



(10) **DE 10 2007 054 843 B4** 2012.04.12

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 054 843.7**
(22) Anmeldetag: **16.11.2007**
(43) Offenlegungstag: **20.05.2009**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **12.04.2012**

(51) Int Cl.: **C01B 3/00** (2006.01)
C01B 6/00 (2006.01)
C01B 6/21 (2006.01)
C01B 6/24 (2006.01)
H01M 8/06 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für
Material- und Küstenforschung GmbH, 21502,
Geesthacht, DE**

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607, Hamburg, DE

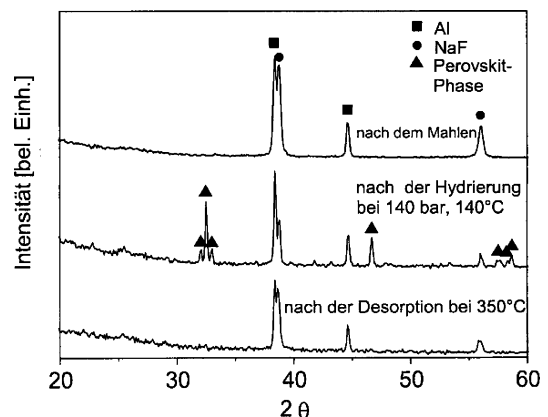
(72) Erfinder:
**Eigen, Nico, Dr.-Ing., 22089, Hamburg,
DE; Dornheim, Martin, Dr.-rer.nat., 21391,
Reppenstedt, DE; Bormann, Rüdiger, Dr.-rer.nat.,
21224, Rosengarten, DE**

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

DE	10 2004 061 286	A1
DE	10 2005 003 623	A1
DE	698 01 837	T2
US	2006 / 0 194 695	A1
US	2007 / 0 025 908	A1
EP	0 815 273	B1

(54) Bezeichnung: **Wasserstoff speichernde Kompositmaterialien**

(57) Hauptanspruch: Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial, das im Wesentlichen reversibel zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand überführbar ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Speicherzustand:
(a) mindestens ein komplexes Metallhydrid aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente und
(b) mindestens ein komplexes Metallhalogenid aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthält und der Nichtspeicherzustand
(c) mindestens ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhalogenid und ein Metall der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthält.

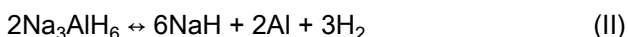
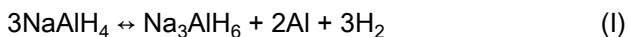


Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Wasserstoff speichernde Kompositmaterialien, die im Wesentlichen reversibel zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand überführbar sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben.

[0002] Die Energiespeicherung mittels Wasserstoff gewinnt in jüngster Zeit immer mehr an Bedeutung. Es gibt heute verschiedene Techniken, um Wasserstoff zu speichern, bei denen zwischen der Speicherung in gasförmigem, flüssigem oder in Form von Metallhydriden in chemisch gebundenen Zustand unterscheiden werden kann. Die Speicherung von gasförmigen oder flüssigen Wasserstoff führt oft zu Sicherheitsproblemen. Vorteilhaft sind daher Wasserstoffspeichersysteme, in denen Wasserstoff in Form von Metallhydriden in chemisch gebundenen Zustand gespeichert vorliegt. Derartige Metallhydrid-Wasserstoffspeicher weisen einen Speicherzustand und einen Nichtspeicherzustand auf, zwischen denen sie im Wesentlichen reversibel überführbar sind.

[0003] Von besonderem Interesse als Metallhydrid-Wasserstoffspeicher sind die Alkalialanate NaAlH_4 , LiAlH_4 , Li_3AlH_6 , $\text{LiNa}_2\text{AlH}_6$, CaAlH_5 und Borhydride wie LiBH_4 , NaBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ auf Grund ihrer relativ hohen massenbezogenen Wasserstoff-Speicherkapazität. Bei NaAlH_4 wird Wasserstoff beispielsweise in folgenden Reaktionsschritten freigesetzt:



[0004] Für Reaktionsschritt (I) beträgt die Gleichgewichtstemperatur bei 1 bar Wasserstoff 33°C , was der gemessenen Reaktionsenthalpie von etwa 37 kJ/mol H_2 entspricht, und für Reaktionsschritt (II) 110°C , was der gemessenen Reaktionsenthalpie von etwa 47 kJ/mol H_2 entspricht.

[0005] Die Reaktionsenthalpie ändert sich, wenn man Natrium durch ein anderes Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall und/oder Aluminium durch ein anderes Element der dritten Hauptgruppe der Periodensystems der Elemente ersetzt.

[0006] Bisher ist für die Alanate und Borhydride keine Kombination bekannt, bei der das thermodynamische Gleichgewicht bei allen Reaktionsschritten bei etwa Raumtemperatur (23°C) und etwa 1 bis 10 bar H_2 liegt, was einer Reaktionsenthalpie von etwa 30 kJ/mol entspricht. Derartige Wasserstoff speichernde Materialien mit einer Reaktionsenthalpie von etwa 30 kJ/mol wären aber für viele Anwendungen wünschenswert.

[0007] Die DE 10 2005 003 623 A1 beschreibt Wasserstoffspeichersysteme, die Alkalimetall-Aluminiumhydridverbindungen der Formel $\text{M}^1_{p(1-x)}\text{M}^2_{px}\text{AlH}_{3+p}$ enthalten, wobei M^1 Natrium oder Kalium, M^2 Lithium oder Kalium ist, wobei $0 \leq x \leq \sim 0,8$, $1 \leq p \leq 3$ ist. Diese Hydridspeicher können mit Metallen bzw. Metallverbindungen der Gruppen 3 sowie 4 bis 11 des Periodensystems mit bis zu 10 Mol%, bezogen auf die komplexen Hydride dotiert sein.

