

Chemische und physikalische Lösungen für die Speicherung von Wasserstoff

*Ulrich Eberle, Michael Felderhoff und Ferdi Schüth**

Stichwörter:

Adsorption · Hydride · Reformierung ·

Wasserstoff ·

Wasserstoffspeicherung



Wasserstoff ist ein vielversprechender Energieträger für zukünftige Energiesysteme, allerdings ist seine Speicherung eine große Herausforderung, besonders beim Einsatz in Fahrzeugen mit Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen. Verschiedene Methoden der Wasserstoffspeicherung werden diskutiert, einschließlich der Hochdruck- und Flüssigwasserstoffspeicherung, der Speicherung durch Adsorption an Materialien mit großen Oberflächen, der chemischen Speicherung in Metallhydriden und komplexen Hydriden oder der Speicherung in Borwasserstoffverbindungen. Für die letzteren Lösungen sind sowohl reversible Methoden als auch die hydrolytische Freisetzung des Wasserstoffs mit späterer Wiederaufbereitung möglich. Ebenso ist die Reformierung von flüssigen, wasserstoffhaltigen Verbindungen ein möglicher Weg zur Wasserstofferzeugung. Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Systeme werden einander gegenübergestellt.

1. Einführung

Der Schwund der fossilen Energiequellen, besonders der Öl- und Erdgasvorräte, wird uns im Hinblick auf unsere Energieversorgung in den nächsten Jahrzehnten vor gewaltigen Herausforderungen stellen. Die mit diesem Thema verbundene Diskussion ist vorwiegend auf die Erschließung und Nutzung neuer Energiequellen oder -träger fokussiert; dagegen wird auf die Tatsache, dass Kohlenwasserstoffe derzeit den Hauptanteil der Speicher- und Transportformen für Energie ausmachen, kaum eingegangen. Elektrizität, neben Kohlenwasserstoffen der zweite Hauptenergieträger, kann nicht effizient gespeichert werden, sodass die Produktion und der Verbrauch in einem exakt ausgewogenen Gleichgewicht zueinander gehalten werden müssen. Die Anfälligkeit unserer derzeitigen Stromversorgung zeigte sich bereits auf dramatische Weise bei mehreren Stromausfällen in den letzten Jahren, bei denen schon relativ geringe Anlässe zu Ausfällen großer Bereiche der Energieversorgung führten. Das Fehlen einer geeigneten Speicher- und Transportform für Energie könnte zumindest mittelfristig nach dem Zeitalter der Kohlenwasserstoffe die größte Hürde bei der Umstellung unseres Energiesystems sein. Deshalb müssen wir intensiv über alternative Möglichkeiten der Energiespeicherung und des Energietransportes nachdenken.^[**]

Wenn man die verschiedenen Möglichkeiten analysiert, kommt man zu dem Schluss, dass Optionen, die nicht auf energiereiche Verbindungen zurückgreifen, unpraktisch sind. So ist mechanische Energiespeicherung z.B. in der Lage, ein kurzzeitiges Ungleichgewicht zwischen Stromversorgung und -bedarf zu überbrücken, allerdings ist ein solcher Puffer sehr rasch erschöpft. Auch die Speicherung in Form von Batterien erreicht nicht die Kapazitäten, die für die Schaffung von Energiereservoirs für eine ganze Volkswirtschaft vonnöten sind. Daher ist die Energiespeicherung in Form von energiereichen Verbindungen derzeit die bevorzugte Methode.

Dieser Aufsatz konzentriert sich auf die Speicherung von Wasserstoff und beleuchtet andere Optionen der Energiespeicherung und entsprechende Transportformen nur kurz.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	6733
2. Verfügbare Speichertechniken	6735
3. Ausblick: Welches sind die vielversprechendsten Wege?	6753

Kohlenwasserstoffe sind eine energiereiche Verbindungsklasse, die in Form von fossilen Brennstoffen seit beinahe einem Jahrhundert zum Speichern und Transportieren von Energie verwendet wird. Im Prinzip lassen sich Kohlenwasserstoffe auch zukünftig für diesen Zweck nutzen, da sie über die CO-Konvertierung erzeugt werden können.

Bei dieser Reaktion wird zunächst ein Synthesegas aus Wasserstoff, CO und CO₂ gebildet, das anschließend in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden kann – entweder durch Methanolbildung mit anschließendem Methanol-to-Gasoline(MTG)-Prozess oder direkt mithilfe des Fischer-Tropsch-Verfahrens. Auch das aus Kohle oder Biomasse hergestellte Synthesegas könnte für diesen Zweck verwendet werden. Die Gesamtenergiebilanz und die Wirtschaftlichkeit solcher Prozesse sind jedoch ungünstig, da CO₂ in einem Energieminimum liegt. Auch Methanol oder die verwandte Verbindung Dimethylether sind als geeignete Energiespeicherverbindungen vorgeschlagen worden.^[1] Vorteilhaft ist, dass die Technik zur Produktion von Methanol sehr gut entwickelt ist, dass Methanol nur mäßig gefährlich ist und als Flüssigkeit einfach gehandhabt werden kann und dass sich die in Methanol gespeicherte Energie leicht freisetzen lässt. Dies kann entweder direkt in einem Verbrennungsprozess oder durch Einspeisen in eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle geschehen. Bei der Abspaltung von Wasserstoff kann dieser in einer Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) verwendet werden. Da allerdings für die Herstellung von Methanol zunächst Wasserstoff benötigt wird, ist es vielversprechender, Wasserstoff selbst als Energiespeicher und -transportmedium zu nutzen. Wie wir in diesem Aufsatz noch sehen werden, ist die Wasserstoffspeicherung bis heute eine äußerst anspruchsvolle Aufgabe.

[*] Dr. M. Felderhoff, Prof. Dr. F. Schüth
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim (Deutschland)
E-Mail: schueth@kofo.mpg.de

Dr. U. Eberle
Hydrogen, Fuel Cell & Electric Propulsion Research Strategy,
GM Alternative Propulsion Center, IPC MK-01, Adam Opel GmbH
65423 Rüsselsheim (Deutschland)

[**] In diesem Aufsatz wurden Temperaturen aus Konsistenzgründen alle in °C umgerechnet, Drücke in MPa, volumetrische Speicherdichten in kg m⁻³.

In Abschnitt 2 werden verschiedene Methoden zur Wasserstoffspeicherung ausführlicher besprochen. Unterschiedliche Aspekte der Wasserstoffspeicherung sind zwar bereits in einer Reihe von Übersichtsartikeln^[2] behandelt worden, aber unseres Wissens sind die unterschiedlichen Verfahren noch nicht so umfassend wie hier diskutiert worden. Es ist unmöglich, die gesamte Literatur der verschiedenen Möglichkeiten zur Wasserstoffspeicherung vollständig zu erfassen, aber wir werden versuchen, eine Einführung in dieses Gebiet zu geben und einen leichten Zugang zur Fachliteratur zu verschaffen.

Heutzutage werden Kohlenwasserstoffe hauptsächlich im Transportwesen verwendet, nämlich als Treibstoff für Autos und LKWs. Dies ist auch die Anwendung, die die höchsten Anforderungen an die Speicherung alternativer Treibstoffe, z. B. Wasserstoff, stellt (Abbildung 1).

Wenn das Problem der Wasserstoffspeicherung an Bord von Automobilen gelöst werden kann, sollten auch die anderen Probleme einer Wasserstoffinfrastruktur in den Griff zu bekommen sein. Ein Weg zu einer Wasserstoffökonomie wird wahrscheinlich von Wasserstoff für tragbare Anwendungen über Wasserstoff für stationäre Anwendungen bis hin zu Wasserstoff für Transportzwecke führen. Tabelle 1 hebt die Anforderungen hervor, denen ein Speichersystem für die Nutzung in einem brennstoffzellenbetriebenen Auto (als dem Anwendungsgebiet mit den höchsten Ansprüchen) gerecht werden muss. Es gibt noch wesentlich mehr Randbedingungen, aber die aufgelisteten dürften diejenigen sein, die am schwierigsten zu erfüllen sind. Die angestrebten Ziele sind nur Näherungswerte, da je nach Eigenschaften höhere oder

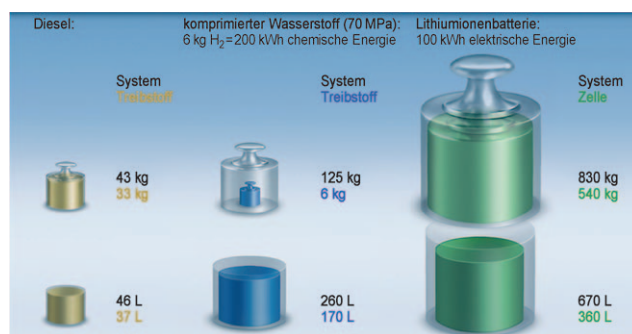


Abbildung 1. Benötigtes Gewicht und Volumen von Treibstoffen und Tanksystemen für Fahrzeuge mit einer Reichweite von 500 km.

Tabelle 1: Entscheidende Eigenschaften eines Wasserstoffspeichersystems für Brennstoffzellenfahrzeuge. Richtwert ist ein 70-MPa-Hochdruckspeicher aus kohlefaserverstärkten Gefäßen.

Eigenschaft	Richtwert	Ziel	Kommentar
gravimetrische Speicherdichte	0.048 kg kg ⁻¹	höher als der Richtwert	Systemkapazität ist entscheidend
volumetrische Speicherdichte	23 kg m ⁻³	45 kg m ⁻³	Systemkapazität ist entscheidend
Auftankzeit	3 min	3 min	etwas länger kann akzeptabel sein
maximale Extraktionsgeschwindigkeit	> 2 g H ₂ s ⁻¹	> 2 g H ₂ s ⁻¹	
Anlasszeit	0 s	0 s	ca. 10 s können akzeptabel sein
Produktionskosten (Großmengen)		ca. 400 € pro kg H ₂	
Wärmeaustauschkapazität	0 kW	0 kW	100 kW können akzeptabel sein, geht aber zu Lasten der Speicherdichte
Verluste	0	0	



Ulrich Eberle studierte Physik an der Universität Stuttgart und fertigte seine Doktorarbeit am MPI für Metallforschung an. 2003 wechselte er zum „GM Alternative Propulsion Center“ in Mainz-Kastel, wo er Projekte zur Wasserstoffspeicherung und Tankentwicklung koordinierte. Er war Mitautor des Strategiepapiers der Arbeitsgruppe „Wasserstoffspeicherung“ des „Nationalen Innovationsprogramms Wasserstoff und Brennstoffzellentechnologie“ und ist der Repräsentant von GM bei „NewEnergyWorld“ (einer gemeinsamen Technologie-Initiative der EU

und der Industrie). Zu seinen Arbeitsschwerpunkten zählen Antriebsstränge, Energiespeicherung, Elektrofahrzeuge und Infrastruktur.



Michael Felderhoff studierte Chemie an der Universität Essen, wo er 1993 in organischer Chemie promovierte. Nach zwei weiteren Jahren in Essen forschte er als Postdoktorand an den Universitäten Tübingen und Osnabrück, wo er sich mit der Radikalchemie und mit elektrochromen Materialien befasste. Seit 1999 ist er Mitglied der Wasserstoffspeicherguppe am MPI für Kohlenforschung. Dort ist er zurzeit an der Entwicklung neuer Metallhydridsysteme für die Wasserstoffspeicherung und verwandte Anwendungen beteiligt.



Ferdi Schüth studierte Chemie und Jura an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Dort promovierte er 1988 in Chemie und legte 1989 das Erste Staatsexamen in Jura ab. 1988/89 war er Postdoktorand bei L. D. Schmidt im Department of Chemical Engineering an der University of Minnesota. 1989–1995 war er Habilitand bei K. Unger in Mainz, mit einer fünfmonatigen Unterbrechung bei G. Stucky in Santa Barbara (1993). 1995 wurde er Professor an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt und 1998 Direktor am MPI für Kohlenforschung in Mülheim. Er ist Vizepräsident der DFG, Kuratoriumsmitglied mehrerer Zeitschriften und Mitgründer der hte AG in Heidelberg.

niedrigere Werte notwendig oder akzeptabel sein können. Man sollte auch die Packungsprobleme im Auge behalten, die zylindrische Hochdruckgefäße verursachen. Wenn die Form nach Belieben wählbar ist, kann eine geringere Speicherkapazität zugunsten einer raumsparenden Packung durchaus akzeptabel sein.

Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, sind die Anforderungen sehr hoch, weshalb bisher auch noch keine völlig zufriedenstellende Lösung entwickelt worden ist. Stationäre Anwendungen haben in einigen Fällen zwar noch höhere Anforderungen (besonders im Hinblick auf Zyklenstabilität und Gedächtniseffekte), aber insgesamt gesehen sind bei den Transportanwendungen die größten Hürden zu überwinden.

Vor der Diskussion der verfügbaren Techniken soll noch kurz auf die Energiebilanz der Wasserstoffspeicherung eingegangen werden, da diese sowohl ein grundlegendes als auch ein technisches Problem für viele Speichertechniken schafft. Wird die Speicherung des Wasserstoffs durch einen Phasenübergang – sei es Kondensation, Adsorption oder chemische Reaktion – herbeigeführt, so wird der Wasserstoffdruck in der Gasphase bei einer bestimmten Temperatur durch die freie Enthalpie der Phasenumwandlungsreaktion bestimmt. Dies ermöglicht eine grobe Schätzung der Enthalpieänderungen, die für einen bestimmten Druck bei einer gegebenen Temperatur nötig sind. Wird dabei ein Hydrid gebildet, wird die Entropieänderung von der Entropie des gasförmigen Wasserstoffs dominiert, d. h., in erster Näherung beträgt die Entropieänderung ungefähr $15 R$ (R : allgemeine Gaskonstante). Somit muss die Enthalpie der Hydrierung etwa $-40 \text{ kJ pro Mol H}_2$ betragen, um einen Wasserstoffdruck von 0.1 MPa bei Raumtemperatur zu erzielen. Für die Physisorption von Wasserstoff an Materialien mit großen Oberflächen ist die Entropieänderung geringer, da der adsorbierte Wasserstoff einige Freiheitsgrade behält. Durch Langmuir-Analyse der Wasserstoffisothermen an verschiedenen Adsorbentien konnte abgeschätzt werden, dass in diesem Fall die Entropieänderung ungefähr $8 R$ beträgt, und zwar weitgehend unabhängig von Porengröße und Art des Adsorbens, mit Ausnahme von Materialien mit sehr kleinen Porengrößen, bei denen sich der Wasserstoff prinzipiell wie eine eindimensionale Flüssigkeit verhält.^[3] Dies bedeutet, dass ein Druck von 0.1 MPa bei -196°C bei einer Adsorptionenthalpie von ungefähr $-5 \text{ kJ pro Mol H}_2$ erreicht werden würde. Dies ist ein typischer Wert für die Wasserstoffadsorption an Adsorbentien mit großen Oberflächen. Diese grundlegenden Zusammenhänge werden für ein Speichermaterial schwer zu verändern sein, was bedeutet, dass man die Wärme, die während des Betankens eines solchen Wasserstoffspeichersystems in kurzer

Zeit auftritt, effizient abführen muss, was bisher noch nicht gelungen ist. Im Falle eines Tieftemperaturadsorptionssystems würde dies zu einer übermäßigem Verdampfung von dem als Kühlmittel (siehe Abschnitt 2.1.3) verwendeten Stickstoff führen. Ein Festkörperspeichersystem würde einen Wärmeaustauscher in der MW-Größenordnung für typische Tankgrößen und Tankauffüllzeiten im Minutenbereich benötigen!

2. Verfügbare Speichertechniken

2.1. Physikalische Speicherung

Der Begriff „physikalische Speicherung“ von Wasserstoff umfasst im Wesentlichen drei Verfahren (Abbildung 2):

- CGH₂^[4] (komprimierter gasförmiger Wasserstoff), 35–70 MPa, Raumtemperatur
- LH₂^[5] (flüssiger Wasserstoff), 0.1–1 MPa, ca. -253°C
- Tieftemperaturadsorption an Materialien mit großer Oberfläche, 0.2–0.5 MPa, ca. -193°C

In diesen Fällen treten keine starken chemischen Bindungen (kovalente oder ionische Wechselwirkungen) zwischen dem Wasserstoff und der Wirtverbindung auf. Manchmal werden auch interstitielle Metallhydride zu dieser Kategorie gezählt, in diesem Aufsatz werden wir jedoch die Eigenschaften von interstitiellen Verbindungen in Abschnitt 2.2 als chemische Speichertechnik diskutieren, da bei ihnen die Bindungsenergien bei 20–30 kJ pro Mol H₂ liegen.

Gegenwärtig sind die physikalischen Speichertechniken, besonders CGH₂^[4] und LH₂^[5] am ausgereiftesten, und die meisten Prototypen der mit Brennstoffzellen betriebenen Fahrzeuge nutzen eines dieser Speichersysteme, wobei 70-MPa-CGH₂ die beste heute verfügbare Technik ist. In diesem Abschnitt werden die Vor- und Nachteile der jeweiligen „physikalischen“ Tanksysteme diskutiert und im Hinblick auf ihre Eignung für den Automobilbereich unter besonderer Berücksichtigung ihrer thermodynamischen Eigenschaften und technischen Reife bewertet.^[6]

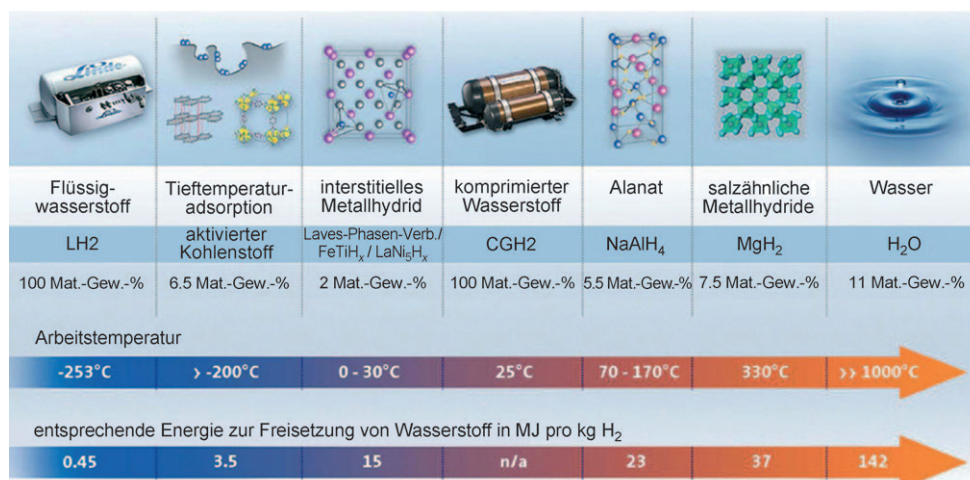


Abbildung 2. Unterschiedliche Wasserstoffspeichertechniken und ihre Betriebsbedingungen. (Wiedergabe aus Lit. [6] mit Genehmigung.)

2.1.1. Komprimierter gasförmiger Wasserstoff

Da Wasserstoff bei seiner Dichte unter Normalbedingungen weit von jeglicher technischen Bedeutung als Energieträger entfernt ist (wenn man den Nettobrennwert (oder synonym: den unteren Heizwert) von 120 MJ pro kg H₂ bedenkt), leuchtet es ein, dass das Druckniveau erhöht werden muss, um ein brauchbares Tanksystem zu erhalten (Abbildung 3).

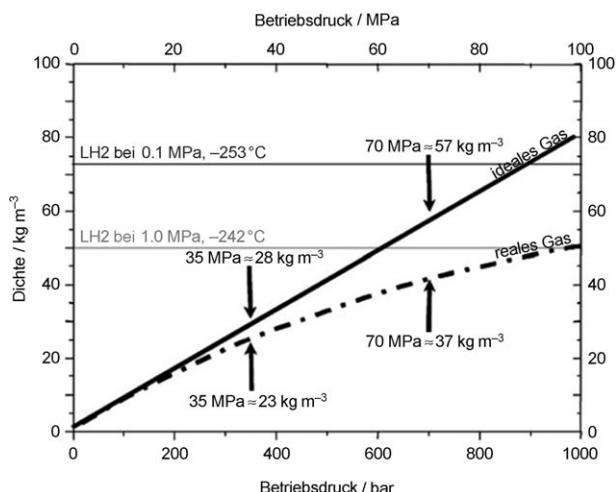


Abbildung 3. Dichte von Wasserstoff als idealem und realem Gas in Abhängigkeit vom Arbeitsdruck. Angegeben sind auch die Massendichten von Wasserstoff in LH₂-Systemen bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken. (Wiedergabe mit Genehmigung von PCCP Owner Societies.)

Zur Realisierung von Brennstoffzellenfahrzeugen mit einer Reichweite von 500 km müssen 5–6 kg Wasserstoff im Auto mitgeführt werden. Wegen des begrenzten Platzes ist es dabei unvermeidbar, im Druckbereich von 35–70 MPa zu arbeiten. Niedrigere Drücke sind wegen des unzureichenden Energiegehalts ungeeignet, und für Drücke über 70 MPa ist die Abweichung vom idealen Gasverhalten zu groß. In diesem Fall wären die gesteigerten Anforderungen an den Druckbehälter angesichts der verhältnismäßig kleinen Steigerung des Energiegehalts nicht zu rechtfertigen.

