

Wasserstoffgenerator-Systeme auf Basis chemischer Hydride zur Versorgung von PEM-Brennstoffzellen im Kleinleistungsbereich

Von der Fakultät für Chemie und Physik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.
(Kurzform)

vorgelegt

von Johannes Kostka

geboren am 29.10.1980 in Frankfurt am Main

Gutachter.: Prof. Dr. rer. nat. Florian Mertens, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Garche, Ulm

Tag der Verleihung: 16.11.2012

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Florian Mertens für seine exzellente wissenschaftliche Betreuung, für seine herzliche, engagierte Förderung meiner Forschungsarbeiten und für die Erstkorrektur dieser Arbeit.

Herrn Prof. Jürgen Garcke danke ich sehr für sein Interesse an dem Thema sowie für seine Arbeit als Zweitgutachter.

Bei Herrn Dr. Christopher Hebling bedanke ich mich sehr für die Möglichkeit zur Promotion innerhalb der von ihm geführten Abteilung Energietechnik am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme und das große Vertrauen und den Rückhalt, den er mir in dieser Zeit entgegenbrachte.

Herrn Dr. Tom Smolinka möchte danke ich besonders für seine exzellente organisatorische Betreuung und die genaue Durchsicht der vorliegenden Schrift. Durch seine außergewöhnliche Geduld in für mich schweren Zeiten, hat er einen besonderen Anteil am Erfolg meiner Arbeit.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei Herrn Dr. Felix Baitalow und Herrn Dr. René Schellenberg für viele fruchtbare Diskussionen und ihre ständige Hilfsbereitschaft und Unterstützung, insbesondere bei der Veröffentlichung unserer Arbeit und die freundschaftliche Zusammenarbeit während meines Forschungsaufenthaltes an der TU-Freiberg.

Frau Dr. Lisbeth Rochlitz, Herrn Dr. Timo Kurz sowie Herrn Dipl.-Ing. Sebastian Rauh, Herrn M. Sc. Kolja Bromberger, Herrn Dipl.-Ing. Thomas Jungmann, Herrn Dipl.-Ing. Stefan Keller und Herrn Dipl.-Ing. Christian Sadeler danke ich für ihr stets offenes Ohr und ihre wertvollen, fachlichen Ratschläge zur Verbesserung dieser Arbeit und ihre freundschaftliche Unterstützung.

Ich danke zudem Herrn Dipl.-Ing. Franz Durmeier, Frau Dipl.-Ing. Melanie Urban, Herrn Dipl.-Ing. Tim Breidenbach und Frau Katharina Morawietz sowie Herrn Dipl.-Ing. Oliver Wolf für die Hilfe an den vielen experimentellen Aufbauten und Messungen als unverzichtbaren Teil dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Energietechnik im Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme danke ich für eine hervorragende Arbeitsatmosphäre und stets gute Zusammenarbeit sowie ihre Unterstützung.

Für die Behandlung einer schweren Erkrankung im Zeitraum meiner Promotion möchte ich mich bei Herrn Prof. Waller und seinen Kollegen in der Onkologie der Universitätsklinik Freiburg, meiner Hausärztin Frau Dr. Mellinghof sowie bei Herrn Dipl.-Psych. Schneider bedanken, ohne jene diese Schrift nicht möglich gewesen wäre. In diesem Zusammenhang möchte ich außerdem meinen Freunden Alf Sebastian Fischer, Benjamin Falk, David Kühner, Timo Kurz, Lisbeth Rochlitz, Sebastian Rauh für ihren Beistand und ihre Unterstützung in dieser Zeit meinen besonderen Dank aussprechen.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und insbesondere meiner Ehefrau Anja Kräling, die mich mit ihrer Liebe aufopfernd über die fachlichen und gesundheitlichen Höhen und Tiefen dieser Zeit begleitet hat.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskriptes habe ich die Hilfe folgender Personen erhalten:

Prof. Dr. rer. nat. Florian Mertens

Dr. rer. nat. Tom Smolinka

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiburg, den 22.11.2012

Johannes Kostka

Inhaltsverzeichnis

Versicherung	i
Inhaltsverzeichnis	ii
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	1
2.1 Aufbau eines Wasserstoffgenerator-Systems	1
2.2 Anforderungen an das Wasserstoffgenerator-System.....	4
2.2.1 Anwendungsspezifische Anforderungen	4
2.2.2 Brennstoffzellenspezifische Anforderungen.....	7
2.3 Auswahl der Wasserstoffquelle	13
2.3.1 Reversible Wasserstoffquellen.....	14
2.3.2 Irreversible Wasserstoffquellen	23
2.4 Auslegung der Subsysteme	25
2.4.1 Auslegung des Vorratssystems.....	26
2.4.2 Auslegung des Reaktors.....	26
2.4.3 Auslegung des Aufbereitungssystems	30
3 Wasserstoffgenerator zur Amminboran-Thermolyse	31
3.1 Thermolyse von Amminboran in Triglyme.....	31
3.2 Systemspezifikationen.....	32
3.3 Untersuchungen der Wasserstoffquelle	32
3.3.1 Konzentrationsabhängigkeit der Thermolysereaktion	33
3.3.2 Der Mechanismus der H ₂ -Freisetzung.....	37
3.3.3 Temperaturabhängigkeit der Thermolysereaktion	45
3.4 Systemkonzeption und Reaktorauslegung	47
3.5 Charakterisierung und Diskussion.....	50
3.5.1 Thermische Analyse	50
3.5.2 Betriebsverhalten.....	53
3.5.3 Energiedichte des Wasserstoffgenerator-Systems.....	55
3.6 Fazit zum Amminboran-Thermolyse basierten System	57

4	Wasserstoffgenerator zur Amminboran-Hydrolyse	59
4.1	Wasserstofferzeugung durch Amminboran-Hydrolyse	59
4.2	Systemspezifikationen.....	62
4.3	Untersuchungen der Wasserstoffquelle	63
4.3.1	Die Säure der Wasserstoffquelle.....	63
4.3.2	Reaktionskinetik der Wasserstoffquelle.....	63
4.3.3	Umsatz und Energiedichte der Wasserstoffquelle	65
4.4	Systemkonzept und Reaktorauslegung.....	68
4.4.1	Systemkonzept	68
4.4.2	Reaktorauslegung.....	70
4.4.3	Reaktorkonstruktion.....	74
4.5	Charakterisierung und Diskussion.....	76
4.5.1	Betriebsverhalten.....	76
4.5.2	Thermische Analyse	78
4.5.3	Energiedichte des Wasserstoffgenerator-Systems	81
4.5.4	Gasanalyse.....	84
4.6	Fazit zu AB-Hydrolyse basierten WGS.....	86
5	Wasserstoffgenerator zur Natriumborhydrid-Hydrolyse	89
5.1	Wasserstofferzeugung durch Natriumborhydrid-Hydrolyse	89
5.2	Systemspezifikationen.....	90
5.3	Untersuchung der Wasserstoffquelle	91
5.3.1	Die Säure der Wasserstoffquelle.....	91
5.3.2	Lagerfähigkeit der Wasserstoffquelle	92
5.3.3	Umsatz und Energiedichte der Wasserstoffquelle	94
5.4	Systemkonzept und Reaktorauslegung.....	99
5.5	Charakterisierung und Diskussion.....	101
5.5.1	Betriebsverhalten.....	101
5.5.2	Thermische Analyse	103
5.5.3	Energiedichte des Wasserstoffgenerator-Systems	105
5.6	Fazit zu Natriumborhydrid basierten Wasserstoffgenerator- Systemen	106
6	Zusammenfassung.....	109
7	Ausblick	111

Anhang	113
A1 Ergänzende Informationen zu den Grundlagen.....	113
A2 Ergänzende Informationen zum Wasserstoffgenerator-System zur Amminboran-Thermolyse	116
A3 Ergänzende Informationen zur Auswahl des Systemkonzeptes des Wasserstoffgenerator- Systems zur Amminboran-Hydrolyse	117
A3.1 Bewertungskategorien und ihre Gewichtung.....	117
A3.2 Einzelbewertungen der Systemkonzepte zur AB-Hydrolyse.....	118
A4 Berechnungsgrundlagen der Reaktorkonstruktion zur Amminboran-Hydrolyse	124
A5 Experimentelle Parameter und Daten zur thermischen Analyse des Reaktors zur Amminboran-Hydrolyse.....	126
A6 Ergänzende Informationen zum Wasserstoffgenerator-System zur Hydrolyse von festem Natriumborhydrid	128
A6.1 Untersuchung der Wasserstoffquelle	128
A6.2 Systemkonzept und Reaktorauslegung.....	131
A6.3 Charakterisierung und Diskussion	133
Abbildungsverzeichnis.....	137
Tabellenverzeichnis.....	142
Literaturverzeichnis.....	143
Publikationen	148

Abkürzungsverzeichnis

Systemrelevante Bezeichnungen und chemische Verbindungen

Kürzel	Bezeichnung
$^{11}\text{B-NMR}$	Nukleare Magnet-Resonanz-Spektroskopie am ^{11}B -Kern
α, β	Bezeichnungen zur Unterscheidung kristalliner Phasen in Metallhydriden
BZ(S)	Brennstoffzelle (Brennstoffzellen-System)
CH	Chemisches Hydrid
DSC	Differential Scanning Calometrie (Dynamische Differenzkalorimetrie)
DMBZ	Direktmethanol Brennstoffzelle
HE	Heizvorrichtung
L-H	Langmuir-Hinshelwood (kinetische Beschreibung)
LIB	Lithium-Ionen-Akkumulator
MOF	Metallorganische Gerüststruktur
MS	Massenspektrometer/ Massenspektrometrie
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran (einer Brennstoffzelle)
RE	Reaktor
RT	Raumtemperatur
SEM	Sekundärelektronenvervielfacher
SWCNT	Single Walled Carbon Nanotubes (Kohlenstoff-Nanoröhrchen)
TA	Tank (zur Bevorratung des chemischen Hydrids)
Umg.	Umgebungs- (Temperatur oder Druck)
WG(S)	Wasserstoffgenerator (Wasserstoffgenerator-System)
WGS-BZS	Gekoppeltes System zur Bereitstellung elektrischer Energie bestehend aus einem Wasserstoffgenerator und einer Brennstoffzelle
WQ	Wasserstoffquelle (Summe aller zur Wasserstofffreisetzung benötigten Stoffe inkl. evtl. Trägermaterialien oder Lösungsmittel)

Kürzel	Bezeichnung
AB	Amminboran oder Borazan [H_3BNH_3]
AB*	Aktivierte, hochmobile AB-Spezies
BCDB	Zyklodiborazyl-Aminoborohydrid z- $[\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}]^-$
CDB	Zyklodiaminoboran z-[CDB, c- $\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_8$]
DADB	Diammoniat von Diboran $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{BH}_4]^-$
H	Atomarer Wasserstoff
H_2	Molekularer Wasserstoff
HCOOH	Ameisensäure
HCl	Salzsäure
LH_2	Flüssiger Wasserstoff
NaOH	Natriumhydroxid
NBH	Natriumborhydrid [NaBH_4]
μ -ADB	μ -Aminodiboran μ - $[\text{NH}_2\text{BH}_5]$
HSO	Schwefelsäure [H_2SO_4]
PSU	Polysulfon [$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$]
PVDF	Polyvinylidenfluorid [$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$]
TG	Triglyme (2,5,8,11-Tetraoxadodecan $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4$)
X_{solv}	Verbindung X liegt solvatisiert vor (gelöst im Lösungsmittel)
γ_{chem}	Chemische Umgebung eines Stoffes

Physikalische und chemische Größen sowie technische Bezeichner

Kürzel	Einheiten	Bezeichnung
$[X]_0$	M (mol/l)	Konzentration der Substanz X zum Zeitpunkt $t = 0$
$[X]_{sat}$	M (mol/l)	Sättigungskonzentration der Substanz X
A_{eff}	cm ²	Fläche für jeweilige Betrachtung effektive Fläche
$c_{p,v}$	J/K mol	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck oder Volumen
c_X	M (mol/l)	Konzentration von X; äquivalent zu [X]
d_w / d_0		Verhältnis von Wandstärke- und Innendurchmesser (eines Drucktanks)
E	Wh	Energie
E_{chem}	Wh	chemische Energie (auf Heizwert bezogen)
E_{el}	Wh	elektrische Energie
$\dot{H}_{2 zu}, \dot{H}_{2 ab}$	mol/s	Zu- bzw. Abfuhr von Wasserstoff (H ₂)
$\dot{H}_{zu / ab}$	J/s, W	Zu- bzw. Abfuhr von Enthalpie (H)
h	J/kg, W	massenspezifische Enthalpie (h)
\dot{H}_r	J/s, W	Summe der Enthalpie des H ₂ -freisetzenden Prozesses
$\Delta_{(m),r} G$	J/(mol)	(molare) Freie Gibbssche Reaktionsenthalpiedifferenz
$\Delta_{(m),r,b} H$	J/(mol)	(molare) Reaktions- bzw. Bildungsenthalpiedifferenz
H_i	Wh/g,l	Heizwert bezogen auf Wasserstoffmasse
η_{WGS}^*	-	Effizienz des Wasserstoffgenerator-Systems
η_{L-H}	-	Effektivitätsfaktor der Langmuir-Hinshelwood-Gleichung
I	A	Stromstärke
k	M/s, (M/s) ^x	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion
K	W/Kcm ²	Wärmeübergangskoeffizient
M	g/mol	Molmasse
m, \dot{m}	g, g/s	Masse, Massenstrom
$m_{spez} - H^+$	g/mol _{H2}	protonenspezifische Molekülmasse
n, \dot{n}	mol, mol/s	Stoffmenge, Stoffmengenstrom

U_i	-	Stöchiometrischer Koeffizient bzgl. H_2
η_{BZS}	-	elektrischer Wirkungsgrad des BZS
pH	-	negativer dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration
p	bar	Druck (10^5 Pa)
P	W	Leistung
P_{chem}	W	chemische Ausgangsleistung des WGS
P_{el}	W	Wasserstoffleistung – dem Wasserstoffstrom <i>äquivalente</i> , elektrische Leistung nach Wandlung durch eine Brennstoffzelle (mit bestimmtem Wirkungsgrad)
$\Delta_{(m)}S_b^0$	J/K(mol)	(molare-) Standardbildungsentropiedifferenz
$\rho_{(m,V),WQ}$	g_{H_2}/g_{WQ}	Wasserstoffspeicherdichte der Wasserstoffquelle
$\rho_{chem,(m,V),WQ}$	Wh/g	chemische Energiedichte der Wasserstoffquelle
$\rho_{chem,(m,V),WGS}$	Wh/g	chemische Energiedichte des Wasserstoffgenerator-Systems
$\rho_{chem,(m,V),WGS}$	Wh/g	chemische Energiedichte des gekoppelten Wasserstoffgenerator-Brennstoffzellen-Systems
$\rho_{el,(m,V),WGS-B}$	Wh/g	elektrische Energiedichte des gekoppelten Wasserstoffgenerator-Brennstoffzellen-Systems
r_{H_2}	mol/cm^3s	Bildungsrate der Wasserstoff freisetzenden Reaktion
σ_v	MPa	Zugfestigkeit
$\dot{Q}_{zu/ab}$	Js, W	Zu- bzw. Abfuhr von Wärme
T	K	Temperatur
$T_{Betr.}$	K	Betriebstemperatur
U	V	elektrische Spannung
V	l, cm^3	Volumen
Y	-	Umsatz

Einheiten

Kürzel	Bezeichnung
Å	Angström (1 Å = 0,1 nm)
bar(u)	bar (Überdruck)
°C	Grad Celsius (0 °C ≡ 273,15 K)
d	Tag
eV	Elektronenvolt
€	Euro
g	Gramm
h	Stunde
J	Joule (1 J = 1 Ws)
K	Kelvin
(N)l	(Norm-) Liter (bei T = 0 °C und p = 1 bar)
m	Meter
min	Minute
mol	mol (Molekülanzahl)
ppm, ppb	parts per million, bzw. billion (0,000001 bzw. 0,000000001)
Pa	Pascal
s	Sekunde
u	Atomare Masseneinheit ($\sim 1,66 \times 10^{-27}$ kg)
W	Watt
W_{chem}	Watt (wenn die Leistung auf Heizwert bezogen ist, siehe P_{chem})
W_{el}	Watt (wenn die Leistung auf elektrische Wandlung bezogen ist, siehe P_{el})
z	Kernladungszahl

Symbole und mathematische Operanden

Kürzel	Bezeichnung
n,μ,m,c,d,k	nano-, mikro-, milli-, centi-, dezi-, kilo-
ΔX	Differenz zweier Größen X
X^0	Größe X unter Annahme thermodynamischer Standardbedingungen ($p = 1,013 \text{ bar}$, $T = 273,15 \text{ K}$)
\equiv	ist definiert als
$\leq, <, >, \geq$	kleiner als oder gleich, kleiner als, größer als, größer als oder gleich
$f(x)$	Funktion in Abhängigkeit von x
\ln	natürlicher Logarithmus
\log	dekadischer Logarithmus

1 Einleitung

Für unsere Gesellschaft nehmen Energieträger, die nachhaltig synthetisiert werden können, an Bedeutung zu. Als Energieträger können im physikalischen Wortsinn sämtliche natürliche Erscheinungsformen bezeichnet werden (Materie, Strahlung bzw. Felder, etc). Eine umfassende Auflistung aller Energieträger ist daher kaum möglich. Im allgemeinen Sprachgebrauch beschreiben wir jedoch nur solche Materie oder Erscheinungsformen als Energieträger, die durch eine technologisch beherrschte Umwandlung zweckgebundene Prozesse oder Entwicklungen anzutreiben vermögen. Dieser Zusammenhang zwischen Energieträgern und der technologischen Beherrschbarkeit ihrer Umwandlung ist durch die gesamte Technologiesgeschichte nachvollziehbar. So ging mit der Differenzierung von Technologien zur Energiewandlung eine Diversifizierung der verwendeten Energieträger einher. Die Beherrschung des Feuers führte zu Holzschlag, die Dampfmaschine zur Kohleförderung, der Otto-Motor zur Öl- und Gasförderung. Die technische Nutzung der Kernspaltung trieb den Abbau und die Anreicherung von Uran voran, um nur einige Beispiele zu nennen. Neben diesen Hauptsträngen der Energieträgerentwicklung gab es immer auch solche Energieträger, die durch Aufbereiten, Versetzen, Verändern oder Verfeinern zur Optimierung von spezialisierten Anwendungen entwickelt wurden.