[0008] Die DE 10 2004 061 286 offenbart wasserstoffspeicherndes Kompositmaterial, das im Wesentlichen reversibel zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand und optional einem oder mehreren Zwischenzuständen überführbar ist, wobei das System in einem Speicherzustand eine erste Hydridkomponente und eine zweite Komponente umfasst, die mindestens eine wasserstofffreie Komponente und/oder eine weitere Hydridkomponenten ist.

[0009] Die DE 698 01 837 betrifft Nanokomposite mit aktivierten Grenzflächen auf Basis von Magnesium und eines anderen Elements oder einer anderen chemischen Verbindung, wie z. B. Vanadium, Titan oder Niob.

[0010] Die EP 0 815 273 B1 beschreibt ein Magnesium-enthaltendes Kompositmaterial, welches zusätzlich zu einem Element ausgewählt aus der Gruppe Li, Be, Ca, B, Al oder F ein weiteres Element aus der Gruppe Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir und Pt enthält.

[0011] Die US 2007/0025908 A1 beschreibt Kompositmaterialien auf Basis von komplexen Aluminiumhydriden in Kombination mit einem Wasserstoff-Desorption Stimulans.

[0012] Die US 2006/0194695 A1 offenbart Kompositmaterialien auf Basis von komplexen Borhydriden, denen Metallhalogenide wie MgCl_2 , CaCl_2 , AlCl_3 , TiCl_3 oder FeCl_3 zugesetzt werden können.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher Wasserstoff speichernde Materialien auf Basis von Aluminium- und/oder Borhydriden bereitzustellen, die im Wesentlichen reversibel zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand überführbar sind, wobei die Reaktionsenthalpie bei dieser Überführungsreaktion gezielt auf einen Wert zwischen 15 und 80 kJ/mol H_2 , vorzugsweise 25 bis 40 kJ/mol H_2 , zum Beispiel etwa 30 kJ/mol H_2 eingestellt werden kann.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Wasserstoff speichernder Materialien bereitzustellen.

[0015] Die Aufgabe wird durch ein Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial gelöst, das im Wesent-

lichen reversibel zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand überführbar ist, und im Speicherzustand mindestens ein komplexes Metallhydrid aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente sowie mindestens ein komplexes Metallhalogenid aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder im Speicherzustand mindestens ein komplexes Metallhalogenidhydrid aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthält und im Nichtspeicherzustand mindestens ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhalogenid und ein Metall der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthält.

[0016] Das Halogenid ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fluorid, Chlorid, Bromid und Mischungen derselben. Das Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bor, Aluminium und Mischungen derselben. Das Alkalimetall ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium und Mischungen derselben. Das Erdalkalimetall ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Berillium, Magnesium, Calcium und Mischungen derselben.

[0017] Besonders bevorzugt sind Wasserstoff speichernde Kompositmaterialien, die im beladenen Zustand mindestens ein komplexes Metallhydrid aus Lithium, Natrium, Magnesium und/oder Calcium, sowie Aluminium oder Bor, und mindestens ein komplexes Metallhalogenid aus Lithium, Natrium, Magnesium und/oder Calcium, sowie Aluminium oder Bor enthalten, beispielsweise Kompositmaterialien enthaltend Na_3AlH_6 und Na_3AlF_6 , Li_3AlH_6 und Li_3AlF_6 , NaAlH_4 und NaAlCl_4 , NaBH_4 und NaBF_4 , LiBH_4 und LiBF_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ und $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ und $\text{Ca}(\text{AlF}_4)_2$, und/oder $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ und $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$. Vorzugsweise liegt das thermodynamische Reaktionsgleichgewicht der Überführung zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand bei einer Temperatur von etwa -40°C bis 300°C , bevorzugter etwa -40°C und 80°C , insbesondere etwa 15°C bis 40°C , noch bevorzugter etwa 20°C bis 35°C und am meisten bevorzugt etwa 20°C bis 30°C und einem Druck von etwa 0,1 bis 20 bar absolut, bevorzugter 1 bis 10 bar absolut, noch bevorzugter 5 bis 8 bar absolut.

[0018] Bestimmte komplexe Metallhydride und/oder komplexe Metallhalogenide aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente weisen eine Perowskit-Struktur auf.

[0019] Neben den beschriebenen komplexen Metallhydriden und komplexen Metallhalogeniden können die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien weitere Bestandteile, wie Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhalogenide und/oder Metalle der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente und/oder weitere komplexe Hydride enthalten.

[0020] Die Reaktionsenthalpie der Überführung zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand beträgt vorzugsweise 25 bis 40 kJ/mol H_2 , vorzugsweise 25 bis 35 kJ/mol, und insbesondere etwa 30 kJ/mol H_2 .

[0021] Die erfindungsgemäßen Wasserstoff speichernden Kompositmaterialien werden bevorzugt durch ein Verfahren hergestellt, bei dem eine Alkalimetallhalogenidverbindung und/oder eine Erdalkalimetallhalogenidverbindung mit einem Metallpulver eines Elements der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente vermischt und mechanisch beansprucht, beispielsweise vermahlen wird. Dabei werden vorzugsweise Kugelmühlen eingesetzt, z. B. Schwingmühlen, Attritoren, etc. Die vermahlene Mischung kann anschließend hydriert werden. Das Molverhältnis von Alkalimetallhalogenid oder Erdalkalimetallhalogenid zu Metallpulver eines Elements der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente beträgt vorzugsweise 0,01:1 bis 100:1, bevorzugter 0,1:1 bis 10:1 und insbesondere 0,5:1 bis 3:1 und insbesondere etwa 1:1. Das Vermahlen findet vorzugsweise in Sauerstoff armer und trockener Atmosphäre statt, bevorzugt unter einer Stickstoffatmosphäre, einer Argonatmosphäre, einer Wasserstoffatmosphäre, oder unter Vakuum, weiter bevorzugt bei einem Druck von 0,00001 mbar absolut bis 10 bar absolut, vorzugsweise bei einem Druck von Umgebungsdruck bis 20 mbar über Umgebungsdruck.