Außer dem chemischen Energiegehalt des Wasserstoffs (vgl. den unteren Heizwert) ist auch der mechanische Energiegehalt eines CGH₂-Systems von großem Interesse. Dieser hängt mit der Energie zusammen, die benötigt wird, um ein Gas von Normalbedingungen auf einen Druck zwischen 35 und 70 MPa zu komprimieren.

Die mechanische Energie ΔW kann unter Annahme eines idealen Gases und isothermer Kompression berechnet werden [Gl. (1) mit p_t = Enddruck und p_i = Anfangsdruck]. Diese Gleichung führt zu einem mechanischen Energiegehalt von ungefähr 8 MJ pro kg H₂ für 70-MPa-Tanksysteme und 7 MJ pro kg H₂ für 35-MPa-Tanksysteme. Dieses Ergebnis sorgt manchmal für Überraschung, ist aber schlicht eine Folge der Integration über das ideale Gasgesetz. Unter Realbedingungen ist der Kompressionsprozess natürlich weit von einem isothermen Verlauf entfernt, weshalb man eine poly-

trope Beschreibung verwenden sollte, um die ideale Kompressionsenergie abzuschätzen [Gl. (2) mit n = Polytropen-Exponent].

$$\Delta W = \int p dV = RT \ln \frac{p_t}{p_i} \quad (1)$$

$$\Delta W = \frac{n}{n-1} RT \left[\left(\frac{p_t}{p_i} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (2)$$

Mit $n = 1.36$ im Falle des 70-MPa-Systems ergibt sich ein Idealwert von 10.2 MJ pro kg H₂. Dagegen zeigt ein Kompressor unter Realbedingungen zusätzliche mechanische Verluste, weshalb der technische Wert für die Kompression von Wasserstoff ungefähr 18 (70 MPa) oder 14.5 MJ pro kg H₂ (35 MPa) beträgt.

Bezüglich der auf die Speichermasse normalisierten Kompressionsenergie hat das Arbeiten mit beträchtlich höheren Betriebsdrücken als 35 MPa keinen entscheidenden Nachteil. Das obere Ende des nutzbaren Bereichs ist eher durch das drastische Abflachen der Massenenergiedichte für Druckwerte über 70 MPa gegeben (Abbildung 4).

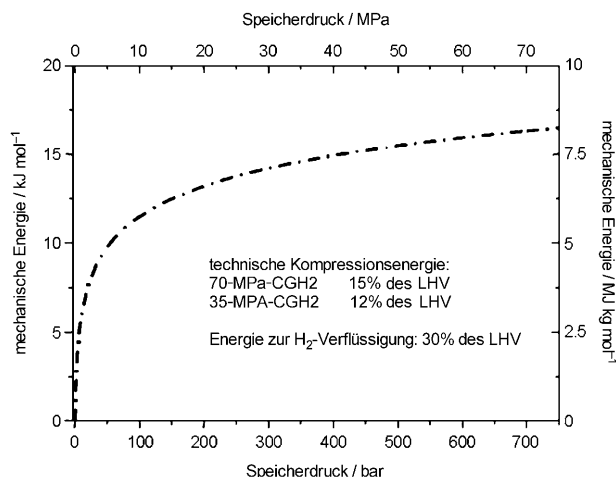


Abbildung 4. Gehalt an mechanischer Energie für Wasserstoff unter der Annahme eines idealen Gases und isothermer Kompression bei 27°C und konstanter Masse. Zum Vergleich sind technische Kompressions- und Verflüssigungsenergien angegeben.^[2c] LHV: unterer Heizwert (120 MJ kg⁻¹). (Wiedergabe mit Genehmigung von PCCP Owner Societies.)

Zum Arbeiten mit so hohen Drücken benötigt man jedoch spezielle Behälter. Eigentlich wäre hierbei die bevorzugte Behälterform die Kugel, aber die Platzverhältnisse im Fahrzeug machen die Arbeit mit Zylindern, der zweitbesten Form, erforderlich. Hier sind die longitudinalen Belastungen der entscheidende Parameter, der die benötigte Wandstärke bestimmt. Eine Belastungsanalyse ergibt, dass eine Erhöhung des Betriebsdruckes oder des Gefäßdurchmessers eine mindestens proportionale Zunahme der Wandstärke bedingt. Deshalb sollte man, wenn man ein größeres Speichervolumen in einem Druckgefäß anstrebt, bevorzugt die Gefäßlänge (und nicht den Durchmesser) vergrößern. Außerdem sollte

man mit hochfesten Materialien wie Kohlenstoffverbundwerkstoffen arbeiten. Die anderen Optionen erfordern immer entsprechend größere Wandstärken. Daher ist es sinnvoll, kleine bis mittelgroße Druckgefäße auf Kohlefaserverbundwerkstoff-Basis zu verwenden: Eine aus drei Behältern bestehende Kohlenstoffverbundeinheit zur Speicherung von 4.2 kg Wasserstoff bei 70 MPa wiegt 135 kg (das Gewicht eines Stahl-Tanksystems für diese Menge Wasserstoff wäre 600 kg). Eine schematische Zeichnung eines typischen Tankaufbaus ist in Lit. [6] zu finden.

Die jeweiligen Energiedichten für einen optimierten Wasserstofftank aus nur einem einzigen Behälter entsprechen Werten von ungefähr 0.048 kg H₂ pro kg Tankgewicht und 0.023 kg H₂ pro Liter Tankvolumen. In Verbindung mit einem zylindrischen Design (verursacht durch die hohen Betriebsdrücke von 35–70 MPa) bleibt die Integration eines solchen Tanks in vorhandene Fahrzeugplattformen eine anspruchsvolle Aufgabe. Aber trotz aller volumetrischen Begrenzungen der CGH₂-Technik bietet diese Möglichkeit zurzeit die besten technischen Speicherdichten und weist den höchsten Reifegrad für Anwendungen im Automobilbereich auf. Außerdem ist es möglich, ein leeres CGH₂-System innerhalb von drei Minuten vollständig wiederaufzufüllen. Deshalb hat sich diese Technik als Richtwert etabliert und ist das Maß für alle konkurrierenden konventionellen und alternativen Speichersysteme. CGH₂ ist heute die Technik der Wahl für Brennstoffzellenfahrzeuge bei nahezu allen Automobilherstellern.

2.1.2. Flüssiger Wasserstoff

Bis vor kurzem wurde flüssiger Wasserstoff als eine weitere Speichermöglichkeit für Wasserstoff in der Automobilindustrie angesehen. Ein potenzieller Vorteil der LH₂-Systeme ist die hohe Massendichte des Wasserstoffs bei –253 °C und 0.1 MPa (siehe Abbildung 3) verglichen mit 70-MPa-CGH₂-Systemen. Andererseits dringt die Umgebungswärme in das Tankgefäß ein und führt zur Verdampfung des Wasserstoffs. Dadurch steigt der Druck im Tank, und sobald ein bestimmter Maximaldruck erreicht ist (in der Größenordnung von 1 MPa), muss Wasserstoff abgelassen werden. Die Zeitspanne zwischen dem Abstellen des Fahrzeugs und dem Ablassen des Wasserstoffs nennt man „Autonomie“ oder im englischen Sprachgebrauch „dormancy“. Im Idealfall beträgt diese Zeitspanne mehrere Tage. Der Wasserstoff, der dann an die Umgebung verloren geht, heißt Abdampfgas. Diese Verluste sind signifikant und müssen so weit wie thermodynamisch möglich unterdrückt werden. Unglücklicherweise sind wegen der sehr niedrigen Phasenumwandlungsenthalpie von ungefähr 0.45 MJ pro kg H₂ zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand (siehe Abbildung 1) bislang selbst fortgeschrittene Entwicklungskonzepte nicht in der Lage gewesen, den technischen Anforderungen für die Minimierung der Wärmezufuhr gerecht zu werden.

Wärmezufuhr in das Tanksystem geschieht a) über Wärmeleitung durch Rohre, Kabel und Halterungen, b) über Konvektion und c) über Wärmestrahlung, wobei (a) und (c) vorherrschen. Da ein sehr gutes (d.h. sehr kleines) Oberfläche/Volumen(*O/V*)-Verhältnis gebraucht wird, können nied-

rige Gesamtwerte der Wärmeflüsse nur durch Verwendung zylindrischer Tanks erreicht werden. Schematische Zeichnungen solcher Systeme können in Lit. [6] gefunden werden.

Das Größenskalierungsverhalten von LH₂-Systemen ist verschieden von dem eines CGH₂-Systems: Größere Tanks zeigen wegen ihrer verbesserten *O/V*-Verhältnisse grundsätzlich ein besseres thermisches Verhalten als kleine, Tanks mit komplexeren Formen (oft als „Freiformtanks“ bezeichnet) wegen ihrer inhärent höheren *O/V*-Verhältnisse dagegen eine von Natur aus schlechtere Leistung.

Tieftemperaturtanks erfordern generell eine sehr effiziente, vielschichtige Vakuum-Super-Isolation aus ungefähr 40 Folienlagen als Wärmestrahlungsschild. Die optimale Zahl von ungefähr 40 Lagen ergibt sich, wenn auch die Wärmeleitungseffekte berücksichtigt werden.^[7] Das Wickeln dieser Folien um die zylindrischen und insbesondere um die gewölbten Teile (aber auch um die Ein- und Auslässe für H₂ und die Halterungen) ist sehr anspruchsvoll.

Ein anderer wichtiger Punkt sind die Verluste beim Abkühlen während des Wiederauffüllens des Wasserstoffs an der Tankstation. Die gesamte Zuleitung vom stationären LH₂-Vorratsbehälter zum Fahrzeugtanksystem muss auf ungefähr –253 °C herabgekühlt werden, was zusätzliche Verdampfungsverluste mit sich bringt. Trotz intensiver Forschungen in diesem Bereich können diese Verluste nicht vermieden werden und bleiben erheblich.

Beide Effekte – fahrzeugintern und infrastrukturbedingt – führen zu inakzeptablen Wasserstoffverlusten. Zusätzlich sind die Kosten für LH₂-Systeme wegen der hohen Komplexität der LH₂-Tanks (besonders beim Einsatz höherer Betriebsdrücke zur Reduzierung des abdampfenden Gases oder bei Verwendung von Rückgewinnungssystemen) mindestens genauso hoch wie die für CGH₂-Systeme.

Obwohl die nutzbare volumetrische Speicherdichte bei LH₂-Tanks also geringfügig höher als bei CGH₂-Systemen ist, sehen die meisten Fahrzeughersteller keine großen Vorteile für Flüssigwasserstofftanks, die die oben erwähnten Nachteile kompensieren könnten. Darüber hinaus verbraucht die Verflüssigung von Wasserstoff bereits allein 30 % der gespeicherten chemischen Energie, basierend auf einem Nettobrennwert oder einem unteren Heizwert (LHV) von 120 MJ pro kg H₂. Deshalb konzentrieren sich nahezu alle großen Automobilhersteller auf das Gebiet der Hochdruck-Wasserstoffspeicherung bei 70 MPa.

2.1.3. (Tieftemperatur-)Adsorption

Adsorption ist ein Grenzfall zwischen physikalischer und chemischer Speicherung. Da die meisten der diskutierten Adsorbentien nur verhältnismäßig schwache Wechselwirkungen mit Wasserstoff eingehen und der Wasserstoff molekular adsorbiert wird und nicht dissoziiert, wird diese Art der Speicherung meist als physikalisch angesehen. Der Unterschied zwischen Tieftemperaturadsorption und chemischer Speicherung in einem Hydrid ist in Abbildung 5 dargestellt. Wegen der besonders interessanten Vorgänge bei der adsorptiven Wasserstoffspeicherung wird dieser Technik in diesem Aufsatz etwas mehr Platz eingeräumt. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck hat keines der gegen-

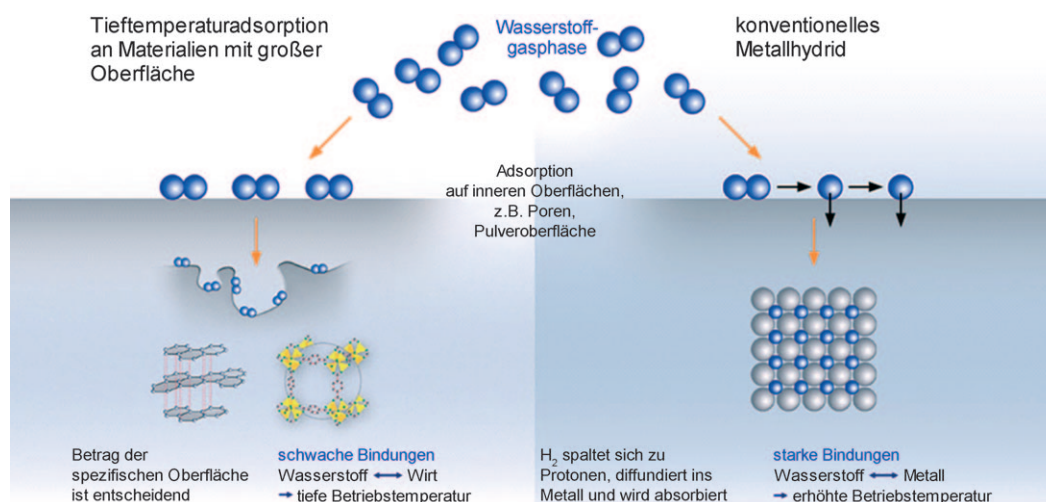


Abbildung 5. Tieftemperaturadsorption und chemische Speicherung in einem Hydrid. (Wiedergabe mit Genehmigung von PCCP Owner Societies.)

wärtig bekannten Adsorbentien eine Speicherkapazität, die auch nur im entferntesten den Zielwerten nahe kommen würde – adsorptive Speicherlösungen werden deshalb notwendigerweise Tieftemperatur- und/oder Drucksysteme sein. Zunächst sollen daher einige allgemeine Betrachtungen solcher Systeme angestellt werden, bevor unterschiedliche Adsorbentien angesprochen werden.

2.1.3.1. Allgemeine Betrachtungen

Typische Enthalpien für die Sorption von Wasserstoff an Adsorbentien wie Aktivkohle oder metall-organische Gerüste (MOFs) liegen bei 2–5 kJ pro Mol H₂, sodass signifikante adsorptive Speicherkapazitäten bei Flüssigstickstoff-Temperatur und einem Druck von einigen MPa erreicht werden können. Im Allgemeinen scheint die Wasserstoffaufnahme durch die spezifische Oberfläche und durch die Porenstruktur oder -größe der Adsorbentien begrenzt zu sein. Ideal sind Materialien mit großer Oberfläche und Mikroporen, d.h. Poren mit weniger als 2 nm Durchmesser (idealerweise < 1 nm). Die Adsorptionspotentiale an gegenüberliegenden Porenwänden überlappen dann in bedeutendem Umfang und resultieren in verhältnismäßig hohen Adsorptionsenergien. Materialien mit sehr großen Porenvolumina haben normalerweise auch eher große Porendurchmesser und adsorbieren somit nicht viel Wasserstoff, da sich für die adsorbierten Wasserstoffmoleküle über die monomolekulare Schicht hinaus die Adsorptionseenthalpien dem Wert der Verdampfungsenthalpie von Wasserstoff nähern. In mehreren vergleichenden Studien wurde über die Abhängigkeit der Speicherkapazität verschiedener Adsorbentien von deren spezifischer Oberfläche berichtet.^[8–11] Diese Studien stimmen normalerweise darin überein, dass eine in etwa lineare Abhängigkeit der Speicherkapazität von der spezifischen Oberfläche (zumeist als BET-äquivalente Oberfläche gemessen) besteht, wobei der für –196 °C und einen Sättigungswert für die Langmuir-Gleichung (d.h. bei Drücken von einigen MPa) berechnete Proportionalitätsfaktor 1.9×10^{-3} Gew.-% g m⁻² beträgt.^[9] Für 0.1 MPa und –196 °C

scheint die Proportionalitätskonstante für verschiedene Graphen hingegen eher bei 1.3×10^{-3} Gew.-% g m⁻² zu liegen, bei allerdings erheblicher Streuung.

Für Materialien mit sehr kleinen Mikroporen kann der mit Stickstoff gemessene Wert der spezifischen Oberfläche in die Irre führen, da sehr kleine Mikroporen zwar optimal für Wasserstoff sein mögen, aber für Stickstoffmoleküle nicht zugänglich sind. Zur Vermeidung voreiliger Schlussfolgerungen bezüglich des Potenzials zur Tieftemperaturadsorption sollte die Wasserstoffkapazität bis zu Drücken von mindestens 2 MPa gemessen werden, bevorzugt bis 10 MPa. Es ist außerdem sehr wichtig, dass nur die auf überschüssigen Wasserstoff bezogene Materialkapazität (excess hydrogen material capacity) gemäß der IUPAC-Definitionen verwendet wird, um die Speichereigenschaften verschiedener oberflächenaktiver Materialien zu vergleichen (siehe auch Abbildung 7).

Solche Tieftemperaturadsorptionssysteme wirken zwar prinzipiell einfach, wenn sie mit Flüssigstickstoff gekühlt werden, allerdings sollten die technischen Hürden nicht unterschätzt werden. Die Adsorptionswärme liegt zwischen 2 und 5 MJ pro kg H₂. Wird ein Tank mit ungefähr 6 kg H₂ befüllt, wird eine Wärme von 12–30 MJ produziert. Diese enorme Wärmemenge kann nur durch die Verdampfung von Flüssigstickstoff kompensiert werden. Für Stickstoff beträgt die Verdampfungswärme 5.6 kJ pro Mol N₂. Berücksichtigt man die Adsorptionswärme von 2 MJ pro kg H₂ (eine plausible Zahl für viele MOFs), würde man 2200 mol N₂ brauchen, was 80 kg Flüssigstickstoff entspricht. Fast 200 kg Flüssigstickstoff wären notwendig, wenn die Adsorptionswärme nahe dem Wert von 5 MJ pro kg H₂ läge.^[2c]

Diese enorme Menge an Flüssigstickstoff, die zur Kühlung benötigt wird, verursacht nicht nur erhebliche technische Probleme für die Anwendung im Automobilbereich, sondern auch zusätzliche Kosten (Preise hängen von der Menge ab, aber 0.25 €/kg⁻¹ Flüssigstickstoff sind wahrscheinlich eine gute Schätzung), was diese Technik als kaum geeignet erscheinen lässt. Dementsprechend sind wesentlich höher entwickelte und modernere Wärmemanagementtechniken und

Tankbetriebsstrategien (verglichen mit einem konventionellen stationären LN₂-Dewar-Behälter) erforderlich, um einen technisch gangbaren Weg zur Speicherung akzeptabler Mengen an Wasserstoff zu ebnen.

2.1.3.2. Adsorbentien

2.1.3.2.1. Zeolithe

Zeolithe und verwandte Verbindungen sind kristalline, mikroporöse Materialien; gemäß der ursprünglichen Definition handelt es sich bei ihnen um Alumosilicate, allerdings sind mittlerweile auch andere Zusammensetzungen, z. B. Aluminiumphosphate, mit eingeschlossen. Ihr mikroporöses Gerüst sollte für die Wasserstoffadsorption im Prinzip sehr gut geeignet sein. Zusätzlich sind Materialien bekannt, deren Porengröße nahezu gleich der Größe eines Wasserstoffmoleküls ist, sodass zyklisches Erwärmen und Abkühlen zur Adsorption und Freisetzung von Wasserstoff genutzt werden kann. Die ersten Untersuchungen zu diesem Thema wurden von Weitkamp et al. publiziert.^[12–15] Die berichteten Speicherkapazitäten von Materialien mit Sodalithstruktur betragen nur um die 10 cm³ (STP) g^{−1} bei Raumtemperatur (STP = Standardbedingungen für Temperatur und Druck), steigen jedoch bei −196 °C erheblich an. Faujasit hat eine Kapazität von 172 cm³ (STP) g^{−1},^[16] entsprechend einem Wert von 1.5 Gew.-% – aber selbst diese Kapazität erreicht nicht technisch relevante Werte. Vorteilhaft für eine hohe Beladung sind ein niedriges Si/Al-Verhältnis und ein Porensystem mit eher kleinen Poren.^[16] Auch unter Berücksichtigung dieser Punkte kann man allerdings nicht erwarten, ausreichende Speicherkapazitäten für technische Anwendungen auf Zeolithbasis zu erreichen. Der Zeolith mit dem bislang größten bekannten Mikroporenvolumen ist ITQ-33,^[17] für den ein Porenvolumen von 0.37 cm³ g^{−1} für das reine Siliciumpolymorph ermittelt wurde. Würde man dieses mit Wasserstoff füllen, der die Dichte von Flüssigwasserstoff aufweist, würde selbst in diesem Fall die Speicherkapazität nur ungefähr 2.5 Gew.-% betragen. Man kann also davon ausgehen, dass auf Zeolithen beruhende Materialien nicht zur Wasserstoffspeicherung für technische Anwendungen geeignet sein werden.

