



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 32 438 A1** 2005.04.14

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 32 438.0**

(22) Anmeldetag: **16.07.2003**

(43) Offenlegungstag: **14.04.2005**

(51) Int Cl.7: **C01B 3/00**

(71) Anmelder:

**Studiengesellschaft Kohle mbH, 45470 Mülheim, DE**

(72) Erfinder:

**Schüth, Ferdi, 45470 Mülheim, DE; Taguchi, Akira, Kounosu, Saitama, JP; Bogdanovic, Borislav, 45470 Mülheim, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

**DE 101 63 697 A1**

**US 43 41 651 A**

**US 39 31 395 A**

**US 38 62 052 A**

**US 37 34 863 A**

**US 33 76 173 A**

**EP 08 40 707 B1**

**WO 01/68 515 A1**

**WO 01/16 021 A1**

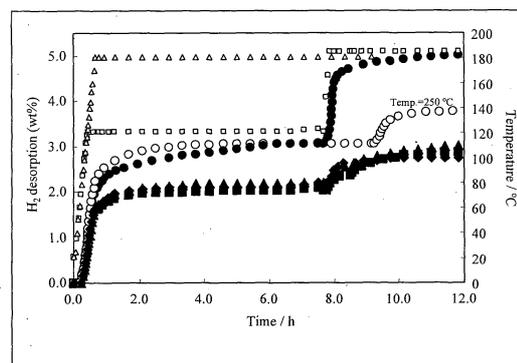
**JP 2004-0 26 623 A**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **In porösen Matrizen eingekapselte Materialien für die reversible Wasserstoffspeicherung**

(57) Zusammenfassung: Eine hohe Dispersion von Wasserstoffspeichermaterialien erhält man durch Einkapselung der Materialien in hoch porösen Festkörpermatrizen.



Eingekapseltes Ti-dotiertes NaAlH<sub>4</sub>, (Beispiel 1); (●) Zyklus 1, (▲) Zyklus 2, (■) Zyklus 3, (◊) Zyklus 4, (◆) Zyklus 5; (□) Temperatur in Zyklen 1-3 und 5; (○) Temperatur im Zyklus 4.



**[0009]** Wie in Beispielen 1 und 2 beschrieben, wird die Einkapselung von Ti-dotiertem Natriumalanat in porösem Kohlenstoff (spezifische Angaben werden in den Beispielen gegeben) dadurch durchgeführt, dass der poröse Kohlenstoff nacheinander mit Lösungen des Dotierungsmittels ( $\text{TiCl}_4$ ) und des  $\text{NaAlH}_4$  in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Toluol, getränkt wird, wobei anschließend organische Lösungsmittel durch Vakuumverdampfung entfernt werden.

**[0010]** Das eingekapselte, mit Ti dotierte  $\text{NaAlH}_4$  kann in Zyklentests unter den gleichen Bedingungen wie das nicht-eingekapselte, mit Ti dotierte  $\text{NaAlH}_4$  (Tabelle 1) mit Wasserstoff reversible ent- und beladen werden. Wie aus dem Vergleich der **Abb. 1** und **2** mit der **Abb. 3** ersichtlich, weist jedoch das eingekapselte, mit Ti dotierte  $\text{NaAlH}_4$  eine höhere Wasserstoffdesorptionsgeschwindigkeit auf als das nicht eingekapselte. So wird beispielsweise das eingekapselte, mit Ti dotierte  $\text{NaAlH}_4$  bei einer Temperatur von  $120\text{ }^\circ\text{C}$  in nur 30–40 min zu 80 % entladen, während das nicht-eingekapselte Ti-dotierte  $\text{NaAlH}_4$  (**Abb. 3**) bei der gleichen Temperatur  $2\frac{1}{2}$  h benötigt, um 80 % des gespeicherten Wasserstoffs zu desorbieren.

**[0011]** Die Zersetzung von  $\text{NaAlH}_4$  findet in mehreren Schritten statt. Nach der Bildung von  $\text{NaH}$ ,  $\text{Al}$  und  $\text{H}_2$ , wird  $\text{NaH}$  weiter zu  $\text{Na}$  und  $\text{H}_2$  abgebaut. Wegen der höheren Dispersion der Materialien ändert sich die Thermodynamik: der Prozess läuft bei niedrigeren Temperaturen ab (**Abb. 4**).