[0022] Das Vermahlen findet vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 77 K bis 115°C , bevorzugter zwischen 15°C und 35°C , noch bevorzugter 20°C bis 25°C statt. Die Hydrierung erfolgt vorzugsweise nach dem Einbringen der Legierung in einen Druckbehälter unter Bedingungen, für die der Druckbehälter ausgelegt ist, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen -40°C und 300°C , bevorzugter zwischen 15°C und 150°C und einem Wasserstoffdruck von 1 bis 800 bar, vorzugsweise 5 bis 100 bar, bevorzugter 10 bis 50 bar.

[0023] Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiel 1:

[0024] NaF- und Al-Pulver wurden im Molverhältnis 1:1 gemischt und fünf Stunden in einer Planetenkugelmühle unter Inertgas (Argon) vermahlen. Anschließend wurde das gemahlene Material bei 145

bar und 140°C acht Stunden hydriert. Das hydrierte Material wurde bei 350°C dehydriert.

[0025] Fig. 1 zeigt ein Röntgenbeugungs-Spektrum des Reaktionsprodukts nach fünf Stunden Mahlen (oberes Spektrum), nach Hydrierung bei 140°C und 145 bar (mittleres Spektrum) und nach der erneuten Dehydrierung bei 350°C (unteres Spektrum). Gemäß Fig. 1 liegen vor der Hydrierung NaF und Al als einzige Phase vor. Nach Hydrierung des Materials zeigt das Spektrum zusätzlich eine dem Na_3AlH_6 und dem Na_3AlF_6 ähnliche Perowskitphase. Nach der erneuten Dehydrierung können wiederum nur NaF- und Al-Phasen nachgewiesen werden. Das Material ist demnach im Wesentlichen reversibel zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand überführbar.

[0026] Fig. 2 zeigt ein mittels Synchrotron-Diffraktometrie aufgenommenes Spektrum der Probe, nach Hydrierung (oberes Spektrum) und die zugehörigen berechneten Banden (unteres Spektrum). Dieses zeigt das Vorhandensein von NaF^- , Al-, $\text{Na}_3\text{AlH}_6^-$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6^-$ und NaAlH_4 -Phasen.

[0027] Fig. 3 zeigt das Ergebnis simultaner TGA-DTA- und MS-Messungen im Wasserstoffbereich an hydriertem Material gemäß Beispiel 1 und Fig. 4 zeigt das Ergebnis simultaner TGA-DTA- und MS-Messungen im Wasserstoffbereich an reinem NaAlH_4 . Das TGA-Signal in Fig. 3 zeigt, dass im Temperaturbereich von 170–300°C ein Massenverlust stattfindet. Das MS-Signal belegt, dass es sich dabei um Wasserstoff handelt. Die Detektion im Bereich von F_2 und HF ergab keine Anzeichen einer Freisetzung von Fluoratomen. Fig. 3 zeigt auch, dass die Reaktionsenthalpie für den Zerfall beider Phasen NaAlH_4 und Na_3AlH_6 in etwa gleich ist.

Beispiel 2:

[0028] NaF, NaH- und Al-Pulver wurde im Verhältnis 1:1:2 mit 2 mol.-% TiCl_4 als Katalysator gemischt und 5 h in einer Planetenkugelmühle unter Inertgas vermahlen. Anschließend wurde das Material bei 100 bar und 125°C hydriert. Fig. 5 zeigt die Wasserstoffaufnahme und -abgabe an $\text{NaH} + \text{NaF} + 2\text{Al}$ unter Verwendung des Katalysators TiCl_4 gemessen durch eine Sievertsapparatur. Fig. 5 zeigt, dass reversible Wasserstoffaufnahme möglich ist.

[0029] Fig. 6 zeigt die röntgendiffraktometrische Messung des Materials nach dem Mischen und Mahlen sowie nach Wasserstoff-Absorption und erneuter Wasserstoff-Desorption. Nach dem Mahlen liegen die Ausgangsstoffe NaF, NaH und Al vor. Aufgrund seines geringen Anteils kann der Katalysator nicht nachgewiesen werden. Nach der Absorption haben sich NaAlH_4 und eine dem Na_3AlH_6 und Na_3AlF_6 ähnliche Phase P gebildet und NaH und NaF sind nach-

weislich nicht mehr enthalten. Nach der anschließenden Wasserstoff-Desorption sind die komplexen Hydride NaAlH_4 und P wiederum nicht mehr enthalten. Neben NaF und NaH liegt aber noch eine weitere Phase vor. Diesbezüglich konnte nachgewiesen werden, dass unter Temperatureinfluss eine Mischphase aus NaH und NaF entsteht, die im Gleichgewicht in etwa der Stöchiometrie Na_2FH entspricht.

Beispiel 3:

[0030] Um zu demonstrieren, dass die reversible Wasserstoffspeicherung auch bei Bildung solcher Mischphasen möglich ist, wurde das Material unter Wasserstoffatmosphäre (1 bar absolut) auf 450°C für etwa 1 h erhitzt und erneut unter 100 bar hydriert. Nach Erhitzen des Materials bildet sich eine Mischphase, die in ihren Gitterkonstanten zwischen kfz-NaH und kfz-NaF liegt (Na_2FH) (Fig. 7). Nach anschließender erfolgreicher Wasserstoff-Absorption sind die komplexen Hydride/Halogenide NaAlH_4 und P wiederum eindeutig nachweisbar und das Material entspricht damit dem beladenen Zustand ohne Wärmebehandlung. Es ist somit im Wesentlichen reversibel.