2.1.3.2.2. Kohlenstoffmaterialien

Es gibt zahlreiche Untersuchungen über den Einsatz von Kohlenstoffmaterialien zur Wasserstoffspeicherung. Viele Formen des Kohlenstoffs fanden dabei Verwendung, darunter Aktivkohlen unterschiedlichen Ursprungs, ein- oder mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren und -Nanohörner sowie Kohlenstofftücher. In einigen der ersten Untersuchungen wurden extrem hohe Sorptionskapazitäten über Nanoröhren gefunden, mittlerweile geht man jedoch davon aus, dass diese Befunde fehlerhaft waren. In den letzten Jahren wurden konsistentere Daten publiziert, die darauf schließen lassen, dass auch die Adsorption an Kohlenstoff-Nanoröhren und -Nanohörner ungefähr demselben Verhalten folgt, das auch für andere Kohlenstoffproben beobachtet wurde. Eine Zusammenstellung von Ergebnissen vieler Gruppen wurde von Thomas^[8] publiziert. Beim Auftragen der Speicherkapazität

ten über die spezifische Oberfläche werden normalerweise Proportionalitätskonstanten um 1.3×10^{-3} Gew.-% g m^{−2} beobachtet. Die Adsorptionskapazität einzelner Graphenschichten für die beidseitige Adsorption von Wasserstoff kann auf 2630 m² g^{−1} geschätzt werden. Dies scheint ungefähr der Grenzwert für eine Oberfläche zu sein, den man maximal mit Kohlenstoffmaterialien erzielen kann. Dies würde jedoch darauf hindeuten, dass Kohlenstoffmaterialien nicht die technisch relevanten Adsorptionskapazitäten für die Wasserstoffspeicherung erreichen werden.

Etwas mehr Grund zum Optimismus gibt die graphische Darstellung der Grenzsorptionskapazitäten (Sättigungswert der Langmuir-Gleichung), aufgetragen gegen das Mikroporenvolumen (Messergebnisse von verschiedenen Methoden und unterschiedlichen Gruppen; Abbildung 6). Die Proportionalitätskonstante für diese Darstellung ist ungefähr 7 Gew.-% cm^{−3} g^{−1}. Nimmt man nun wiederum Graphenschichten als Grenzfall, die einen Schichtabstand von 0.7 nm aufweisen (Poren unterhalb dieser Größe scheinen besonders geeignet für die Wasserstoffspeicherung zu sein^[8]), gelangt man zu einem oberen Grenzwert von ungefähr 0.92 cm³ g^{−1} für das Mikroporenvolumen von Kohlenstoffmaterialien. Somit ist es sehr unwahrscheinlich, dass auf Kohlenstoff basierende Materialien entwickelt werden, deren Speicherkapazität technisch relevante Werte erreicht. Selbst wenn sich diese Grenze mit bestimmten Kohlenstoffmaterialien erreichen ließe, wird dies wahrscheinlich nicht mit natürlichen Rohstoffen gelingen, wie sie bei der Synthese von aktiviertem Kohlenstoff verwendet werden, sondern man wird maßgeschneiderte Feststoffe in aufwändigen Prozeduren herstellen müssen.

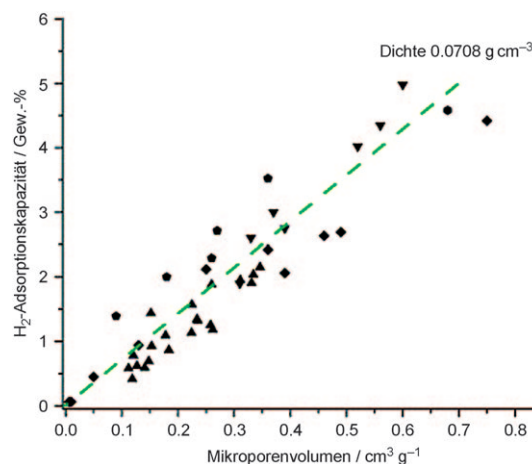


Abbildung 6. Wasserstoffadsorptionskapazität (aus der Langmuir-Analyse) für verschiedene Kohlenstoffproben in Abhängigkeit vom Mikroporenvolumen. Die gestrichelte Linie ist die erwartete Kapazität für flüssigen Wasserstoff in demselben Volumen. (Wiedergabe aus Lit. [8] mit Genehmigung.)

2.1.3.2.3. Metall-organische Gerüste

Metall-organische Gerüste (MOFs) gehören zu den jüngsten porösen Materialien und bestehen aus Metallionen (den Knoten), die durch organische Moleküle verbunden

sind. Oftmals handelt es sich bei diesen um mehrwertige Carbonsäuren, aber auch Stickstoffdonorverbindungen und andere sind bekannt.^[18] Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Materialien ist ihre außerordentlich große Oberfläche. Wenngleich fraglich ist, ob die Oberfläche, sei es nun eine Langmuir- oder eine BET-äquivalente Oberfläche, für Materialien mit so kleinen Poren von Bedeutung ist, sind diese Werte, die $5000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ übersteigen, doch spektakulär, auch wenn diese Zahlen nicht als Absolutwert betrachtet werden sollten.

Es gibt immer noch eine beachtliche Datenstreuung in den Berichten über die Wasserstoffspeicherung an MOFs, was teilweise daran liegt, dass die Speichereigenschaften bei unterschiedlichen Bedingungen berechnet wurden. Yaghi et al. fanden bei einer Reihe von Proben, dass die Wasserstoffsättigungsadsorption für verschiedene MOFs am besten durch eine Langmuir-Oberfläche^[19] mit einer Proportionalitätskonstante von ungefähr $1.1 \times 10^{-3} \text{ Gew.-% g m}^{-2}$ beschrieben wird (mit einem Offset von ca. $+1 \text{ Gew.-%}$). MOF-177, ein Material mit einer Oberfläche von $5900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, zeigt eine Sättigungsaufnahme von 7.5 Gew.-% bei -196°C . Resultate anderer Gruppen reihen sich hier nicht zwangsläufig ein, was zum Teil daran liegt, dass die Druckabhängigkeit der Adsorption an diesen Materialien stark variiert. Während verschiedene Materialien die Sättigung nahe dem Atmosphärendruck erreichen, hat MOF-177 nur eine Sorptionskapazität von 1.62 Gew.-% bei 0.1 MPa und -196°C (in dieser Publikation wurde eine Oberfläche von $4500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ angegeben).^[20] Während also die Adsorption bei einem bestimmten Druck einen ersten Hinweis auf die Eignung eines Materials zur Wasserstoffspeicherung liefert, ist für eine gründliche Bewertung die Aufnahme einer vollständigen Isotherme bis zu hohen Drücken hin notwendig, oder es müssen genügend Datenpunkte zur Verfügung stehen, um eine Anpassungskurve für die Isotherme zu erstellen. Dies ist bei keinem der in der Literatur genannten Fälle geschehen, was ein Grund für die abweichenden Daten ist. Die Oberfläche kann aber nicht der einzige Faktor sein, der auf die Bestimmung der Sorptionskapazität Einfluss hat – auch das Mikroporenvolumen könnte eine Rolle spielen. Außerdem wurde sowohl experimentell als auch rechnerisch gefunden, dass die Wasserstoffsorption in einem gewissen Ausmaß ortsspezifisch ist.

Es gibt eine interessante Eigenschaft der MOFs, die für die Wasserstoffspeicherung genutzt werden kann: die so genannte Gated-Adsorption.^[21,22] Diese Adsorption beruht auf der Gerüstflexibilität einiger MOFs, d.h., die Struktur dehnt sich bei der Adsorption von Gastmolekülen aus und schrumpft wieder bei ihrer Desorption. Dies führt normalerweise zu einer sehr ausgeprägten Hysterese, was bedeutet, dass nach Beladung des Materials bei hohen Drücken der Wasserstoff bei niedrigerem Druck oder bei ein wenig höherer Temperatur weiterhin zurückgehalten wird. Ob ein solcher Effekt bei den Bedingungen im Automobilbereich von Nutzen ist, bleibt allerdings fraglich, da Anforderungen an die mechanische Stabilität des Druckbehälters durch den Hochdruck bestimmt werden. Solange das Beladen einen hohen Druck erfordert, ist das Gewicht des Behälters nicht reduziert. Ein zusätzliches Problem ist die thermische Zyklierung, da die Abkühlung des ganzen Systems für das Bela-

den des Speichermaterials mit Wasserstoff sehr energieintensiv ist, selbst wenn der Wasserstoff dann bei Raumtemperatur gespeichert würde. Soll außerdem der unbesetzte Raum in solchen porösen Materialien über die monomolekulare Bedeckung hinaus genutzt werden, kann man nicht erwarten, dass die Füllichte die Dichte des Wasserstoffs bei Hochdruck überschreitet; dies setzt der Methode eine weitere Grenze.

2.1.3.2.4. Polymere mit intrinsischer Mikroporosität

Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs) wurden ebenfalls als mögliche Wasserstoffspeichermaterialien untersucht. Das Material mit der höchsten Speicherkapazität ist ein Polymer aus Triptycen-Monomeren mit einer Kapazität von 2.7 Gew.-% H_2 bei einem Druck von 1 MPa und -196°C .^[23] Angesichts der BET-Oberflächen im Bereich von 400 bis $1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und der großen Variabilität von Polymersynthesen darf man für die Zukunft eine Erhöhung der Speicherkapazität von PIMs erwarten.

2.1.3.2.5. Volumetrische Speicherdichte in der Tieftemperaturadsorption

Ein erheblicher Nachteil der MOFs und anderer Adsorbentien bei der Nutzung als adsorptive Wasserstoffspeichermaterialien bei tiefen Temperaturen verbleibt allerdings: Die gravimetrische Speicherdichte auf Systemebene ist eine Schlüsselanforderung, aber auch die volumetrischen Speicherdichten müssen genügend hoch sein. Das Energieministerium der Vereinigten Staaten (US DOE) hat einen Zielwert von 45 kg m^{-3} für 2010^[24] gesetzt, der eher auf Atmosphärendruck und Nicht-Tieftemperatur-Bedingungen beruht. Die volumetrischen Speicherkapazitäten der MOFs sind nur geringfügig höher als 30 kg m^{-3} , z.B. 32 kg m^{-3} für MOF-177, das die bislang höchste gravimetrische Kapazität aufweist.^[19] Für andere Adsorbentien ist dieser Wert noch schlechter. Die Kombination aus Tieftemperatur- und Drucktank bedingt zusätzliches Gewicht und Volumen, sodass man abschätzen kann, dass ungefähr 10 Gew.-% Wasserstoffkapazität (bei -196°C und $2\text{--}3 \text{ MPa}$) und eine volumetrische Wasserstoffdichte von ungefähr 50 kg m^{-3} für die Tieftemperaturadsorption bezogen auf das reine Speichermaterial benötigt werden. Es verbleibt also eine erhebliche Lücke, die noch zu schließen ist.

Dennoch ist die Tieftemperaturadsorption eine vielversprechende Methode, denn sie zeigt einen Weg auf, die Nachteile der LH2-Systeme zu umgehen, da die betreffende Phasenumwandlungsenergie eine Größenordnung über der von flüssigem Wasserstoff liegt. Daraus kann man in erster Näherung schließen, dass die Ruheperioden deshalb auch eine Größenordnung länger und die Abdampfgasverluste eine Größenordnung geringer sind als bei einem konventionellen LH2-Tank.

Die Tieftemperaturadsorption ist immer noch in der Entwicklungsphase, und es werden noch deutlich verbesserte Wasserstoff adsorbierende Materialien benötigt. Bislang stehen wir noch am Anfang des Weges vom Labormaßstab hin zur industriellen Anwendung. Zwar zeigt die Tieftempe-

raturadsorption durchaus ein signifikantes Potenzial, allerdings ist das Niveau der technischen Entwicklung weder mit dem von LH2- noch mit dem von CGH2-Tanksystemen vergleichbar (Abbildung 7).

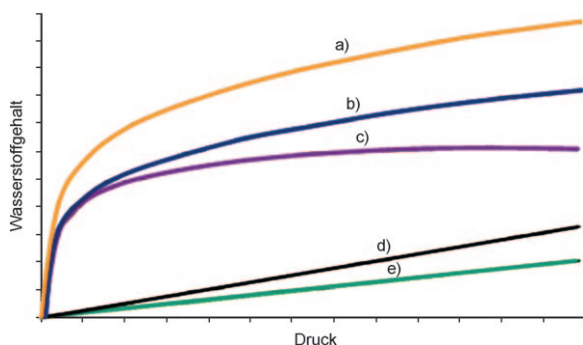


Abbildung 7. Grundlagen der Tieftemperaturadsorption und entsprechende Wasserstoffmengen; Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit vom Arbeitsdruck. a) Gesamtgehalt an gespeichertem Wasserstoff inklusive Totvolumina des Tanksystems; b) Gesamtgehalt an Wasserstoff, der im Material gespeichert ist; c) Gehalt an Wasserstoff, der an den Adsorber adsorbiert ist (berechnet mithilfe der Gerüstichte); d) zum Vergleich: Wasserstoffgehalt im leeren Druckbehälter; e) Gehalt an Wasserstoff in den Makroporen des Materials (berechnet mithilfe der Gerüstichte).

2.1.4. Schlussfolgerungen für die physikalische Wasserstoffspeicherung

CGH2 ist die günstigste und beste Technik. 70-MPa-Tanksysteme sind ausreichend, um Fahrstrecken von mehr als 480 km zu bewältigen, wenn man speziell entwickelte Brennstoffzellenfahrzeuge betrachtet (d.h. optimiert für die Wasserstoffanwendung). Dies wurde 2007 von Autoherstellern nachgewiesen, z. B. von General Motors im Mai 2007 mit dem Chevrolet Sequel. CGH2-Tanks können innerhalb von drei Minuten mit Wasserstoff befüllt werden. Die chemische Energie, die in einem 70-MPa-CGH2-Tanksystem mit 5 kg H₂ (1600 Wh kg⁻¹ Tankgewicht) gespeichert ist, liegt um mehr als eine Größenordnung über der einer modernen Automobil-Lithiumionenbatterie. Die Dichte der elektrischen Energie (unter Beachtung der Energieumwandlungseffizienz der Brennstoffzelle) ist mindestens um den Faktor 5 höher als die für das oben erwähnte Batteriesystem. Die technische Reife ist hoch.

Auch LH2 ist eine durchaus ausgereifte Technik zur Wasserstoffspeicherung, hat aber den Nachteil des unvermeidbaren Wasserstoffverlustes nach der so genannten Ruhezustandsperiode. Dieser Verlust und die verwandten Verluste während des Wiederauffüllens sind sehr bedeutend und führen praktisch alle Fahrzeughersteller zu der Schlussfolgerung, dass LH2 nicht für die Massenproduktion in Fahrzeugen nutzbar ist.

Die Tieftemperaturadsorption ist ein vielversprechender Forschungsweg, der die Wasserstoffspeicherung revolutionieren könnte, wenn man in naher Zukunft Adsorbentien entdecken sollte, die ungefähr 10 Gew.-% oder mehr Spei-

cherkapazität bei -196°C und ungefähr 2–3 MPa aufweisen. Zusätzlich müssen das Tankdesign und die Betriebsstrategien verbessert werden, da ein auf den stationären Betrieb ausgelegtes LH2-Dewar-Design nicht ausreichend ist. Die auf das System bezogene Energiedichte ist hier um mindestens ungefähr 50 % geringer als die auf das Speichermaterial bezogene. Die Entwicklung dieser Technik befindet sich noch im Bereich der Grundlagenforschung, aber erste Schritte zur Weiterentwicklung vom Labormaßstab zur industriellen Anwendung sind gemacht worden.

2.2. Chemische Speicherung

2.2.1. Hydride

2.2.1.1. Hydrolytische Systeme

Im Allgemeinen könnte jedes Metall mit einem Redoxpotential, das niedriger als jenes des H⁺/H₂-Systems beim entsprechenden pH-Wert liegt, als Wasserstoffspeichersystem infrage kommen, da bei der Reaktion mit H₂O Wasserstoff freigesetzt wird und die Metallhydroxide oder Oxide gebildet werden. In der Praxis ist es besser, Metallhydride zu verwenden, da dann nicht nur der Wasserstoff, der bei der Oxidation des Metalls entsteht, freigesetzt wird, sondern auch der Hydridwasserstoff. Damit können hohe materialbezogene Speicherkapazitäten erreicht werden (z. B. 8.4 Gew.-% für die Reaktion LiBH₄ + 4H₂O). Lit. [2b] gibt einen Überblick über einige Systeme, die in diesem Zusammenhang von Interesse sein könnten. Leider haben hydrolytische Systeme einen erheblichen Nachteil: Sie können nicht im Fahrzeug regeneriert werden, sondern müssen nach Abgabe des Wasserstoffs ausgetauscht werden. Der Rücktransport zu einer Fabrik und die Regeneration durch einen industriellen Syntheseprozess sind sowohl kosten- als auch energieintensiv. Zusätzlich sind solche hydrolytischen Prozesse nur schwer kontrollierbar, weil bei ihnen ein Feststoff unter Bildung eines neuen verbraucht wird. Dieser Vorgang könnte zur Krustenbildung mit vermindertem Zugang zum Reagens führen und ist somit schwierig zu steuern. Aus demselben Grund kann auch die volle Kapazität nicht immer genutzt werden.

Für einen Fall ist eine auf den ersten Blick praktikable Lösung für einen Teil der Probleme gefunden worden: NaBH₄ ist in wässriger alkalischer Lösung relativ stabil und kann unter Normalbedingungen ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen (außer gegen die alkalische Wirkung) gespeichert werden. Zur Freisetzung des Wasserstoffs wird die Lösung mit einem Katalysator in Kontakt gebracht, ein Prozess, der seit mehr als 50 Jahren bekannt ist.^[25,26] Das Prinzip wurde von der Firma Millennium Cell zur Wasserstoffspeicherung in mit Brennstoffzellen betriebenen Autos genutzt. Dabei wurde eine Lösung von 25 Gew.-% NaBH₄ in 2 % NaOH verwendet, die zur Freisetzung des Wasserstoffs über einen Rutheniumkatalysator gepumpt wurde.^[27] Theoretisch ergibt sich eine Speicherkapazität von 7.3 Gew.-% basierend auf der stöchiometrischen Reaktion in Gleichung (3).



Wird aber eine 25-proz. Lösung verwendet, ist die praktische Speicherkapazität auf ca. 5.3 Gew.-% reduziert (die Verringerung der Speicherkapazität hängt nicht linear vom Gehalt ab, da Wasser ein Reaktionspartner ist und ebenfalls Wasserstoff abgibt). Diese Speicherkapazität ist eine der höchsten, die praktisch erreicht werden können. Zusätzlich hat das wässrige NaBH_4 -System den Vorteil, dass der Brennstoff wie konventionelles Benzin oder Dieseltreibstoff flüssig ist. Anders als bei diesen Treibstoffen ist das Produkt der NaBH_4 -Zersetzung jedoch nicht gasförmig, sondern eine Suspension von NaBO_2 , die aus dem Fahrzeug entfernt und aufgearbeitet werden muss. Ein solches System in Kombination mit einer Brennstoffzelle fand als Prototyp im Chrysler Voyager Verwendung, aber die Praxistests verliefen nicht überzeugend genug, um einen zweiten Prototypentest zu rechtfertigen. Daher wurde diese Technik nicht weiterentwickelt. Für einige Anwendungsnischen wie die Fernenergieversorgung mag die hydrolytische Wasserstoffspeicherung zwar von Nutzen sein, ist aber für Anwendungen im Transportwesen in großem Maßstab kaum Erfolg versprechend.

2.2.1.2. Reversible Hydridsysteme

2.2.1.2.1. Metallhydride

Als reversibel werden Metallhydride bezeichnet, wenn sie unter akzeptablen technischen Bedingungen hydriert und dehydriert werden können. Die Wasserstoffmenge in klassischen Metallhydriden ist auf ungefähr 2 Gew.-% H_2 begrenzt, was daran liegt, dass die meisten typischen Metallhydride von intermetallischen Übergangsmetallverbindungen gebildet werden, die ein hohes Atomgewicht aufweisen; damit bleibt der Massenanteil von aufgenommenem H_2 klein, selbst wenn pro Metallatom mehrere Wasserstoffatome gespeichert werden können, wie im Falle der Rheniumverbindung $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$ ^[28] mit der anionischen Einheit $[\text{ReH}_9]^{2-}$.

Binäre Hydride werden üblicherweise in salzartige, kovalente und metallische Hydride eingeteilt; in den letztgenannten Verbindungen besetzt der Wasserstoff normalerweise Zwischengitterplätze, was zur Entstehung nicht-stöchiometrischer Verbindungen mit stark schwankendem Wasserstoffgehalt führen kann. Eine solche Einteilung mag für Lehrzwecke hilfreich sein, ist aber mit einer Reihe von Problemen verbunden, die detailliert von Grochala und Edwards^[29] diskutiert wurden. Dieser Aufsatz verzichtet auf eine Einteilung in Kategorien – alle Hydride werden als Metallhydride klassifiziert, egal ob sie salzartig, kovalent oder metallisch sind oder ob es sich um binäre, mehrfache oder komplexe Hydride mit einem Hydridometallat-Anion (oder im Fall von Bor einem Hydridoborat) als definierter Struktureinheit handelt.