**[0012]** Des Weiteren, wie in **Abb. 5** illustriert, entzündet sich eingekapseltes, Ti-dotiertes  $\text{NaAlH}_4$  nicht an der Luft, im Gegensatz zu nicht-eingekapseltem Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$ .

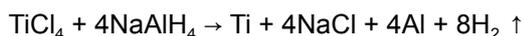
#### Ausführungsbeispiel

**[0013]** Zur Illustration der Erfindung dienen die Beispiele 1 und 2.

#### Beispiel 1

**[0014]** Herstellung von porösem Kohlenstoff: Poröser Kohlenstoff wurde im Wesentlichen so hergestellt wie im J. Non.-Cryst. Solids 1997, 221, 144 beschrieben. Demgemäss wurden 19,4 g Resorcinol mit Formaldehyd in 68 ml Wasser, in Gegenwart von Natriumcarbonat als Base, copolymerisiert. (Molverhältnis:  $1:2:7:7 \cdot 10^{-4}$ ). Die Lösung wurde 24 h bei Zimmertemperatur gehalten, 24 h bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  und schließlich 72 h bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Das dadurch erhaltene wässrige Gel wurde in Stücke geschnitten und in Aceton suspendiert, um so in den Poren Wasser gegen Aceton auszutauschen. Täglich, über einen Zeitraum von 7 Tagen, wurde die Lösung vom Feststoff dekantiert und frisches Aceton hinzugefügt. Das erhaltene Resorcinol-Formaldehyd-Copolymer wurde evakuiert, in eine Quarzröhre gebracht und dann in einer Argonströmung für 0,5 h auf  $350\text{ }^\circ\text{C}$  und für weitere 2,5 h auf  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde der poröse Kohlenstoff in einem Achatmörser zu Pulver gemahlen. Der so erhaltene poröse Kohlenstoff (5,16 g) hatte, gemäß den Stickstoff-sorptions-Messungen, ein Porenvolumen von  $0,55\text{ cm}^3/\text{g}$ , einen Porendurchmesser von 22,6 nm und eine Oberfläche von  $553,9\text{ m}^2/\text{g}$ .

**[0015]** Herstellung von Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$ , eingekapselt in porösem Kohlenstoff: 2,2885 g poröser Kohlenstoff wurde in einem Zeitraum von 3 h bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  evakuiert. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur, wurde der poröse Kohlenstoff mit einer  $\text{TiCl}_4$ /Toluol (1/10, v/v) Lösung imprägniert, wobei die „incipient wetness“-Methode eingesetzt wurde, und dann das Lösemittel durch Vakuumverdampfung entfernt. Das Probengewicht stieg an auf 2,6999 g, entsprechend 0,4114 g von eingeschlossenem  $\text{TiCl}_4$ . Anschließend wurde die Probe in gleicher Weise mit einer 2 M  $\text{NaAlH}_4$  Lösung in Tetrahydrofuran imprägniert. Das Gewicht der Probe stieg auf 4,4489 g, entsprechend 1,7490 g von eingeschlossenem  $\text{NaAlH}_4$ . Wie bekannt, reagiert  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{NaAlH}_4$  unter Reduzierung zu elementarem Titan entsprechend der folgenden Formel:



**[0016]** Dementsprechend ist die Zusammensetzung des in porösem Kohlenstoff eingekapselten, Ti-dotierten  $\text{NaAlH}_4$  wie folgt: 2,2885 g poröser Kohlenstoff; 0,1039 g Ti; 1,280 g  $\text{NaAlH}_4$ , 0,5069 g NaCl. Diese Zusammensetzung entspricht einem Beladungsgrad von  $\text{NaAlH}_4$  von 30,6 Gew.-% und der Dotierungshöhe von Ti in  $\text{NaAlH}_4$  von 8,3 mol-%. Ausgehend von Dichten von  $\text{NaAlH}_4$  von  $1,28\text{ g/cm}^3$  und von NaCl von  $2,20\text{ g/cm}^3$ , wird die Porenbelegung der Kohlenstoffmatrix von 98 % berechnet.

