des Materials in Kauf genommen werden. Wie wir zeigen konnten, ist es aber auch möglich, sich der hohen Chloridmenge unter Anwendung eines „Tricks“ weitgehend zu entledigen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass es intermetallische Verbindungen zwischen Ti und Al gibt, wie z.B. TiAl_3 , TiAl , Ti_3Al . Die Bildung dieser Phasen ist mit einer hohen Bildungsenthalpie verbunden, die eine starke Triebkraft für die Bildung der intermetallischen Phasen darstellt. Allerdings sind dafür kinetische Barrieren zu überwinden. In

Al-basierten Speichermaterialien werden die intermetallischen Phasen deshalb in der Regel erst nach sehr langem Kugelmahlen und/oder nach einer Reihe von Absorptions- und Desorptionszyklen beobachtet [9]. Sie entstehen bei den relativ niedrigen Arbeitstemperaturen der Alanatspeicher (ca. 100-150 °C) wahrscheinlich durch Reaktion von nanoskaligem Ti und sich bildendem Al im Desorptionsschritt eines Zyklus.

Wie sich zeigte, kann die hohe Triebkraft für deren Bildung auch durch einfache Temperaturerhöhung des Materials genutzt werden. So zeigten Proben, die nach a) mit 2 mol% Ti vorbehandelt und anschließend im Ar-Strom bei 500 °C für 90 min kalziniert wurden, schwache, aber deutliche Reflexe von Al_3Ti , Al_2Ti , und Ti (siehe Abb.

3). Nach einer chemischen Analyse des Cl-Gehalts wurde der Cl-Anteil dabei von ursprünglich 10,5 Gewichtsanteilen in Al um über 90% auf weniger als 1 Gewichtsanteil reduziert.

Reversible Eigenschaften

Zur Untersuchung der reversiblen Speichereigenschaften des Materials wurden stöchiometrische Mengen des Al-Ti-Komposits und NaH unter Inertbedingungen mehrere Stunden in einer Hochenergie-Kugelmühle gemahlen, um das entsprechende Nanokomposit als Ausgangsmaterial für die Zyklen-tests zu erzeugen.

Für die Zyklen-tests wurde das Komposit bei 100 °C mit einem Wasserstoffdruck von 100 bar beaufschlagt, die Entladung wurde