Beispiel 4:

[0031] Um die Reaktionen zwischen NaF und NaH nachzuweisen, wurde NaH und NaF im Mol.-Verhältnis 1:1 gemischt und 5 h in einer Planetenkugelmühle unter Argon vermahlen und anschließend unter 1 bar Wasserstoff kontinuierlich aufgeheizt. Die dabei durchgeführte Synchrotron-Diffraktometrische Messung zeigt, dass sich die Gitterkonstanten der beiden Phasen kontinuierlich annähern, was eine Vermischungsreaktion belegt. Eine volumetrische Messung ergab keine wesentliche Freisetzung von Gasen während der Wärmebehandlung, d. h. die ursprüngliche Zusammensetzung bleibt erhalten. Der Vergleich zwischen den Gitterstrukturen vor und nach der Wärmebehandlung (Fig. 8) zeigt, dass aus den ursprünglich vorhandenen zwei Phasen NaF und NaH eine neuartige Phase Na_2FH entstanden ist.

Patentansprüche

1. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial, das im Wesentlichen reversibel zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand überführbar ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Speicherzustand:

(a) mindestens ein komplexes Metallhydrid aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente und

(b) mindestens ein komplexes Metallhalogenid aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthält

und der Nichtspeicherzustand

(c) mindestens ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhalogenid und ein Metall der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthält.

2. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Nichtspeicherzustand weiterhin ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydrid enthält.

3. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach einem der vorgehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fluorid, Chlorid, Bromid und Mischungen derselben.

4. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach einem der vorgehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bor, Aluminium und Mischungen derselben.

5. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach einem der vorgehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium und Mischungen derselben.

6. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach einem der vorgehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdalkalimetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Berillium, Magnesium, Calcium und Mischungen derselben.

7. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach einem der vorgehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine komplexe Metallhydrid aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eine Perowskit-Struktur aufweist.

8. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach einem der vorgehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine komplexe Metallhalogenid aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eine Perowskit-Struktur aufweist.

9. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach einem der vorgehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Speicherzustand:
(a) mindestens ein komplexes Metallhydrid aus Lithium und/oder Natrium und Aluminium und
(b) mindestens ein komplexes Metallhalogenid aus Lithium und/oder Natrium und Aluminium enthält.

10. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Speicherzustand Na_3AlH_6 sowie Na_3AlF_6 und der Nichtspeicherzustand NaF und Al enthält.

11. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Speicherzustand Li_3AlH_6 sowie Li_3AlF_6 und der Nichtspeicherzustand LiF und Al enthält.

12. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach einem der vorgehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das thermodynamische Reaktionsgleichgewicht der Überführung zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand bei einer Temperatur von etwa -40°C bis 80°C und einem Druck von etwa 1 bis 10 bar absolut liegt.

13. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial nach einem der vorgehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsenthalpie der Überführung zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand bei 15 bis 80 kJ/mol H_2 liegt.

14. Wasserstoff speicherndes Kompositmaterial, das im Wesentlichen reversibel zwischen einem Speicherzustand und einem Nichtspeicherzustand überführbar ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Speicherzustand:

(a) mindestens ein komplexes Metallhalogenidhydrid aus Alkalimetall oder Erdalkalimetall und einem Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthält

und der Nichtspeicherzustand

(b) mindestens ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhalogenid und ein Metall der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthält.

15. Verfahren zur Herstellung eines Wasserstoff speichernden Kompositmaterials, bei dem eine Alkalimetallhalogenidverbindung und/oder eine Erdalkalimetallhalogenidverbindung mit einem Metallpulver eines Elements der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente vermischt und vermahlen wird.

16. Verfahren nach Patentanspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die vermahlene Mischung hydriert wird.

17. Verfahren nach einem der Patentansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fluorid, Chlorid, Bromid und Mischungen derselben.

18. Verfahren nach einem der Patentansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems aus-

gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bor, Aluminium und Mischungen derselben.

chernden Kompositmaterials zur Versorgung einer Brennstoffzelle.

Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

19. Verfahren nach einem der Patentansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium und Mischungen derselben.

20. Verfahren nach einem der Patentansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdalkalimetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Berillium, Magnesium, Calcium und Mischungen derselben.

21. Verfahren nach einem der Patentansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Alkalimetallhalogenid oder Erdalkalimetallhalogenid zu Metallpulver eines Elements der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente von 0,01:1 bis 100:1 beträgt.

22. Verfahren nach Patentanspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Alkalimetallhalogenid oder Erdalkalimetallhalogenid zu Metallpulver eines Elements der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente von 0,1:1 bis 10:1 beträgt.

23. Verfahren nach Patentanspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Alkalimetallhalogenid oder Erdalkalimetallhalogenid zu Metallpulver eines Elements der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente von 0,5:1 bis 2:1 beträgt.

24. Verfahren nach Patentanspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Alkalimetallhalogenid oder Erdalkalimetallhalogenid zu Metallpulver eines Elements der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente etwa 1:1 beträgt.

25. Verfahren nach einem der Patentansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Vermahlen in sauerstoffarmer und trockener Atmosphäre stattfindet.

26. Verfahren nach Patentanspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Vermahlen unter Stickstoffatmosphäre, Argonatmosphäre, Wasserstoffatmosphäre oder unter Vakuum stattfindet.

27. Verfahren nach einem der Patentansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Vermahlen bei einem Druck zwischen 0,00001 mbar absolut und 20 bar absolut stattfindet.