Wie im vorigen Absatz erwähnt, besetzen die Wasserstoffatome in vielen technisch relevanten Legierungen Zwischengitterplätze in den Wirtverbindungen. Die Zahl der Zwischengitterplätze ist normalerweise viel größer als die Menge des absorbierten Wasserstoffs, aber es wurde nie eine Besetzung aller Zwischengitterplätze beobachtet, was jedoch sehr interessant für die Erhöhung der Wasserstoffspeicherkapazität wäre. Zur Erklärung dieses Phänomens werden elektronische^[30] und geometrische^[31] Faktoren herangezogen.

Typische Legierungen für die Wasserstoffspeicherung sind AB_5 -Verbindungen wie LaNi_5 mit einem Wasserstoffgehalt von ungefähr 1.4 Gew.-% und einem Gleichgewichtsdruck von ungefähr 0.2 MPa bei Raumtemperatur.^[32] Der hohe Preis von Lanthan und die geringe Speicherkapazität der Legierung machen dieses Material wenig geeignet für fahrzeuginterne Wasserstoffspeicherung. Dies gilt ebenso für AB_2 -Verbindungen, bei denen die Wasserstoffspeicherkapazität bis zu 2 Gew.-% H_2 erreichen kann. Diese Materialien sind billiger als die LaNi_5 -Legierung (Ti, Zr und Mg werden als A-Metall verwendet, V, Cr, Fe und Mn als B-Metall), aber ihre Wasserstoffgleichgewichtsdrücke sind für Brennstoffzellenanwendungen bei Raumtemperatur zu gering.

Die Speicherkapazitäten von intermetallischen Hydriden sind allgemein nicht hoch genug, um die Anforderungen an ein fahrzeuginternes System zu erfüllen. Dennoch sind solche Materialien in Anwendungsnischen im Bereich der Brennstoffzellensysteme mit Feststoff-Wasserstoffspeicherung implementiert. Typische Beispiele sind mit Brennstoffzellen betriebene U-Boote der deutschen Marine, bei denen eine Fe-Ti-Mn-Zr-Legierung (Hydralloy) als Wasserstoffspeichermaterial genutzt wird, oder Gabelstapler mit Brennstoffzellen und Metallhydridspeichersystemen, bei denen ein schweres Gegengewicht notwendig ist. Bei U-Booten ist für Tauchfahrten ein hohes Ballastgewicht erforderlich, weshalb die niedrige Speicherkapazität der Legierung von nur ca. 1.5 Gew.-% hier kein Nachteil ist.

Ein neuer Ansatz zur Erhöhung der Speicherkapazität eines mobilen Systems ist die Kombination eines Metallhydrids mit einem Hochdrucktank.^[33] Ein solches Tanksystem ist in Anlehnung an einen konventionellen Hochdruckgastank aufgebaut. Unter Verwendung einer Ti-Cr-V-Legierung (mit einer Speicherkapazität von ungefähr 2.2 Gew.-% H_2) wird so eine Gesamtspeicherkapazität von 7.3 kg H_2 in einem 180-L-Tank erreicht. Der Gleichgewichtsdruck des Metallhydrids beträgt 0.5 MPa bei einer Temperatur von -30°C und ist damit selbst bei niedrigen Temperaturen hoch genug, um eine Brennstoffzelle zu starten, ohne dass dem Tank Wärme zugeführt werden muss. Das Gewicht von mehr als 400 kg für das gesamte Tanksystem ist allerdings viel zu hoch für praktische Anwendungen. Um das Gewicht zu verringern, wird daher intensiv nach neuen Metallhydridmaterialien mit höheren Speicherkapazitäten gesucht. Nichtsdestoweniger gibt dieser Ansatz eine neue Richtung für die Entwicklung mobiler Tanksysteme im Fahrzeugwesen vor. Es scheint, dass die Kombination von verschiedenen Speichermethoden (z. B. Metallhydrid und Hochdrucktank oder, wie oben diskutiert, Tieftemperaturadsorption) das Problem der geringen Speicherkapazitäten derzeitiger Tanksysteme lösen kann.

Mit einer Speicherkapazität von 7.7 Gew.-% H_2 , geringen Materialkosten und guter Reversibilität bei der Zyklierung könnte MgH_2 als fahrzeuginterner Wasserstoffspeicher interessant sein, allerdings sind die thermodynamischen Eigenschaften dieses Materials eine erhebliche Hürde: MgH_2 ist ein typisches Hochtemperaturmetallhydrid mit einem Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck von 0.1 MPa bei Temperaturen um 300°C .^[2n] Diese Temperatur ist viel zu hoch für PEM-Brennstoffzellenanwendungen in Kombination mit fahrzeugin-

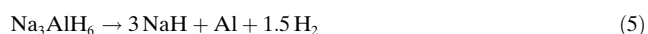
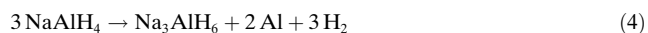
terner Wasserstoffspeicherung, da idealerweise ein genügend hoher Wasserstoffdruck bei der Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzelle von ungefähr 90 °C verfügbar sein sollte. Dennoch wird MgH_2 seit mehr als 20 Jahren intensiv untersucht, um die Kinetik der De- und Adsorption des Wasserstoffs und die Stabilität des Materials bei der Zyklierung zu verbessern. Die Methode der Wahl für die Präparation von katalytischen Mg/MgH_2 -Verbundmaterialien ist das Kugelmahlen. Sehr kurze Zeitspannen für die Wasserstoffadsorption und -desorption von weniger als 2 min werden mit durch Kugelmahlen hergestelltem MgH_2 und verschiedenen Oxiden (z. B. V_2O_5 oder Nb_2O_5) als Katalysator beobachtet.^[34,35] Eine Veränderung der thermodynamischen Eigenschaften des Mg/MgH_2 -Systems könnte es ermöglichen, seine hohe Speicherkapazität unter moderateren Bedingungen zu nutzen. Rechnungen haben gezeigt, dass die thermodynamischen Änderungen stark mit der Größe der Mg-Cluster zusammenhängen. Partikel mit Größen von nur 0.9 nm enthalten etwa 20 Mg-Atome und sind instabiler als das Grundmaterial. Diese Destabilisierung resultiert in einer Desorptionstemperatur von ungefähr 200 °C.^[36] Allerdings wurde bei diesen Rechnungen ein Vakuum als Umgebung gewählt, und die Resultate können sich ändern, wenn eine realistische Umgebung in Form einer Wasserstoffatmosphäre gewählt wird. Kürzlich wurden kohlenstoffunterstützte Mg-Nanopartikel durch Schmelzzinfiltration hergestellt.^[37] Abhängig von der Porengröße des Kohlenstoffmaterials konnten Mg-Nanopartikel kleiner als 2 nm präpariert werden. Bislang fehlt aber der experimentelle Nachweis für ein Material, das bei verringerter Temperatur einen Gleichgewichtsdruck von 0.1 MPa erreicht. Auf der anderen Seite hat MgH_2 eine sehr hohe Energiedichte von 9 MJ pro kg Mg. Deshalb mag es vielleicht nicht sehr vielversprechend für die Wasserstoffspeicherung sein, wohl aber für die reversible Speicherung großer Mengen thermischer Energie in einem technisch interessanten Temperaturbereich.^[38]

2.2.1.2.2. Komplexe Hydride

Anders als bei klassischen Metallhydriden, bei denen die Wasserstoffatome Zwischengitterplätze besetzen, ist in komplexen Metallhydriden^[2b,g] der Wasserstoff kovalent an ein Metallatom (oder, im Fall von Bor, an ein Nichtmetallatom) gebunden, wobei ein Komplexanion gebildet wird. Die Ladung des Anions wird durch ein Kation ausgeglichen, meistens ein Alkali- oder Erdalkalimetallion. Die Speicherkapazität ist deshalb abhängig vom Gewicht des Metalls und der möglichen Zahl der gebundenen Wasserstoffatome sowie von der Ladung des Komplexanions. Idealerweise werden für eine hohe Speicherkapazität Leichtmetalle mit einer hohen Wertigkeit gewünscht, d. h., allein auf der Grundlage der Speicherkapazität wären Beryllium- und Borhydride mit Lithium- oder Magnesiumkationen ideal. Zwar wurden verschiedene Lithiumberylliumhydride untersucht,^[39] und es wurde auch eine Verbindung $\text{Li}_3\text{Be}_2\text{H}_7$ mit einer Speicherkapazität von ungefähr 8 Gew.-% und einem Gleichgewichtsdruck von 0.1 MPa bei ca. 250 °C gefunden, allerdings wird die hohe Giftigkeit von Berylliumverbindungen mit Sicherheit Anwendungen in großem Umfang verhindern. Die

bekanntesten Borhydride, LiBH_4 und NaBH_4 , sind zu stabil; zusätzlich haben Borhydride den Nachteil, dass Zersetzungsprodukte in Form leicht flüchtiger Borane anfallen können. Selbst wenn nur Spuren von diesen entstehen, kann dies über mehrere Zyklen hinweg zu einem erheblichen Verlust an Speicherkapazität und zur Beschädigung der Brennstoffzelle führen.

Aus diesen Gründen konzentrieren sich Forscher auf die leichten komplexen Aluminiumhydride. Das am intensivsten untersuchte reversible komplexe Aluminiumhydrid ist NaAlH_4 mit einem reversiblen Wasserstoffgehalt von 5.6 Gew.-% H_2 bei moderaten Temperaturen. Es zersetzt sich in drei Schritten gemäß den Gleichungen (4)–(6).

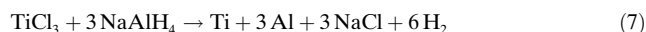


Der erste Zersetzungsschritt hat einen Gleichgewichtsdruck von 0.1 MPa bei 30 °C, was bedeutet, dass dieses Material mit einem typischen Tieftemperaturmetallhydrid vergleichbar ist. Der Wasserstoffgehalt für den ersten Zersetzungsschritt ist doppelt so hoch (3.7 Gew.-% H_2) wie bei einem klassischen Tieftemperaturmetallhydrid. Der zweite Zersetzungsschritt setzt 1.9 Gew.-% Wasserstoff frei. Der Gleichgewichtsdruck dieses Schrittes beträgt 0.1 MPa bei ungefähr 130 °C, typisch für ein Mitteltemperaturmetallhydrid. Die Zersetzungstemperatur des dritten Schrittes ist zu hoch für technische Anwendungen, weshalb dieser nicht als Wasserstoffquelle genutzt werden kann. NaAlH_4 zeigt die typischen Strukturänderungen der meisten komplexen Aluminiumhydride. Im Natriumalanat ist das Aluminiumatom zunächst tetraedisch koordiniert, im Zwischenprodukt Na_3AlH_6 dann oktaedrisch.^[40] Während der Zersetzung wird als getrennte Phase reines, metallisches Aluminium erzeugt. Der detaillierte Ablauf dieses Trennungsvorganges wird immer noch diskutiert; einige Argumente, die für einen Transportprozess über flüchtige Al_xH_y -Verbindungen sprechen, werden am Ende dieses Abschnitts präsentiert.

NaAlH_4 wurde erstmals vor ungefähr 50 Jahren als ein Ersatz für das teurere LiAlH_4 synthetisiert, das bei Reduktionen in der organischen Synthese Verwendung findet.^[41] Allerdings ist NaAlH_4 im Unterschied zu LiAlH_4 nahezu unlöslich in Diethylether. Das beste Lösungsmittel für NaAlH_4 ist Tetrahydrofuran, das damals noch nicht für die organische Synthese zur Verfügung stand. Dieses und andere komplexe Hydride wurden über lange Zeit nicht ernsthaft als Wasserstoffspeichermaterial in Betracht gezogen, da sie nur unter sehr drastischen Bedingungen effektiv rehydriert werden konnten.^[42,43] Kürzlich aber wurde beobachtet, dass die Verwendung von NaAlH_4 -Nanopartikeln, hergestellt durch Einlagerung in ein poröses Trägermaterial, zu einer schnelleren Wasserstoffaufnahme und -freisetzung unter milderen Reaktionsbedingungen führt.^[44]

1997 demonstrierten Bogdanović und Schwickardi,^[45] dass NaAlH_4 als festes, reversibles Wasserstoffspeichermaterial genutzt werden kann, wenn es mit Titanverbindungen wie $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ dotiert wird. Seit diesen grundlegenden Unter-

suchungen wurde die Erforschung komplexer Metallhydride als reversible Wasserstoffspeicher intensiviert. Die Gründe für das außerordentliche Interesse an komplexen Metallaluminiumhydriden sind die besonderen thermodynamischen Eigenschaften kombiniert mit dem hohen Wasserstoffgehalt. Eines der am häufigsten eingesetzten Dotierungsmittel ist TiCl_3 . Die katalytisch aktive Spezies wird während der Behandlung des Materials durch Kugelmahlen hergestellt.^[46–48] Beim Kugelmahlen wird das Dotierungsmittel fein innerhalb des Hydridmaterials verteilt, was für eine gute Kinetik der De- und Rehydrierung bei Festkörperreaktionen notwendig ist. Noch wichtiger aber ist die Reduktion von TiCl_3 zu metallischem Ti gemäß Gleichung (7).



Die hohe Aktivität des metallischen Zustandes für die De- und Rehydrierung wurde auch mit Ti_{13} -Nanopartikeln gezeigt,^[49,50] deren Rehydrierungszeiten bei 10 MPa und 100 °C im Bereich einiger Minuten liegen. Da die Synthese dieser Kolloide aber teuer und zeitaufwändig ist und die Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Zeit abnehmen, werden Titankolloide nicht länger als bevorzugte Dotierungsmittel verwendet. Ähnlich kurze Hydrierungszeiten können mittlerweile mit anderen Übergangsmetallchloriden, z. B. CeCl_3 und ScCl_3 , erreicht werden.^[51,52] Auch für diese Metallchloride kann eine Reduktion zum Metall während des Kugelmahlens erwartet werden, was aber bislang noch nicht eindeutig nachgewiesen worden ist.

Einige Jahre lang blieb der Zustand des Katalysators während der Hydrierung/Dehydrierung wegen gravierender Probleme bei der Analyse unklar und war Gegenstand kontroverser Diskussionen. Eine einfache Messung der Wasserstoffentwicklung während des Dotierens durch Kugelmahlverfahren gab erste Einblicke in den Zustand des Dotierungsmittels. Bei der Verwendung von Titanverbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen (TiCl_4 , TiCl_3 , TiCl_2) waren die freigesetzten Mengen Wasserstoffgas [8, 6 und 4 mol Wasserstoff; siehe Gl. (7)] in Einklang mit einer Reduktion aller Titanverbindungen zum metallischen Zustand.^[53] Aus umfangreichen Röntgenabsorptionsmessungen an Titan-dotiertem NaAlH_4 konnte geschlossen werden, dass die formale Wertigkeit des Titans null ist und sich während des Zyklrierens nicht ändert.^[54–56] Die Titanatome sind in der metallischen Aluminiumphase größtenteils fein verteilt, und zwar in einem Zustand, der dem in einer TiAl_3 -Legierung ähnelt. Eine Vergrößerung der Oberfläche der Titanspezies kann den katalytischen Effekt verstärken.^[57] Kürzlich wurde gezeigt, dass das Dotierungsmittel auch einen Einfluss auf die Thermodynamik des Systems hat.^[58] Dazu wurde die Änderung des Gleichgewichtsdruckes von Titan-dotiertem NaAlH_4 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dotierungsmittels bestimmt (Abbildung 8). Während der Dehydrierung wird die während der Dotierungsreaktion produzierte, hoch konzentrierte TiAl_3 -Legierung mit dem erzeugten Al verdünnt. Es ist dieser Verdünnungsprozess, der einen zusätzlichen Beitrag zur freien Energie des Systems liefert und es bei höheren Dotierungsmittelkonzentrationen destabilisiert.

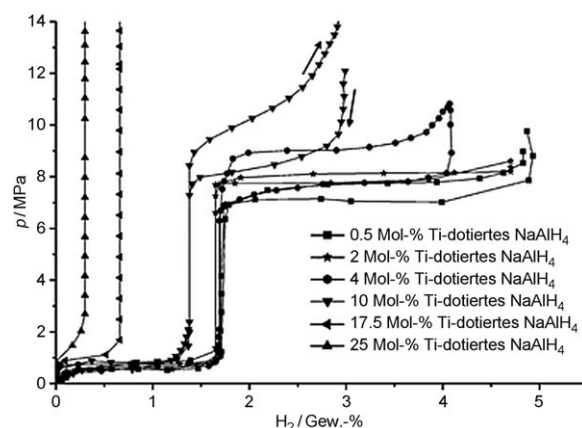
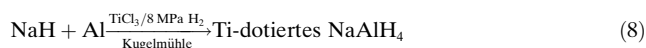


Abbildung 8. PCIs (Druck-Konzentrations-Isothermen) von NaAlH_4 , das mit verschiedenen Mengen von TiCl_3 dotiert wurde (alle Messungen bei $T = 160^\circ\text{C}$). (Wiedergabe mit Genehmigung von PCCP Owner Societies.)

Im vorherigen Absatz wurde die Natur des Titankatalysators beschrieben. Es scheint klar zu sein, dass Titan in dotiertem Alanat nullwertig ist, sowohl im hydrierten als auch im dehydrierten Zustand. Die Funktionsweise des Katalysators ist dagegen noch immer unklar. Wasserstoff/Deuterium-Austauschexperimente an Titan-dotiertem NaAlH_4 haben gezeigt, dass der Katalysator den Wasserstoff an der Materialoberfläche spaltet und die Diffusion in das Innere des Materials ermöglicht.^[59] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt während der Rehydrierung scheint allerdings der Stoffaustausch zwischen den getrennten NaH- und Al-Phasen zu sein. Ähnliche Schlüsse wurden aus der Bestimmung der Aktivierungsenergien für Absorption und Desorption mit Wasserstoff und Deuterium gezogen.^[60] Beide Reaktionen laufen langsamer ab, wenn Deuterium statt Wasserstoff verwendet wird. Dies kann erklärt werden, wenn eine schwerere Spezies als Wasserstoff, z. B. Al_xH_y (oder NaH), im Diffusionsprozess eine Rolle spielt. Durch inelastische Neutronenbeugung (INS) wurde die Gegenwart einer flüchtigen Spezies während der Hydrierung von Titan-dotiertem NaAlH_4 nachgewiesen. Daraus wurde geschlossen, dass eine solche Spezies als Transportmedium für Wasserstoff und Aluminium zur Rekombination der getrennten NaH/ Na_3AlH_6 - und Al-Phasen fungieren kann.^[61]

Ein neuer Ansatz für die Herstellung von dotierten komplexen Hydriden ist die reaktive Kugelmahlsynthese ausgehend von preiswerten Industriechemikalien. Abbildung 9 zeigt die Ergebnisse eines Kugelmahlexperiments unter einem Wasserstoffdruck von 8 MPa, beginnend mit metallischem Aluminium und NaH sowie TiCl_3 als Dotierungsmittel, zur Herstellung von NaAlH_4 [Gl. (8)].^[62]



Die Änderung der Messgrößen wurde mit einem telemetrischen Datenübertragungssystem für die Beobachtung des Reaktionsfortschritts aufgenommen. Im Vergleich mit der direkten Synthese von NaAlH_4 ohne Kugelmahlen ist die Reaktionszeit viel kürzer, die Reaktionstemperatur niedriger

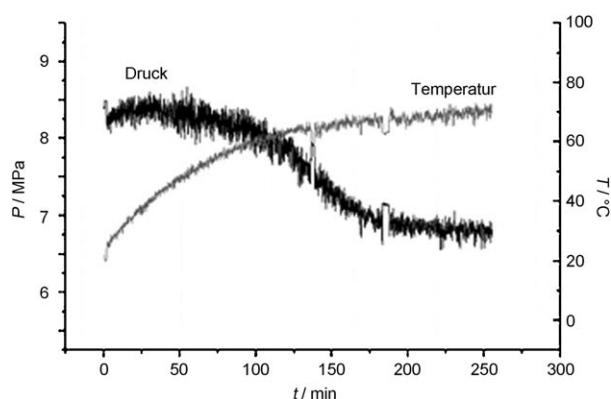


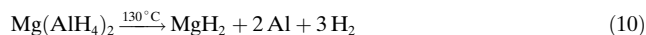
Abbildung 9. Veränderung von Wasserstoffdruck und Temperatur während der Kugelmahlhydrierung von einer 1:1-Mischung von NaH/Al (2 Mol-% TiCl_3 als Katalysator). (Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.)

und die präparierte Probe während der Hydrierung und Dehydrierung aktiver. An der Optimierung dieser Prozesse für die industrielle Produktion wird derzeit gearbeitet.^[63] Reaktives Kugelmahlen unter Wasserstoffdruck kann auch für die Präparation anderer Hydride wie CaH_2 in reiner Form und nahezu quantitativer Ausbeute bei Raumtemperatur genutzt werden.^[64]

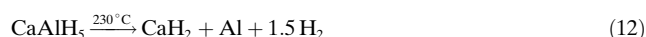
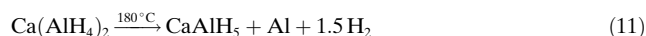
Andere komplexe Hydride mit hohem Wasserstoffgehalt sind die Erdalkalimetallverbindungen $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ^[65,66] und $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$. Mit einem Gesamtwasserstoffgehalt von 9.3 Gew.-% H_2 für die Mg-Verbindung und 7.9 Gew.-% für die Ca-Verbindung sind beide Materialien grundsätzlich interessant als Wasserstoffspeichermaterialien. Nach Gleichung (9) ist die Synthese dieser Materialien ein einfacher Metatheseprozess und kann in Lösung oder im Festkörper durch Kugelmahlverfahren erfolgen.