Immer noch werden ständig neue Möglichkeiten zur Energiewandlung über technische Prozesse erschlossen. Eine wichtige technologische Entwicklung zur Wandlung stellt die Brennstoffzelle dar. Wie erstmals 1839^[1] beschrieben, wandelt sie typischerweise Wasserstoff und Sauerstoff in einem elektrochemischen Prozess zu Strom und Wärme um. Durch die hohe Energiedichte des Energieträgers Wasserstoff von etwa 33 kWh/kg^[2] hat die Brennstoffzelle das Potenzial eine breite Anwendung als Energiewandler zu finden. Der Energieträger Wasserstoff kann in reinem Wasser gebunden werden. So kann Wasser als alleiniger Ausgangsstoff und alleinige Emission in der Stromerzeugung durch Brennstoffzellen auftreten. Wasser ist nachhaltig verfügbar und umweltverträglich. Die Produktion von Wasserstoff mithilfe unterschiedlicher, elektrolytischer Verfahren ist zudem effizient.

Der Brennstoffzelle als Wandler und dem Wasserstoff als Energieträger bleibt jedoch derzeit ein breites Anwendungsspektrum verschlossen. Dies hat vielschichtige Gründe: aus ökonomischer Sicht ist Wasserstoff, insbesondere wenn er aus regenerativen Quellen erzeugt wird, mit Kosten von bis zu 0,22 €/kWh_{chem}^[3] ein vergleichsweise teurer Energieträger. Auch die Brennstoffzelle als Wandlersystem ist zwar hocheffizient, sie benötigt jedoch teure Materialien und Einzelkomponenten sowie aufwendige Verfahrensschritte zu ihrer Herstellung^[4]. Des Weiteren existieren

Infrastrukturdefizite, welche bis dato eine flächendeckende Versorgung mit Wasserstoff unmöglich machen. So ist der Transport von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Energieträgern wie Erdgas, Wind, Kohle und Öl aufwendiger und mit höheren Kosten verbunden.

Lediglich für kleinere Anwendungen mit größerer Kostentoleranz ist Wasserstoff als spezialisierter Energieträger heute schon attraktiv. Aus technologischer Perspektive ist für solche Anwendungen die bisher größte noch zu überwindende Hürde die hochdichte Wasserstoffbevorratung zum Einsatz in netzfernen und mobilen Anwendungen. Der Markt für solche Anwendungen wächst parallel zu denen der Informationstechnologien, Elektromobilität und netzautarken Strom- und Notstromversorgung^[4]. Dieser Markt kann jedoch nicht bedient werden, da es derzeit keine Lösungen zur Speicherung gibt, welche die Kostennachteile des Energieträgers Wasserstoff zu kompensieren vermögen.

In jüngster Vergangenheit wurde eine Vielzahl von Lösungen zur volumetrisch dichten Speicherung von Wasserstoff vorgeschlagen. Neben metallorganischen Gerüst- und Kohlenstoffnanostrukturen^[5, 6] werden zur Zeit intensiv sogenannte Komplexmetallhydride sowie Borstickstoffverbindungen als hochdichte Wasserstoffquellen untersucht und optimiert^[7-12].

Die bisherigen Ergebnisse sind vielversprechend hinsichtlich der Speicherfähigkeit einzelner Stoffe und Verbindungen. Zur Anwendung in Wasserstoff speichernden und erzeugenden Systemen stellen sie sich jedoch oft als unvorteilhaft dar, und zwar meist aufgrund komplexer Betriebsbedingungen und schlecht handhabbarer Intermediate und Produkte.

Die vorliegende Arbeit enthält eine Evaluation ausgewählter Wasserstoffspeicher hinsichtlich ihrer Verwertbarkeit in Wasserstoffgenerator-Systemen zur Versorgung von PEM-Brennstoffzellensystemen für den Kleinleistungsbereich.

Hierzu wurden drei Wasserstoffgenerator-Systeme mit einer Ausgangsleistung von 20 bis 200 W_{el} auf Basis verschiedener chemischer Hydride konzipiert und gefertigt. Sie werden bezüglich ihrer Handhabbarkeit, ihres thermischen Verhaltens, ihrer Start-Stop-Fähigkeit, ihrer Gasentwicklungscharakteristika und Gasreinheit analysiert und bewertet. Wichtige Systemparameter wie etwa Energiedichte und Effizienz werden dazu ermittelt. Die Auswahl des chemischen Hydrides als Teil der Wasserstoffquelle und die Auslegung der Wasserstoffgenerator-Systeme erfolgt nach Betrachtung der Systemspezifikationen bereits existierender Konkurrenztechnologien sowie unter Berücksichtigung der spezifischen Anforderungen eines PEM-Brennstoffzellen-Systems (Kapitel 1).

Unter den als Wasserstoffquelle eingesetzten Stoffsystemen werden sowohl weitgehend unerforschte chemische Hydride auf Basis von Amminboran in organischen Lösungsmitteln (Kapitel 3), als auch bekannte Stoffsysteme wie

Amminboran und Natriumborhydrid in wässriger Lösung (Kapitel 4 und 1) untersucht. Im Falle des chemischen Hydrides „Amminboran in organischen Lösungen“, bei dem chemische Parameter und das Verhalten während der H₂-Freigabe weitgehend unbekannt waren, wird mittels gasvolumetrischer, thermischer und Magnetresonanz-Messungen eine Charakterisierung des Freisetzungsverhaltens vorgenommen (Kapitel 3.3). So werden kinetische Parameter sowie mechanistische Vorgänge aufgeklärt und die gewonnenen Ergebnisse für eine Bewertung der Eignung von Amminboran in organischen Lösungsmitteln als Wasserstoffspeicher herangezogen.

Die vorliegende Arbeit leistet somit einen Beitrag zur Einordnung der Eignung der untersuchten chemischen Hydride zur Versorgung mobiler Anwendungen durch PEM-Brennstoffzellen-Systeme.

2 Grundlagen

Um verschiedene Ansätze zur Wasserstoffbevorratung für Wasserstoffgenerator-Systeme bewerten zu können, wird in Unterkapitel 2.1 zunächst eine Begriffsklärung anhand des allgemeinen Aufbaus eines Wasserstoffgenerator-Systems sowie seiner grundlegenden Funktionszusammenhänge vorgenommen. Anschließend werden Anforderungen an ein Wasserstoffgenerator-System diskutiert. Diese Anforderungen werden, sowohl von Anwendungen existierender Konkurrenztechnologien, als auch von der Rolle des Wasserstoffgenerator-Systems als Versorger eines PEM-Brennstoffzellen-Systems abgeleitet (siehe Unterkapitel 2.2).

Aufgrund der zentralen Bedeutung der Wasserstoffquelle für die Konstruktion und Auslegung des Wasserstoffgenerator-Systems und seiner Subsysteme werden anschließend verschiedene Ansätze zur Wasserstoffbevorratung diskutiert. Zudem werden ihre physikalisch-chemischen Randbedingungen zur Lagerung und Freisetzung mit Blick auf die zuvor abgeleiteten Anforderungen an das Wasserstoffgenerator-System bewertet (siehe Unterkapitel 0).

In Unterkapitel 2.4 werden allgemeine, verfahrenstechnische Zusammenhänge zwischen den diskutierten Anforderungen und der Auswahl der Wasserstoffquelle dargestellt.

2.1 Aufbau eines Wasserstoffgenerator-Systems

In dieser Arbeit wird ein System zur komprimierten Bevorratung und Bereitstellung von Wasserstoff an ein Zielsystem als *Wasserstoffgenerator-System (WGS)* bezeichnet. Das Zielsystem ist dabei entweder eine nicht energetische Anwendung (wie etwa ein Gasballon oder Gerät zur chemischen Analyse) oder ein Wandlersystem, welches eine energetische Anwendung versorgt.

Der prinzipielle Aufbau der Subsysteme eines WGS und die Anordnung seiner Komponenten werden in Abbildung 2-1 veranschaulicht und im Folgenden kurz erläutert.

Ein Vorratssystem stellt die physikalischen und chemischen Randbedingungen ein, unter welchen die Wasserstoffquelle möglichst stabil vorliegt (siehe Abbildung 2.1). Zum Beispiel ist zur Bevorratung flüssigen Wasserstoffs eine Temperatur von ≤ 33 K einzuhalten. Das Vorratssystem steht in Stoff- und Wärmeaustausch mit dem Reaktor-System sowie im Wärmeaustausch mit der Umwelt. Es besteht aus einem

obligatorischen Tank. Um Stabilitäts- und Einsatzrandbedingungen der Wasserstoffquelle zu gewährleisten, ist das Vorratssystem oft mit einem Wärmeübertrager oder einer Kühlung ausgestattet.

Das *Reaktor-System* stellt die physikalischen und chemischen Randbedingungen ein, unter welchen die Wasserstoffquelle molekularen Wasserstoff freisetzt. Es besteht im Wesentlichen aus einem Reaktor (RE) zur Steuerung der chemischen Reaktion. Je nach Edukt-, Intermediat- und Produktkonsistenz der Wasserstoffquelle vor, während und nach der Reaktion, kommen Pumpen, Schnecken oder sonstige Vorrichtungen zur Förderung und Steuerung der Masseströme zum Einsatz. Zur Reaktionsführung sind außerdem, je nach Reaktionsenthalpie des Freisetzungsprozesses, Wärmeübertrager oder Heizelemente notwendige Bestandteile des *Reaktor-Systems*. Das Reaktor-System ist mit seinen vielfältigen Abhängigkeiten das anspruchsvollste Subsystem des WGS. In einigen Systemkonzepten ist das Behältnis für Vorrats- und Reaktor-System dasselbe.

Der im Reaktor freigesetzte Wasserstoff wird in ein *Aufbereitungssystem* überführt. Dieses stellt die Versorgung des Zielsystems sicher¹. Meist besteht das *Aufbereitungssystem* aus einem Filtersystem und Ventilen zur Druckregelung und/oder chemischen Zusätzen zur Abtrennung von Verunreinigungen sowie evtl. einem Puffertank.

Das WGS beinhaltet zum Stoffaustausch der einzelnen Subsysteme meist fluidische Verbindungen, wie etwa Schläuche oder Kanäle. Zur Steuerung der physikalisch-chemischen Randbedingungen der Subsysteme kommt eine Regelungselektronik zum Einsatz, die über elektrische Schnittstellen an die einzelnen Subsysteme und evtl. an das Zielsystem angeschlossen wird. Ein Gehäuse dient zur Aufnahme und Anordnung der Subsysteme. Dieses wirkt als Schutz gegenüber mechanischen oder chemischen Umwelteinflüssen.

¹ unter denjenigen physikalisch-chemischen Randbedingungen, welche das jeweilige Zielsystem zur weiteren Prozessierung benötigt.

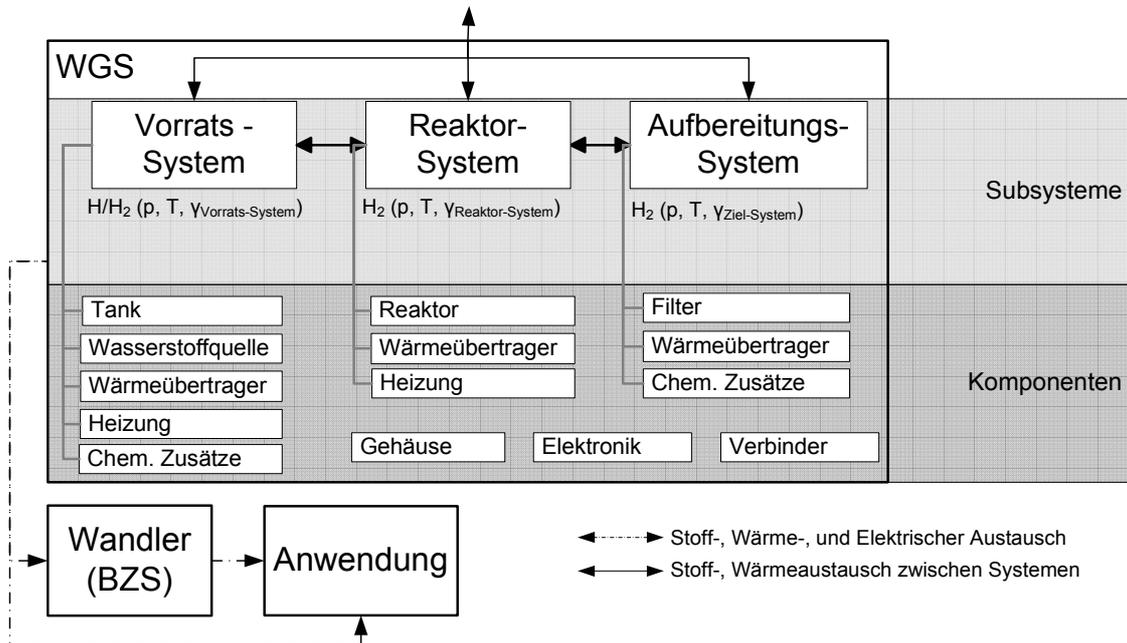


Abbildung 2-1: Die schematische Darstellung eines Wasserstoffgenerator-System (WGS) mit seinen Subsystemen und Komponenten. Der WGS bevorratet den Wasserstoff in einer Wasserstoffquelle und stellt ihn zur Weiterverwendung für einen Wandler und/oder eine Anwendung bereit.

So stellt das WGS mithilfe seiner Subsysteme die thermodynamischen Randbedingungen (p , T , V) zur Bevorratung, Freisetzung und Aufbereitung von Wasserstoff ein. Wie beschrieben sind die Subsysteme des WGS und die Auslegung ihrer Komponenten stark von der gewählten Wasserstoffquelle (WQ) sowie dem Wandlersystem, hier eine Brennstoffzelle (BZ), und der adressierten Anwendung abhängig.

In dieser Arbeit ist das Wasserstoffgenerator-System begrifflich streng von einem Wasserstoffspeicher-System getrennt. Ein Wasserstoffgenerator-System generiert hiernach den Wasserstoff durch eine chemische Reaktion aus einer wasserstoffreichen chemischen Verbindung. In Wasserstoffspeicher-Systemen hingegen liegt der bevorratete Wasserstoff bereits molekular vor und eine chemische Reaktion zur Bereitstellung ist nicht notwendig. Mit Ausnahme der Referenz für Speicherdichten sind Wasserstoffspeicher-Systeme kein Gegenstand dieser Arbeit.

Im Folgenden werden die Anforderungen an technische Spezifikationen des kombinierten Systems aus Wasserstoffgenerator-System und Brennstoffzellen-System (WGS-BZS) unter anwendungsspezifischen Gesichtspunkten diskutiert.