28. Verwendung eines Wasserstoff speichernden Kompositmaterials gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 14 oder eines gemäß einem der Patentansprüche 15 bis 27 hergestellten Wasserstoff spei-

Anhängende Zeichnungen

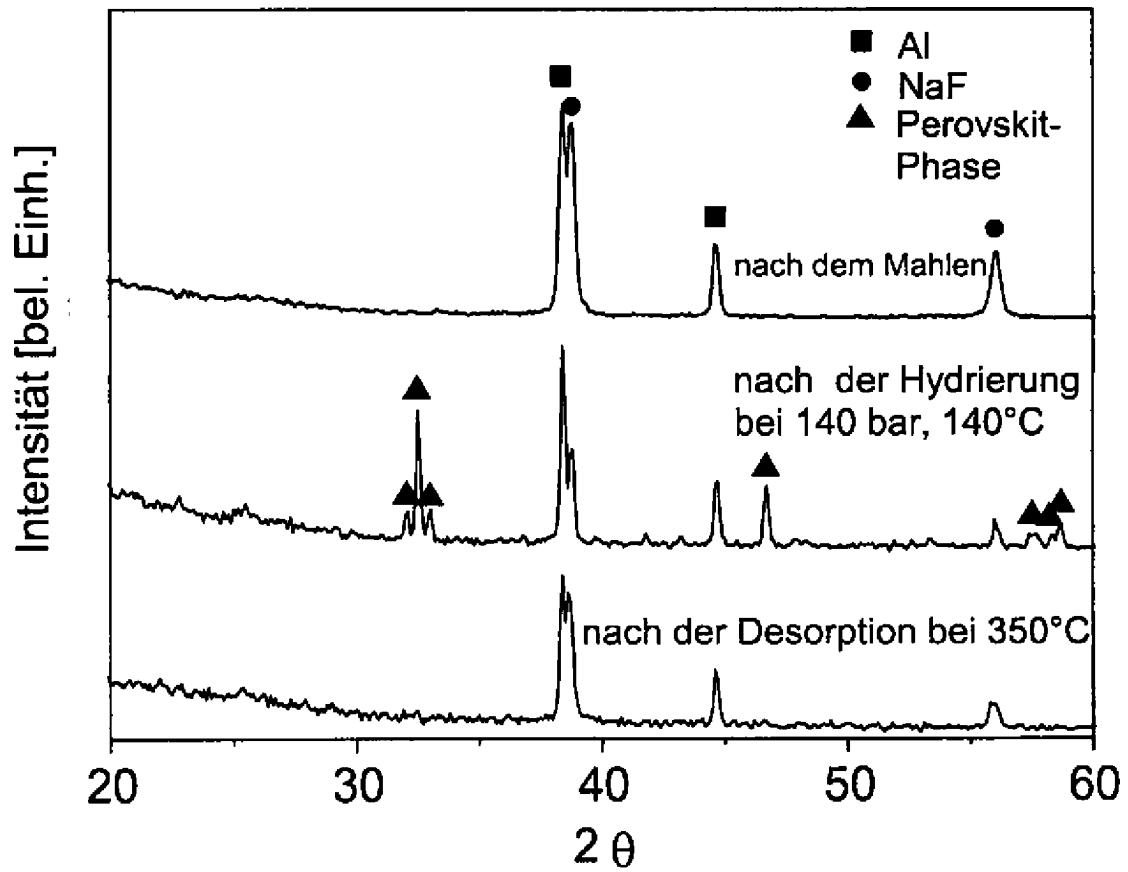
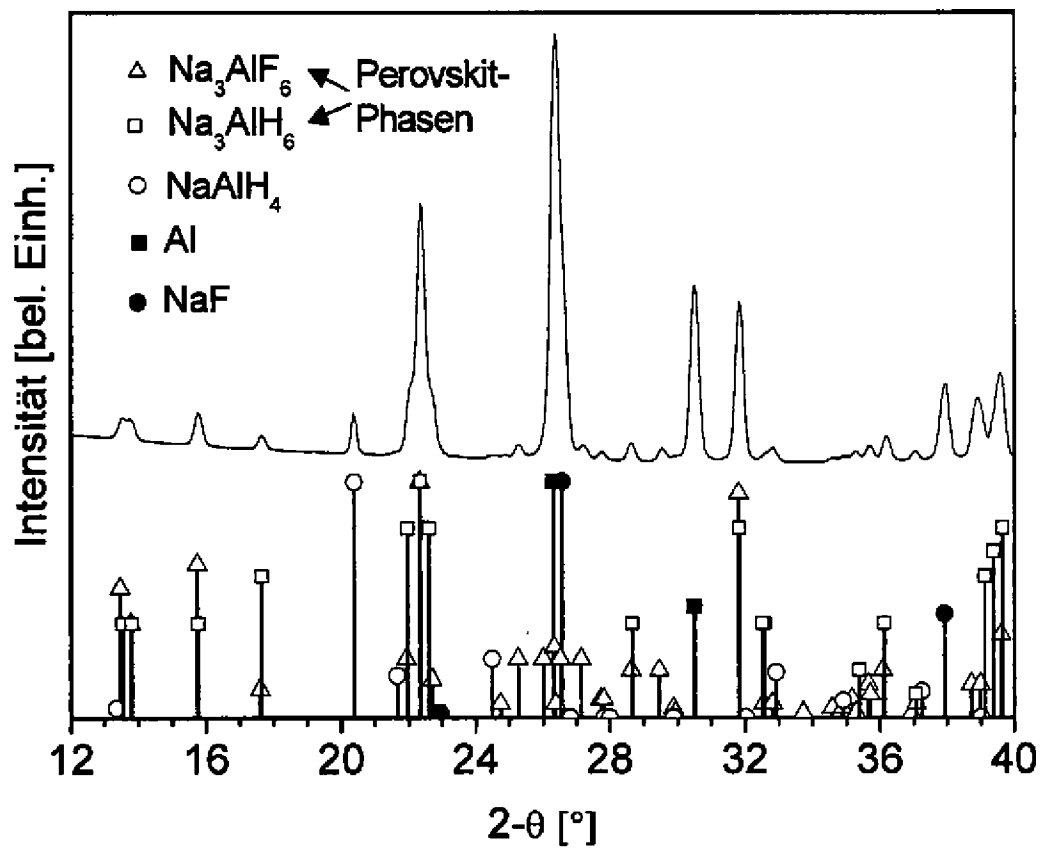
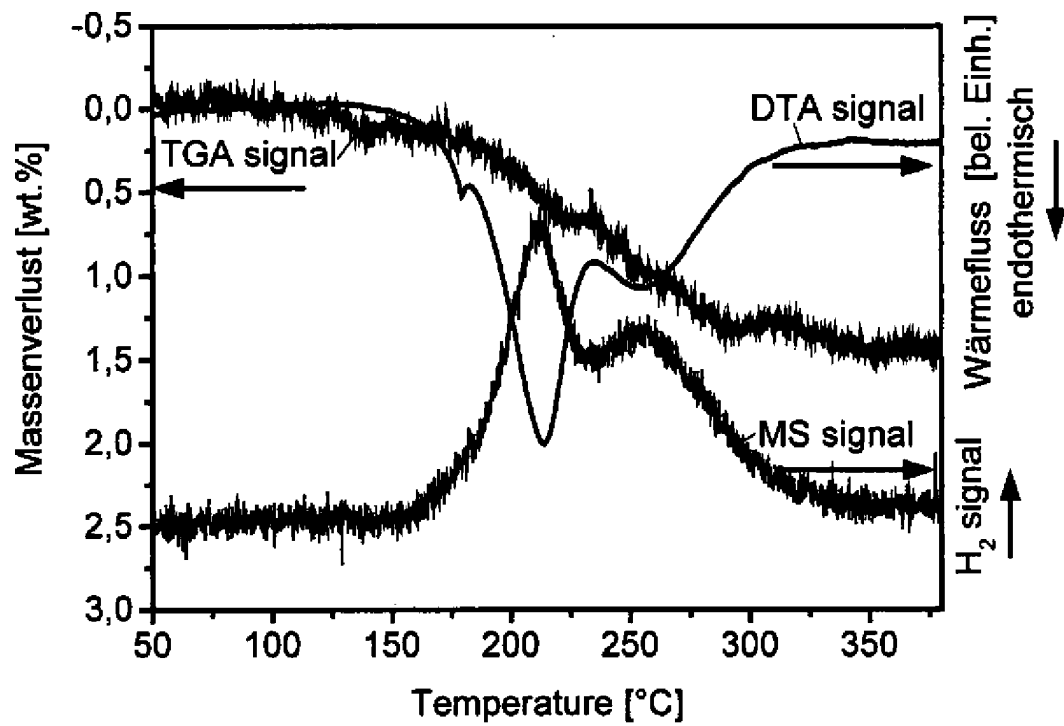
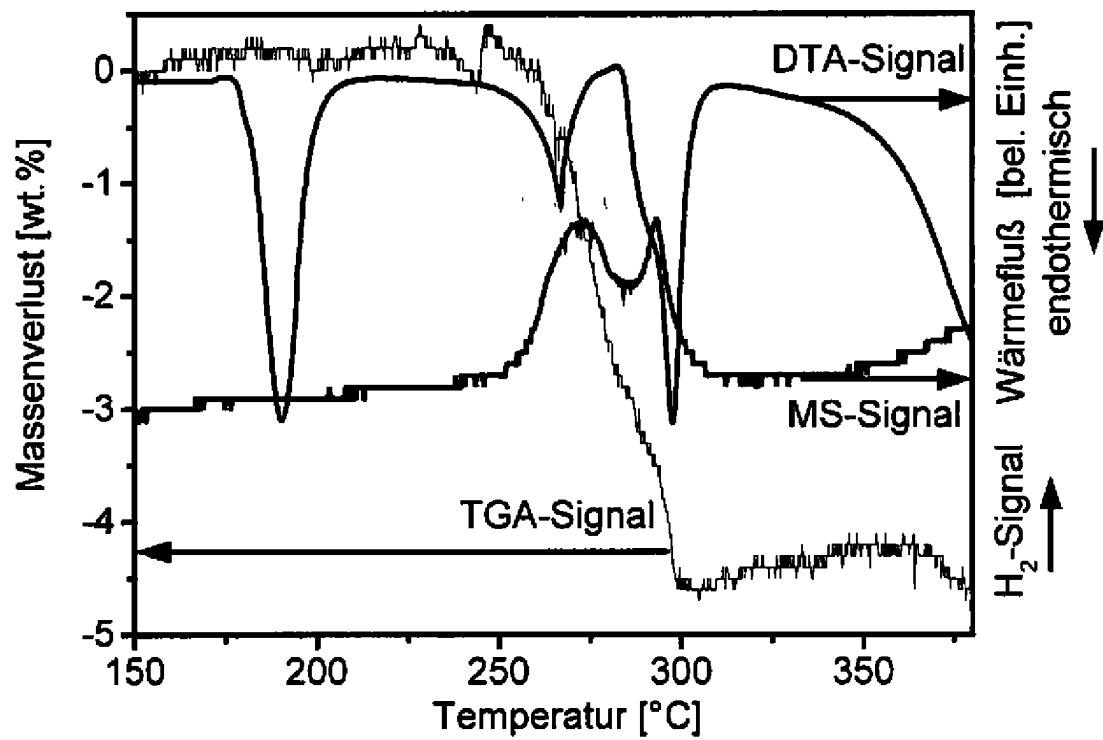
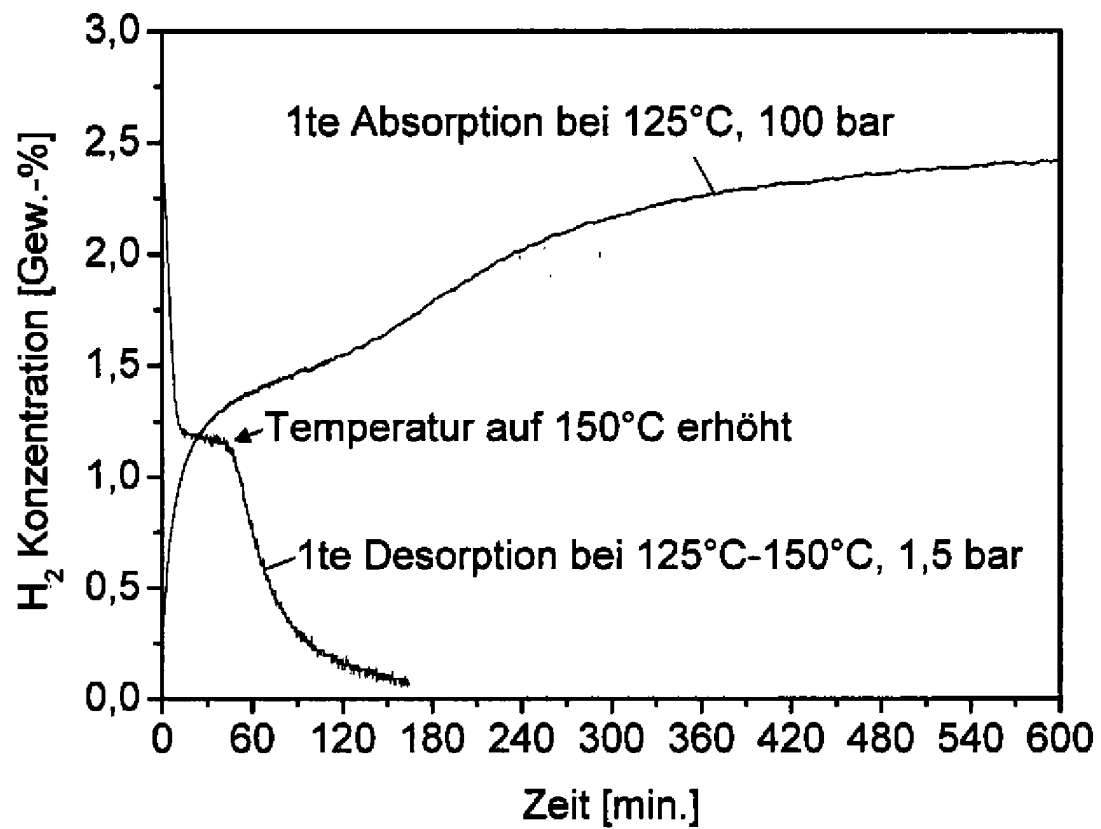