Aus Messungen der Zersetzungsenthalpien muss allerdings geschlossen werden, dass keines der beiden Alanate bei technisch relevanten Bedingungen reversibel ist.^[67,68] $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ zerfällt bei Temperaturen um 130 °C in einem Schritt, ohne dass ein oktaedrischer Zwischenzustand beobachtet wird, und setzt dabei 7 Gew.-% Wasserstoff frei [Gl. (10)].



$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ist ein instabiles Hydrid mit einer Zersetzungsenthalpie von ungefähr 0 kJ pro Mol H_2 und ist deshalb als reversibles Metallhydrid unbrauchbar. Die Endprodukte der Zersetzung sind MgH_2 und metallisches Aluminium. Das Calciumalanat dagegen zersetzt sich in zwei Schritten über CaAlH_5 als oktaedrisches Zwischenprodukt [Gl. (11), (12)].



2.9 Gew.-% H_2 werden im ersten Schritt und zusätzliche 3.0 Gew.-% H_2 im zweiten Schritt unter der Bildung von

CaH_2 und metallischem Aluminium freigesetzt. Der erste Zersetzungsschritt ist exotherm, der zweite aber endotherm mit einer Zersetzungsenthalpie von 31.6 kJ mol^{-1} . Dieser Wert liegt im richtigen Bereich für reversible Metallhydride, allerdings ist noch unklar, ob das Material eine reversible Hydridverbindung ist oder nicht, da bislang keine vollständige Rehydrierung zu einem eindeutig charakterisierten CaAlH_5 erreicht werden konnte. Anders als die isolierte AlH_6^{3-} -Einheit in Alkalimetallalanaten sind die Oktaedereinheiten im Calciumalanatzwischenprodukt über zwei Ecken verbrückt, wodurch Polyanionketten mit der empirischen Formel CaAlH_5 entstehen.^[69] Abbildung 10 zeigt die helicale Struktur dieser Ketten. Ein ähnliches Strukturmuster mit Polyanionketten wurde in der homologen Verbindung BaAlH_5 beobachtet.^[70]

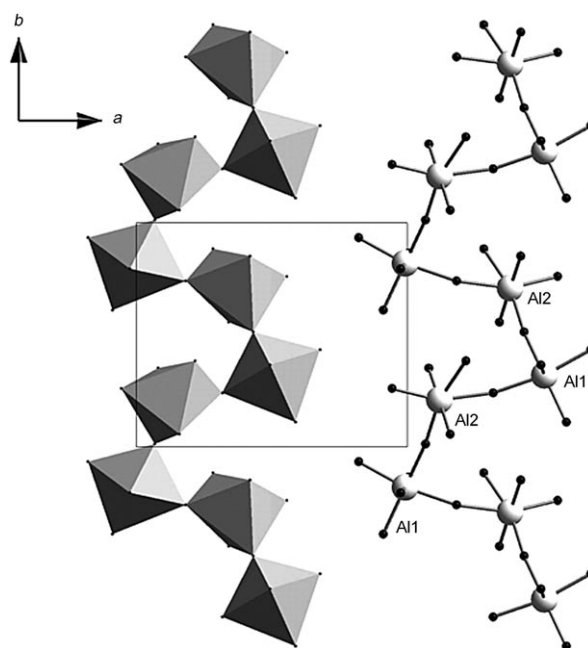


Abbildung 10. Struktur der eckenverknüpften AlH_6 -Oktaeder in CaAlH_5 . (Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society.)

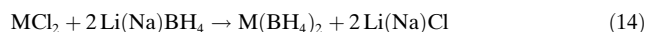
Komplexe Borhydride sind nicht nur Wasserstoffspeichermaterialien in wässriger Lösung – unter relativ drastischen Bedingungen können sie auch als reversible Speichermaterialien genutzt werden. Trotz der zu Beginn dieses Abschnitts beschriebenen Nachteile werden Borhydride wegen ihres hohen Wasserstoffgehalts vielfach als mögliche Wasserstoffspeichermaterialien diskutiert. Die Gesamtmenge an Wasserstoff in LiBH_4 beträgt 18.5 Gew.-% und ist damit viel höher als in Alanatsystemen.

Ausgehend vom reinen Metall und Bor ist die Präparation von z.B. LiBH_4 über direkte Synthese bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C und Wasserstoffdrücken bis zu 15 MPa gemäß Gleichung (13) möglich.^[71,72]

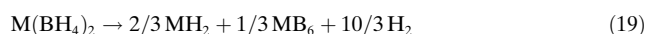


Ähnlich wie bei den Alanatsystemen kann das Kugelmahlverfahren auch zur Präparation komplexer Borhydride

über eine Metathesereaktion genutzt werden, und zwar unter der Verwendung von LiBH_4 oder NaBH_4 und dem entsprechenden Metallchlorid [Gl. (14)].^[73]



Die Zersetzungsreaktionen der Borhydride können für Alkalimetallborhydride mit den Gleichungen (15) und (16) beschrieben werden, für Erdalkalimetallborhydride mit den Gleichungen (17)–(19). Mögliche Zersetzungsprodukte sind Metallhydride und elementares Bor, alternativ kann aber auch eine Legierung entstehen.



Bei der Thermolyse von Borhydriden werden keine oktaedrischen Zwischenprodukte wie bei der Zersetzung der Alanate beobachtet. Dennoch wurden für die Dehydrierungsreaktionen von LiBH_4 bei sehr niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten einige Desorptionsspeaks bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen, wobei schätzungsweise 50 % des Wasserstoffs bei ungefähr 490 °C abgegeben wurden.^[74] Mithilfe von Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugungsmessungen konnte das Auftreten des Borhydridclusters $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ als Zwischenprodukt der Thermolyse nachgewiesen werden.^[75,76] Wahrscheinlich treten auch andere Borhydridcluster als Zwischenprodukte der Thermolyse von Borhydridsystemen auf, was aber noch nicht verifiziert werden konnte. Die zersetzten Borhydride, z. B. LiBH_4 , können bei Temperaturen von 400 °C und Drücken von 35 MPa rehydriert werden. Die Mengen der entstandenen Rehydrierungsprodukte wurden nicht bestimmt, aber mithilfe von spektroskopischen Methoden konnte gezeigt werden, dass zumindest teilweise LiBH_4 während des Hydrierungsprozesses gebildet wurde.^[77]

Die thermodynamischen Eigenschaften der Borverbindungen können durch Zusatz einer zweiten (oder dritten) Verbindung gezielt verändert werden. Diese Einflüsse werden in Abschnitt 2.2.4 beschrieben.

2.2.2. Amin-Boran-Addukte

Amin-Boran-Addukte^[78,79] sind einzigartige Materialien mit einem sehr hohen Wasserstoffgehalt. Die einfache Verbindung Borazan BH_3NH_3 enthält 19.6 Gew.-% Wasserstoff, der bei Temperaturen um 130 °C in einem mehrere Schritte umfassenden Zersetzungsprozess teilweise abgegeben werden kann.^[80–82] Weil die Zersetzungsschritte exotherm sind, eignen sich diese Materialien nicht für die reversible Wasserstoffspeicherung an Bord eines Fahrzeugs. Eine Gesamtausbeute von 14 Gew.-% Wasserstoff wird beim Erhitzen bis auf 130 °C über zwei Zersetzungsschritte erzielt, mit Borazin als Endprodukt der Thermolyse. Im Wasserstoffgas

wurden allerdings auch Spuren von Diboran gefunden, weshalb die Thermolyse von Amin-Boran-Addukten nicht sehr aussichtsreich für Brennstoffzellenanwendungen ist.

Wie NaBH_4 können die Amin-Boran-Addukte Wasserstoff in einem hydrolytischen Prozess abgeben. Ein interessantes Material für diese Wasserstoffgenerierung ist Ammoniaktriboran, $\text{NH}_3\text{B}_3\text{H}_7$, mit einem Wasserstoffgehalt von 17.8 Gew.-% H_2 .^[83] Gemäß Gleichung (20) können während der Hydrolyse 8 mol Wasserstoff freigesetzt werden. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 33 Gew.-% und ist damit etwas höher als die von NH_3BH_3 (26 Gew.-%). Eine schnelle Wasserstoffabgabe kann durch den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren erreicht werden. Hierfür scheinen Rhodiumverbindungen mit Aluminiumoxid als Trägermaterial am besten geeignet zu sein. Es wurde berichtet,^[83] dass bei Raumtemperatur 6.1 Gew.-% H_2 bezogen auf das System $\text{NH}_3\text{B}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O} + \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ freigesetzt wurden.

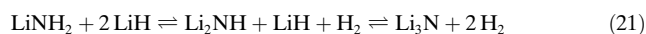


Dennoch gelten für die Verwendung von Amin-Boran-Addukten dieselben Vorbehalte wie für die Hydrolyse von Metallen oder Metallhydriden als mögliche Form der Wasserstoffspeicherung. Das System ist vergleichbar mit dem NaBH_4 -System, das von Millenium Cell eingeführt wurde. Vorteilhaft sind die höheren Speicherkapazitäten, ein Nachteil ist jedoch der mögliche Durchbruch des Ammoniaks zur Brennstoffzelle. Dies erfordert weitere Sicherheitsmaßnahmen und eine zusätzliche Gasreinigung. Für praktische Anwendungen werden außerdem neue Methoden zur Regenerierung der Borate aus den wässrigen Lösungen benötigt. Dieser Prozess ist sehr energieintensiv, weil in wässriger Lösung keine Reduktion der Borate zu Amin-Boran-Addukten möglich zu sein scheint, sodass außerdem die Abtrennung des Boroxids erforderlich ist.

Durch Einbringen von Borazan in das mesoporöse Siliciummaterial SBA-15 kann die Geschwindigkeit (nicht die Thermodynamik) der Wasserstoffabgabe bei niedrigen Temperaturen bedeutend verbessert werden.^[84] Bei der Einbettung von Wasserstoffspeichermaterialien in poröse Systeme kann sich zwar die Kinetik der De- und Absorption von H_2 durch den Festkörper ändern, zugleich wird jedoch die Speicherkapazität solcher Verbundwerkstoffe drastisch reduziert.

2.2.3. Amide/Imide

Bereits 1910 wurde beobachtet, dass Li_3N Wasserstoff aufnehmen kann.^[85] Seit der Wiederentdeckung der Wasserstoffspeichereigenschaften von Lithiumimid/Lithiumamid-Systemen im Jahr 2002 durch Chen und Mitarbeiter^[86] sind Amide eines der vielversprechendsten Materialien für diesen Zweck. Lithiumnitrid kann gemäß Gleichung (21) 2 mol Wasserstoff absorbieren. Dabei wird eine Mischung aus 1 mol Lithiumamid und 2 mol Lithiumhydrid (in Lit. [85] als Li_3NH_4 beschrieben) produziert. Eine theoretische Gesamtmenge von 10.4 Gew.-% H_2 wird in einer Zweischrittreaktion de- oder absorbiert.

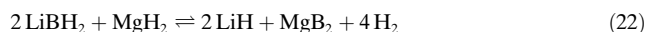


Bei Temperaturen bis zu 200 °C können 6 Gew.-% H₂ desorbiert werden. Für eine vollständige Desorption des Wasserstoffs sind Temperaturen bis zu 420 °C notwendig. Kalorimetrische Messungen haben gezeigt, dass beide Desorptionsprozesse – mit einem Wert von ca. 60 kJ pro Mol H₂ für den zweiten Schritt – endotherm sind. Dies bedeutet, dass ein Gleichgewichtsdruck von 0.1 MPa bei einer Temperatur um 250 °C erreicht wird. Dies schließt eine Nutzung des LiNH₂/LiH-Systems für praktische Anwendungen in Kombination mit PEM-Brennstoffzellen aus. Die Zersetzungsenthalpie des ersten Schrittes ist noch wesentlich höher, weshalb dieser nicht für die Rehydrierung in Verbindung mit PEM-Brennstoffzellensystemen nutzbar ist. Ein anderer Nachteil des Amidsystems ist die thermodynamisch begünstigte Entwicklung von Ammoniak aus den reinen Amidverbindungen bei höheren Temperaturen.^[87] Seit der ersten Beschreibung der Wasserstoffspeicherkapazitäten von Amiden im Jahr 2002 haben sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit diesen Verbindungen beschäftigt. Ein Material mit hoher Kapazität ist das Mg(NH₂)₂/MgH₂-System, das während eines Mahlprozesses eine Gesamtmenge von 7.4 Gew.-% H₂ entwickelt. Es scheint, dass der Wasserstoff bei dem Zersetzungsprozess in zwei Schritten freigesetzt wird, wobei Magnesiumimid, MgNH, als Zwischenprodukt auftritt. Die niedrige endotherme Zersetzungsenthalpie von nur 3.5 kJ pro Mol H₂ schließt diese Systeme allerdings für die Verwendung in praktischen Wasserstoffspeichersystemen aus.^[88]

Die Verringerung der Desorptionstemperatur ist eine wichtige Anforderung an die Amidsysteme. Für das Lithiumsystem wurde berechnet, dass die Substitution mit elektronegativeren Elementen wie Magnesiumkationen die Temperatur der Wasserstoffabgabe in Abhängigkeit von der Menge der Mg²⁺-Kationen reduzieren kann.^[89] So wurde gezeigt, dass mit einem Substitutionsgrad von bis zu 30 At.-% Mg²⁺ der Wasserstoff bei 100 °C freigesetzt wird.^[90] Dies ist viel niedriger als beim reinen LiNH₂-System mit Zersetzungstemperaturen von ca. 200 °C.

2.2.4. „Thermodynamisch maßgeschneiderte“ Systeme

Eine bedeutende Aufgabe auf dem Gebiet der Wasserstoffspeichermaterialien ist die Entdeckung neuer Systeme, die unter technisch relevanten Bedingungen reversibel sind. Manchmal sind Systeme mit hohem Wasserstoffgehalt zu instabil (wie Mg(AlH₄)₂ mit 7 Gew.-% H₂ theoretischer Speicherkapazität) oder viel zu stabil (wie die komplexen Borhydride). In diesen Fällen könnte „thermodynamisches Maßschneidern“ (thermodynamic tailoring) ein Weg sein, um eine Zersetzung zu begünstigen oder zu behindern. Für ein solches Maßschneidern muss das Wasserstoffspeichermaterial mit einer zweiten, und manchmal einer dritten, Komponente versetzt werden. Dies kann neue Reaktionswege mit einer unterschiedlichen Thermodynamik zugänglich machen [Gl. (22)]. Bei Zugabe von MgH₂ zu Lithiumborhydrid bietet die Bildung von MgB₂ eine zusätzliche enthalpische Triebkraft (mit anderen Worten: LiBH₄ wird destabilisiert). Das Ergebnis ist eine Verringerung der Zersetzungsenthalpie für das System um ungefähr 25 kJ pro Mol H₂ gegenüber der von reinem LiBH₄.^[91,92]



In den letzten Jahren wurden aufwändige Ab-initio-Rechnungen für die Vorhersage der Zersetzungsthermodynamik von Metallhydridmischungen publiziert.^[93] Nach den Untersuchungen dieser Hydridmischungen mit hohen Speicherkapazitäten werden andere Aspekte wie die Kinetik und Zyklenstabilität der Materialien wichtig werden und müssen in experimentellen Arbeiten getestet werden.^[94] Nicht zu vernachlässigen ist die Tatsache, dass diese Rechnungen eine Orientierungshilfe für die Entwicklung neuer Metallhydridsysteme zur Wasserstoffspeicherung bieten.

2.2.5. Hydrierung/Dehydrierung von flüssigen Wasserstoffträgern

Einige Systeme wurden vorgeschlagen, die auf der Hydrierung und Dehydrierung cyclischer Kohlenwasserstoffe beruhen, z. B. Benzol/Cyclohexan, Toluol/Methylcyclohexan oder Naphthalin/Decalin. Diese Systeme bestehen aus organischen Flüssigkeiten mit Speicherkapazitäten von 7.1 (Cyclohexan), 6.1 (Methylcyclohexan) bzw. 7.2 Gew.-% (Decalin). Alle haben außerdem eine annehmbare volumetrische Speicherkapazität zwischen 47 und 65 kg m⁻³. Die Nutzung dieser Speichermedien ist allerdings problematisch. Die Temperatur für eine Gleichgewichtsumwandlung, bei der die hydrierte Verbindung ausreichend große Mengen Wasserstoff abgibt, ist relativ hoch (Abbildung 11).^[95] Für eine im We-

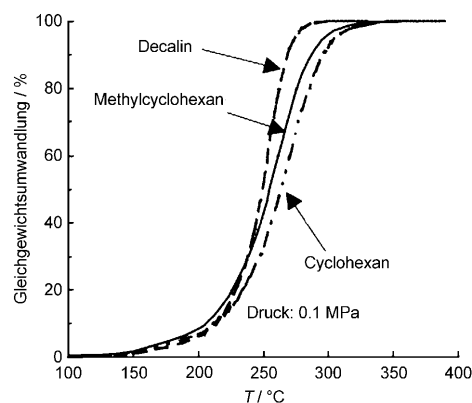


Abbildung 11. Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsumsatzes der Dehydrierung für ein typisches organisches Hydrid. (Wiedergabe aus Lit. [95].)

sentlichen vollständige Umwandlung wird eine Temperatur von mehr als 300 °C benötigt. Für die Rehydrierung müsste der aromatische Kohlenwasserstoff anschließend zurück zu einer zentralen Wiederaufbereitungsanlage gebracht werden. Außerdem sollte eine Trennungseinheit eingebaut sein, um ein Eindringen des hydrierten Kohlenwasserstoffs für den Fall zu vermeiden, dass die Dehydrierung nicht vollständig ist.

Dennoch wurde die Wasserstoffversorgung auf Basis einer Dehydrierung cyclischer Kohlenwasserstoffe intensiv diskutiert. Die Zielanwendung ist allerdings nicht die Wasserstoffspeicherung zum Antrieb von Fahrzeugen, – hier wären die technischen Probleme beim Betrieb eines Dehy-

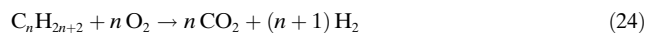
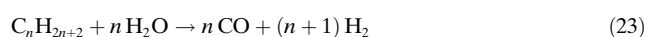
drierungsreaktors zu groß –, sondern eher die Nutzung als Speichermedium, um jahreszeitlich bedingte Wechsel bei dem Verbrauch und der Versorgung durch erneuerbare Energien^[96] aufzufangen, oder als Transportmedium der Wasserstoffinfrastruktur, das an der Wasserstofftankstelle für brennstoffzellbetriebene Fahrzeuge dehydriert werden würde.^[95] Im Fahrzeug selbst wären andere Techniken für die Wasserstoffspeicherung nötig.

Für solche Hydrierungs-/Dehydrierungsanwendungen ist die Technik im Wesentlichen verfügbar, und die Kosten dürften durchaus konkurrenzfähig mit denen anderer Lösungen für die Wasserstoffversorgung sein.^[95] Ein Problem bestand ursprünglich darin, einen geeigneten Katalysator für die Dehydrierung zu finden, der eine Koksbildung weitgehend vermeidet. Dieses Problem scheint jedoch gelöst worden zu sein. Mit einem Kalium-aktivierten Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator wurde ein stabiler Arbeitsablauf mit hoher Aktivität und Selektivität für Betriebszeiten über 3000 h erreicht.^[96] Mit einer Arbeitstemperatur von 300 °C und einer Speicherkapazität von ungefähr 7 Gew.-% ist dieses System ein Konkurrent für andere Speichertechniken, die ähnliche oder bessere Leistungen zeigen, wie die MgH₂-Technik oder die Reformierung flüssiger Wasserstoffträger.

Carbazol und substituierte Carbazole sind weitere potenzielle organische Wasserstoffspeicher. *N*-Methylcarbazol speichert 6,2 Gew.-% Wasserstoff und kann als reversibles Speichermaterial genutzt werden. Unter dem Einfluss eines 5.-%-Pt/Al₂O₃-Katalysators wird Wasserstoff bei Temperaturen um 200 °C freigesetzt. Das dehydrierte Perhydro-*N*-methylcarbazol kann bei einem Druck von 5 MPa 8 mol Wasserstoff aufnehmen. Andere Carbazole und ähnliche Verbindungen können 4–6 Gew.-% H₂ speichern. Nachteile aller Carbazolverbindungen sind ihre hohe Zersetzungstemperatur und ihr hoher Schmelzpunkt. *N*-Methylcarbazol hat einen Schmelzpunkt von 88 °C, aber die Zersetzung und die Rehydrierung können nur in der flüssigen Phase erzielt werden. Substituenten können den Schmelzpunkt der Verbindungen reduzieren; so hat z. B. 9-Ethylcarbazol einen Schmelzpunkt von 68 °C, zeigt aber eine verringerte Speicherkapazität von 5,7 Gew.-% und ist bei Normalbedingungen immer noch ein Feststoff.