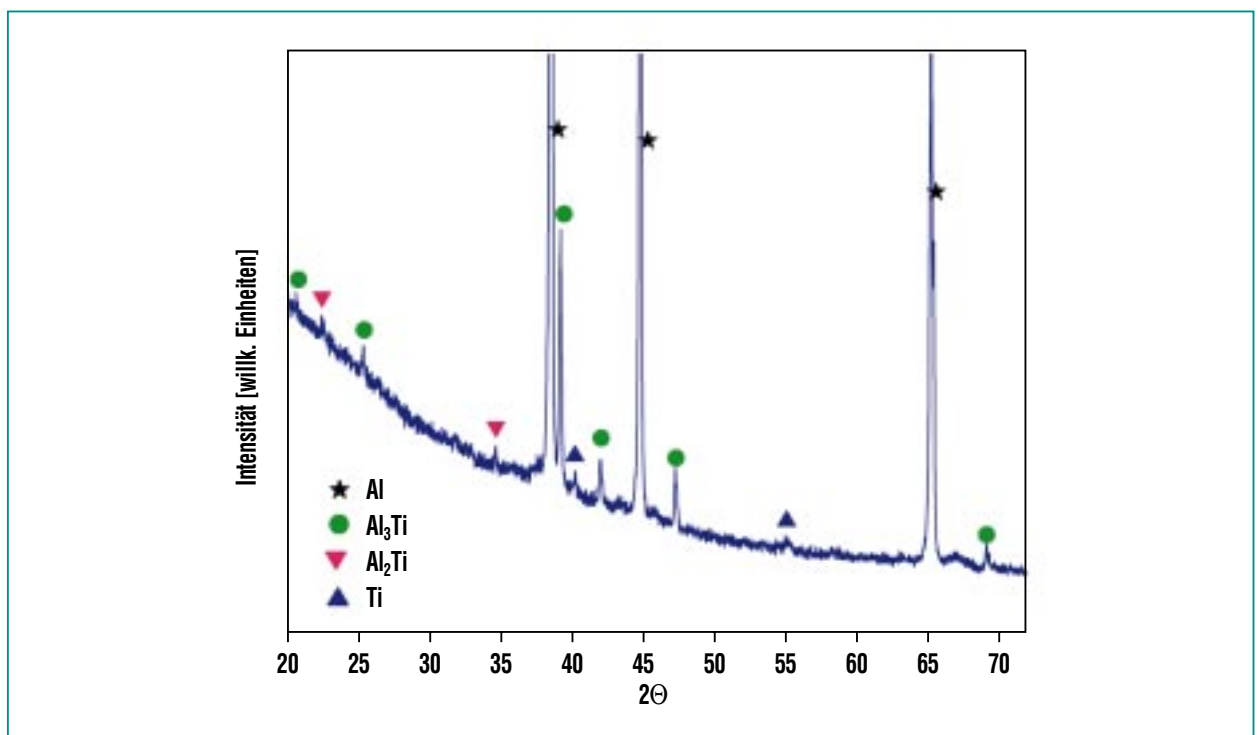


Abb. 3: Röntgenpulverdiffraktogramm (XRD) einer vorbehandelten und kalzinierten Al-Probe mit einem Gehalt von 2 mol% Ti.

bei 150 °C und 0,3 bar Druck durchgeführt.

Abb. 4 zeigt die Wasserstoffaufnahme einer solchen Probe über die Zeit, verglichen mit einem Material, das mit der entsprechenden Menge TiCl_3 hergestellt wurde. Die Abbildung zeigt, dass die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Probe keinerlei Nachteile gegenüber dem „Standardmaterial“ aufweist. Somit konnten auch die weiteren, oben erwähnten, Nachteile 3. und 4. beseitigt werden.

Versagenstest eines Speichersystems

Im Rahmen der Arbeiten der HyTecGroup am Forschungszentrum Karlsruhe wurden in Zusammenarbeit mit dem Wasserstoff-Sicherheitszentrum des Instituts für

Kern- und Energietechnik erste Sicherheitstests mit neuen Hochleistungsspeichermaterialien für Wasserstoff durchgeführt. Dabei wurde das Versagen eines im Betrieb befindlichen und mit Speichermaterial gefüllten Wärmetauscherrohrs simuliert.

Für die Tests wurde ein Abschnitt eines Wärmetauscherrohrs (2 cm Durchmesser) mit etwa 100 ml eines am INT hergestellten, Titan-dotierten, nanoskaligen Natriumalanats, das einen Wasserstoffgehalt von mehr als 7 Gewichtsprozent aufweist, gefüllt. Das Rohr wurde beidseitig verschlossen. Dabei wurde auf einer Seite eine Berstscheibe eingesetzt, die bei 8,5 bar Überdruck schlagartig öffnet. Die Tests wurden im Freien durchgeführt und das Versagen des Bauteils mit einer Reihe von

Druck- und Temperatursensoren sowie einer Hochgeschwindigkeits- und einer Thermokamera verfolgt. Im Experiment wurde das Bauteil schrittweise auf 130 °C aufgeheizt, was etwa der Betriebstemperatur eines Speichers entspricht, bis der sich aufbauende Wasserstoffdruck im Innern des Rohrs die Berstscheibe zum Platzen brachte und das heiße, fein verteilte Pulver mit 9 bar Überdruck in die Luft geschleudert wurde. Eine Entzündung des Pulvers oder der gesamten Staubwolke fand jedoch nicht statt, siehe Abb. 5.

Dies ist zunächst überraschend, da allgemein davon ausgegangen wird, dass sich das oxidationsempfindliche Pulver an Luft schnell entzünden wird, was möglicherweise zu einer Verpuffung geführt