2.2 Anforderungen an das Wasserstoffgenerator-System

Die in diesem Unterkapitel besprochenen, allgemeinen Anforderungen an das WGS-BZS leiten sich sowohl aus Vorgaben des Wandlersystems als auch der jeweiligen Anwendung ab. Brennstoffzellen- und anwendungsspezifische Anforderungen des BZS an das WGS werden in Abschnitt 2.2.1 und 2.2.2 gesondert dargestellt. Die hier besprochenen Anwendungen sind solche, die einer Eingangsleistung von $20 W_{el} \leq P_{el} \leq 200 W_{el}$ bedürfen. Das Referenzsystem für die Wandlung stellt ein PEM-Brennstoffzellen-System dar.²

2.2.1 Anwendungsspezifische Anforderungen

Anwendungsspezifische Anforderungen an ein Energiesystem lassen sich allgemein durch die Begriffe der *Bereitstellungsleistung*, *-sicherheit*, *-kosten* und *Nachhaltigkeit* kategorisieren. Während die *Bereitstellungssicherheit* für alle Anwendungen unabdingbar ist, sind die Kategorien *Leistung*, *Nachhaltigkeit* und *Kosten* immer relativ zu verfügbaren Konkurrenztechnologien zu bewerten. Nach diesen Kategorien sind Systemanforderungen eines gekoppelten WGS-BZS in Tabelle 2-1 aufgeführt.

Derzeitig auf dem Markt befindliche Konkurrenzsysteme im genannten Leistungsbereich sind Direktmethanol Brennstoffzellen-Systeme (DMBZ-Systeme) und netzgeladene Lithium-Ionen-Batterie-, bzw. Akkumulator-Systeme (LIB), deren typische Systemcharakteristika in den jeweiligen Spalten von Tabelle 2-1 aufgeführt sind. Die Versorgung durch ein gekoppeltes WGS-BZS muss in mindestens einem der aufgeführten Zielgrößen einen Einsatzvorteil gegenüber konkurrierenden Technologien aufweisen, um sich als wettbewerbsfähig zu erweisen.

² Im Rahmen dieser Arbeit sind die Systemspezifikationen der untersuchten WGS verschieden und werden daher jeweils im zweiten Unterkapitel der Kapitel 3-1 dargelegt (siehe Unterkapitel 3.2, 4.2, 5.2).

Tabelle 2-1: Anwendungsspezifische Anforderungen an Energieversorgungssysteme und Vergleich klassischer Technologien zur Energieversorgung im Leistungsbereich von $P_{el} = 20-100 W_{el}$

Systemanforderungen	Einheit	WGS-BZS	LIB	DMBZ
Sicherheit ^[a]				
Systemstabilität ^[b,c]		lageabhängig	hoch	lageabhängig
Gesundheitliche Risiken ^[b]		giftige Edukte	giftiger Elektrolyt	giftige Edukte
Kosten^[a,b]				
Wandler	k€	0,8-3 ^[c]	~0,3	~4,5 ^[c]
Brennstoff ^{**[b]}	k€	~15	~0,15	~1,5
Entsorgung	€	hoch ^[c]	moderat	hoch ^[c]
Leistung				
El. Energiedichte ^{*,[a]}	Wh _{el} /kg	<1100	~160	<1,8
El. Leistungsdichte ^[a]	W/kg /	<100-200	~500	~12
	W/l	/50-100		
Therm. Verlustleistung	%el	67-500	~20	~66
Beladungsgeschwindigkeit ^[c]	min	< 5	~240	< 5
Nachhaltigkeit				
Umweltverträglichkeit ^[d]	(hoch, bei geschickter Hydridwahl)		hoch	Methanolquelle
Verfügbarkeit	Mio t/Jahr	~0-0,3 je nach Hydrid	~0,05	~45

*[a] hohe Priorität bei der Wahl des Versorgersystems im Kleinleistungsbereich; [b] maßgeblich durch WGS beeinflusst; [c] maßgeblich vom BZS beeinflusst; [d] nur die WQ
bei 10000 h Laufzeit eines 100 W Systems

Selbst für günstige chemische Hydride³ sind die Stromgestehungskosten eines WGS-BZS mit etwa 15 €/kWh_{el}^[13] im Vergleich zu LIB und DMBZ hoch. Bei 10000 h Betrieb ergeben sich hieraus Kosten von 15 k€ allein für den Energieträger. Die Gründe liegen in der Ineffizienz bekannter Methoden und Komplexität chemischer Anlagen zur Wiederaufbereitung der chemischen Hydride. Das WGS-BZS muss also Einsatzvorteile bezüglich anderer Anforderungen, wie etwa höhere Beladungsgeschwindigkeiten, variable Laufzeiten oder hohe Energie- und Leistungsdichten, erfüllen. Letztgenannte Leistungsmerkmale sind jedoch auch klassische Stärken von DMBZs.

³ hier: NaBH₄

Ein WGS hat demnach den Brennstoff in einer Form bereitzustellen, in der er schnell nachgefüllt werden kann. Dies ist über ein Kartuschen- und Patronensystem einfach zu erreichen. Die Leistungsdichte hängt maßgeblich vom eingesetzten BZS ab und liegt je nach Ausführungen mit $200 \text{ W}_{\text{el}}/\text{kg}$ bzw. $100 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$ weit über der Leistungsdichte der DMBS gleicher Leistungsklasse ($\sim 12 \text{ W}_{\text{el}}/\text{kg}$), jedoch unterhalb derer von Batteriesystemen. Obwohl der hohe Gewichts- bzw. Volumenanteil eines WGS die Leistungsdichte eines gekoppelten WGS-BZS senkt, sind Vorteile bezüglich der Leistungsdichte gegenüber DMBS möglich. Ein beispielsweise 4 kg schweres und 4 l großes WGS würde die Leistungsdichte einer $200 \text{ W}_{\text{el}}$ BZ auf $40 \text{ W}_{\text{el}}/\text{kg}$ und $20 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$ WGS-BZS verringern und kann so immer noch einen Vorteil gegenüber DMBS erzielen.

Die Systemenergiedichte ist für viele Anwendungen ein kritischer Faktor, welcher höhere Stromgestehungskosten zu rechtfertigen vermag. Dabei ist die Energiedichte im Wesentlichen von der Laufzeit und der eingesetzten BZ sowie von der verwendeten Wasserstoffquelle abhängig. Aufgrund der Abhängigkeit zum BZ-Gewicht wird diese Anforderung in Abschnitt 2.2.2 genauer erläutert.

Die *Nachhaltigkeit* von WGS-BZS ist von der gewählten Wasserstoffquelle bzw. vom chemischen Hydrid abhängig (siehe Unterkapitel 0).

Die nach diesen Ausführungen zu optimierenden Faktoren sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

Tabelle 2-2: Anwendungsspezifische Anforderungen an das WGS-BZS

Systemanforderung	Zielwert	Erläuterung
Systemstabilität	10000 h	Typische BZ-Laufzeit
Systemgewicht/Volumen	< 4 kg/ 4 l	Leistungsdichtevorteil vs. DMBS
Entsorgung	leicht entsorgbar	Kostenfaktor gering halten
Kosten WGS**	~ 1800 €	ca. 10% WGS-BZS + WQ

[a] hier 5% der Gesamtkosten für BZS und kostengünstiges chemischen Hydrid⁴ [13] über eine Lebensdauer von 10000 h angesetzt ** ~10% der geschätzten Anschaffungs- und Betriebskosten für WGS-BZS

Über die hier genannten Anforderungen hinaus werden im nächsten Abschnitt diejenigen Anforderungen diskutiert, die für das WGS durch die Kopplung an das PEM-BZS erwachsen.

⁴ Hier NaBH₄

2.2.2 Brennstoffzellenspezifische Anforderungen

Die Anforderungen der Anwendungen decken sich größtenteils mit den klassischen Stärken eines Brennstoffzellen-Systems (siehe Abschnitt 2.2.1).

Durch die Trennung des Wandlersystems vom Energieträger (Brennstoff) ist die *Betriebszeit* einer Brennstoffzelle durch die Menge des Energieträgers einstellbar. Ebenfalls ist eine höhere Betriebssicherheit durch diese Trennung möglich, da im Falle einer Fehlfunktion (wie beispielsweise bei einer Überhitzung) in der Wandlereinheit weniger Brennstoff von einer möglichen Entzündung betroffen ist.

Tabelle 2-3: Zusammenfassung bekannter Grenzwerte für BZ-Schadstoffe⁵

Verunreinigung	Schadmechanismus	Grenzwert
Li ⁺ ; Ca ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ [14-16]	[a], [b], [c]	<0,001 ppm bei t > 9200h
CO [17]	[b]	<10 ppm
H ₂ S [17, 18]	[b], [c], [d]	<1 ppm
SO ₂ [18, 19]	[b]	<10 ppm
NH ₃ [15, 18]	[b], [d] ab 100ppm	<10 ppm
NaCl-Partikel [18]	[a],[e]	>80 nm; bei 1,2x10 ⁷ Partikel/m ³
CaCl ₂ -Partikel [18]	[a],[d]	nicht bekannt
C _(Grafit) -Partikel [18]	[e]	>100 nm; bei 1x10 ⁷ Partikel/cm ³

Werte für [a] Austrocknung; [b] Katalysatorpassivierung; [c] Herabsetzung der chemischen Beständigkeit; [d] irreversible Degradation durch Reaktion mit Membran; [e] reversible Absenkung der Wasser- und Protonenpermeabilität

Weitere Vorteile eines BZS sind die *Umweltverträglichkeit* ihres Produktes (Wasser) und eine geringe Geräuschemission. Das WGS ist demnach ebenfalls möglichst geräusch- und schadstoffarm auszulegen. Im Falle eines chemischen Hydrids werden, je nach Art der Wasserstoffbindung des Hydrides, bei der Freisetzung des Wasserstoffes auch andere flüchtige Verbindungen frei. Solche Schadstoffemissionen hätten nicht nur Auswirkungen auf die Umweltverträglichkeit des WGS-BZS, sondern können auch die Lebensdauer des BZS beeinträchtigen. Denn die Gasdiffusionsschicht (GDL), Elektrode sowie die Polymerelektrolytmembran (PEM) eines BZS reagieren empfindlich auf Verunreinigungen im Gasstrom. Je nachdem, welche Schadstoffe im Gas vorliegen (Partikel, Ionen oder Moleküle), finden

⁵ Daten mit freundlicher Genehmigung von Dr. Anneke Georg zusammengestellt (Fraunhofer ISE, 2010).

unterschiedliche Schädigungsmechanismen statt. Grenzwerte für die wichtigsten Schadstoffe und ihre primären Schädigungsmechanismen sind in Tabelle 2-3 dargestellt.

Neben der Wasserstoffreinheit ist eine BZ typischerweise auf einen geringen Wasserstoffvordruck angewiesen. Meist besitzen BZ eine eigene Druckregelung seitens des Wasserstoffversorgungssystems, ansonsten muss eine Druckregelung für die Wasserstoffbereitstellung seitens des WGS erfolgen.

Eine Anforderung an das WGS-Gewicht bzw. -Volumen wird im Kontext der Energiedichte des gekoppelten WG-BZS-Systems diskutiert und hängt damit vom verwendeten BZS⁶ ab. Die elektrische Energiedichte des WGS-BZS ist durch die Gleichungen (2-3) bis (2-5) beschrieben und für eine bestimmte Wasserstoffspeicherdichte der Wasserstoffquelle sowie ein fixes Masse-, bzw. Volumenverhältnis von Wasserstoffquelle zu Gesamtsystem (WGS-BZS) eindeutig bestimmt (siehe Gleichung (2-1)).

⁶ Dem BZS kann aufgrund seiner reinen Wandlerfunktion (kein Energieträger) keine eigene Energiedichte zugeschrieben werden.

H₂-Speicherdichte
der WQ:

$$\rho_{m,WQ} = \left(\frac{m_{H_2}}{\sum m_{WQ}} \right)^7, \text{ bzw. } \rho_{V,WQ} = \left(\frac{m_{H_2}}{\sum V_{WQ}} \right) \quad (2-1)$$

H₂-Speicherdichte
des WGS-BZS:

$$\rho_{(m,V),WGS-BZS} = \frac{m_{H_2}}{m, V_{WGS-BZS}} = \frac{m_{H_2}}{m, V_{WQ} + m, V_{WGS} + m, V_{BZS}} \quad (2-2)$$

$$= \rho_{(m,V),WQ} \frac{m, V_{WQ}}{m, V_{WQ} + m, V_{WGS} + m, V_{BZS}} \quad (2-3)$$

chemische
Energiedichte:

$$\rho_{chem(m,V),WGS-BZS} = \rho_{(m,V),WGS-BZS} \cdot H_{(m,V)}(H_2) \quad (2-4)$$

elektrische
Energiedichte:

$$\rho_{el(m,V),WGS-BZS} = \rho_{chem(m,V),WGS-BZS} \cdot (\eta_{BZS} \cdot \eta_{WGS}^*) \quad (2-5)$$

wobei der Index (*m*, *V*) für entweder die gravimetrische (*m*) oder die volumetrische Speicherdichte (*V*) steht, $H = 33,33 \text{ kWh/kg}^{[20]}$ der Heizwert von Wasserstoff ist; η_{BZS} ist der elektrische Wirkungsgrad des BZS; η_{WGS}^* ist die Effizienz des WGS als Verhältnis von „aus der WQ verfügbarem Wasserstoff“ zu „dem BZS bereitgestellten Wasserstoff“; *m*, *V* sind Massen und Volumina von H₂, WQ sowie der (Sub-) Systeme WGS und BZS sowie des WGS-BZS

Die Masse bzw. das Volumen der Wasserstoffquelle sind bei gegebener elektrischer Ausgangsleistung des BZS laufzeitabhängig nach Gleichung (2-6).

WQ-Masse

$$\begin{aligned} \text{Laufzeitabhängig: } m, V_{WQ}(t) &= \frac{E_{el}}{\rho_{(m,V),WQ} \cdot H_{(m,V)} \cdot (\eta_{BZS} \cdot \eta_{WGS}^*)} \\ &= \frac{P_{el} \cdot t}{\rho_{(m,V),WQ} \cdot H_{(m,V)} \cdot (\eta_{BZS} \cdot \eta_{WGS}^*)} \end{aligned} \quad (2-6)$$

wobei P_{el} die Ausgangsleistung und t die Laufzeit des BZS ist; E_{el} ist die über die gesamte Laufzeit t vom WGS-BZS abgegebene elektrische Energie.

Um eine Einschätzung des Zielgewichtes-, bzw. Volumens des WGS hinsichtlich der Energiedichte zu erhalten, wird das WGS-BZS im Vergleich zu möglichen

⁷ Das Massenverhältnis zwischen Wasserstoff und allen anderen Stoffen der WQ stellt im physikalischen Sinne keine Dichte dar. Die Bezeichnung trägt der begrifflichen Nähe zum im Englischen üblichen Ausdruck der „hydrogen (storage-) density“ Rechnung.

Konkurrenztechnologien wie LIB und DMBZ betrachtet. Bei einem Vergleich der Energiedichten der Systeme muss neben dem BZS-Wirkungsgrad auch die chemische Energiedichte der WQ sowie der Effizienz η_{WGS}^* des WGS angenommen werden. Als Referenzsystem für DMBZ-Systeme dient das EFOY Pro 2200 System. Die Kenndaten des LIB wurden der Literatur entnommen, siehe Tabelle 2-4. Als Energiedichte für das WQ wurde diejenige eines 800 bar Druckwasserstofftanks als Referenz gewählt, gelegt da solche Drucktanks bereits kommerziell erhältlich und verbreitet sind.

Tabelle 2-4: Annahmen zur Ermittlung der Dimensionierung des WGS unter Berücksichtigung von Konkurrenztechnologien zum WGS-BZS

Systemanforderung	Einheit	Größe	WGS-BZS*	LIB	DMBZ [†]
Wandlersystemgewicht	kg	m	2-4	Linear zur Laufzeit	8
Wandlersys. Wirkungsgrad	%	η_{el}	40-50	95	30
Chem. Energiedichte	kWh/kg	$\rho_{chem,m}$	2,2	0,16	5,5
Brennstoff inkl. Tank	kWh/m ³	$\rho_{chem,V}$	500	500	4400
Umsatzwirkungsgrad WGS	%	η_{WGS}	85	-	-

*Für die Energiedichte der Wasserstoffquelle des BZS wurde 800 bar verdichteter Wasserstoff (samt Drucktank) zugrunde gelegt. [†]Als DMBZ Referenzsystem dient das kommerziell erhältliche EFOY Pro 2200.

Das Gesamtgewicht, bzw. -volumen ergibt sich additiv aus den Gewichten und Volumina von BZS, WGS und WQ. Das BZS-Gewicht und das BZS-Volumen (m_{BZS}, V_{BZS}) sind im betrachteten Leistungsbereich anhand kommerzieller PEM-BZS abgeschätzt und belaufen sich, je nach Leistung und Hersteller, auf 1-8 kg bzw. 2-7 l (siehe Abbildung 2-2).