#### Beispiel 2

**[0017]** Die Herstellung von porösem Kohlenstoff erfolgte in gleicher Weise wie im Beispiel 1, allerdings wurde

die Menge von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verdoppelt. Im Beispiel 2 sind die Kennzeichen des porösen Kohlenstoffs, entsprechend den Stickstoffsorptionsmessungen, wie folgt: Porenvolumen  $0,98 \text{ cm}^3/\text{g}$ , Porendurchmesser  $15,3 \text{ nm}$ , spezifische Oberfläche  $578,2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Entsprechend der chemischen Zusammensetzung von eingekapseltem Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$ , betrug der Belegungsgrad von  $\text{NaAlH}_4$  in der Matrice  $48,9 \text{ Gew.-%}$  und die Dotierungshöhe von Ti in  $\text{NaAlH}_4$   $3,9 \text{ mol.-%}$ . Aufgrund der  $\text{NaAlH}_4$  und  $\text{NaCl}$  Dichten, wurde eine Porenbelegung von  $104 \text{ %}$  errechnet.

**[0018]** Wasserstoffde- und -resorptionsmessungen von Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$ , eingekapselt in porösem Kohlenstoff: Wasserstoffdesorptionsmessungen wurden in einem thermovolumetrischen Gerät durch sukzessives Erhitzen einer Probe von  $1-1,2 \text{ g}$  auf  $120$  und  $180 \text{ °C}$  ( $4 \text{ °C}/\text{min}$ ) vorgenommen, wobei die Temperatur bis zur Vollendung der Wasserstoffdesorption konstant gehalten wurde. Wasserstoffreabsorptionen wurden in einem Autoklaven bei  $100 \text{ °C}/100 \text{ bar}$  in einem Zeitraum von  $24 \text{ h}$  durchgeführt.

**[0019]** TG-DTA-Messungen von eingekapseltem Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$  wurden bei einer Aufheizrate von  $2 \text{ °C}/\text{min}$  (Beispiel 2) und von nicht-eingekapseltem Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$  bei  $4 \text{ °C}/\text{min}$  (**Fig. 4**) in Ar-Strom ( $100 \text{ ml}/\text{min}$ ) vorgenommen.

**[0020]** Die in Zyklentests erreichten Wasserstoffspeicherkapazitäten (Wasserstoffde- und -reabsorptionsmessungen) der Beispiele 1 und 2 sind in der Tabelle 1 wiedergegeben, die Wasserstoffdesorptionskurven in **Abb. 1** und **2**. Unter den gleichen Bedingungen wurde zum Vergleich auch ein Zyklentest (Tabelle 1 und **Abb. 3**) mit nichteingekapseltem Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$  vorgenommen, das hergestellt wurde, wie in J. Alloys Comp. 2000, 302, 36 beschrieben.

Tabelle 1

Wasserstoffspeicherkapazitäten von eingekapseltem im Vergleich zu nicht-eingekapseltem Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$  (die in den Beispielen 1 und 2 angegebenen Gew.-% von Wasserstoff beziehen sich nur auf  $\text{NaAlH}_4$ )<sup>a)</sup>

Zyklus Nr.	Beispiel 1		Beispiel 2		Nicht eingekapseltes Ti gedoptes $\text{NaAlH}_4$	
	120 °C	Gesamt- Kapazität (180 °C)	120 °C	Gesamt- Kapazität (180 °C)	120 °C	Gesamt- Kapazität (180 °C)
1	3.06(0.88)	5.16(1.48)			2.32	3.70
2	2.17(0.62)	3.16(0.91)	1.55(0.60)	3.36(1.31)	0.90	1.58
3	2.03(0.58)	2.86(0.82)	1.59(0.62)	2.53(0.98)		
4	-	3.04(0.88)	1.70(0.66)	2.97(1.16)		
5	2.11(0.61)	3.12(0.90)				

a) Die Werte in Klammern sind Wasserstoff-Gewichtsprozente in bezug auf das Gesamtgewicht der Proben.

### Patentansprüche

1. Material, das Natriumalanat, oder eine Mischung aus Aluminiummetall und Alkalimetall oder Alkalimetallhydrid zusammen mit einem Übergangsmetall- oder Seltenerdmetall-Katalysator; oder Magnesiumhydrid, bevorzugt dotiert mit einem Übergangsmetall oder mit einer Übergangsmetallverbindung, eingekapselt in einer porösen Festkörpermatrix enthält.