Fig. 1

**Fig. 2**

**Fig. 3**

**Fig. 4**

**Fig. 5**

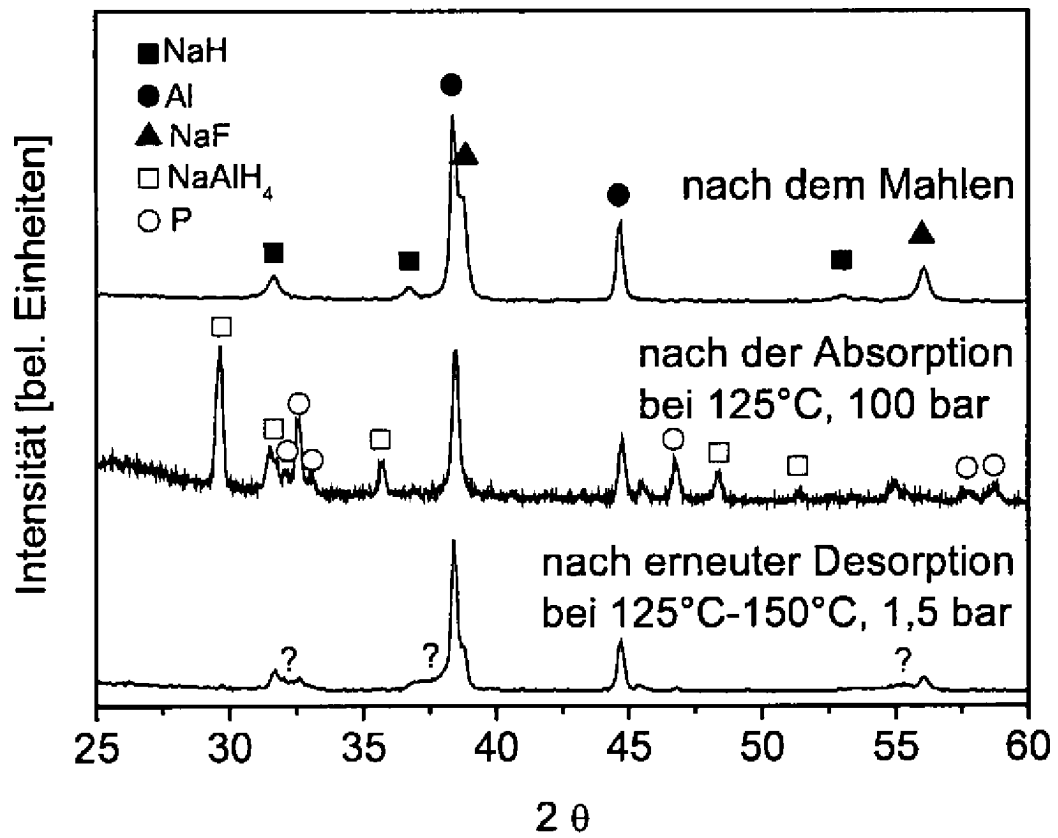


Fig. 6