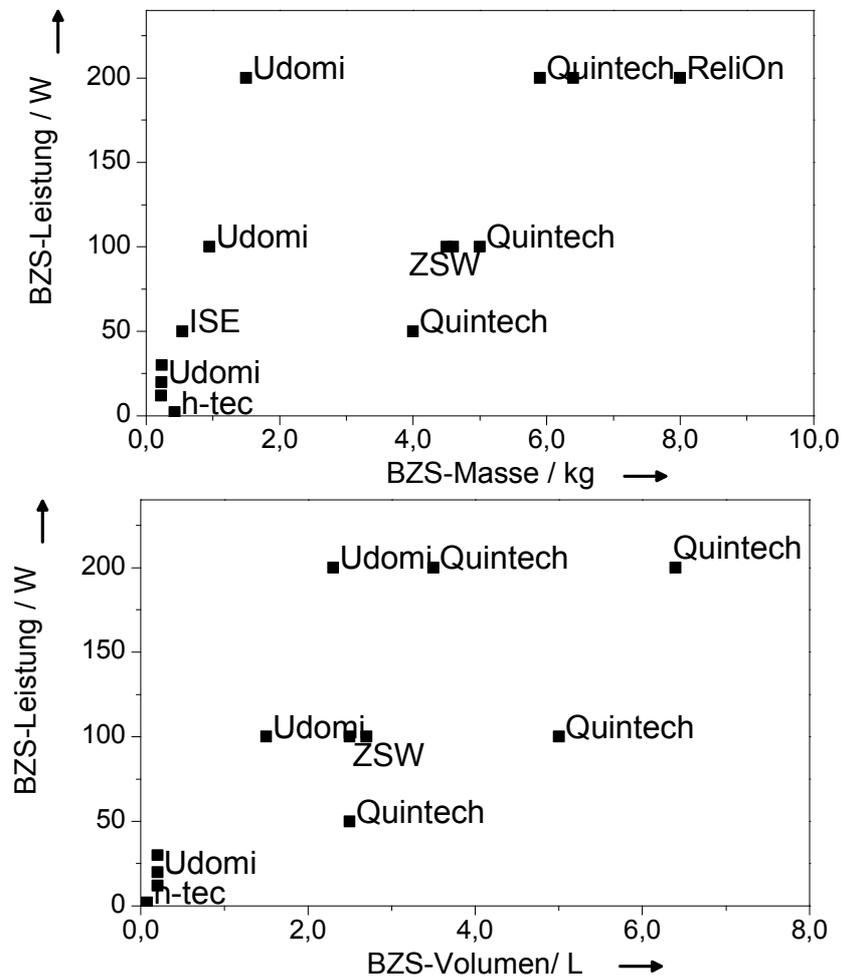


Abbildung 2-2: Übersicht über Systemgewichte und -volumina kommerziell verfügbarer PEM-BZS verschiedener Hersteller im Leistungsbereich von 0-240 W_{el.}⁸.

Angenommen, die WQ sei zu 800 bar verdichteter Wasserstoff, so kann das Gewicht von BZS und WQ (ohne WGS) in Abhängigkeit des Energieinhaltes gemäß Gleichung (2-6) berechnet werden. Eine Auftragung dieses Gewichtes von BZS und WQ ist für verschiedene PEM-BZS in Abhängigkeit zur Laufzeit (Energieinhalt) in Abbildung 2-3 dargestellt. Gegenüberstellend ist in Abbildung 2-3 für die Konkurrenztechnologien LIB und DMBZ ihr Systemgewicht (bezogen auf ihr gesamtes Gewicht), erfolgt. Die Differenz der Systemgewichte von LIB bzw. DMBZ zum Gewicht von BZ und WQ entspricht demjenigen Gewicht, welches ein WGS maximal erreichen sollte, um einen Gewichtsvorteil gegenüber LIB bzw. DMBZ zu erhalten. Dieser Gewichtsbereich ist in Abbildung 2-3 grau schraffiert dargestellt.

⁸ Daten mit freundlicher Genehmigung von Dr. Timo Kurz zusammengestellt (Fraunhofer ISE, 2010)

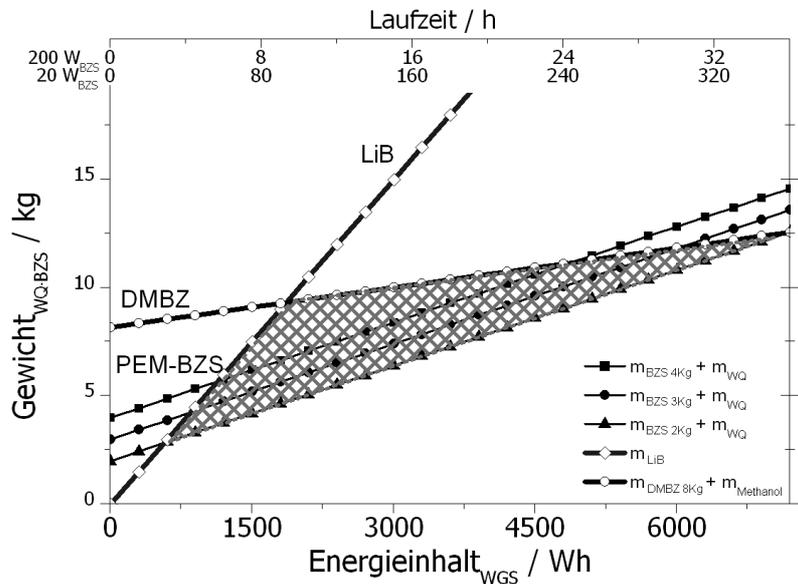


Abbildung 2-3: Auftragung des Gesamtgewichts von BZS und WQ (ohne WGS) für 2; 3; 4 kg schwere BZS unter den Annahmen aus Tabelle 2-4. Ein Gewichtsvorteil für WGS-BZS ergibt sich zwischen einem Energieinhalt von 700 und 6500 Wh bei 3 – 15 kg Gesamtsystemgewicht.

Die höchsten Gewichtsunterschiede und damit der größte Auslegungsspielraum hinsichtlich des WGS ergeben sich nach dieser Betrachtung für ein WGS-BZS mit einer Kapazität von rund 1500-4500 Wh. Bei Systemen mit Ausgangsleistungen von 100 W_{el} ergeben sich hier Laufzeiten von 16 - 32 h für den maximalen Auslegungsspielraum hinsichtlich des WGS-Gewichts. Bei geringem Energieinhalt (Kapazitäten) sind LIB, bei hohem DMBZ signifikant leichter als WGS-BZSs. Einzig für Anwendungen mit einem Gesamtenergiebedarf von etwa 1500 - 4500 Wh_{el} ist für ein WGS-BZS mit Energiedichtevorteilen zu rechnen.

Der schraffierte Bereich in Abbildung 2-3 kann sich durch den Einsatz hochdichter Wasserstoffquellen ausweiten. Der Grenzwert des Speichereinflusses bezüglich des angestrebten WGS-Gewichts ist dann die Gewichtsunterschied zwischen BZS und DMBZs bei der jeweiligen Laufzeit. Für eine Ausweitung gegenüber derzeitigen Drucktechnologien ergeben sich so Energiedichteanforderungen $\rho_{chem,m} > 2 \text{ kWh/kg}$ an die WQ und ein WGS-Gewicht von $m_{WGS} = 2 - 5 \text{ kg}$. Bei der Ermittlung des Systemvolumens führt selbiges Vorgehen zu Zielwerten von $V_{WGS} = 2-10 \text{ l}$ und $\rho_{chem,v} > 1200 \text{ kWh/m}^3$.

Die brennstoffzellspezifischen (BZS) Anforderungen sind im Vergleich zu Konkurrenztechnologien anhand voranstehender Ausführungen in Tabelle 2-5 zusammenfassend dargestellt. Kriterien insbesondere für die Auswahl der chemischen Hydride zur Erfüllung dieser Anforderungen werden im folgenden Kapitel besprochen.

Tabelle 2-5: Zusammenfassung brennstoffzellspezifischer Anforderungen in Hinblick auf die Energiedichte von Konkurrenztechnologien

Systemanforderung	Zielwert	Auswirkungen auf die Auslegung von:
Systemgewicht	2 - 5 kg	Vorrats-, Reaktor-, Aufbereitungssystem
Systemvolumen	2 - 10 l	Vorrats-, Reaktor-, Aufbereitungs-System
Energiedichte WQ	>2,0 kWh/kg >1,2 kWh/l	Auswahl chem. Hydrid
Wasserstoffvordruck	0,2-0,7 bar	Aufbereitungssystem
Wasserstoffleistung	50-500 W _{H2}	Reaktor-System
Wasserstoffreinheit	s. Tabelle 2-3	Aufbereitungssystem

2.3 Auswahl der Wasserstoffquelle

Nach den in Unterkapitel 2.2 genannten Anforderungen kann abgeleitet werden, dass die Energiedichte des Gesamtsystems nicht alleine von der Energiedichte der WQ abhängt, sondern ebenfalls an das Gewicht der Subsysteme zur Bevorratung, Freisetzung und Aufbereitung des Wasserstoffes gebunden ist. Daher ist das zentrale Kriterium zur Auswahl einer WQ die Energiedichte des gesamten WGS. Die dafür relevanten Zustandsgrößenänderungen sind Temperatur-, Druck-, Dichte- und Enthalpieänderungen. Des Weiteren beeinflusst die chemische Umgebung wie etwa mögliche Lösungsmedien, der *pH*-Wert oder der Einsatz von Katalysatoren die Freisetzung von Wasserstoff. Ein hoher Betriebsdruck erfordert beispielsweise verstärkte Barriere- und Dichtungskonzepte, welche mit einem erhöhten Materialaufwand und letztlich mit erhöhtem WGS-Gewicht einhergehen. Temperatur- oder Enthalpieänderung zur Prozessierung erfordern Heiz- oder Kühlsysteme. Diese weisen neben ihrem Energiebedarf meist hohe spezifische Oberflächen zur Einstellung eines großen Wärmeübergangs auf und verringern so die WGS-Effizienz η_{WGS}^* . Die Freisetzungsbedingungen bestimmen also in hohem Maße den verfahrenstechnischen Aufwand eines WGS und so dessen Energiedichte.

Das Ausmaß und die Art der Änderungen der beschriebenen Bedingungen sind spezifisch für jede Wasserstoffquelle. Ihr Temperatur- und Druckverhalten sowie Phasenübergänge, Freisetzungsenthalpie und -kinetik sind ebenso zu berücksichtigen wie Lagerstabilität und Konsistenz. In den folgenden Abschnitten soll ein Überblick der derzeit in der Forschung diskutierten Ansätze zur Wasserstoffspeicherung und insbesondere hinsichtlich ihrer Eignung für ein WGS-BZS mit einer elektrischen Wasserstoffleistung von $P_{el} = 20 - 100 \text{ W}_{el}$ diskutiert werden.

2.3.1 Reversible Wasserstoffquellen

Der Reversibilitätsbegriff ist in Bezug auf Wasserstoffquellen eines WGS vom thermodynamischen Reversibilitätsbegriff zu unterscheiden. Thermodynamisch gilt eine Reaktion dann als reversibel, wenn sie zu jedem Zeitpunkt während ihres Verlaufes durch kleinste Änderung ihrer Zustandsgrößen umkehrbar ist, ohne dass sie dadurch Energie oder Entropie mit ihrer Umgebung austauscht. Eine Wasserstoffquelle wird bezüglich eines Wasserstoffspeicher- oder Versorgungssystems dann als reversibel bezeichnet, wenn sie innerhalb des technischen Systems wiederbefüllt bzw. aufgeladen und die Wasserstoffquelle somit wieder verwendet werden kann.

Die Reversibilität einer WQ hat also großen Einfluss auf das Systemkonzept des WGS und insbesondere auf das Nachfüllsystem (siehe Unterkapitel 2.4). In der folgenden Betrachtung wird daher zwischen reversiblen (Abschnitt 2.3.1) und irreversiblen (Abschnitt 2.3.2) Wasserstoffquellen unterschieden. Reversible Wasserstoffquellen können darüber hinaus hinsichtlich der Bindungssituation des Wasserstoffs in ungebundene, physisorbierte oder chemisorbierte Wasserstoffquellen eingeteilt werden^[21].

Ungebundener molekularer Wasserstoff

Bei reinem molekularem Wasserstoff wird eine Verdichtung durch Veränderung der Zustandsgrößen Druck und Temperatur erreicht. Die gravimetrische Energiedichte entspricht allein dem Heizwert von reinem WQ beträgt 33,33 kWh/kg^[20]. Die volumetrische Energiedichte ist zudem vom Kompressionsverhalten des molekularen Wasserstoffs abhängig.

Das vereinfachte p , T - Phasendiagramm von Wasserstoff (siehe Abbildung 2-4) zeigt die H_2 -Phasenzustände fest, flüssig, gasförmig und metallisch. Unter einer großen Spanne von Druck und Temperatur liegt der Wasserstoff fest oder gasförmig vor. In einem kleinen p - T -Bereich lässt er sich jedoch verflüssigen. Dieser Bereich ist über den Tripelpunkt ($T = 13,80$ K; $p = 0,07$ bar)^[22], den kritischen Punkt ($T_{krit} = 33,18$ K; $p_{krit} = 13,10$ bar)^[23] sowie die Phasentrennlinie zwischen fester und flüssiger Phase definiert. Die spezifische Dichte des flüssigen Wasserstoffes am kritischen Punkt ist mit 70,8 kg/m³^[23] leicht höher als die der festen Phase 70,6 kg/m³^[23] und etwa 800 mal so hoch wie die des Wasserstoffes bei $p = 1$ bar und $T = 0$ °C.

Der Flüssigwasserstoff besitzt also die höchste für Wasserstoff bekannte volumetrische Energiedichte. Aufgrund der hohen Dichte von Flüssigwasserstoff ist die Festspeicherung von H_2 unattraktiv. Anders ist dies bei der Gasphase. Die Gasphase ist durch ihre moderaten thermischen Bedingungen trotz niedrigerer Dichte für den

Einsatz technischer Wasserstoffspeicher von Bedeutung. So werden technisch nur Gas- und Flüssigspeicherung verfolgt.⁹

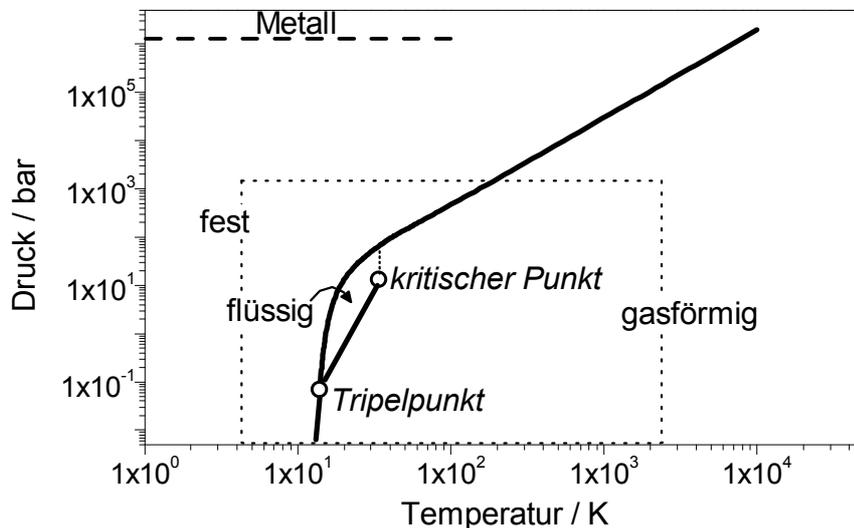


Abbildung 2-4: p - T -Phasendiagramm von Wasserstoff: markiert ist der kritische Punkt T_{crit} ($33,2\text{ K}$)^[2], oberhalb diesen keine Verflüssigung des Wasserstoffes mehr möglich ist und der Tripelpunkt. Der gepunktete Rahmen stellt die ungefähren, technisch beherrschbaren Grenzen für WGS dar.

Die Gasphase von Wasserstoff folgt in seinem Kompressionsverhalten in erster Näherung der Beschreibung durch die Van-der-Waals Gleichung für reale Gase. Dieser Zusammenhang erlaubt die druckabhängige Berechnung der volumetrischen Dichte und die Energiedichte des Wasserstoffes (siehe Abbildung 2-5). Aufgrund der zunehmenden Abstoßungskräfte der Wasserstoffmoleküle mit zunehmender Verdichtung wird eine volumetrische Energiedichte von gasförmigem Wasserstoff von etwa 1800 kWh/m^3 bei 2000 bar und Raumtemperatur erreicht.

Die gravimetrische Energiedichte eines Gaswasserstoffspeichers lässt sich nur unter Einbeziehung des Materialgewichts des Tanks berechnen. Im Falle der Speicherung in einem Druckbehälter der Geometrie eines mit Halbkugelschalen geschlossenen Hohlzylinders (siehe Abbildung 2-6) ist das Verhältnis von Innendurchmesser d_0 zur Wandstärke d_w des Behälters durch die Zugfestigkeit σ_v und den Differenzdruck Δp gemäß Gleichung (2-7) gegeben^[24]:

⁹ Mit technisch beherrschbaren Drücken und Temperaturen (begrenzt durch die gepunktete Linie in Abbildung 2-4) ist die Metallphase von H_2 nicht erreichbar und spielt für die Anwendung in einem WGS keine Rolle.

$$\frac{d_w}{d_0} = \frac{\Delta p}{2\sigma_v + \Delta p} \quad (2-7)$$

$d_{0,w}$ bezeichnet den Zylinder-Innendurchmesser bzw. die -Wandstärke; Δp die vom Behälter zu tragende Druckdifferenz und σ_s bezeichnet die Zugfestigkeit des verwendeten Materials.