2. Material nach Anspruch 1, wobei Titan das Übergangsmetall ist.

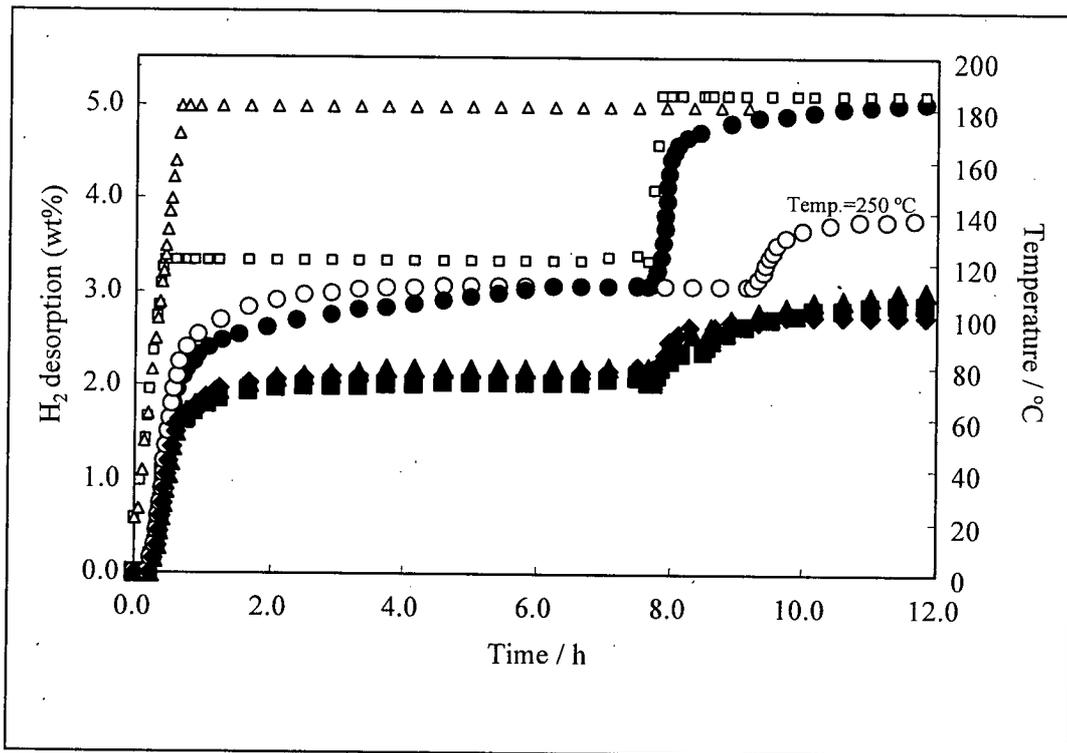
3. Material nach Anspruch 1, wobei poröser Kohlenstoff die poröse Festkörpermatrix ist.

4. Material nach Anspruch 1, wobei mesostrukturierter Kohlenstoff die poröse Matrix ist.

5. Material nach Anspruch 1, wobei Kohlenstoffxerogel die poröse Matrix ist.
6. Material nach Anspruch 1, wobei Siliziumaerogel die poröse Matrix ist.
7. Material nach Anspruch 1, wobei Siliziumxerogel die poröse Matrix ist.
8. Material nach Anspruch 1, wobei die poröse Matrix Zeolithmaterial ist.
9. Material nach Anspruch 1, wobei die poröse Matrix organometallische Gerüststrukturen enthält.
10. Verfahren zur Herstellung des Materials nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Matrix mit einer Lösung der in Anspruch 1 genannten Stoffe in einem organischen Lösungsmittel getränkt wird.
11. Verwendung des Materials der Ansprüche 1-9 als Wasserstoffspeichermaterial.