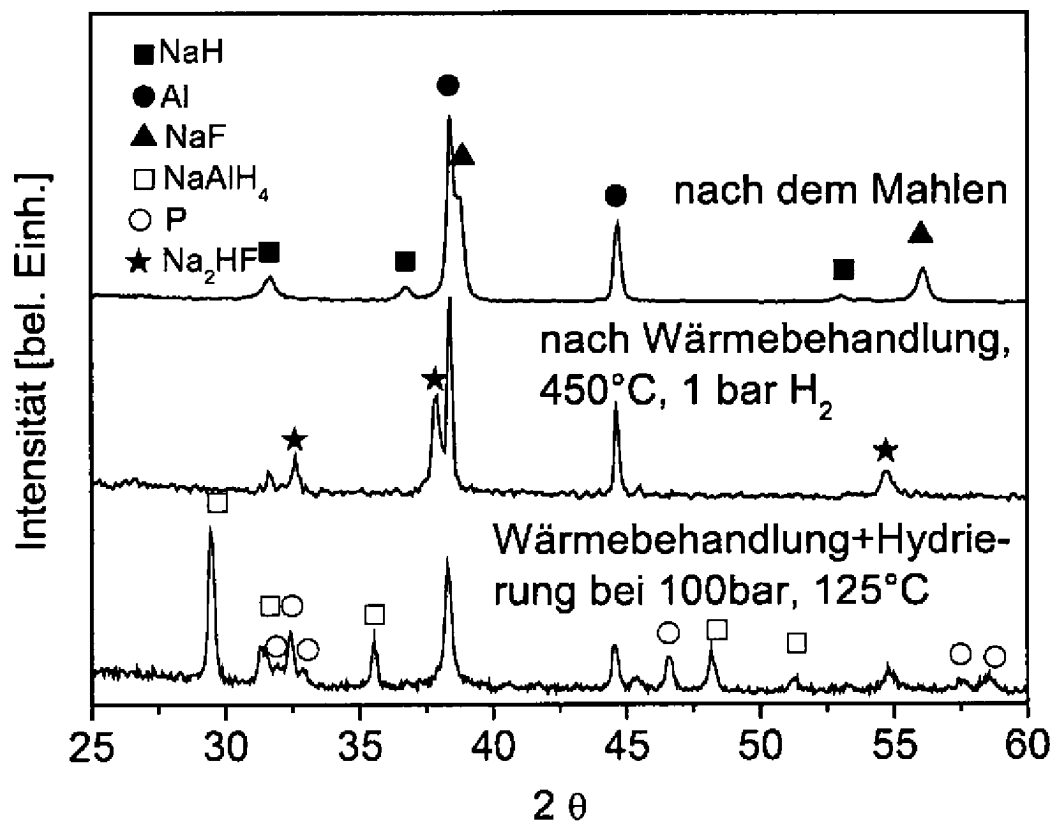
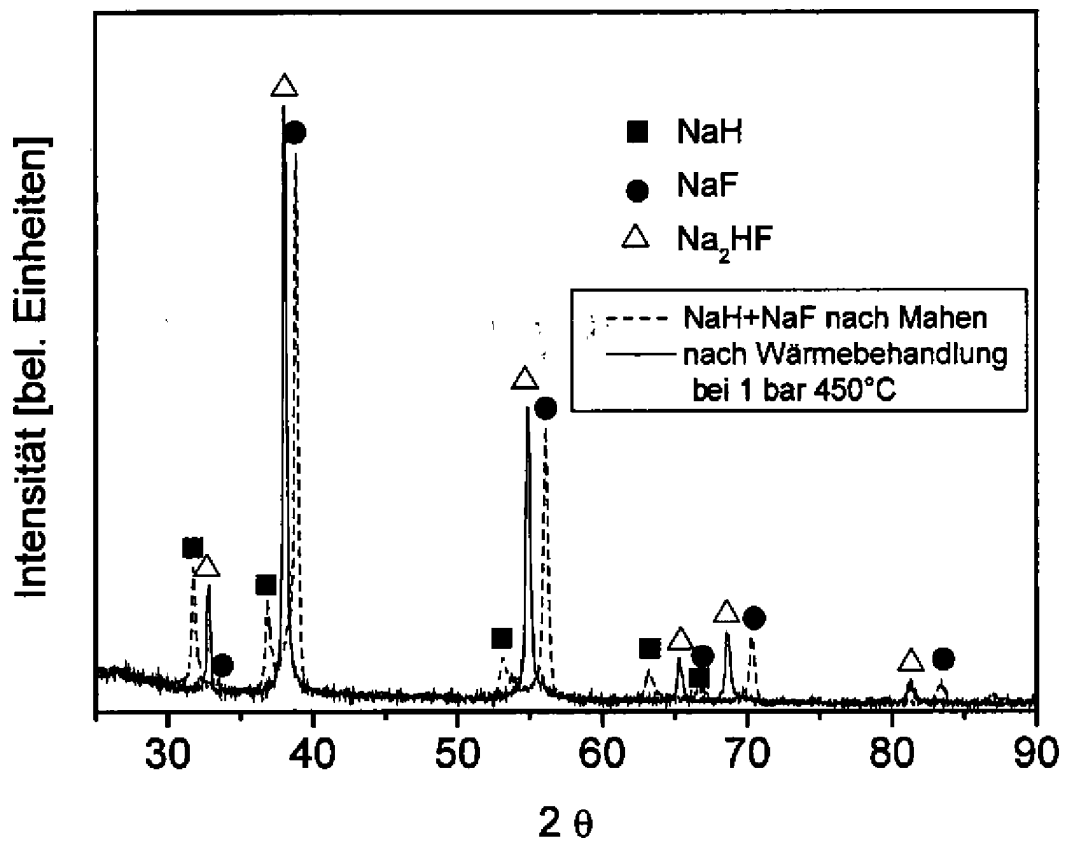


Fig. 7

**Fig. 8**