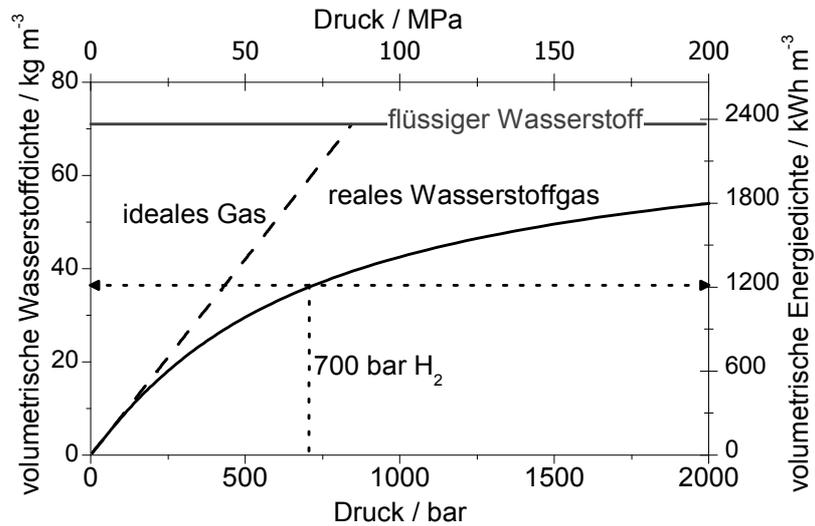


Abbildung 2-5: Die volumetrische Wasserstoff- bzw. Energiedichte über den Druck (bei $T = 273,15 \text{ K}$) von realem Wasserstoff im Gegensatz zu einem Idealgas – reales Wasserstoffgas erreicht bei 2000 bar eine Energiedichte $\sim 1800 \text{ kWh/m}^3$. Eine weitere Verdichtung kann nur über eine Verflüssigung erreicht werden.

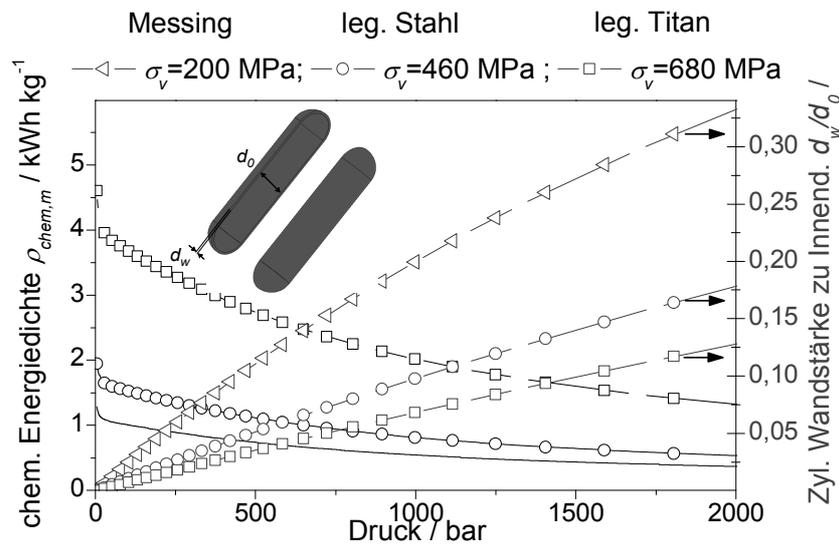


Abbildung 2-6: Das Verhältnis von Wandstärke zu Innendurchmesser eines Druckbehälters über den Druck sowie die daraus errechnete gravimetrische Energiedichte ist aufgetragen gegen den Druck für verschiedene Zugfestigkeiten des Behältermaterials (z.B.: Bronze $\sigma_v = 200 \text{ MPa}$, leg. Stahl $\sigma_v = 460 \text{ MPa}$ und leg. Titan $\sigma_v = 680 \text{ MPa}$).

Zum Zweck der Speicherung müssen die Abstoßungskräfte bei der Kompression durch die Verrichtung von Arbeit überwunden werden. Der minimale notwendige Energiebetrag ist durch die freie Gibbsche Enthalpiedifferenz einer isothermen Zustandsänderung gemäß Gleichung (2-8) gegeben.

$$\Delta G_m = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (2-8)$$

wobei ΔG_m die molare freie Gibbsche Enthalpiedifferenz, T die Temperatur, R die ideale Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und p bzw. p_0 den End- bzw. den Startdruck der Kompression unter isothermen Bedingungen bezeichnen.

Der minimale Energieanteil einer idealen Kompression auf 700 bar beträgt etwa 6 % gemessen am Heizwert des komprimierten Wasserstoffs. Die so erreichte volumetrische Energiedichte entspricht etwa mit etwa $\rho_{chem,V} = 1200 \text{ kWh/m}^3$ einem Achtel der Dichte von Dieselmotorkraftstoff ($\rho_{chem,V} \approx 10000 \text{ kWh/m}^3$). Der Behälter eines Druck-Wasserstoffspeichersystems mit dieser Energiedichte muss demnach gegenüber der Atmosphäre (1 bar) einem Differenzdruck von mindestens 699 bar standhalten. Die Kosten für die Verdichtung und den Tank sind jedoch, gemessen an den meisten stoffgebundenen Wasserstoffquellen (chemischen Hydriden oder Methanol), trotz des Energieverlusts bei der Kompression gering.

Da die gravimetrische Energiedichte des Druckwasserstoffspeichersystems infolge hoher Drücke sinkt, während die volumetrische Energiedichte steigt, ist für jedes Gaswasserstoffspeichersystem ein anwendungsspezifischer Kompromiss bezüglich des Druckes notwendig. Der Volumenvorteil und der Gewichtsnachteil eines 800 bar gegenüber eines 300 bar Drucktanksystems ist in Tabelle 2-6 dargestellt. Wegen seiner geringen volumetrischen Energiedichte ist ein Energiedichtevorteil des Gesamtsystems für 800 bar Druckwasserstoff gegenüber einer LIB erst bei etwa 75 Betriebsstunden (200 W) abzuleiten (siehe Abbildung 2-3). Die maximal erreichbare volumetrische Speicherdichte von komprimiertem Wasserstoffgas beträgt etwa 55 kg/m^3 (bei 2000 bar und $T = 45 \text{ °C}$). Eine weitere Erhöhung der Energiedichte von Wasserstoff wird in der flüssigen Phase erreicht.

Durch *Verflüssigung* erreicht der Wasserstoff seine höchste volumetrische Dichte bei $p = 1 \text{ bar}$ und $T = 16 \text{ K}$ von $\rho_V = 75,3 \text{ kg m}^{-3}$ und damit eine volumetrische Energiedichte von $\rho_{chem,V} = 2510 \text{ Wh m}^{-3}$ [22]. Die Herstellung und Speicherung von flüssigem Wasserstoff ist jedoch energieaufwendig und kompliziert (siehe Anhang A1). Zudem müssen Flüssigwasserstoffspeichersysteme thermisch isoliert sein, um die

unvermeidbare Abdampfrate gering zu halten. Dazu werden vakuumisolierte Dewargefäße und Rückkühlkonzepte verwendet. Den größten Einfluss auf die Abdampfrate hat jedoch, obige Maßnahmen vorausgesetzt, das Oberflächen- zu Volumenverhältnis des eingesetzten Speicherbehälters. Für kugelförmige Behälter ist dieses proportional zum Radius und damit abhängig vom gespeicherten Volumen des Behälters. Typische Abdampfraten heutiger Systeme mit Volumina von 50; 100; und 20000 m³ sind etwa 0,4; 0,2; und 0,06 % pro Tag^[25].

Die technisch aufwendige und komplizierte Speicherung von Flüssigwasserstoff beschränkt ihren Einsatz auf hochpreisige Anwendungen und solche, in denen viel Wasserstoff auf einmal benötigt wird. Für WGS mit einer äquivalenten, elektrischen Ausgangsleistung von $P_{el} < 200 W_{el}$ wäre der verfahrenstechnische Aufwand und das damit verbundene hohe Systemgewicht des WGS nicht praktikabel.

Tabelle 2-6: Vergleich der Speicherdichten und Betriebsbedingungen von nicht stoffgebundenen Wasserstoffspeichern.

Stoff	Art der Speicherung	$\rho_{chem,m,WGS}$ [kWh/kg]	$\rho_{chem,V,WGS}$ [kWh/m ³]	$T_{Betrieb}$ [K]	$\rho_{Betrieb}$ [bar]
H _{2(g)}	200 bar - Druckwasserstoff ^[a]	3,3	390	293	200
H _{2(g)}	800 bar - Druckwasserstoff ^[a]	2,2	500	293	800
H _{2(fl.)}	Flüssigwasserstoff ^[b]	33,33	2510 ^[26]	20 ^[26]	1 ^[26]

Werte für [a] ergeben sich aus Gleichung (2-7) und der Van-der-Waals-Druckabhängigkeit; Werte für [b] beziehen sich auf den reinen Wasserstoff ohne Tanksystem. Die Werte sind der Literatur entnommen^[26].

Angesichts der hier dargestellten Grenzen der molekularen Wasserstoffspeicherung wurden in den letzten Jahrzehnten zunehmend Wege gesucht, Wasserstoff an andere Stoffe hochdicht und reversibel zu binden. Je nach Beschaffenheit der Bindung unterscheiden Fichtner et al. zwischen chemisorbierenden und physisorbierenden Feststoffspeichern^[21].

Physisorbierter Wasserstoff

Physisorbierter Wasserstoff ist in molekularer oder elementarer Form an andere Stoffe gebunden, um ihn bei Bedarf unter moderaten, thermischen und barometrischen Bedingungen wieder freizusetzen. Physisorbierende Stoffe binden den Wasserstoff ohne Aufbrechen der molekularen Doppelbindung. Diese Bindungskräfte basieren auf schwachen Dipolwechselwirkungen. Bisher untersuchte physisorbierende Stoffe, wie etwa metallorganische Gerüststrukturen, nanostrukturierter Kohlenstoff in Planar-,

Faser- oder Röhrenstruktur oder hochporöse Zeolitnetzwerke aus leichten Metalloxiden wie Si-, Al-, weisen eine Wasserstoffspeicherfähigkeit auf, welche proportional zur aktiven Oberfläche der Materialien wächst. Im Folgenden soll kurz auf die verschiedenen physisorbierenden Stoffe und ihre Speicherdichten und -bedingungen eingegangen werden.

Berichte über Kohlenstoffnanostrukturen mit enormen gravimetrischen Speicherdichten von über 65 %^[27] wurden mittlerweile durch weitere Forschungen weitgehend relativiert ^[6, 27-29]. Züttel et al. berichten für Kohlenstoffnanostrukturen reversible, gravimetrische Speicherdichten von 1,5 Gew.-% H₂ / (1000 m²g) aktiver Oberfläche mithilfe elektrochemischer Beladung bei moderaten Bedingungen^[6].

Hochporöse Zeolitnetzwerke zeigen maximale grav. Speicherdichten von $\rho_m = 0,082$ Gew.-% H₂ bei Beladungsbedingungen von $T = 573$ K und $p = 10$ MPa ^[30]. Bei diesen Materialien limitiert vor allem das hohe Verhältnis von effektiver Kationenmasse zu beladbaren Speicherkäfigen im Netzwerk die Wasserstoffaufnahme.

Metallorganische Gerüststrukturen (MOF) speichern Wasserstoff ähnlich wie oben genannte Zeolitstrukturen innerhalb eines kristallinen, dreidimensionalen Netzwerkes aus (Übergangs-)Metallionen, welche mit organischen Verbindungsmolekülen (sog. Linkern) verknüpft sind (siehe Abbildung 2-7). MOFs sind mit bis zu rund 5600 m²/g^[31] spezifischer Oberfläche die porösesten und mit Dichten von 0,2 g/cm³ diejenigen Festkörperstrukturen mit niedrigster Dichte. Sie werden ähnlich den Zeoliten aus Hydro- und Thermosolvolyseverfahren gewonnen, in dem die Ausgangsmaterialien in einem erwärmten, organischen Lösungsmittel zum Kristallwachstum angeregt werden. Das Lösungsmittel wird anschließend ausgedampft und hinterlässt eine hochporöse, offene Netzwerkstruktur, in welcher eine Vielzahl der gerüstbildenden Übergangsmetallionen exponiert vorliegt. An diesen Plätzen findet eine bindende, elektronische Wechselwirkung mit dem Wasserstoffmolekül statt. Neben den Metallionen haben auch die umgebenden, organischen Linker und insbesondere deren funktionelle Gruppen Einfluss auf die Stärke jener Wechselwirkung und somit auf die Speicherfähigkeit. Je nach Struktur bilden MOF mehr oder weniger Poren aus. Den großtechnischen Einsatz von MOF für die Wasserstoffspeicherung verhindert derzeit vor allem ihre Temperatur- und Zyklenempfindlichkeit. Einsatztemperaturen von 77 K setzen Kryotanks voraus und unterliegen somit ähnlichen technischen Hürden wie Flüssigwasserstoffspeicher. Zudem ist ihre Synthese kompliziert, sodass die großtechnische Produktion einen Kostenfaktor darstellt. Ein Vorteil von MOF ist die Möglichkeit, sie durch systematischen Austausch von Linkern und deren funktioneller Gruppen für bestimmte Anwendungen zu optimieren ^[21] (siehe Abbildung 2-7).

Alle bisher gefundenen Speichermaterialien zur Physisorption sind bei Raumtemperatur auf unter 2 Gew.-% begrenzt. Die geringe Polarisierbarkeit des

Wasserstoffmoleküls und die damit schwachen Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Wirtsmaterial verhindern eine volumetrisch dichte Speicherung jenseits extrem niedriger Temperaturen oder enorm hohen äußeren Drücken. Durch das Aufbrechen der Wasserstoffmolekülbindung und einer anschließenden Chemisorption an Wirtsmaterialien lässt sich Wasserstoff weiter verdichten. Eine reversible Chemisorption findet beispielsweise in Metallhydriden und Komplexmetallhydriden statt.

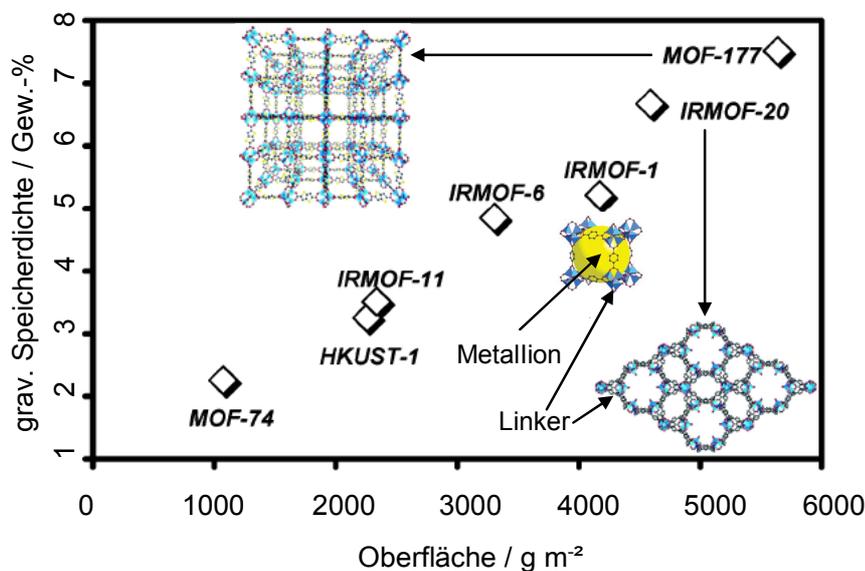


Abbildung 2-7: Gravimetrische Speicherdichten verschiedener MOF-Strukturen bei $T = 77 \text{ K}$ und $p = 70 \text{ bar}$. IRMOF-177 zeigen bisher die höchste gemessene Wasserstoffspeicherdichte von 7,5 Gew.-% (zusammengeführte Abbildung aus^[31, 32]).

Chemisorbierter Wasserstoff

Das Aufbrechen der Molekülbindung des Wasserstoffmoleküls lässt eine dichtere Speicherung unter Standardbedingungen zu als es im molekularen Zustand möglich wäre. Die Einlagerung und Freisetzung ist mit dem Aufbrechen und Formieren der Interwasserstoffbindung verbunden.