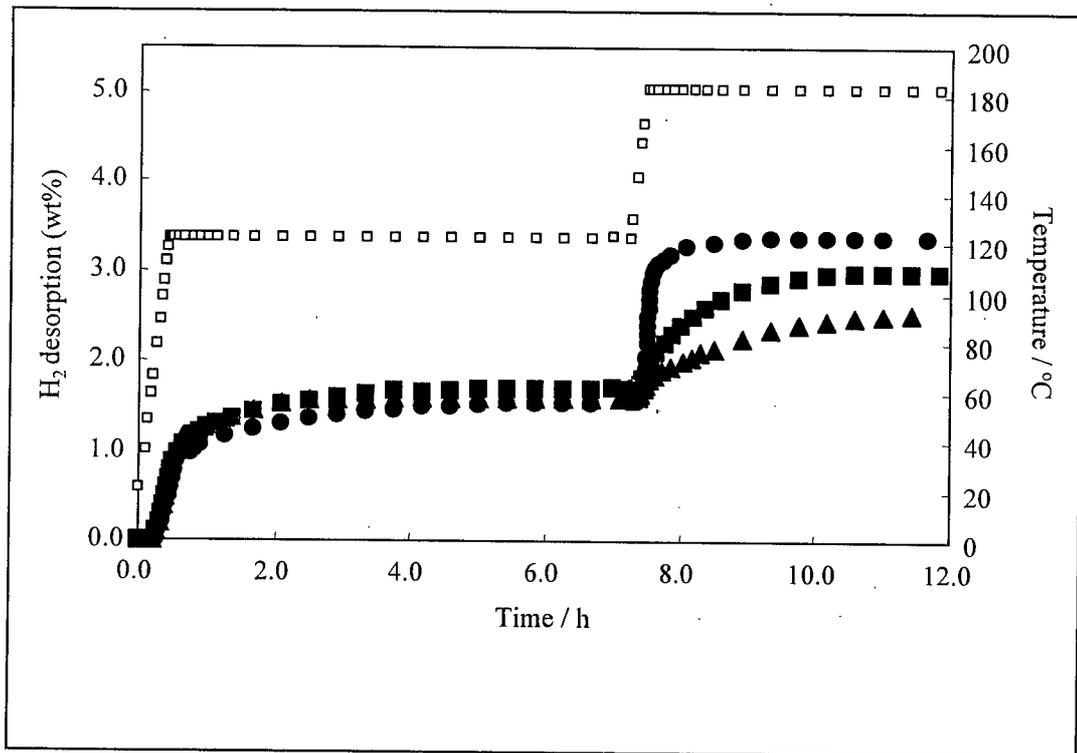
Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen



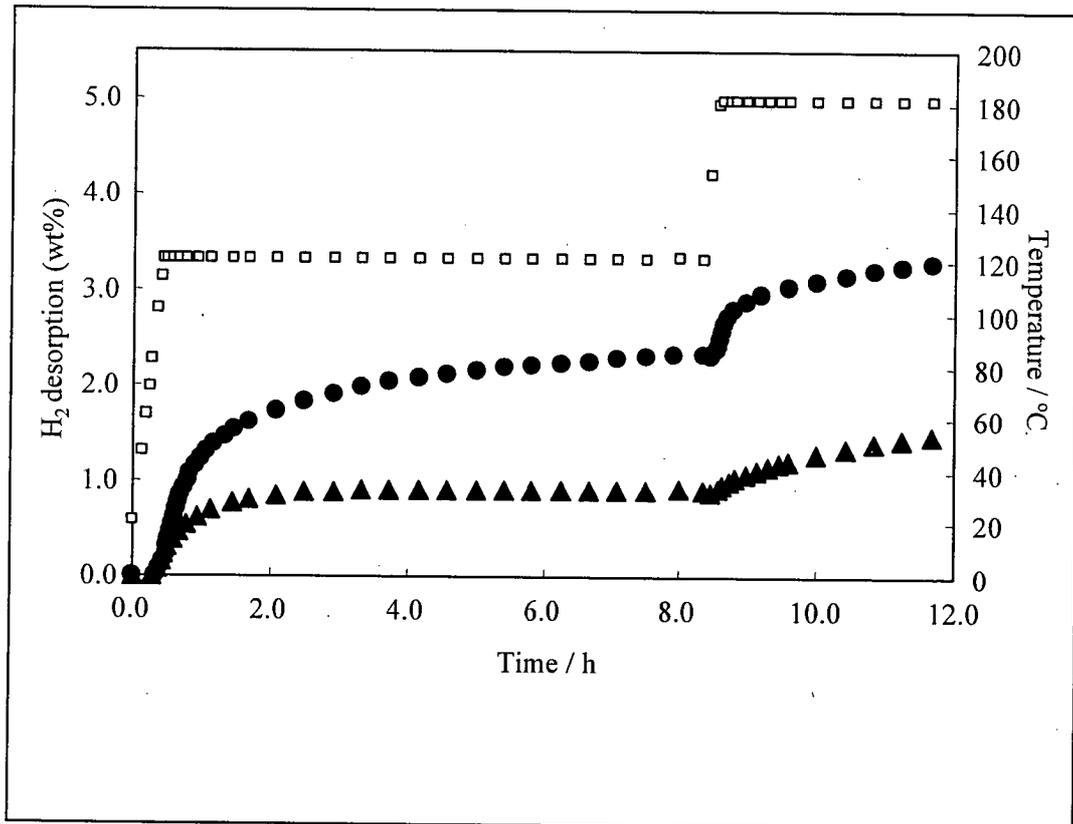
Eingekapseltes Ti-dotiertes NaAlH<sub>4</sub> (Beispiel 1); (●) Zyklus 1, (▲) Zyklus 2, (■) Zyklus 3, (○) Zyklus 4, (◆) Zyklus 5; (□) Temperatur in Zyklen 1-3 und 5; Temperatur im Zyklus 4.