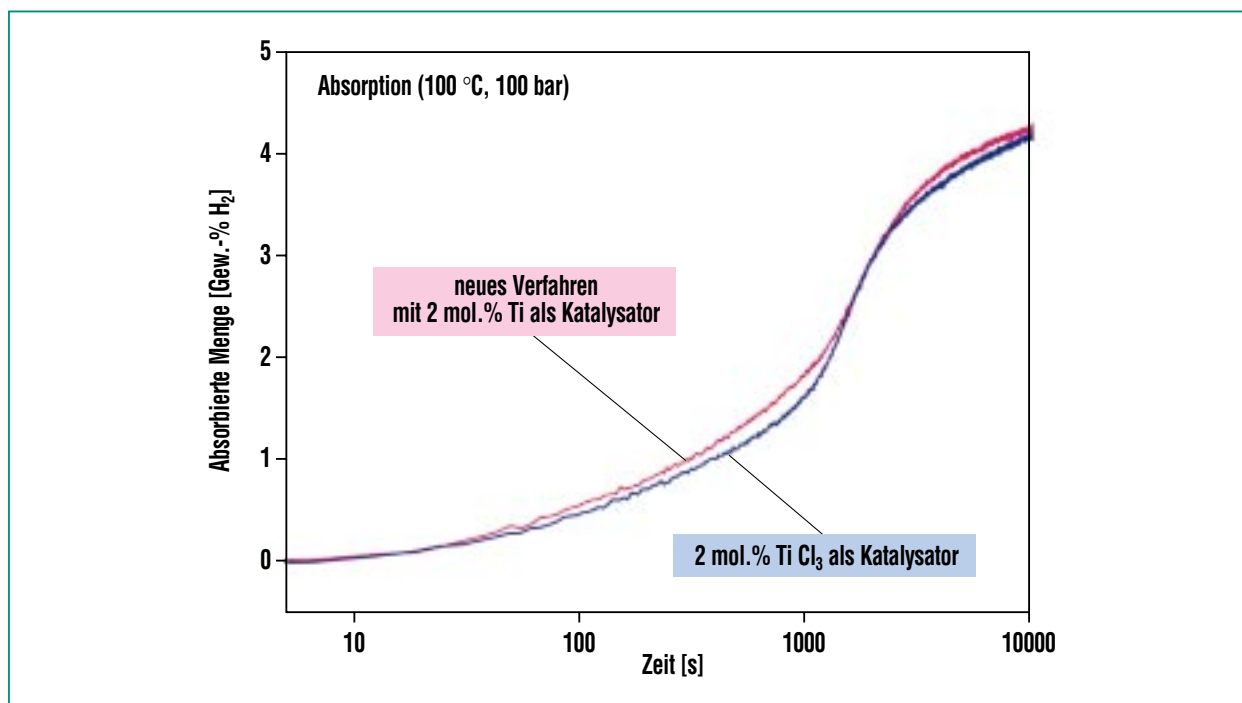


Abb. 4: Absorptionsverhalten zweier Al-Ti-Na-Nanokomposite, auf der Basis von TiCl_3 als Katalysator und nach dem neuen Verfahren hergestellt. Letzteres zeigt keinerlei Leistungs Nachteile gegenüber dem weit teureren Stand der Technik.



Abb. 5: Versagenstest eines mit Ti-dotiertem, nanoskaligem NaAlH_4 gefüllten Wärmetauscherrohr.

hätte. Eine mögliche Erklärung ist, dass im Experiment der mit ausgestoßene Wasserstoff eine allzu schnelle Reaktion des Materials mit dem Luftsauerstoff verhinderte. Dadurch hatte das Material Gelegenheit, an der Oberfläche der Pulverpartikel eine dünne Passivschicht aus Oxiden und Hydroxiden zu bilden, welche die weitere Reaktion stark verlangsamte. Für diese Vermutung spricht auch, dass das am Boden des Experimentierfeldes liegende Material noch eine Viertelstunde nach dem Versuch stark mit Wasser reagierte, im Kern der Partikel also noch aktiv war.

Literatur

- [1] General Motors, private communication (2004)
- [2] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353
- [3] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher *J. Alloys and Compounds* 356-357 (2003) 418-422
- [4] M. Fichtner, Ch. Frommen, O. Fuhr, *Inorganic Chemistry* 44 (2005) 3479
- [5] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, J. Rothe, *Nanotechnology* 14 (2003) 778
- [6] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *Appl. Phys. A*, 72 (2001) 221
- [7] C. M. Jensen, R. Zidan, *United States Patent* 6,471,935
- [8] A. Léon, O. Kircher, J. Rothe, M. Fichtner, *J. Physical Chemistry B* 108 (2004) 16372