Metallhydride werden bspw. bereits als Wasserstoffspeicher für Labor- und Prototypensysteme zur Versorgung von PEM-Brennstoffzellen eingesetzt und besitzen hohe volumetrische Speicherdichten. Das Prinzip der Speicherung ist die Druckeinlagerung von atomarem Wasserstoff in das Wirtsgitter einer kristallinen, (inter-)metallischen Phase α . Bei ausreichendem Wasserstoffdruck dehnt sich das α -Gitter (etwa 1-3 H-Atome pro \AA^3 ^[33]) und bildet infolge zunehmender Einlagerung von atomarem Wasserstoff eine Metallhydridphase β aus. Diese koexistiert mit der intermetallischen Phase ($\alpha + \beta$), bis bei anhaltendem Wasserstoffdruck das gesamte

Ausgangsmetall hydriert bzw. der Speicher aufgeladen ist. Der notwendige Druck zum Ausbilden der β -Phase ist temperaturabhängig und findet in der Van't-Hoff-Gleichung seine thermodynamische Beschreibung (siehe Gleichung (2-9)).

$$\ln\left(\frac{p_{\text{gleichgewicht}}}{p^0_{\text{gleichgewicht}}}\right) = -\frac{\Delta H_b}{RT} + \frac{\Delta S_b}{R} \quad (2-9)$$

p , bzw. p^0 bezeichnen den Gleichgewichtsdruck bzw. den Standarddruck; ΔH_b , bzw. ΔS_b die Bildungsenthalpie- bzw. Standardbildungsentropiedifferenz der α - und β -Phase.

Der für die Temperaturabhängigkeit maßgebliche Enthalpietherm, welcher sich über die Differenz der Bildungsenthalpiendifferenz von ($\alpha+\beta$) ausdrücken lässt, ist in hohem Maße materialabhängig. Der Entropietherm hingegen ist vor allem durch den Unterschied von gebundenem und freiem molekularem Wasserstoff bestimmt und so mit $\Delta S_{b,H_2} = 130 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ alleinig von der Wasserstoffbildungsentropie abhängig und damit materialunabhängig. Anhand einer Auftragung des Gleichgewichtswasserstoffdruckes $p_{\text{Gleichgewicht}}$ gegen $1/T$ lassen sich mithilfe der Van't-Hoff-Gleichung die Bildungsenthalpie und -Entropie des Metallhydrides aus der Steigung respektive dem Achsenabschnitt als wichtige technische Parameter für eine Systemauslegung ablesen. Die H_2 -Abgabe kann nur dann als thermodynamisch reversibel bezeichnet werden, wenn die Bildungsenthalpie des chemisorbierenden Materials der Wasserstoff-Bildungsentropie entgegenwirkt (siehe Gleichung (2-9)). Dies ist gegeben falls die H_2 -Abgabe endotherm $\Delta H_b > 0$ verläuft.

Die Bezeichnung von Metallhydriden erfolgt nach den Elementverhältnissen, der die α -Phase konstituierenden Elemente A und B in Form von A_xB_y , wobei das wasserstoffaffinere mit A bezeichnet wird, etwa Mg_2Ni . Vor allem Metalle niedriger Molmasse und solche, die Komplexmetallhydride bilden und so ein höheres Wasserstoff- zu Metallatomverhältnis aufweisen, sind dichte Speicher.

Komplexmetallhydride sind Metallhydride, welche kovalente bis leicht ionische, komplex koordinierte Wasserstoffbindungen aufweisen (Bsp. AlH_4^- , BH_4^- , FeH_6^-). Ein solches komplexes Anion ist stark ionisch an ein Metallkation gebunden (bsp. Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}). So entstehen salzartige, kristalline Verbindungen, welche einen hohen Gewichtsanteil an Wasserstoff aufweisen ($NaAlH_4$, $LiBH_4$, Mg_2FeH_6). Der kovalente Charakter der komplex koordinierten Wasserstoffbindungen hat in der Regel eine hohe Bindungsenergie und führt zu hohen Wasserstoffaufnahmen und Freisetzungsdrücken bzw. -temperaturen. Meist ist dieser Umstand mit einer irreversiblen Freisetzungsreaktion verbunden (siehe Abschnitt 2.3.2). Im Falle von $NaAlH_4$ konnte durch Nanostrukturierung und Dotierung durch Kugelmahlen mit

Übergangsmetallkatalysatoren (bsp. Ti, Ni) die Kinetik und Thermodynamik der mehrschrittigen Wasserstoffaufnahme und -zersetzungsreaktionen für bis zu 33 Zyklen reversibel gestaltet werden^[7, 34-37]. Die bei der Phasentransformation wirkenden Mechanismen zur Freisetzung des Wasserstoffes sind bisher weitgehend unbekannt. Die Vergrößerung der aktiven Oberfläche durch Korngrößenreduktion sowie die mechanische Induzierung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen mögen genauso eine Rolle spielen, wie durch Spannungen induzierte Versetzungen im kristallinen Gitter oder das Aufbrechen von Passivierungen^[21].

Mit Blick auf die in Unterkapitel 2.2 abgeleiteten Anforderungen sind reversible Wasserstoffquellen entweder aufgrund ihrer zu niedrigen Speicherdichten (MOF und SWCNT) oder zu hoher Betriebstemperaturen (MgH_2) nicht einsetzbar (siehe Tabelle 2-7), obgleich durch eine hohe Zyklenbeständigkeit, etwa von MgH_2 , ein Kostenvorteil gegenüber irreversiblen, chemischen Systemen zu erwarten wäre.

Einzig der Einsatz von $NaAlH_4$ ist von den thermischen Randbedingungen für eine thermische Zersetzung interessant. Allerdings ist seine gravimetrische und volumetrische Energiespeicherdichte sowohl gegenüber DMBZ und LIB als auch gegenüber 200 bar bzw. 800 bar Drucksystemen zu gering, um in WGS-BZS von bis zu 5 kg Gewicht bzw. bis zu 10 l Größe einen Gewichtsvorteil (siehe Tabelle 2-5) zu generieren.

Tabelle 2-7: Vergleich der Speicherdichten und Betriebsführung ausgewählter stoffgebundener Wasserstoffspeicher.

Stoff	Art der Speicherung	$\rho_{chem,m}$ [kWh/kg]	$\rho_{chem,V}$ [kWh/m ³]	$T_{Betrieb}$ [K]*	$p_{Betrieb}$ [bar]*
SWCNT ^[21]	Kohlenstoffnanostruktur	0,6	**3333	77	1
MOF-5 ^[32]	metallorg. Gerüststruktur	3,3	2200	78	100
MOF-117 ^[31]	metallorg. Gerüststruktur	2,4	1066	77	80
MgH_2	Metallhydrid	2,5 ^[38]	3673 ^[23]	620 ^[39]	5 ^[39]
Mg_2NiH_2	Metallhydrid	1,3 ^[40]	4590 ^[40]	600 ^[39]	5 ^[39]
$NaAlH_4$ ^[41]	Komplexmetallhydrid	1,0	1300	413	100

*jeweils die höchsten Drücke und Temperaturen für reversible Wasserstofffreisetzung;

**berechnet für molekulare Adsorption nach^[18]

2.3.2 Irreversible Wasserstoffquellen

Neben der reversiblen Wasserstoffspeicherung gibt es Stoffe, die den Wasserstoff nach der Freisetzung nicht allein durch die Veränderung der thermodynamischen Randbedingungen wie Druck und Temperatur wieder einzulagern vermögen (irreversible Freisetzung). Die Begründung für die Irreversibilität der Freisetzungsreaktion findet sich meist in den sehr stabilen Bindungssituationen der sich bildenden Produkte, wie beispielsweise bei Metalloxiden. Ein weiterer Grund ist das Entweichen von ehemaligen Wasserstoffbindungsmolekülen in die Gasphase.

In der thermodynamischen Beschreibung ist die Irreversibilität der Freisetzungsreaktion durch eine negative Differenz der *freien Gibbsschen Enthalpie* ΔG des Edukt- und Produktzustandes indiziert, also einer negativen *freien Gibbsschen Reaktionsenthalpie* ΔG_r .¹⁰

Beispiele für irreversible H_2 -Freisetzungsprozesse sind Hydrolysereaktionen aller Elemente der I. bis III. Hauptgruppe^[23]. Dabei wird mittels starker Reduktionsmittel, also Verbindungen, welche in der elektrochemischen Spannungsreihe (im jeweiligen Milieu) Wasser reduzieren können, Wasserstoff von Wasser abgespalten (siehe Gleichung (2-10)^[23]).



M bezeichnet das jeweilige Metall; n ist die Wertigkeit von M.

Die Reaktionskinetik solcher Hydrolysereaktionen ist schon bei Raumtemperatur hoch. Allerdings können sich vor allem bei niedriger Verdünnung, also hohen Speicherdichten, Diffusionsbarrieren durch Produktsalze, z.B. $M(OH)_n$ nach Gleichung (2-10) bilden, was eine Verzögerung oder unvollständige Reaktion zur Folge hat. Zur gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichte tragen sowohl alle Reaktanten als auch alle benötigten Zusätze, wie etwa Säuren oder Katalysatoren bei, was im Allgemeinen zu einer Einschränkung der grav. Speicherdichte des Speichers führt.

Weitere starke Reduktionsmittel, welche eine Hydrolyse unter Standardbedingungen vollziehen, sind Lithiumboranat $LiBH_4$ oder Natriumborhydrid ($NaBH_4$) und Amminboran

¹⁰ ΔG_r ergibt sich näherungsweise über die Potenzialdifferenz der Reaktanten in der elektrochemischen Spannungsreihe.

(H_3BNH_3). Im Falle von H_3BNH_3 und $NaBH_4$ ist das Reduktionspotenzial nur im sauren Milieu oder mithilfe eines Katalysators hoch genug, um eine Zersetzung herbeizuführen. Dies ermöglicht eine einfache Speicherung in wässriger Lösung. Beide Verbindungen lassen sich sowohl katalytisch (durch Absenken der Aktivierungsenergie) als auch protolytisch (durch Anhebung der elektrochemischen Potenzialdifferenz) zersetzen. Diese Zersetzungsreaktionen zeigen im Vergleich zu reinen Erdalkalimetallen eine stark verminderte Reaktionsenthalpie und durch die eigene Spaltung werden größere Mengen des ursprünglich komplex gebundenen, hydridischen (H mit negativer Partialladung) Wasserstoffes frei (siehe Tabelle 2-8).

Aufgrund ihrer einfachen Handhabung in wässrigen Lösungen, der verminderten Reaktionswärme sowie ihren hohen volumetrischen Energiedichten wurden $NaBH_4$ und H_3BNH_3 , trotz nur moderater gravimetrischer Energiedichten als vielversprechende Basis der Wasserstoffquelle gewählt.

Tabelle 2-8: Vergleich der Reaktionsenthalpiedifferenz $\Delta_{m,r}H$ irreversibler H_2 -Freisetzungsreaktionen aus Wasser

H ₂ -freisetzende Reaktion* (T = 293 K, p = 1 bar)	$\rho_{chem,m}$ [kWh/kg]	$\rho_{chem,V}$ [kWh/m ³]	** $\Delta_{r,m}H$ [kJ/mol]
$Li+H_2O \rightarrow LiOH + \frac{1}{2} H_2$	1,3	3900	-403,3
$Na+H_2O \rightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$	0,8	2400	-280,0
$Mg+2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$	1,1	3300	-352,8
$LiBH_4+4H_2O \rightarrow LiBO_2 \cdot 2H_2O + 4H_2$ ^[42]	^[42] 2,8	^[42] 8530	^[42] -437,8
$NaBH_4+4H_2O+HCl \rightarrow NaCl+NaBO_2 \cdot 2H_2O+4H_2$ ^[43]	1,8	5466	-125
$H_3BNH_3+3H_2O+HCl \rightarrow NH_4Cl+H_3BO_3+3H_2$ ^[44]	1,6	5000	-190

*Stöchiometrie ist nur bezüglich H₂ beachtet

**Die Reaktionsenthalpiedifferenz $\Delta_{m,r}H$ wurde, soweit keine Literaturwerte verfügbar waren, anhand der Bildungsenthalpiedifferenzen von Produkten und Edukten berechnet.

Neben der Hydrolyse lassen sich wasserstoffreiche Verbindungen auch thermisch spalten (sogenannte Thermolyse). Diese Verbindungen erreichen, da sie ohne weitere Reaktanten auskommen, eine sehr hohe gravimetrische wie volumetrische Speicherdichte auf Materialebene.

Der Energiebedarf einer Heizung zur Initiierung und Aufrechterhaltung der Thermolyse geht jedoch in den Wirkungsgrad des BZS ein und senkt so die Energiedichte des WGS-BZS (siehe Gleichung (2-5)). Der Wirkungsgradverlust wird

umso größer je höher die Zersetzungstemperatur $T_{Zers.}$ ist. Eine Auswahl irreversibler, thermolytisch spaltbarer Verbindungen ist in Tabelle 2-9 dargestellt.

Aufgrund seiner hohen gravimetrischen und volumetrischen Wasserstoffspeicherdichte sowie der vergleichsweise geringen Freisetzungstemperaturen, wurde Amminboran als Basis für die Wasserstoffquelle eines WGS ausgewählt. Amminboran lässt sich bei überschaubarer Systemkomplexität sowohl thermolytisch^[45] als auch hydrolytisch^[46] zersetzen. Nachteile dieser Verbindungen sind die hohen Herstellungskosten bzw. fehlende Möglichkeiten zur Wiederaufbereitung^[47].

Anstrengungen, diesen Nachteilen mittels neuer Syntheseverfahren entgegenzuwirken sowie eine detaillierte Betrachtung von Amminboran werden in Unterkapitel 3.1 angeführt.

Tabelle 2-9: Vergleich der Zersetzungstemperaturen und chemischen Energiedichten ausgewählter Komplexmetallhydride sowie Amminboran

H ₂ -freisetzende Reaktion ($T = 293 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$)	$\rho_{chem,m}$ [kWh/kg]	$\rho_{chem,V}$ [kWh/m ³]	$*T_{Zers}$ [K]
$LiBH_4 \rightarrow LiBH + 3 H_2$	4,6(6,12)	4140	553(650)
$LiAlH_4 \rightarrow LiAlH + 3H_2$	4,6	3160	400 ^[42]
$Al(BH_4)_3^{**} \rightarrow Al(BH)_3 + 4 H_2$	5,6	5034	373 ^[42]
$H_3BNH_3 \rightarrow HBNH + 2 H_2$	3,6	3180 ^[48]	403 ^[44]

* Zersetzungstemperaturen; ** $Al(BH_4)_3$ ist flüssig und hochreaktiv unter Standardbedingungen

Sowohl die Auswirkungen dieser Auswahl als auch die zuvor formulierten Anforderungen an das WGS werden im folgenden Unterkapitel 2.4 in einen Zusammenhang mit verfahrenstechnischen Grundlagen zur Wasserstofferzeugung gebracht.

2.4 Auslegung der Subsysteme

In Kapitel 2.1 wurde eine kurze Darstellung des WGS und seiner Subsysteme gegeben. Anhand dieser Subsysteme werden im Folgenden die wichtigsten verfahrenstechnischen Zusammenhänge in Bezug auf die in Unterkapitel 2.2 und 2.3 abgeleiteten Randbedingungen dargestellt.

2.4.1 Auslegung des Vorratssystems

Das Vorratssystem muss zumindest Teile der Wasserstoffquelle und evtl. Reaktanten, welche zur Freisetzung benötigt werden, bevorraten.

Das Vorratssystem ist räumlich, zum Teil oder vollständig in das Reaktor-System verlegbar. Zum Teil ist die Bevorratung einiger zur H_2 -Freisetzung benötigter Reaktanten im selben Behälter möglich, der auch den Reaktor bildet. Vollständig ist die Bevorratung aller zur H_2 -Freisetzung benötigten Reaktanten in einem Behälter denkbar, welcher durch Aus- und Einfahren eines heterogenen Katalysators den Reaktorbehälter darstellt. Ein Vorratssystem ist zudem gänzlich von dem Reaktor-System getrennt denkbar. Beispielsweise als ein, mit der WQ befüllter Tank, welcher über ein Pumpensystem einen Semi-Batch oder kontinuierlich betriebenen Reaktor speist.

Neben ausreichendem Volumen muss das Vorratssystem in allen Fällen die physikalischen und chemischen Bedingungen der bevorrateten Reaktanten sicherstellen, unter denen sie, abhängig vom Systemkonzept, prozessierbar sind. Des Weiteren müssen evtl. bei der Lagerung bestehende Nebenprodukte, die für den Transport oder die Kontaktierung der Reaktanten hinderlich sind, abgetrennt werden können. Auch ein mechanischer Schutz gegen Auslauf und Erschütterungen und die Einhaltung von Grenzwerten für Wasserstoffverunreinigung sind zu beachten.