Figur 1



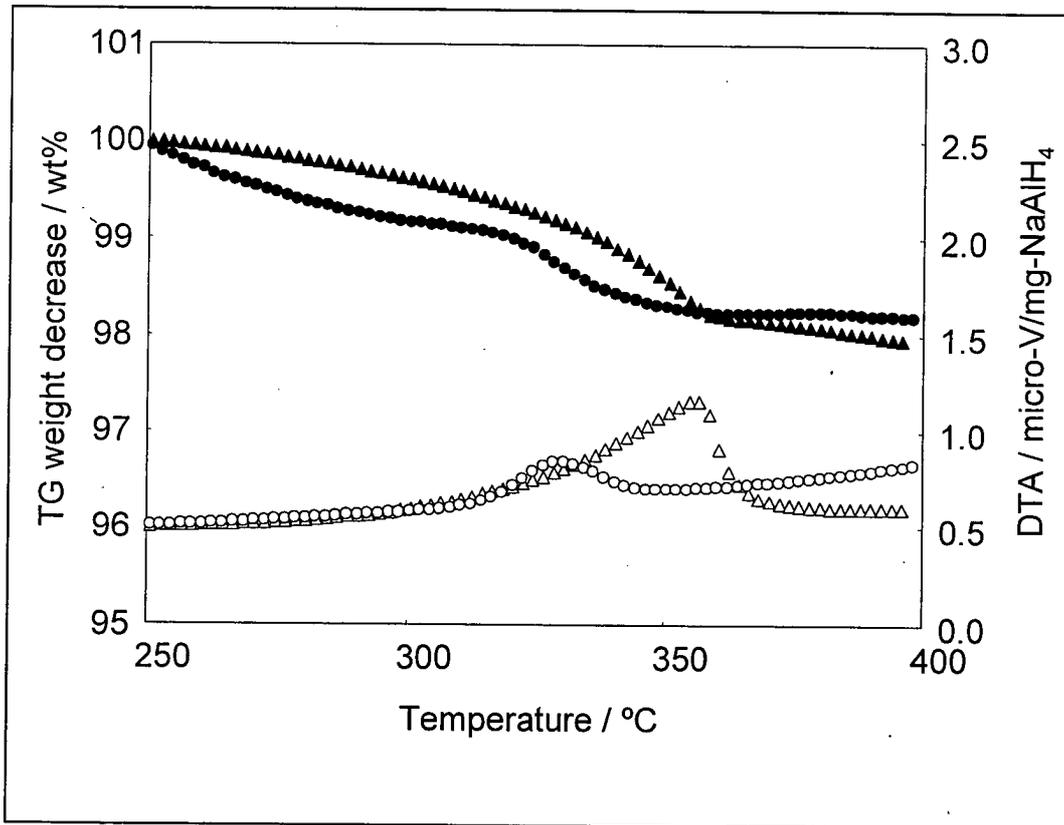
Eingekapseltes Ti-dotiertes NaAlH<sub>4</sub> (Beispiel 2); (●) Zyklus 1, (▲) Zyklus 2, (■) Zyklus 3, (□) Temperatur in Zyklen 1-3