2.2.6. Reformierung flüssiger Wasserstoffträger

Kohlenwasserstoffe werden heutzutage direkt als Brennstoffe für interne Verbrennungsmotoren genutzt. Man könnte Kohlenwasserstoffe aber auch als eine Möglichkeit zur Wasserstoffspeicherung mit einer relativ hohen volumetrischen und gravimetrischen Speicherdichte ansehen, wobei die genauen Werte von der Zusammensetzung des jeweiligen Kohlenwasserstoffs abhängen. Zusätzlich zu den oben diskutierten Hydrierungs-/Dehydrierungsreaktionen sind katalytische Reformierungsprozesse eine in praktischer Hinsicht besser nutzbare Methode, die mit Wasser [so genannte Dampfreformierung; Gl. (23)], über partielle Oxidation [Gl. (24)] oder als Kombination aus beiden (so genannte autotherme Reformierung) ablaufen kann.^[97,98]



Ähnliche Reaktionen lassen sich für die Freisetzung von Wasserstoff aus Alkoholen wie Methanol und Ethanol nutzen. Diese Reaktionen finden aber bei wesentlich niedrigeren Temperaturen statt als die von Kohlenwasserstoffen. Peters gibt einen umfassenden Überblick über beide Arten der Reformierung und diskutiert die Probleme besonders im Hinblick auf die technische Anwendung für mobile Reformierung.^[99] Mehrere Ausgaben von *Catalysis Today* befassen sich ausschließlich mit der Reformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen für Brennstoffzellenanwendungen.^[100,101]

Für beide Wege, die Reformierung und die partielle Oxidation, sind zwei andere Reaktionen von großer Bedeutung, nämlich die CO-Konvertierung [Gl. (25)] und die Methanierung [Gl. (26)].



Ein Problem könnte die Kohlenstoffbildung sein, besonders wenn sie am Katalysator stattfindet. Der Kohlenstoff wird hauptsächlich bei zwei Reaktionen gebildet, der Boudouard-Reaktion [Gl. (27)] und dem Methanzerfall [Gl. (28)]. Am meisten Probleme bereiten die Reaktionen,



bei denen CO gebildet wird, da dieses bei Konzentrationen über 10 ppm die PEM-Brennstoffzelle vergiftet. Deshalb ist für praktische Anwendungen eine aufwändige Reformatreinigung nötig. Dieses Problem könnte in Zukunft verringert werden, denn je höher die Betriebstemperatur ist, umso höher darf auch die CO-Konzentration werden. Aus thermodynamischen Gründen steigt die CO-Bildung stark mit steigender Temperatur an. Da die Dampfreformierung oder die partielle Oxidation der Kohlenwasserstoffe bei wesentlich höherer Temperatur ablaufen als die von Methanol, sind die Anforderungen an einen Kohlenwasserstoff als Wasserstoffträger für PEM-Brennstoffzellen wesentlich höher.

2.2.6.1. Reformierung von Kohlenwasserstoffen

Es gibt eine lange Tradition für die industrielle Produktion von Wasserstoff durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen. In industriellen Großanlagen gestaltet sich das Wärmemanagement bei der Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen relativ einfach. Dies ist in Fahrzeugen nicht der Fall: Treibstoff-Reformer-Systeme müssen in einen begrenzten Platz eingepasst werden, und außerdem sind das Wärmemanagement und die Vermeidung von Wärmeverlusten in relativ kleinen Reaktoren ein großes Problem.

Im Prinzip kann jeder Kohlenwasserstoff zur Reformierung genutzt werden, aber in der Praxis wurden die Systeme für Benzin, Diesel, Flüssiggas (LPG, hauptsächlich Propan und Butan) oder Methan (Erdgas) entwickelt. Während Benzin und Diesel die bevorzugten Treibstoffe für die interne

Energieerzeugung in Autos und LKWs sind, ist das LPG vorteilhaft für Freizeitanwendungen, da es als Campinggas leicht erhältlich ist. Methanreformierung ist für die stationären Anwendungen, bei denen eine bereits vorhandene Erdgasinfrastruktur genutzt werden kann, am vielversprechendsten. Die spezifischen Reformierungstypen, die für die Herstellung von Wasserstoff genutzt werden, haben alle ihre Vor- und Nachteile: Dampfreformierung ergibt höhere Wasserstoffkonzentrationen im Reformat (70–80 %) als autotherme Reformierung oder partielle Oxidation (40–50 %); dafür ist die Dampfreformierung stark endotherm und bedarf ständiger Wärmezufuhr. Da die Wärme von außen zugeführt werden muss, ist das dynamische Ansprechverhalten von Dampfreformierungssystemen langsamer als das der anderen Methoden, was ein wesentlicher Nachteil ist. Normalerweise sind auch die Anlaufzeiten länger als die für die autotherme Reformierung oder die partielle Oxidation. Dagegen zeigt die Dampfreformierung die höchste Leistungsfähigkeit bei der Brennstoffverarbeitung; an zweiter Stelle steht die autotherme Reformierung und an letzter die partielle Oxidation. Diese Aussagen beruhen auf Systemsimulationen.^[102,103] Die Gesamtleistungsfähigkeit jeder einzelnen Technik hängt entscheidend von der Optimierung der Wärmetauschersysteme ab. Dabei müssen Energieverluste minimiert und übermäßige Hilfskühlsysteme vermieden werden. Experimentell erreichte Leistungsfähigkeiten (Verhältnis zwischen dem niedrigeren Wärmewert des Reformats und dem niedrigeren Wärmewert des Brennstoffs beim Eintritt in den Reformer) für die Brennstoffverarbeitungseinheiten lagen bei ungefähr 80 %.^[104–106] Die genauen Werte hängen von den Einzelheiten des Systemdesigns und der Systemgröße ab.

Eine Brennstoffverarbeitungseinheit für den Einsatz in Kombination mit PEM-Brennstoffzellen besteht normalerweise aus mehreren Komponenten. Dabei bildet eine Reihe von katalytischen Reaktoren das Mittelstück, das durch Wärmeaustauscher, Gebläse, Regler usw. erweitert wird (Abbildung 12).^[107] Der Treibstoff, gemischt mit Sauerstoff und/oder Wasser in Abhängigkeit von der Reformer-Konfiguration, gelangt zuerst in den Reformierungsreaktor. Als nächstes muss das Gemisch in einen Hochtemperaturreaktor zur CO-Konvertierung, danach in einen Niedrigtemperatur-Konvertierungsreaktor (in einigen Systemen sind mehr als zwei Konvertierungseinheiten implementiert) und zuletzt in einen Reaktor zur Feingasreinigung der Reformate, um die CO-Konzentration auf ein akzeptables Niveau zu verringern. Die Feingasreinigungseinheit ist entweder ein Reaktor zur selektiven Oxidation von CO (PROX) oder ein Methanierungsreaktor. Alternativ könnten zu diesem Zeitpunkt auch Wasserstofftrennmembranen verwendet werden, aber diese scheinen nicht oft eingebaut zu werden. Die Komplexität des Systems und die Notwendigkeit von hohen Temperaturen für einige der Reaktoren sind ein erhebliches Problem, da die Anlaufzeit bis zum Erreichen eines stabilen Arbeitens des Systems mindestens einige Minuten beträgt. Nach unserem Wissen liegt der bislang beste Wert für ein System, das genügend groß zum Antrieb eines Fahrzeugs ist, bei etwas weniger als 4 min.^[107] Dann ist die CO-Konzentration im Reformat ausreichend verringert, allerdings erreicht das System seine volle Leistungsfähigkeit erst nach etwa 15 min. Da dies

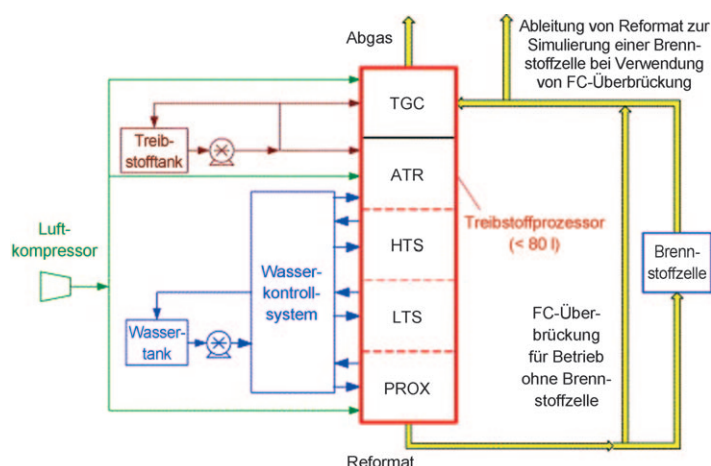


Abbildung 12. Schematische Darstellung eines Reformersystems. ATR: autothermer Reaktor, FC: Brennstoffzelle, HTS: Hochtemperatur-Shift-Reaktor, LTS: Tiefemperatur-Shift-Reaktor, PROX: Oxidation von CO zu CO₂, TGC: Abgasverbrenner. (Wiedergabe aus Lit. [107].)

jedoch nicht für den praktischen Einsatz ausreicht, ist noch erhebliche Entwicklungsarbeit zu leisten.

Andere Typen von Brennstoffzellen, die hauptsächlich in stationären Anwendungen zum Einsatz kommen, können bei höheren Temperaturen bis zu 1000 °C arbeiten und werden mit relativ konstanter Belastung betrieben, anders als bei Fahrzeugen, wo sich die Belastung schnell ändert. Insofern sind diese Reformer weniger anspruchsvoll. Normalerweise ist der Reformer ausreichend, es kann sogar ein Teil der Reformierungsreaktion im Anodenraum der Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle selbst stattfinden (internes Reformieren).^[108] Die entscheidenden Schritte im Reformer sollen im Folgenden kurz behandelt werden. Viele der Aspekte, die sich mit den Katalyseproblemen in Reformern beschäftigen, werden in exzellenten Übersichtsartikeln besprochen.^[109–111]

Die Reformierung der Kohlenwasserstoffe benötigt Temperaturen über 600 °C, um ausreichend hohe Gleichgewichtskonzentrationen von Wasserstoff zu erreichen (Abbildung 13). Ein weiterer Grund für das Arbeiten bei hohen Temperaturen besteht darin, dass die Kohlenstoffbildung, die Teile des Systems blockieren und den Katalysator vergiften würde, bei hohen Temperaturen unterdrückt wird (Abbildung 14).

Somit ist der Reformer selbst der heißeste Teil des Gesamtsystems. Es gibt zahlreiche Katalysatoren für Reformierungsreaktionen, aber sowohl in industriellen Reformierungseinheiten als auch in Brennstoffzellen sind Nickelkatalysatoren die am häufigsten zur Herstellung von Wasserstoff verwendeten und liefern auch gute Ergebnisse.^[112] Edelmetallkatalysatoren auf monolithischen Trägern könnten allerdings eine Alternative sein.^[109] Verschiedene Metalle, darunter Edelmetalle und insbesondere Ruthenium, wurden als Reformierungskatalysatoren in einer Reihe von Untersuchungen getestet und zeigten dabei oft eine bessere Wirksamkeit als die Nickelsysteme.^[113,114] Ihr hoher Preis und ihre schlechte Verfügbarkeit dürften allerdings ihre Nutzung in großem Maßstab verhindern. Außerdem scheint die Aktivität

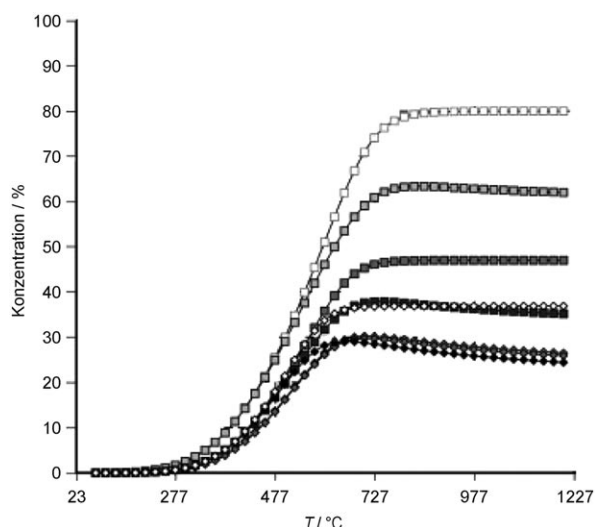


Abbildung 13. Temperaturabhängigkeit der Konzentration von H_2 sowie der Summe der Konzentrationen von H_2 und CO für verschiedene Reformierungsprozesse von Kohlenwasserstoffen beim chemischen Gleichgewicht bei 0.2 MPa. Dampfreformierung (SR): $H_2O/C = 2:1$, autotherme Reformierung (ATR): $H_2O/C = 2:1$, $O_2/C = 0.45:1$. □: SR von CH_4 (H_2 und CO); ■: SR von CH_4 ; ◇: ATR von CH_4 (H_2 und CO); ▨: ATR von CH_4 ; ▩: ATR von C_8H_{18} ; ◆: ATR von $C_{14}H_{30}$; ♦: ATR von Dieseltreibstoff (H_2 und CO); ●: ATR von Dieseltreibstoff. Die Summe der H_2 - und CO -Konzentration ist angegeben, weil ein nachfolgender CO -Konvertierungsreaktor zusätzlichen Wasserstoff nach Gleichung (25) produzieren kann. (Wiedergabe aus Lit. [99].)

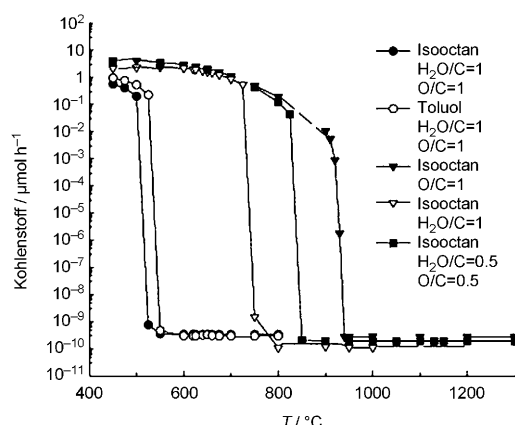


Abbildung 14. Reaktionstemperaturen, die zur Verhinderung der Kohlenstoffbildung benötigt werden, in Abhängigkeit vom Kohlenwasserstoff und der Reaktionsgaszusammensetzung. (Wiedergabe aus Lit. [112] mit Genehmigung.)

nicht das wichtigste Kriterium zu sein: Die Entwicklung sollte eher auf eine höhere Schwefeltoleranz gerichtet sein, da die Reformierungskatalysatoren leicht durch Schwefel (Konzentrationen höher als einige 10 ppb sind schädlich für Nicht-Edelmetallkatalysatoren^[99]) vergiftet werden und eine Entschwefelungseinheit benötigen. Eine Alternative ist natürlich die Verwendung eines Brennstoffs mit extrem niedrigem Schwefelgehalt. Da die Schwefelwerte für Brennstoffe verschärft wurden, wird dieses Problem in den kommenden Jahren deutlich an Bedeutung verlieren.

Das den Reformer verlassende Gas hat normalerweise eine CO -Konzentration von über 10 %. Abhängig vom Anodenkatalysator der Brennstoffzelle muss diese Konzentration auf 10–100 ppm reduziert werden. Somit müssen Strategien entwickelt werden, um die CO -Konzentration auf akzeptable Mengen zu verringern (untersucht von Trimm^[115]). Der Hauptteil des CO wird durch CO -Konvertierung entfernt, mit dem Vorteil zusätzlicher Wasserstoffproduktion. Die Reaktion ist exotherm, d. h., das Gleichgewicht ist bei niedrigeren Temperaturen zugunsten des Wasserstoffs verschoben. Man geht deshalb meistens in zwei Schritten vor: Der erste Schritt wird bei hoher Temperatur von bis zu 400 °C durchgeführt, der zweite bei niedrigeren Temperaturen um 200 °C. Die CO -Konvertierung wird seit Jahrzehnten in industriellem Maßstab als Teil der Ammoniakproduktion ausgeführt, da hier reiner Wasserstoff benötigt wird. Somit ist ein großes Basiswissen über geeignete katalytische Systeme vorhanden. Allerdings sind die Anforderungen an Konvertierungskatalysatoren im Automobilbereich deutlich verschieden zu denjenigen an einen industriellen Katalysator. Industrielle Katalysatoren sind sehr leicht selbstentzündlich und erfordern eine vorsichtige Aktivierung^[116] – beides ist für Verbraucheranwendungen nicht akzeptabel. Außerdem müssen Konvertierungskatalysatoren für Anwendungen im Automobilbereich starke Belastungsschwankungen tolerieren und müssen auch stabil gegenüber Wasserkondensation im System sein. Beides ist für konventionelle Cu/Zn -Katalysatoren nicht gegeben. Der Einsatz von Edelmetallsystemen kann dieses Problem teilweise verringern, bringt aber hohe Kosten mit sich. Dennoch werden auch Edelmetallkatalysatoren kommerzialisiert, sowohl für die Hochtemperatur- als auch für die Niedrigtemperatur-Konvertierung.^[117] Für die Niedrigtemperatur-Konvertierungsphase sind auch andere Nicht-Edelmetallkatalysatoren entwickelt worden, bei denen die Probleme, die besonders beim Cu/Zn -System während der Niedrigtemperatur-Konvertierung auftreten, vermieden werden.^[116,117] Nanokristallines Ceroxid scheint ein interessantes Trägermaterial für Edelmetalle (Au , Pt) und Kupfer zu sein, die als Konvertierungskatalysatoren in Reformern eingesetzt werden. Sie haben den Vorteil, dass einige Probleme der Cu/ZnO -Katalysatoren^[118–120] nicht bei ihnen auftreten. Unter Praxisbedingungen besteht jedoch ein erhebliches Problem in der Cercarbonatbildung.^[109]

Wenn das Reformat den Konvertierungsreaktor verlässt, hat es normalerweise eine CO -Konzentration von weniger als 0.5 %, was immer noch viel zu hoch für eine PEM-Brennstoffzelle ist. Somit ist ein Feingasreinigungsprozess notwendig, für den es mehrere Optionen gibt.^[121] Meistens aber wird die Reinigung durch PROX ausgeführt. Diese Reaktion ist sehr schwierig, weil sehr kleine Mengen CO in der Gegenwart von mehr als 65 % Wasserstoff, der selbst leicht oxidierbar ist, oxidiert werden müssen. Außerdem müssen die reversible CO -Konvertierung und die Methanierung verhindert werden. Glücklicherweise wird CO an vielen Übergangsmetallen wesentlich stärker adsorbiert als H_2 . Somit werden routinemäßig Selektivitäten für die CO -Umwandlung von mehr als 50 % erreicht, in manchen Fällen wurden sogar Werte wesentlich über 90 % erhalten.^[99] Zahlreiche Katalysatoren sind für die PROX-Reaktion bekannt, aber zu den am häufigsten

verwendeten gehören die Platinkatalysatoren^[122] einschließlich bestimmter Promotoren oder Rutheniumkatalysatoren.^[123–125] Die letztgenannten sind zwar deutlich günstiger als Platinkatalysatoren, Nachteile sind allerdings die Aktivität von Ruthenium für die Methanierung sowie seine Instabilität, wenn es Anlauf-/Abschaltzyklen ausgesetzt ist. Außerdem sollte ein idealer PROX-Katalysator, der in Verbindung mit PEM-Brennstoffzellen arbeitet, seinen Wirkungsbereich nahe dem Temperaturbereich der Brennstoffzelle von ungefähr 80°C haben. Ruthenium braucht jedoch normalerweise wesentlich höhere Temperaturen von ca. 150°C und muss deshalb zusätzlich gekühlt werden. In vielen Veröffentlichungen wurden auch Goldkatalysatoren untersucht,^[126] die aber nicht das von der Industrie bevorzugte Material zu sein scheinen. Es gibt auch eine Zahl von unedlen Metalloxiden mit nennenswerter Aktivität bei der PROX,^[127,128] und einige davon, wie Cu/CeO₂, sind sehr vielversprechend.^[129]

Wenn man die unterschiedlichen Einheiten bedenkt, die in einem Brennstoffprozessor für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen notwendig sind, ist es nicht überraschend, dass bislang keine Einheit entwickelt worden ist, die in der Lage ist, für ein Fahrzeug Wasserstoff zu speichern und zu liefern. Tatsächlich ist in den USA und den meisten anderen Ländern die Entwicklung solcher Systeme gestoppt worden,^[130] obwohl einige Gruppen noch aktiv und mit wesentlichen Fortschritten auf diesem Gebiet Forschung betreiben.^[105]

Momentan scheint es, dass die Reformer nicht ausreichend robust und fehlertolerant sind, um im großen Maßstab als Wasserstofflieferant für brennstoffzellbetriebene Fahrzeuge genutzt zu werden: Die Hauptsorgen für die praktische Umsetzung sind die hohen Volumen- und Gewichtsansprüche solcher Systeme sowie die erforderliche Anlaufenergie und die Anlaufzeiten. Sicherlich gibt es hier noch Möglichkeiten zur Verbesserung: Da mindestens vier katalytische Reaktoren benötigt werden, die einen sehr großen Raumbedarf haben, würde ein wesentlicher Anstieg der katalytischen Aktivität eine Reduzierung der Systemgröße ermöglichen. Falls weitere CO-tolerante Brennstoffzellen zur Verfügung stünden, könnte es außerdem möglich sein, eine Konvertierungs- oder die PROX-Einheit wegzulassen. Dies würde wiederum zu einem geringeren Systemgewicht und einer geringeren Systemgröße führen. Die Katalysatoren sind entwicklungstechnisch bereits auf einem sehr hohen Niveau. Ein weiterer Fortschritt ohne Kompromisse gegenüber anderen wichtigen Punkten wie der Strapazierfähigkeit oder den Kosten wird sehr schwierig zu erzielen sein.