Aufgrund des geringen Systemgewichts sind aktive Kühl- oder -Heizsysteme für die Bevorratung unvorteilhaft. Daher ist auf eine stabile Lagerung des chemischen Hydrides in einem weiten Temperatur- und Luftfeuchtebereich zu gewährleisten. Sowohl Amminboran als auch $NaBH_4$ liegen unter Standardbedingungen als kristalliner Festkörper vor. Ihre Zersetzungseigenschaften bei Raumtemperatur unter Luftexposition sind unvorteilhaft. Sie unterliegen beide der sauren Zersetzung durch CO_2 bzw. H_2CO_3 und H_2O . Ihre Verflüssigung ist mit verschiedenen Lösungsmitteln zu erreichen.

2.4.2 Auslegung des Reaktors

Für die Reaktorauslegung ist eine Energie- und Stoffbilanz unter Berücksichtigung thermodynamischer und kinetischer Randbedingungen der H_2 -freisetzenden Reaktionen notwendig (siehe Abbildung 2-8).

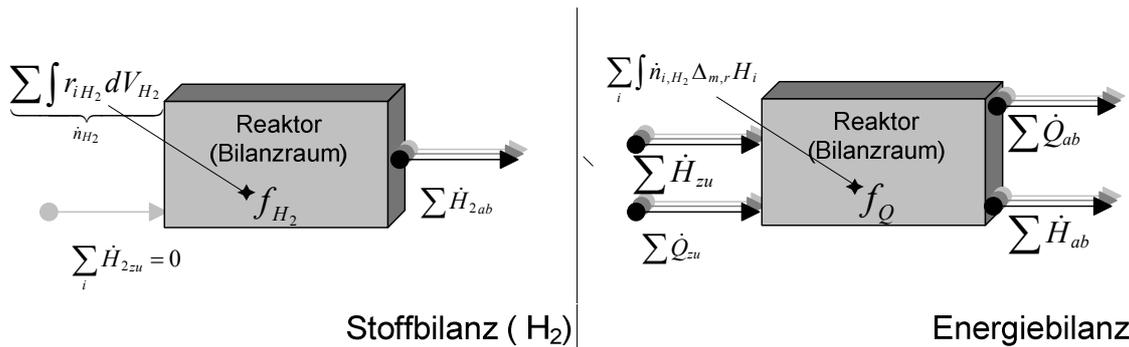


Abbildung 2-8: Schema der Stoff- und Energiebilanzierung des Reaktors, in dem eine heterogene mehrschrittige H₂-freisetzenden Reaktion sowohl als Stoff-, als auch als Enthalpie-Quelle erscheint.

Dabei wird die Akkumulation von Wasserstoff durch die Bilanzgleichung (2-11) beschrieben. Weitere durch Reaktionen verursachte Stoffakkumulationen werden hier nicht betrachtet. Um einen konstanten Betriebsdruck unter unveränderter Temperatur und unveränderten Volumina aufrecht zu erhalten, muss der Akkumulationsterm $f_{H_2} \geq 0$ sein. Die H₂-Abfuhr in Gleichung (2-12) des Reaktors ist gleich dem H₂-Bedarf der Brennstoffzelle zur Bereitstellung der benötigten Ausgangsleistung des WGS-BZS. Dem Reaktor wird kein Wasserstoff extern zugeführt. Die H₂-Zufuhr (von außen) ist demnach null (Gleichung (2-13)). Der aus der WQ freigesetzte Wasserstoff wird durch den H₂-Quellterm beschrieben. Dieser wird entweder über die Kinetik der Wasserstoff erzeugenden Reaktion (oder Phasenumwandlung) (2-14)¹¹ oder über die Zugabe der Reaktanten, gemäß Gleichung (2-15), limitiert.

Die Steuerung des, durch den Quellterm beschriebenen Wasserstoffstroms ist mithilfe des Reaktors zu gewährleisten. Im Falle der kinetischen Limitierung des H₂-Quellterms \dot{n}_{H_2} wird ein Einfluss durch die Wahl der Größe des Reaktorvolumens und der Reaktortemperatur oder der Aktivierungsenergie (durch Katalysatoren) angestrebt. Genaue Parameter für Reaktortemperatur und -volumen sowie der Aktivierungsenergie E_a lassen sich bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten, der Reaktionsordnung und eventuell des Reaktionsmechanismus über Gleichung (2-14) bestimmen. Im Falle der Limitierung des H₂-Quellterms durch den Eduktmolenstrom $\dot{n}_{A,B}$ ist eine Regelung desselben durch Aktorik wie Pumpen, Schnecken und Dosiervorrichtungen wie Ventile möglich und kann so zur Steuerung der H₂-Freisetzung (\dot{n}_{H_2}) genutzt werden. Aufgrund des exothermen Charakters aller betrachteten Reaktionen geht eine Enthalpiequelle mit der H₂-Freisetzung einher.

¹¹ Mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Die thermodynamischen und kinetischen Randbedingungen der Reaktion müssen, soweit möglich, für jedes chemische Hydrid separat aus der Literatur entnommen oder experimentell bestimmt werden. Genauere Angaben hierzu befinden sich in den Kapiteln 3 bis 4 zu den jeweiligen Generatoren.

Eine Energiebilanz ist, analog zur Stoffbilanz, in den Gleichungen (2-16)-(2-19) für ein offenes System dargestellt. Die kinetische Energie sowie die Reibungsenergie aufgrund der Stoff Zu- und Abfuhr wird hier vernachlässigt. Bei der Energiebilanzierung wird zwischen Enthalpie- und Wärmeanteilen unterschieden.

Analytisch kann aufgrund der Heterogenität der Reaktion oft kein genaues Bild der Wärmesituation im Reaktor, insbesondere der Wärmeabfuhr gewonnen werden. Es werden daher zur Auslegung vereinfachende, experimentelle Annahmen getroffen.

$$\text{H}_2\text{-Akkumulation:} \quad \dot{f}_{\text{H}_2} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = \dot{H}_{2\text{zu}} - \dot{H}_{2\text{ab}} + \underbrace{\int r_{\text{H}_2} dV_{\text{H}_2}}_{\text{H}_2\text{-Quellterm}} \quad (2-11)$$

$$\text{H}_2\text{-Abfuhr} \quad \dot{H}_{2\text{ab}} = \frac{P_{el,BZS}}{\eta_{BZS} H_i M_{\text{H}_2}} = \dot{n}_{\text{H}_2} \quad (2-12)$$

$$\text{H}_2\text{-Zufuhr:} \quad \dot{H}_{2\text{zu}} = 0 \quad (2-13)$$

$$\text{H}_2\text{-Quellterm:} \quad r_{\text{H}_2} dV = \frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} dV = k[A]^a[B]^b dV = \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \quad (2-14)$$

kinetisch limitiert

$$\text{H}_2\text{-Quellterm:} \quad r_{\text{H}_2} dV = \frac{dc_{A,B}}{dt} \frac{\nu_{\text{H}_2}}{\nu_i} Y_i \quad (2-15)$$

Zugabelimitiert

wobei $\dot{H}_{2\text{zu}}$ / $\dot{H}_{2\text{ab}}$ die Zu- bzw. Abfuhr von Wasserstoff zum oder vom Reaktor darstellen; r_{H_2} ist die Reaktionsgeschwindigkeit der H_2 -freisetzenden Reaktion; H_{i,H_2} , M_{H_2} sind der Heizwert, die molare Masse von Wasserstoff. $[A, B]$ ist die Konzentration der Edukte; k ist die Geschwindigkeitskonstante der H_2 -freisetzenden Reaktion; a , b sind die Reaktionsordnung bezüglich der Edukte A und B ; ν_i ist der stöchiometrische- und Y der Umsatzkoeffizient des Eduktes i .

$$\text{Energie-Akkumulation: } f_Q = \frac{dH_{\text{System}}}{dt} = \frac{d(mc_p T)_{\text{System}}}{dt} = \dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{ab} + \dot{H}_{zu} - \dot{H}_{ab} + \dot{H}_r \quad (2-16)$$

$$\text{Wärme-Abfuhr: } \dot{Q}_{ab} = \iint_{\text{Reaktorfläche}} K(A) (T(A) - T_{\text{Umgebung}}) dA \quad (2-17)$$

$$\text{Wärme-Zufuhr: } \dot{Q}_{zu} = U_{\text{Heizung}} I_{\text{Heizung}} + H_{i-\text{Brennstoff}} \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \quad (2-18)$$

$$\text{Enthalpie-Abfuhr} \quad \dot{H}_{ab} = \sum_i \dot{m}_{ab,i} c_{p,i} T_{ab} \quad (2-19)$$

$$\text{Enthalpie-Zufuhr} \quad \dot{H}_{zu} = \sum_j \dot{m}_{zu,j} c_{p,j} T_{zu} \quad (2-20)$$

$$\text{Enthalpie-Quellterm} \quad \dot{H}_r = \sum_k (\dot{n}_k \Delta_{m,r} H_k) \quad (2-21)$$

wobei f_Q die Energieakkumulation des Systems darstellt. \dot{Q}_{zu} / \dot{Q}_{ab} oder \dot{H}_{zu} / \dot{H}_{ab} die Zu- bzw. Abfuhr von Wärme oder Enthalpie aus dem Reaktorsystem sind; \dot{n}_{H_2} ist der erzeugte Wasserstoffmolenstrom; \dot{H}_r ist die Summe bei der H_2 -freisetzenden Reaktion anfallenden Reaktionswärmern $\Delta_r H$; $\dot{m}_{ab/zu}$ ist der ab-/zugeführte Massestrom; c_p die spezifische Wärmekapazität von $\dot{m}_{ab/zu}$; $K, T(A)$ ist der Wärmeübergangskoeffizient bzw. die Temperatur des Flächenelementes dA ; dA ist das Oberflächenelement; $U_{\text{Heizung}} I_{\text{Heizung}}$, bzw. $H_{i-\text{Brennstoff}} \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}}$ ist die Spannung/Stromstärke einer (angenommenen) elektrisch betriebenen Heizung, bzw. Heizwert und Stoffmengenstrom einer Brennstoff betriebenen Heizung; \dot{n}_{H_2} ist der Stoffmengenstrom von H_2 im Sinne Gleichung (2-13).

Neben dem Stoff- und Wärmemanagement ist das Reaktor-System gegen chemische und mechanische Beanspruchung bei gleichzeitig minimalem Gewichtseinsatz auszulegen. Bei der Auswahl der Konstruktionsmaterialien ist daher ein Kompromiss zwischen Materialien hoher spezifischer thermischer Leitfähigkeit, hoher spezifischer Steifigkeit und hoher chemischer Beständigkeit gegenüber den jeweils eingesetzten Medien, auch bei erhöhten Temperaturen, zu finden.

Für die Auslegung des Reaktors kommen Batch-, semi-Batch-, oder ein kontinuierlicher Betrieb in Frage. Die meist festen Wasserstoffquellen stellen allerdings den Anspruch einer Multiphasentrennung innerhalb des Reaktorgefäßes (fest, flüssig gasförmig). Hierauf wird innerhalb der Kapitel 3-1 näher eingegangen.

2.4.3 Auslegung des Aufbereitungssystems

Das Aufbereitungssystem hat die Aufgabe, den Gasstrom von ungewollten Nebenprodukten zu befreien. Diese Nebenprodukte sind spezifisch zur verwendeten Wasserstoffquelle. Ihre Identifizierung im Gasstrom ist für die Auswahl des Aufbereitungskonzeptes zentral. Sie kann mit gängigen, gasanalytischen Methoden, wie etwa ICP-, -IR, -AES, oder -Massenspektroskopie geschehen. Die niedrigen Grenzwerte für zu erwartende Verunreinigungen im Gasstrom (Tabelle 2-3), wie etwa NH_3 , SO_2 , CO , Cl_2 , B_2H_6 (Diboran) oder Salz-Partikel, machen den Einsatz von Spurenanalytik notwendig.

Im Allgemeinen kommen für die Aufreinigung des Gasstromes Filter wie Membranen, Sintermetalle, Filze oder Kühlfallen bzw. reaktive Substanzen in Frage.

Neben der Aufreinigung des Gasstroms sorgt das Aufbereitungssystem für einen gewissen Wasserstoffvordruck. Dieser ist abhängig von der Betriebsführung des BZS. Für BZ im angestrebten Leistungsbereich ist ein Druckbetrieb typisch. Im Druckbetrieb wird ein permanenter Wasserstoffüberdruck auf der Kathode der BZ realisiert. Er beträgt je nach System üblicherweise 1,3 - 2 bar^[49]. Dieser Wasserstoffüberdruck wird vom Aufbereitungssystem mithilfe einer Ventilschaltung dem BZS bereitgestellt.

Im Rahmen der folgenden Kapitel werden verschiedene Aspekte der WGS-Auslegung in Abhängigkeit konkreter Konzepte der Wasserstoffherzeugung aus H_3BNH_3 und NaBH_4 genauer erläutert.

3 Wasserstoffgenerator zur Amminboran-Thermolyse

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der thermischen Zersetzung (Thermolyse) von Amminboran (AB), welches im schwach polaren, organischen Lösemittel Triglyme gelöst ist.¹²

Der Stand der Forschung zur Thermolyse von Amminboran für den Festkörper und für Lösungen in Glyme wird in Unterkapitel 3.1 zusammengefasst. Nachdem in Unterkapitel 3.2 die Anforderungen an das WGS erläutert werden, werden Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten unter Lager- und Betriebsbedingungen sowie der zugrunde liegenden chemischen Prozesse in Unterkapitel 3.3 beschrieben. Basierend auf den Erkenntnissen der AB-Zersetzung wird in Unterkapitel 0 ein Systemkonzept dargestellt. Die Charakterisierung und Diskussion des gefertigten Wasserstoffgenerator-Systems sowie ein vorläufiges Fazit findet in Unterkapitel 3.5 respektive 3.6 statt.

3.1 Thermolyse von Amminboran in Triglyme

Wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert, besitzt Amminboran eine vielversprechend hohe Wasserstoffdichte von etwa $\rho_{\text{chem},m,WQ} = 3,6 \text{ kWh/kg}$ bzw. $\rho_{\text{chem},V,WQ} = 3,2 \text{ kWh/dm}^3$ bei gleichzeitig geringen Freisetzungstemperaturen von $*T_{\text{Zers}} = 130 \text{ °C}$ ^[44]. Zwei von drei Wasserstoffmolekülen pro AB-Molekül ($2 \text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{AB}}$) werden dabei grob in zwei Schritten bei Temperaturen von $T_{\text{Zers}}(\text{Schritt 1}) = 150 - 170 \text{ °C}$ und $T_{\text{Zers}}(\text{Schritt 2}) = 120 - 170 \text{ °C}$ abgegeben, wie thermische Untersuchungen von Geanangel et al.^[50, 51] (siehe Gleichung 3-1) nahelegen. Die Reaktionsenthalpie beider Wasserstoff freisetzenden Schritte wurde von Baumann et al. mittels DSC auf etwa $\Delta_r H (\text{Schritt 1+2}) = -48 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ bestimmt.



Ein für die Anwendung in einem WGS entscheidender Nachteil der Thermolyse von festem AB ist allerdings die langsame Reaktionskinetik und unvollständige Umsetzung bei moderaten Temperaturen von etwa 130 °C ^[52].

¹² im Unterschied zu den Kapiteln 4 und 1, in denen der Wasserstoff für das WGS durch die Hydrolyse des chemischen Hydrides erfolgt

Die Gründe der nachteiligen Reaktionskinetik finden sich im Zerfallsmechanismus des AB-Festkörpers. Der Mechanismus verläuft nach ^[52] über einen Kristallkeimling, dessen Bildung ohne Wasserstoffabgabe stattfindet. Der Keimling wiederum entsteht nach ^[52] über eine aktivierte, mobile AB-Spezies AB* und bildet den Kristallkeim $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{BH}_4]^-$ genannt Diammoniat von Diboran, kurz (DADB). Die Bildung von DADB ist dabei als Raten limitierender Schritt einer frühen Thermolysereaktion von festem AB identifiziert^[53]. Auf eine Limitierung dieses Schrittes durch die mobile Spezies weisen Messungen von Baumann et al. ^[44] hin. So zeigt sich dort die Kinetik des ersten Zersetzungsschrittes bei Überschreiten der Schmelztemperatur (etwa 110°C) stark erhöht. Auch Versuche, bei denen AB vor der thermischen Zersetzung in ionischen Flüssigkeiten teilweise gelöst wird ^[54], zeigen eine signifikante Erhöhung der Reaktionskinetik schon bei moderaten Temperaturen (um $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Die erhöhten Wasserstoffabgaben bringen die Autoren mit einer zugleich beobachteten, erhöhten Bildung von DADB und damit einer erhöhten Keimbildung in Zusammenhang. Auch in verdünnten Lösungen von AB in Diglyme zeigt sich die Wasserstoffbildung erhöht ^[55]. DADB wird in solch unpolaren Lösemitteln als Intermediat vermutet, konnte allerdings bisher nur in Spuren nachgewiesen werden.