Figur 2



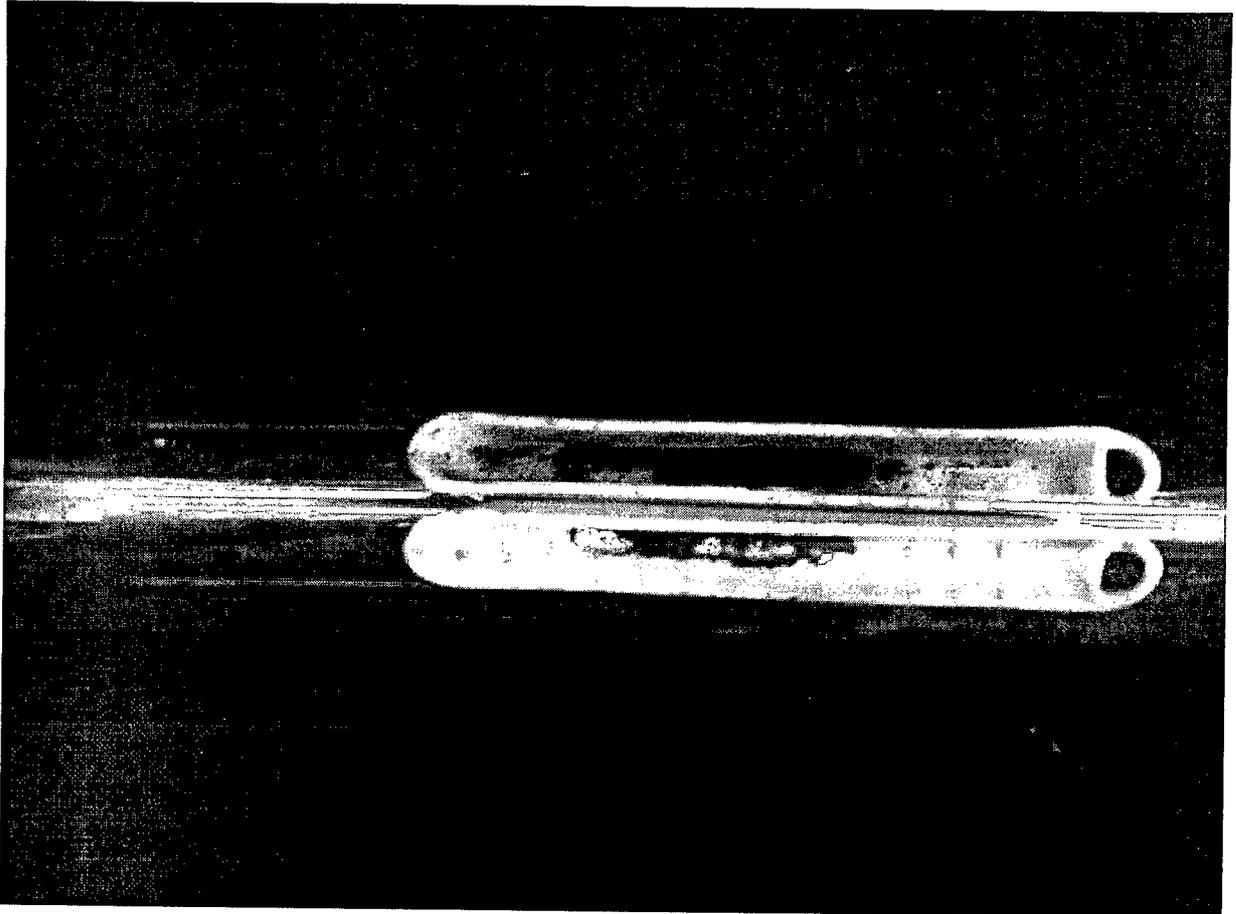
Nicht-eingekapseltes Ti-dotiertes NaAlH<sub>4</sub>; (●) Zyklus 1, (▲) Zyklus 2, (□) Temperatur in Zyklen 1 und 2

Figur 3



TG-DTA von eingekapseltem und nicht-eingekapseltem Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$ ; (●) TG von eingekapseltem Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$  (Beispiel 2), (▲) TG von nicht-eingekapseltem Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$ , (○) DTA von Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$  (Beispiel 2), (△) DTA von nicht-eingekapseltem Ti-dotiertem  $\text{NaAlH}_4$ .

Figur 4



NaAlH<sub>4</sub> dotiert mit Ti nach Zutritt von Luft:  
Obere Probe ist eingekapselt, untere Probe ist nicht-eingekapselt (Beispiel 1).

Figur 5