Auch eine Verbesserung technischer Aspekte des Systems kann helfen, Größe und Gewicht zu reduzieren. So unterliegt zwar der Reformierungskatalysator meist keinen kinetischen Limitierungen, allerdings ist der Wärmeaustausch wegen der stark endothermen Natur des Prozesses eine deutliche Einschränkung.^[109] Ein besserer Wärmeaustausch könnte somit helfen, die Größe des Reaktors zu verringern. Monolith- und Mikrostrukturreaktoren sind für ihr exzellentes Massen- und Wärmeübertragungsverhalten bekannt, weshalb sie zunehmend als Reaktorkonfiguration für die Reformierungsphase erforscht werden. Idealerweise würde der Reaktor als Quer- oder Gegenstromwärmeaustauscher gebaut werden, bei dem

im einen Kanalsystem die endotherme Reformierungsreaktion erfolgen würde und im anderen die exotherme Reaktion,^[131–133] z.B. die katalytische Verbrennung des zu beseitigenden Anodenabgases. So vielversprechend solche Optionen auch sein mögen – sie sind bislang nicht über die Laboranwendung hinausgekommen. Ein Grund könnte die an das System gestellte Einschränkung sein, dass beide Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen und Belastungszuständen optimal aufeinander abgestimmt sein müssen. Außerdem bevorzugten die meisten Gruppen, die an Brennstoffprozessorsystemen für Fahrzeuge arbeiten, die autotherme Reformierung, weil diese bessere Anlauf-Charakteristika und ein besseres dynamisches Verhalten aufweist.

Die Versorgung der Brennstoffzelle von Fahrzeugantrieben durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen scheint nicht sehr aussichtsreich zu sein. Wesentliche Arbeit wurde jedoch an kleineren Maschinen wie Hilfstriebwerken (APUs) für Fahrzeuge^[134] oder Fernleistungsquellen geleistet, z.B. für den Campingbereich oder bei Booten. Solche Systeme liefern eine Leistung von einigen Hundert bis 5 kW. Schon marktaugliche Einheiten sind für die Nutzung mit LPG verfügbar.^[135] In solchen Anwendungen ist die geräuschlose Arbeitsweise ein deutlicher Vorteil gegenüber einer Energieversorgung z.B. durch Dieselgeneratoren, und die höhere Leistungsdichte des Systems ist ein großer Vorteil gegenüber Batterien. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die Wasserstoffversorgung von Antriebs-PEM-Zellen durch kleinere Reformer auf Kohlenwasserstoffbasis schließlich ihren Weg auf den Markt finden wird.

2.2.6.2. Reformierung von Methanol

Die Reformierung von Kohlenwasserstoffen ist technisch äußerst anspruchsvoll. Dennoch wurde diese Methode intensiv erforscht, weil sie vollständig auf eine bereits existierende Infrastruktur zurückgreifen könnte und somit ein glatter Übergang zu einer wasserstoffbasierten Energieinfrastruktur möglich wäre. Die Methanolreformierung ist technisch sicherlich schwierig, aber doch einfacher als die Reformierung von Kohlenwasserstoffen; andererseits fehlt hier die Infrastruktur völlig. Dies ist eine ebenso große Hürde wie die technischen Probleme der Kohlenwasserstoffreformierung, vielleicht sogar eine noch größere.

Ein deutlicher Vorteil von Methanol gegenüber den Kohlenwasserstoffen bei der Nutzung als Wasserstoffträger in einer Reformierungseinheit ist, dass eine wesentlich niedrigere Temperatur für die Reformierung (250–300°C) gebraucht wird.^[136] Zusätzlich ist in diesem Temperaturbereich die CO-Konzentration, sobald ein stationärer Zustand erreicht ist, mit $\lesssim 1\%$ konstant (die Gleichgewichtskonzentrationen sind in Abhängigkeit von der Temperatur etwas höher).^[136] Dies bedeutet, dass es möglich sein könnte, den Brennstoffprozessor ohne Konvertierungsphase zu betreiben, d.h., nur der Reformer und die PROX-Phase sind im Prozessor enthalten. Dies ermöglicht ein wesentlich kompakteres Design der gesamten Einheit. Katalysatoren für diese Reaktion sind gut entwickelt und ähneln den Cu/ZnO/Al₂O₃-Systemen, die auch für die Methanolsynthese verwendet werden. Dies ist verständlich, da die Methanol-Dampfreformierung

als die Umkehrreaktion der Methanolsynthese betrachtet werden kann, die auf molekularer Ebene ausgehend von CO_2 und nicht von CO abläuft. CO wird im Synthesereaktor durch CO -Konvertierung kontinuierlich in CO_2 umgewandelt.^[137] Der tatsächliche Mechanismus und die entscheidenden Schritte werden noch kontrovers diskutiert, aber die Mehrheit der Forschungsgruppen scheint den direkten Reformierungsweg anstelle der gekoppelten Zersetzung durch Methanol/ CO -Konvertierung zu bevorzugen.^[136] Der Mechanismus ist von Interesse, da der Reaktionsweg die Art und Weise bestimmen würde, wie unerwünschtes CO gebildet wird, das immer im Reformat unterhalb der Gleichgewichtskonzentration bei den entsprechenden Temperaturen gegenwärtig ist.

Derzeit ist $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ das Katalysatormaterial der Wahl, es wurden aber auch andere Oxide als Zusätze geprüft, hauptsächlich Ceroxid und Zirkoniumoxid. Beide verringern die CO -Bildung^[138,139] und stabilisieren den Katalysator.^[138,140,141] Auch andere Materialien wurden auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht, und Pd-Zn -Legierungssysteme stellten sich als vielversprechend heraus. Diese Systeme produzieren weniger CO , als man von Gleichgewichtsbetrachtungen her erwartet, sind bei höheren Temperaturen stabiler und im Unterschied zu den $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Systemen nicht pyrophor.^[136]

Die CO -Feingasreinigung des Reformats aus dem Methanol-Dampfreformer benötigt nicht die CO -Konvertierungsphase, weil die CO -Konzentrationen in einem Bereich liegen, der die direkte Einspeisung des Reformats in einen PROX-Reaktor ermöglicht. Hier gelten dieselben Überlegungen, die auch für die PROX-Phase als dem letzten Schritt des Kohlenwasserstoffprozessors gelten (siehe Abschnitt 2.2.6.1).

Vom Systemstandpunkt aus betrachtet scheint die Wasserstoffversorgung durch Methanol-Dampfreformierung der Kohlenwasserstoff-Dampfreformierung oder der autothermen Reformierung überlegen zu sein. Gründe dafür sind die viel niedrigere Temperatur und die höhere Wasserstoffausbeute. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund, warum eines der früheren brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeuge, das NECAR III von Mercedes, mit einem Methanolreformer zur Wasserstoffversorgung ausgestattet war.^[142] Die Entwicklung dieser Reformer für die Verwendung in Fahrzeugen wurde nicht fortgesetzt, da der Aufbau einer zusätzlichen Methanolinfrastruktur für solche Systeme nicht machbar erscheint. Andere Gründe sind die in Abschnitt 2.2.6.1 beschriebenen, allgemeinen Probleme.

Für einige kleinere Leistungsanwendungen scheint es jedoch einen Markt für Methanol als Wasserstoffspeichermittel zu geben, aus dem der Wasserstoff durch Reformierung freigesetzt wird. Besonders in Kleinleistungsanwendungen wie tragbaren Geräten und APUs findet dieses Verfahren Anwendung. Dies erfordert einen hohen Integrationsgrad, und somit ist dies ein Gebiet, auf dem eine Reihe von mikrostrukturierten Reformern entworfen und hergestellt wurde. Eine detaillierte Diskussion dieser Ansätze würde über den Rahmen dieses Aufsatzes hinausgehen, aber es gibt einige Übersichtsartikel, die solche Aspekte umfassend abdecken.^[136,143,144] Man sollte aber daran denken, dass

die Nutzung von Methanol in einer direkten Methanolbrennstoffzelle (DMFC) eine Alternative zur Reformierung und Umwandlung in einer PEM-Brennstoffzelle ist. Trotz der geringeren Leistungsdichte der DMFC können solche Systeme in manchen Fällen durchaus vorzuziehen sein und sind daher auch bereits auf dem Markt.^[145]

2.2.7. Verschiedenes

2.2.7.1. Glasmikrokugeln

Glasmikrokugeln sind auf den ersten Blick ein hochinteressantes Wasserstoffspeichermaterial. Da viele Gläser eine höhere Zugfestigkeit und geringere Dichte als Stahl aufweisen, sollte Glas im Prinzip ein interessantes Gefäßmaterial für Wasserstoff sein. Besonders bei Verwendung kleiner Hohlkugeln mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich können die Wände sehr dünn gemacht werden und dabei trotzdem noch den hohen Drücken standhalten.^[146,147] Somit wären abhängig vom Durchmesser, vom Verhältnis zwischen Wandstärke und Kugeldurchmesser sowie vom Ladedruck theoretische gravimetrische Speicherkapazitäten von mehr als 20 oder gar 30 % erreichbar.^[146]

Die nähere Untersuchung zeigt jedoch, dass die volumetrischen Speicherkapazitäten mit weniger als 40 kg m^{-3} pro Kugel unbefriedigend sind. Selbst dies ist optimistisch, da zufällige Kugelpackungen Packungsdichten von etwas mehr als 60 % haben,^[148] was die volumetrische Dichte weiter verringert. Außerdem müssen die Materialien bei hohen Temperaturen befüllt werden, um eine ausreichend schnelle Diffusion durch die Glaswände zu erreichen. Da der maximal zulässige Druck durch die Beladungstemperatur bestimmt ist, kann die theoretische Speicherdichte bei Raumtemperatur nicht erreicht werden, da der Druck beim Abkühlen abnimmt. Schließlich sind für ausreichende Geschwindigkeiten bei der Freisetzung des Wasserstoffs Temperaturen über 250°C (abhängig von den genauen Materialparametern und Größen) notwendig, was während der Nutzung zusätzliche Probleme verursacht. Ein Vorschlag lautete, die Gläser zu dotieren, um eine Verbesserung der Diffusion durch IR-Strahlung zu ermöglichen.^[149] Wahrscheinlich aber werden die Nachteile, wie niedrige volumetrische Speicherkapazität, Kinetik und die Notwendigkeit, Feststoffe zu handhaben, den Einsatz solcher Systeme in der Praxis verhindern.

2.2.7.2. Eishydrate

Viele Gase können kristalline Hydrate bilden, in denen große Gasmengen in Wasserclathratkäfigen eingeschlossen werden können. Am bekanntesten ist das Methanhydrat, das auf dem Meeresboden und in Dauerfrostböden auftritt.^[150,151] Viele unterschiedliche Gase, unter anderem auch Wasserstoff, können in Käfigen, wie sie in Eishydraten auftreten,^[152] eingeschlossen werden. Eine etwas ernsthaftere Betrachtung von Gashydraten als Medium für die Wasserstoffspeicherung begann mit der Entdeckung von Mao und Mitarbeitern,^[153] dass Wasserstoff und Wasser bei Drücken um 200 MPa und Temperaturen unter -20°C in einem sII-Hydrat kristallisieren. Da die Käfige dieses Clathrats mehrfach besetzt sind, beläuft sich die Speicherkapazität auf 5.3 Gew.-%. Der Druck

von 200 MPa ist offensichtlich zu hoch für praktische Anwendungen, aber man fand heraus, dass THF als eine zweite Gastverbindung den zur Stabilisierung des Hydrats notwendigen Druck auf 5 MPa bei Temperaturen um den Gefrierpunkt von reinem Wasser herabsetzt.^[154] Da THF die großen Käfige der sII-Hydrate füllt, ist die gravimetrische Speicherkapazität des Cokristalls stark vermindert, kann jedoch durch die Feineinstellung des THF-Gehalts etwas erhöht werden (ungefähr 4 Gew.-% bei 120 MPa und leicht oberhalb des Gefrierpunktes von reinem Wasser).^[155] Da die Speicherung als Hydrat eine Speichertechnik ist, die ohne giftige, entzündliche oder korrodierende Materialien auskommt, scheint sie zunächst sehr vielversprechend zu sein. Leider bringt diese Technik aber auch erhebliche Probleme mit sich: Die Kapazität der Hydrate ist zu gering, und mit den bekannten Clathratstrukturen kann man keinen wesentlichen Anstieg der Kapazität erwarten, d.h., es müssten erst neue Clathrate entdeckt werden. Zusätzlich muss das Material ständig gekühlt werden, weil sich die Clathrate ansonsten zersetzen können und schnell große Mengen Wasserstoff freisetzen. Außerdem bleibt die Kinetik der Clathratbildung eine Herausforderung, da die Clathratbildung der bisher untersuchten Systeme ein sehr langsamer Prozess ist. Somit scheint es, dass solche Systeme im Moment zwar in grundsätzlicher Hinsicht hochinteressant sind, aber praktisch nur von geringer Relevanz.^[156,157]

3. Ausblick: Welches sind die vielversprechendsten Wege?

Wenn man die hier diskutierten Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung betrachtet, wird offensichtlich, dass bislang keine Technik einen zufriedenstellenden Leistungsgrad erreicht hat. Prototypen der Brennstoffzellenfahrzeuge beruhen heutzutage auf der Hochdruckspeicherung, aber die Platz- und Gewichtsansprüche machen diese Alternative nicht sehr attraktiv.

In Tabelle 2 ist ein grober Vergleich der verschiedenen Wasserstoffspeichermethoden für mobile Anwendungen mit einer PEM-Brennstoffzelle dargestellt. Solch ein System würde die Abwärme der Brennstoffzelle für die Zersetzung oder das Aufwärmen des Speichersystems zusammen mit dem Speichermaterial nutzen. Für alle Systeme, in denen die Wasserstoffspeicherung und -freisetzung nicht nahezu thermisch neutral sind, ist das Wärmemanagement entscheidend. Wenn kurze Wiederauffüllzeiten erwünscht sind, muss der

Tabelle 2: Vergleich der Wasserstoffspeichersysteme für mobile Anwendungen.^[a]

	volumetrische Dichte des Systems	gravimetrische Dichte des Systems	Betanken	Kosten	Temperatur- bereich
<i>physikalische Speichersysteme:</i>					
Tieftemperatur-H ₂	0	0	+	0	---
35–70 MPa Druck	0	0	++	0	++
Tieftemperaturadsorption	0	0	+	0	–
Adsorption bei Normalbedingungen	--	--	+	0	++
<i>reversible Hydride:</i>					
MH _x	0	--	0	–	+
MgH ₂	0	–	+	--	--
komplexe Hydride	0	0	0	–	0
<i>verschiedene Systeme:</i>					
NH ₃ BH ₃	+	+	--	0	0
hydrolytische Hydride	–	0	--	–	++
<i>Reformierung:^[b]</i>					
Kohlenwasserstoffe	0	0	++	++	--
MeOH	0	0	++	++	–

[a] Qualitative Bewertung der Leistungsfähigkeit mit ++, +, 0, – oder -- (++: bestes System; --: schlechtestes System). [b] Nur für tragbare oder stationäre Anwendungen in Betracht gezogen.

Wärmeaustauscher eine Kapazität von einigen Hundert kW haben, wenn die Enthalpie der Hydrierung in der Größenordnung von 40 kJ pro Mol H₂ liegt. Dies verursacht erhebliche technische Probleme und schränkt die Anwendbarkeit einiger Verfahren ein.

Für die Speicherung großer Volumina ist flüssiger Wasserstoff wahrscheinlich am vielversprechendsten, da unter solchen Bedingungen die Verdampfungsverluste kein entscheidendes Problem sind. Für die Speicherung in kleinerem Maßstab wie in Fahrzeugen scheint die Druckspeicherung, wie sie heute angewendet wird, die beste Lösung zu sein, was sich aber ändern könnte, wenn Fortschritte bei anderen Techniken erzielt werden. Die Reformierungsmethoden scheinen nicht in der Lage zu sein, die für Transportanwendungen gesteckten Leistungsziele zu erreichen, könnten aber eine Rolle bei der Wasserstoffversorgung für APUs und im Freizeitsektor spielen. Die Adsorptionsspeicherung an Materialien mit großer Oberfläche hat bereits einen Stand erreicht, der den Grenzen nahe kommt, die von den physikalischen Überlegungen her erwartet wurden – somit ist es unwahrscheinlich, dass auf diesem Gebiet noch große Fortschritt erzielt werden können. Welche Fortschritte noch im Bereich der Hydride als Wasserstoffspeicher zu erzielen sind, ist schwer vorherzusagen. Chemisch betrachtet scheint es möglich zu sein, höhere Speicherkapazitäten zu erreichen. Die thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme sind gegenwärtig nicht bekannt, ebensowenig wie die kinetischen. Dies ist sicherlich ein Gebiet, wo die Erforschung möglicher Speichermaterialien noch lohnend ist und vielversprechende Materialien entdeckt werden könnten. Festkörpermaterien haben das Potenzial, die physikalischen Speichermethoden wie Tieftemperatur- oder Hochdruckspeicherung zu über-

treffen. Für die nähere Zukunft haben aber die letztgenannten Techniken die größten Chancen für eine praktische Anwendung in größerem Maßstab. Dieser Aufsatz stützt sich hauptsächlich auf experimentelle Untersuchungen zur Wasserstoffspeicherung, aber auch theoretische Arbeiten haben in den letzten Jahren einen großen Beitrag geliefert und haben sich so zu einem wichtigen Instrument für die Suche nach neuen Materialien und Verfahren zur Wasserstoffspeicherung entwickelt.^[158–160]

Wie bei allen Energietechnologien darf man nicht nur eine bestimmte Technik betrachten, sondern muss immer das ganze System analysieren. Tut man dies, so scheinen einige Nachteile der physikalischen Speichertechniken für Anwendungen im Automobilbereich nicht mehr so erheblich zu sein. So wurde z. B. für flüssigen Wasserstoff der Energieverbrauch zur Verflüssigung als eines der wichtigsten Probleme beschrieben. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Wasserstoff in einer Infrastruktur geliefert werden muss. Wenn diese auf flüssigem Wasserstoff basieren würde, dann gäbe es keinen zusätzlichen Verflüssigungsschritt zur Fahrzeugbefüllung und keine zusätzliche Energieeinbuße. Wenn flüssiger Wasserstoff die Infrastruktur der Wahl werden würde, dann sollte der Forschungsaufwand dahingehend intensiviert werden, die Techniken zur Rückgewinnung der Verflüssigungsenergie zu verbessern. Dies wäre höchstwahrscheinlich für ein Fahrzeug unwirtschaftlich, aber an einer Füllstation könnte dies sinnvoll sein. Dadurch würde sich die Gesamtsystembalance verbessern.

Diese einfache Betrachtung zeigt, dass eine belastbare Vorhersage, welches System zukünftig das beste sein wird, sehr schwierig ist, da dies vom Fortschritt in verschiedenen Technologiesektoren abhängen kann, die nur in Kombination ihre volle Stärke zum Tragen bringen. Somit besteht die beste Vorgehensweise darin, dass Wissenschaftler und Techniker gleichzeitig alle Möglichkeiten verfolgen, die nicht aus grundlegenden physikalischen Gründen oder wegen derzeit unüberwindbarer technischer Hürden völlig ausgeschlossen sind.

U.E. dankt Dieter Hasenauer, Christian Sachs und Rittmar von Helmolt (GM Alternative Propulsion Center) für ihre Unterstützung und fruchtbare Diskussionen. Die Gruppe aus Mülheim dankt der Adam Opel GmbH für die Unterstützung ihrer Forschung auf dem Gebiet der Wasserstoffspeichermaterialien in den vergangenen Jahren.

Eingegangen am 23. Dezember 2008
Online veröffentlicht am 13. Juli 2009

- [1] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. Sury Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [2] a) L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353–358; b) F. Schüth, B. Bogdanović, M. Felderhoff, *Chem. Commun.* **2004**, 2249–2258; c) M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, U. Eberle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2643–2653; d) *Hydrogen as a Future Energy Carrier* (Hrsg.: A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach), Wiley-VCH, Weinheim, 2008; e) F. Schüth, *Nachr. Chem.* **2006**, 54, 24–28; f) A. Züttel, *Naturwissenschaften* **2004**, 91, 157–178; g) S. Orimo, Y. Nakamori,

- J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4111–4132; h) P. Wang, D. Zhang, *Dalton Trans.* **2008**, 5400–5413; i) M. Dincă, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6870–6884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6766–6779; j) D. H. Gregory, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2321–2330; k) A. W. C. van den Berg, C. O. Arean, *Chem. Commun.* **2008**, 668–681; l) W. Struzhkin, B. Militzer, W. L. Mao, H. K. Mao, R. J. Hemley, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4133–4151; m) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626; n) B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 1121–1140; o) R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, *J. Power Sources* **2006**, 159, 781–801.
- [3] S. K. Bhatia, A. L. Myers, *Langmuir* **2006**, 22, 1688–1700.
- [4] Überblick, der einige relevante Themen abdeckt: R. S. Irani, *MRS Bull.* **2002**, 27, 680–684.
- [5] Überblick, der einige relevante Themen abdeckt: J. Wolf, *MRS Bull.* **2002**, 27, 684–687.
- [6] R. von Helmolt, U. Eberle, *J. Power Sources* **2007**, 165, 833–843.
- [7] J. Zhang, T. S. Fisher, P. V. Ramachandran, J. P. Gore, I. Mudawar, *J. Heat Transfer* **2005**, 127, 1391–1399.
- [8] K. M. Thomas, *Catal. Today* **2007**, 120, 389–398.
- [9] B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Carbon* **2005**, 43, 2209–2214.
- [10] X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8880–8888.
- [11] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Appl. Phys. A* **2001**, 72, 619–623.
- [12] J. Weitkamp, M. Fritz, S. Ernst, *Chem. Ing. Tech.* **1992**, 64, 1106–1109.
- [13] J. Weitkamp, M. Fritz, S. Ernst, *Proc. 9th IZC, Vol. 2*, S. 11.
- [14] J. Weitkamp, M. Fritz, S. Ernst, *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, 20, 967–970.
- [15] J. Weitkamp, S. Ernst, F. Cubero, F. Wester, W. Schnick, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 247–248.
- [16] S. H. Jhung, J. W. Yoon, J. S. Lee, J. S. Chang, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6502–6507.
- [17] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature* **2006**, 443, 842–845.
- [18] Übersichten: a) G. Ferey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 168, 327–374; b) A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780–4795; c) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4748–4758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670–4679; d) A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2491–2510; e) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375.
- [19] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494–3495.
- [20] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666–5667.
- [21] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 444–447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 428–431.
- [22] X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, 306, 1012–1015.
- [23] a) N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Book, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 995–1002; b) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 675–683; c) P. M. Budd, A. Buttler, J. Selbie, K. Mahmood, N. B. McKeown, B. Ghanem, K. Msayib, D. Book, A. Walton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1802–1808.
- [24] DOE volumetrische Speicherdichte für 2010.
- [25] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra, E. K. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 215–219.

- [26] Y. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, Y. Kawai, M. Kimbara, H. Nakanishi, S. Matsumoto, *J. Power Sources* **2004**, *125*, 22–26, zit. Lit.
- [27] US-Patent 6 534 033, 18. März 2003, erteilt an Millennium Cell.
- [28] a) K. Knox, A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 555–558; b) C. Abrahams, A. P. Ginsberg, K. Knox, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 558–567.
- [29] W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1283–1315.
- [30] A. C. Switendick, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1979**, *117*, 89–112.
- [31] D. G. Westlake, *J. Less-Common Met.* **1983**, *90*, 251–273.
- [32] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1121–1140.
- [33] D. Mori, N. Kobayashi, T. Matsunaga, H. Kubo, K. Toh, M. Tsuzuki, *J. Jpn. Inst. Met.* **2005**, *69*, 308–311.
- [34] M. Khrussanova, M. Terzieva, P. Peshev, I. Konstanchuk, E. Ivanov, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1989**, *164*, 1261–1266.
- [35] M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Boesenberg, T. Klassen, O. Gutfleisch, R. Bormann, *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 841–846.
- [36] R. W. P. Wagemans, J. H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. J. van Dillan, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16675–16680.
- [37] P. E. de Jongh, R. W. P. Wagemans, T. M. Eggenhuisen, B. S. Dauvillier, P. B. Radstake, J. D. Meeldijk, J. W. Geus, K. P. de Jong, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6052–6057.
- [38] B. Bogdanović, A. Ritter, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 239–250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 223–234.
- [39] A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* **2000**, *307*, 157–166.
- [40] E. Rönnebro, D. Noreus, K. Kadir, A. Reiser, B. Bogdanović, *J. Alloys Compd.* **2000**, *299*, 101–106.
- [41] H. Clasen, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 322–331.
- [42] T. N. Dymova, N. G. Eliseeva, S. I. Bakum, Yu. M. Dergachev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1974**, *215*, 1369–1372, *Dokl. Akad. Nauk SSSR Engl.* **1974**, *215*, 256–259.
- [43] T. N. Dymova, Yu. M. Dergachev, V. A. Sokolov, N. A. Grechanaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, *224*, 591–592, *Dokl. Akad. Nauk SSSR Engl.* **1975**, 556–557.
- [44] C. P. Balde, B. P. C. Hereijgers, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6761–6765.
- [45] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.* **1997**, *253*–254, 1–9.
- [46] L. Zaluski, A. Zaluska, J. O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* **1999**, *290*, 71–78.
- [47] J. Huot, G. Liang, R. Schultz, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 187–195.
- [48] C. M. Jensen, R. Zidan, N. Mariels, A. Hee, C. Hagen, *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 461–465.
- [49] B. Bogdanović, M. Felderhoff, S. Kaskel, A. Pommerin, K. Schlichte, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1012–1015.
- [50] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, J. Rothe, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 778–785.
- [51] B. Bogdanović, M. Felderhoff, A. Pommerin, F. Schüth, N. Spielkamp, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1198–1201.
- [52] T. Wang, J. Wang, A. D. Ebner, J. A. Ritter, *J. Alloys Compd.* **2008**, *450*, 293–300.
- [53] J. M. Bellosta von Colbe, B. Bogdanović, M. Felderhoff, A. Pommerin, F. Schüth, *J. Alloys Compd.* **2004**, *370*, 104–109.
- [54] M. Felderhoff, K. Klementiev, W. Grünert, B. Spliethoff, B. Tesche, J. M. Bellosta von Colbe, B. Bogdanović, M. Härtel, A. Pommerin, F. Schüth, C. Weidenthaler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4369–4374.
- [55] J. Graetz, J. J. Reilly, J. Johnson, A. Yu. Ignatov, T. A. Tyson, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 500–502.
- [56] A. Léon, O. Kircher, J. Rothe, M. Fichtner, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16372–16376.
- [57] C. P. Balde, H. A. Stil, A. M. J. van der Eerden, K. P. de Jong, J. H. Bitter, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2797–2802.
- [58] G. Streukens, B. Bogdanović, M. Felderhoff, F. Schüth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2889–2892.
- [59] J. M. Bellosta von Colbe, W. Schmidt, M. Felderhoff, B. Bogdanović, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3745–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3663–3665.
- [60] W. Lohstroh, M. Fichtner, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 184106.
- [61] Q. J. Fu, A. J. Ramirez-Cuesta, S. C. Tsiang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 711–715.
- [62] J. M. Bellosta von Colbe, M. Felderhoff, B. Bogdanović, F. Schüth, C. Weidenthaler, *Chem. Commun.* **2005**, 4732–4734.
- [63] N. Eigen, C. Keller, M. Dornheim, T. Klassen, R. Bormann, *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 847–851.
- [64] M. Felderhoff, A. Pommerin, M. Mamatha, B. Bogdanović, F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 907–911.
- [65] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, *J. Alloys Compd.* **2003**, *356*–357, 418–422.
- [66] M. Fichtner, J. Engel, O. Fuhr, A. Glöss, O. Rubner, R. Ahlrichs, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7060–7066.
- [67] M. Mamatha, B. Bogdanović, M. Felderhoff, A. Pommerin, W. Schmidt, F. Schüth, C. Weidenthaler, *J. Alloys Compd.* **2006**, *398*, 228–234.
- [68] Y. Kim, E.-K. Lee, J.-H. Shim, Y. W. Cho, K. B. Yoon, *J. Alloys Compd.* **2006**, *422*, 283–287.
- [69] C. Weidenthaler, T. J. Frankcombe, M. Felderhoff, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3849–3851.
- [70] Q. A. Zhang, Y. Nakamura, K. I. Oikawa, T. Kamiyama, E. Akiba, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6941–6943.
- [71] D. Goerrig, Deutsches Pat. 1077644, **1958**.
- [72] O. Friedrichs, F. Buchter, A. Borgschulte, A. Remhof, C. N. Zwicky, P. Mauron, N. Biemann, A. Züttel, *Acta Mater.* **2008**, *56*, 949–954.
- [73] Y. Nakamori, H. Li, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *Mater. Trans.* **2006**, *47*, 1898–1901.
- [74] A. Züttel, P. Wenger, P. Rentsch, S. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, *J. Power Sources* **2003**, *118*, 1–7.
- [75] S. Orimo, Y. Nakamori, Y. Ohba, N. Miwa, K. Aoki, M. Towata, A. Züttel, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 021920.
- [76] N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, S. Towata, Y. Nakamori, S. Orimo, A. Züttel, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 075110.
- [77] A. Remhof, O. Friedrichs, F. Buchter, P. Mauron, A. Züttel, A. Wallacher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5859–5862.
- [78] T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118.
- [79] F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- [80] F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Röbber, G. Leitner, *Thermochim. Acta* **2002**, *391*, 159–168.
- [81] G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow, F. P. Hoffmann, *Thermochim. Acta* **2000**, *343*, 19–25.
- [82] V. Sit, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1987**, *113*, 379–382.
- [83] C. W. Yoon, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13992–13993.
- [84] A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, T. Autrey, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3644–3648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3578–3582.
- [85] F. W. Dafert, R. Miklausz, *Monatsh. Chem.* **1910**, *31*, 981–996.
- [86] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, *Nature* **2002**, *420*, 302–304.
- [87] S. Hino, T. Ichikawa, N. Ogita, M. Udagawa, H. Fujii, *Chem. Commun.* **2005**, 3038–3040.
- [88] J. Hu, G. Wu, Y. Liu, Z. Xiong, P. Chen, K. Murata, K. Sakata, G. Wolf, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14688–14692.

- [89] S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, T. Noritake, S. Towata, *Appl. Phys. A* **2004**, 79, 1765–1767.
- [90] Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, T. Noriaki, S. Towata, S. Orimo, *J. Alloys Compd.* **2005**, 404–406, 396–398.
- [91] J. J. Valo, S. L. Skeith, F. Mertens, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3719–3722.
- [92] J. J. Vajo, T. T. Salguero, A. F. Gross, S. L. Skeith, G. L. Olson, *J. Alloys Compd.* **2007**, 446, 409–414.
- [93] a) S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1438–1452; b) S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5258–5262; c) D. J. Siegel, C. Wolverton, V. Ozolins, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 134102; d) S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8769–8776.
- [94] N. Hanada, W. Lohstroh, M. Fichtner, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 131–138.
- [95] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31, 1348–1356.
- [96] S. Yolcular, Ö. Olgun, *Energy Sources Part A* **2008**, 30, 309–315.
- [97] M. Flytzani-Stephanopoulos, G. E. Voecks, *Int. J. Hydrogen Energy* **1983**, 8, 539–548.
- [98] R. M. Navarro, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3952–3991.
- [99] R. Peters in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 3045.
- [100] *Catal. Today* **2002**, 77, 1–138.
- [101] *Catal. Today* **2008**, 136, 189–300.
- [102] A. Ersoz, H. Olgun, S. Ozdogan, *J. Power Sources* **2006**, 154, 67–73.
- [103] A. Docter, A. Lamm, *J. Power Sources* **1999**, 84, 194–200.
- [104] C. Severin, S. Pischinger, J. Ogrezewalla, *J. Power Sources* **2005**, 145, 675–682.
- [105] B. J. Bowers, J. L. Zhao, M. Ruffo, R. Khan, D. Dattatraya, N. Dushman, J. C. Beziat, F. Boudjemaa, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 1437–1442.
- [106] S. Ahmed, R. Ahluwalia, S. H. D. Lee, S. Lottes, *J. Power Sources* **2006**, 154, 214–222.
- [107] B. J. Bowers, J. L. Zhao, M. Ruffo, R. Khan, D. Dattatraya, N. Dushman, J.-C. Beziat, F. Boudjemaa, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 1437–1442.
- [108] J. Meusinger, E. Riensche, U. Stimming, *J. Power Sources* **1998**, 71, 315–320.
- [109] R. J. Farrauto, Y. Liu, W. Rüttinger, O. Ilinich, L. Shore, T. Giroux, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2007**, 49, 141–196.
- [110] A. Faur Ghenciu, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 389–399.
- [111] J. N. Armor, *Catal. Lett.* **2005**, 101, 131–135.
- [112] D. H. Kim, J. W. Ryu, E. H. Choi, G. T. Gong, H. Lee, B. G. Lee, D. J. Moon, *Catal. Today* **2008**, 136, 266–272.
- [113] M. Krumpelt, T. R. Krause, J. D. Carter, J. P. Kopasz, S. Ahmed, *Catal. Today* **2002**, 77, 3–16.
- [114] A. Qi, S. Wang, G. Fu, D. Wu, *Appl. Catal. A* **2005**, 293, 71–82.
- [115] D. L. Trimm, *Appl. Catal. A* **2005**, 296, 1–11.
- [116] W. Ruettinger, O. Ilinich, R. J. Farrauto, *J. Power Sources* **2003**, 118, 61–65.
- [117] Datasheet „Selectra Series S Catalysts“, BASF AG.
- [118] T. Bunluesin, R. J. Gorte, T. W. Graham, *Appl. Catal. B* **1998**, 15, 107–114.
- [119] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* **2000**, 27, 179–191.
- [120] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **2003**, 301, 935–938.
- [121] J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, *Int. J. Hydrogen Energy* **1996**, 21, 673–678.
- [122] M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Catal.* **1997**, 171, 93–105.
- [123] Y. F. Han, M. J. Kahlich, M. Kinne, R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 389–397.
- [124] A. Wörner, C. Friederich, R. Tamme, *Appl. Catal. A* **2003**, 254, 1–14.
- [125] X. R. Chen, H. B. Zou, S. Z. Chen, X. F. Dong, W. M. Lin, *J. Nat. Gas Chem.* **2007**, 16, 409–414.
- [126] H. Imai, M. Date, S. Tsubota, *Catal. Lett.* **2008**, 124, 68–73, zit. Lit.
- [127] F. Marino, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B* **2005**, 58, 175–183.
- [128] Y. Teng, H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, 24, 355–358.
- [129] G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec, *J. Catal.* **2003**, 213, 135–150.
- [130] On Board Fuel Processing Go/No Go Decision, DOE Decision Team Committee Report, DOE of the USA, 2004, zugänglich über: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/committee_report.pdf, Zugang am 25. August 2008.
- [131] Z. R. Ismagilov, V. V. Pushkarev, O. Y. Podyacheva, N. A. Koryabkina, H. Veringa, *Chem. Eng. J.* **2001**, 82, 355–360.
- [132] G. Kolb, V. Cominos, C. Hofmann, H. Pennemann, J. Schurer, D. Tiemann, M. Wichert, R. Zapf, V. Hessel, H. Lowe, *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, 83, 626–633.
- [133] E. R. Delsman, B. J. P. F. Laarhoven, M. H. J. M. de Croon, G. J. Kramer, J. C. Schouten, *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, 83, 1063–1075.
- [134] a) G. Kolb, T. Baier, J. Schürer, D. Tiemann, A. Ziogas, H. Ewald, P. Alphonse, *Chem. Eng. J.* **2008**, 137, 653–663; b) G. Kolb, T. Baier, J. Schürer, D. Tiemann, A. Ziogas, S. Specchia, C. Galletti, G. Germani, Y. Schuurman, *Chem. Eng. J.* **2008**, 138, 474–489.
- [135] P. Beckhaus, M. Dokupil, A. Heinzel, S. Souzani, C. Spitta, *J. Power Sources* **2005**, 145, 639–643.
- [136] D. R. Palo, R. A. Dagle, J. D. Holladay, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3992–4021.
- [137] J. B. Hansen, P. E. H. Nielsen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2920.
- [138] S. Patel, K. K. Pant, *J. Power Sources* **2006**, 159, 139–143.
- [139] I. Ritzkopf, S. Vukojevic, C. Weidenthaler, J. D. Grunwaldt, F. Schüth, *Appl. Catal. A* **2006**, 302, 215–223.
- [140] Y. Y. Liu, T. Hayakawa, T. Tsunoda, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Murata, R. Shiozaki, T. Ishii, M. Kumagai, *Top. Catal.* **2003**, 22, 205–213.
- [141] A. Szzybalski, F. Girgsdies, A. Rabis, Y. Wang, M. Niederberger, T. Ressler, *J. Catal.* **2005**, 233, 297–307.
- [142] D. zur Megede, *J. Power Sources* **2002**, 106, 35–41.
- [143] V. Cominos, V. Hessel, C. Hofmann, G. Kolb, H. Pennemann, R. Zapf, *ACS Symp. Ser.* **2005**, 914, 194–208.
- [144] J. D. Holladay, Y. Wang, E. Jones, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4767–4789.
- [145] <http://www.efoy.de>, Zugang am 27. August 2008.
- [146] B. Duret, A. Saudin, *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, 19, 757–764.
- [147] D. K. Kohli, R. K. Khardekar, R. Singh, P. K. Gupta, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 417–422.
- [148] L. N. Smith, P. S. Midha, *Comput. Mater. Sci.* **1997**, 7, 377–383.
- [149] M. L. Schmitt, J. E. Shelby, M. M. Hall, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, 352, 626–631.
- [150] P. Englezos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1251–1274.
- [151] E. D. Sloan, *Nature* **2003**, 426, 353–359.
- [152] E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2. Aufl., Dekker, New York, **1997**.
- [153] W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, Y. Zhao, *Science* **2002**, 297, 2247–2249.

- [154] L. J. Florusse, C. J. Peters, J. Schoonman, K. C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N. Marsh, E. D. Sloan, *Science* **2004**, 306, 469–471.
- [155] H. Lee, J. Lee, D. Y. Kim, J. Park, Y. Seo, H. Zeng, I. L. Mourdrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Nature* **2005**, 434, 743–746.
- [156] F. Schüth, *Nature* **2005**, 434, 712–713.
- [157] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2063–2065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2011–2013.
- [158] W. Q. Deng, X. Xu, W. A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 166103.
- [159] S. S. Han, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8422–8423.
- [160] S. S. Han, W. Q. Deng, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6405–6408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6289–6292.

Analysieren Sie richtig!



STAVROS KROMIDAS (Hrsg.)
HPLC richtig optimiert
Ein Handbuch für Praktiker

ISBN: 978-3527-31470-6
2006 810 S. mit 372 Abb., davon 4 in Farbe, und 86 Tab. Gebunden € 129,-

„Dieses Buch darf eigentlich in keinem HPLC-Labor fehlen - nicht zuletzt wegen des in den allgemeineren Kapiteln beschriebenen roten Fadens zur Vorgehensweise bei Methodenentwicklungen von HPLC-Trennung in unterschied-

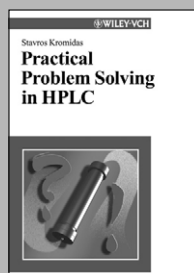
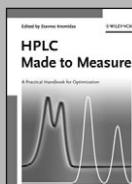
lichen Umgebungen bietet es einen hervorragenden Leitfaden, um eigene Strategien zu entwickeln oder auch um diese zu evaluieren.“

Pharmazie in unserer Zeit

Engl. Ausgabe:

STAVROS KROMIDAS (Hrsg.)
HPLC Made to Measure
A Practical Handbook for Optimization

ISBN: 978-3527-31377-8
2006 786 S. mit 388 Abb., davon 4 in Farbe, und 86 Tab. Gebunden € 125,-



STAVROS KROMIDAS
Practical Problem Solving in HPLC

ISBN: 978-3527-29842-6
2000 193 S. mit 61 Abb. und 36 Tab. Broschur € 57,90

Schnelle und einfache Lösungen für HPLC-Probleme!

Antworten auf 45 typische Fragen von HPLC-Anwendern und allgemeine Schlußfolgerungen werden auf nicht mehr als jeweils vier Seiten dargestellt.

Das Buch enthält außerdem ein spezielles Kapitel über die Retention ionisierbarer Substanzen in der RP-HPLC, weiterführende Literatur, Tabellen mit nützlichen Daten sowie Checklisten. Es ist ein Erste-Hilfe-Set für jeden HPLC-Anwender!

Wiley-VCH, Kundenservice, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim, Germany
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**