Demnach hängen die Umstände, unter denen DADB gebildet wird, stark mit der chemischen Umgebung von AB zusammen. Die Identifikation dieser Umstände sind demnach ein möglicher Schlüssel zur Erhöhung der H_2 -Freisetzungsraten von AB.

Aufgrund der positiven Auswirkungen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit wird in dieser Arbeit das schwach polare, organische Lösungsmittel Triglyme (TG) als möglicher Bestandteil der Wasserstoffquelle (WQ) untersucht. Triglyme wird aufgrund seiner Hochtemperaturstabilität und seines hohen Lösungsvermögens für AB verwendet (siehe Abschnitt 3.3.1).

3.2 Systemspezifikationen

Der Wasserstoffgenerator soll einer Brennstoffzelle eine Wasserstoffleistung von $P_{\text{el}} = 20 \text{ W}$ für 5,0 h zur Verfügung stellen. Der Generator soll an- und abschaltbar sein und in einem Temperaturbereich von $0 \text{ }^\circ\text{C} - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ einsetzbar bleiben. Wie in Kapitel 2 beschrieben, ist dafür eine hohe Energiedichte des Wasserstoffgenerator-Systems von $\rho_{\text{chem,WGS}} \geq 1,1 \text{ kWh/kg}$ einzuhalten.

3.3 Untersuchungen der Wasserstoffquelle

Die Thermolyse von AB in TG (AB-TG-Thermolyse) soll sowohl auf ihre AB-Konzentrationsabhängigkeit (siehe Abschnitt 3.3.1) und ihre zugrunde liegenden chemischen Prozesse (siehe Abschnitt 3.3.2) als auch auf ihre

Temperaturabhängigkeit unter Betriebsbedingungen untersucht werden (siehe Abschnitt 3.3.3).

Für ein WGS im Kleinleistungsbereich sind bei einer Thermolyse möglichst hohe H₂-Freisetzungsraten bei möglichst geringen Temperaturen zu realisieren. Niedrige Reaktionstemperaturen verringern den Leistungseintrag einer möglicherweise notwendigen Heizung und erhöhen den WGS-Wirkungsgrad η^*_{WGS} und somit die Energiespeicherdichte des WGS. Hohe H₂-Freisetzungsraten verringern die Ansprechzeit auf eine Regelung der WGS-Ausgangsleistung und zum anderen reduzieren sie die Dimensionen von Reaktoren mit (semi-) kontinuierlichem Betrieb und dadurch den Material- bzw. Gewichtseinsatz m_{WGS} .

Sowohl Temperaturniveau als auch Freisetzungsraten haben demnach Einfluss auf die Energiedichte des WGS gemäß Gleichung (2-5). Gleiches gilt für einen möglichst hohen Anteil von AB an der Wasserstoffquelle (siehe Gleichung (2-1)).

Dadurch motiviert, wird im Folgenden die Konzentrationsabhängigkeit der H₂-Freisetzungsraten genauer untersucht.

3.3.1 Konzentrationsabhängigkeit der Thermolysereaktion

Die Abhängigkeit der H₂-Freisetzung von der AB-Konzentration im Lösungsmittel Triglyme ist bisher wenig untersucht. Untersuchungen von Shaw et al. ^[55] zeigen zwar einen AB-Zerfall zweiter Ordnung bezüglich AB, beschreiben jedoch nicht die damit einhergehende H₂-Freisetzung, welche wichtig für eine genaue WGS-Reaktorauslegung ist.

Zur näheren Untersuchung der H₂-Freisetzungsraten und ihrer verursachenden Prozesse wird zunächst von Experimenten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zwischen AB und TG mit $0,1 \text{ M} < [AB]_0 > 23 \text{ M}$, bei vergleichsweise geringen Temperaturen von 70°C berichtet. Das verwendete AB wird dafür durch eine Soxhlet-Extraktion aus Diethylether gereinigt und das verwendete TG zur Trocknung über Natrium destilliert. Die Probenherstellung erfolgt unter Argonatmosphäre. Die Thermolyse der Mischung findet in einem durch ein Ölbad erwärmten Glaskolben statt. Die Lösungstemperatur wird durch ein Thermoelement registriert. Das erzeugte Gas wird zur Reinigung über eine Kühlfalle und ein Ölbad in einen Behälter konstanten Volumens geleitet. Die (relative) Stoffmenge des Wasserstoffgases wird durch eine Druckmessung unter der Annahme des Idealgasverhaltens ermittelt.

Die Ergebnisse dieser Experimente (siehe Abbildung 3-1) zeigen die höchsten H₂-Freisetzungsraten nahe der Sättigungskonzentration $[AB]_0 = [AB]_{Sat} = 7,5 \text{ M}$. Übereinstimmend dazu zeigt sich ein Minimum der ermittelten Halbwertszeit der Reaktion zwischen $[AB]_0 = 6,0 \text{ M}$ und $[AB]_0 = 9,0 \text{ M}$ (siehe Abbildung 3-1-a) bei etwa

$t_{1/2} = 40 \pm 10$ min. Bei Erhöhung des Festkörperanteils in Mischungen über $[AB]_0 = 6,0$ M nähert sich die H_2 -Freisetzungskarakteristik der des AB-Festkörpers an, was sich durch die Ausprägung einer anfänglichen Verzögerung der H_2 -Freisetzung darstellt (siehe Abbildung 3-1-b-grau).

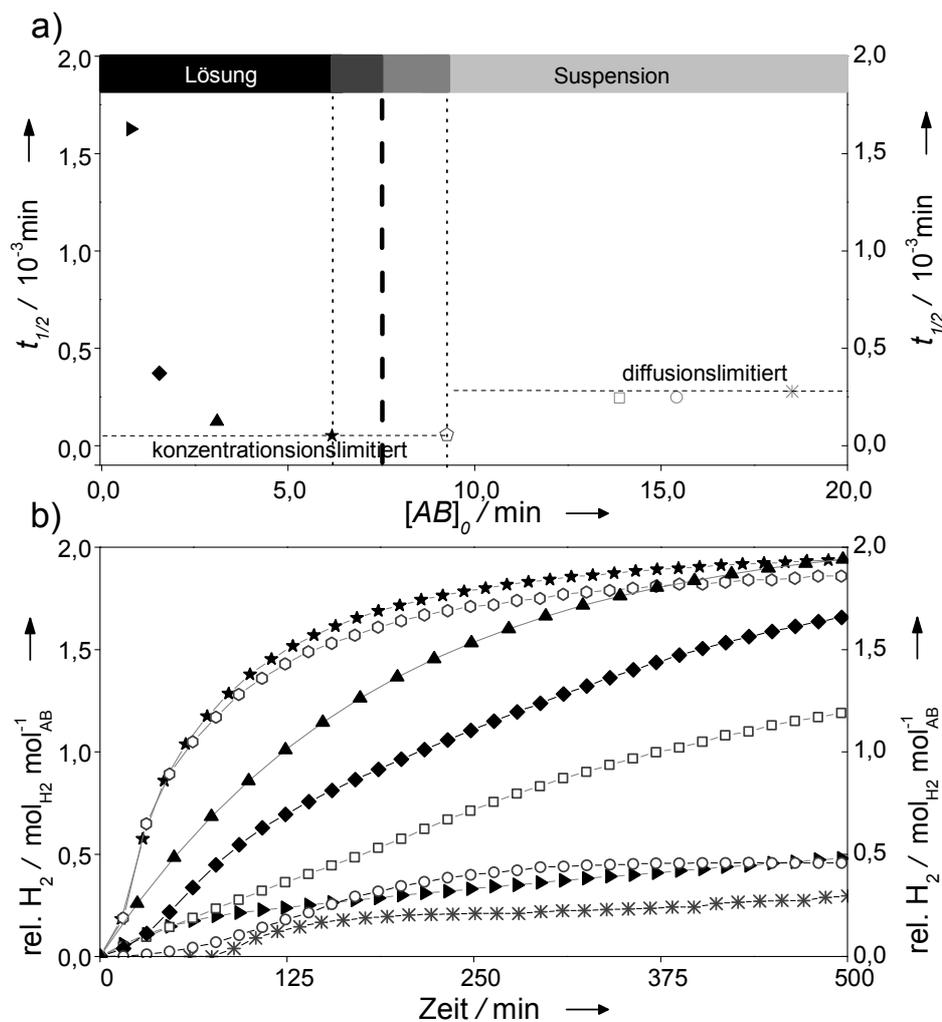


Abbildung 3-1: H_2 -Freisetzungskarakteristika der AB-TG-Thermolyse für Lösungen und Suspensionen verschiedener Konzentrationen bei $T = 70^\circ C$ - a) Auftragung der Halbwertszeit $t_{1/2}$ gegenüber der anfänglichen AB-Konzentration - b) Auftragung der gemessenen relativen Wasserstoffmenge über die Zeit (– die Symbole in b) stehen für die in a) gegebenen unterschiedlichen Konzentrationen).

Es wird daher, analog zum Festkörper^[52], von einer Diffusionslimitierung der H_2 -Freisetzungsrates ausgegangen. Bei Lösungen von AB in TG also bei $[AB]_0 \leq 6$ M erscheint die H_2 -Freisetzungsrates konzentrationenlimitiert. Der parabelförmige Verlauf der Halbwertszeit über verschiedene Anfangskonzentrationen der gelösten Proben ($[AB]_{Sat} < 7,5$ M) lässt eine Reaktionsordnung von größer eins bezüglich $[AB]_0$ erwarten

(für eine Reaktionsordnungen $n = 1$ wäre ein linearer Verlauf zu erwarten). Ein Kompromiss zwischen hohen H_2 -Freisetzungsraten und möglichst hohen chemischen Energiedichten der WQ wird demnach mit leicht übersättigten Lösungen von $[AB]_0 \approx 9 \text{ M}$ ($\rho_{\text{chem},m,WQ} = 1,1 \text{ kWh/kg}$) erreicht.

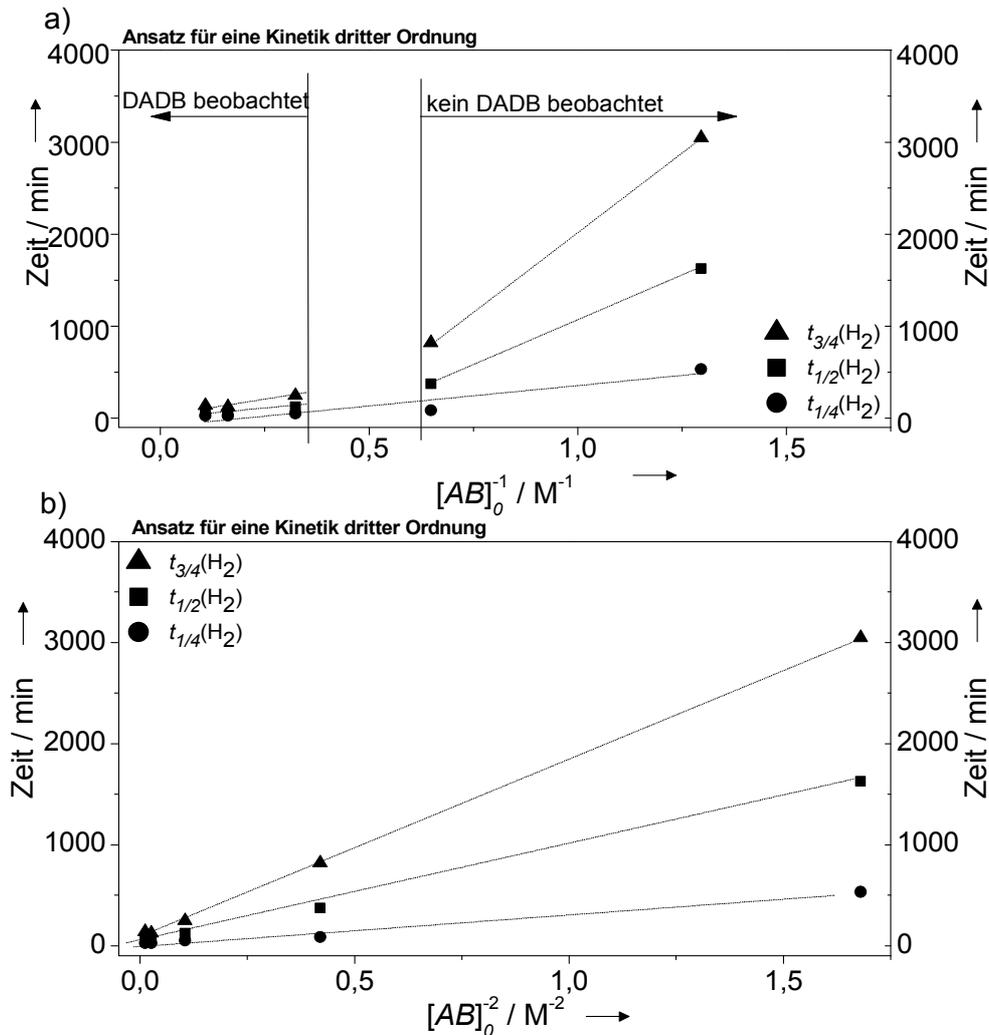


Abbildung 3-2: Auftragung der, zur Halbwertszeit analog festgelegten, Zeitpunkte $t_{1/4}$, $t_{1/2}$ und $t_{3/4}$, gegenüber – a) der reziproken Konzentration $[AB]_0^{-1}$ (lineare Abhängigkeit der Zeitpunkte bei einer Kinetik zweiter Ordnung) und – b) dem Quadrat der reziproken Konzentration (lineare Abhängigkeit der Zeitpunkte bei einer Kinetik dritter Ordnung).

- Auf Beobachtungen bezüglich DADB wird im Abschnitt 3.3.2 eingegangen.

Eine genauere Untersuchung der Reaktionsordnung von gelöstem AB ist anhand der, analog zur Halbwertszeit festgelegten, Zeitpunkte $t_{1/4}$, $t_{1/2}$ und $t_{3/4}$ möglich (also derjenigen Zeit, zu der eine relative Wasserstoffmenge von 0,5, 1,0, und 1,5 $\text{mol}_{H_2}/\text{mol}_{AB}$ zu verzeichnen ist). Anhand dieser Zeitpunkte lässt sich eine Änderung der H_2 -Freisetzungsrates im Verlauf der Reaktion beobachten (siehe Abbildung 3-2-a).

Die H₂-Freisetzungsrates (siehe Abbildung 3-2-b), insbesondere der späten Reaktion, lässt sich durch eine Kinetik dritter Ordnung bezüglich der anfänglichen AB-Konzentration $[AB]_0$ beschreiben.

Eine simplifizierende Annahme eines Dreistoßprozesses der AB-Moleküle zur Erklärung der Reaktionsordnung ist jedoch auszuschließen. Zum Einen ist aus der Literatur für den AB-Zerfall in Diglyme eine Abhängigkeit zweiter Ordnung bekannt^[55], welcher die frühe Wasserstoffabgabe $t < t_{1/4}$ der vorliegenden Experimente zu dominieren scheint (siehe Abbildung 3-2-a für $t_{1/4}$). Des Weiteren zeigt eine Auftragung der (geglätteten) Ableitung der freigesetzten Wasserstoffmenge, also der H₂-Freisetzungsrates, eine anfängliche Steigung, welche für eine Reaktion über ein Zwischenprodukt typisch ist (siehe Abbildung 3-3).

Vielmehr ist von einer Erklärung für die scheinbare Abhängigkeit dritter Ordnung auszugehen, welche im komplexen Reaktionsmechanismus der AB-Thermolyse begründet liegt. So zeigt etwa der Verlauf der H₂-Freisetzungsrates einen konzentrationsabhängigen Überlapp von mindestens zwei voneinander unterscheidbaren Desorptionseignissen (Pfeil in Abbildung 3-3). Insbesondere das zweite Desorptionseignis verschiebt sich für höhere Konzentrationen zu immer früheren Zeitpunkten bezüglich der relativen Wasserstoffabgabe kleiner $t < t_{1/4}$.

Eine solch frühe Wasserstoffabgabe des zweiten Desorptionseignisses aus hoch konzentrierten Lösungen steigert drastisch die bis zum Zeitpunkt $t_{1/2}$ desorbierte Wasserstoffmenge und erklärt die scheinbare Kinetik dritter Ordnung der Wasserstoffabgabe bezüglich $[AB]_0$. Die Temperaturabhängigkeit der H₂-Freisetzungsrates solch übersättigter AB-TG-Lösungen und deren Implikationen für die Reaktorauslegung wird in Abschnitt 3.3.3 dargelegt. Zuvor jedoch werden, zum genaueren Verständnis der Reaktionsmechanismen der AB-Thermolyse, im nächsten Abschnitt ¹¹B-NMR-gestützte Untersuchungen der WQ beschrieben.

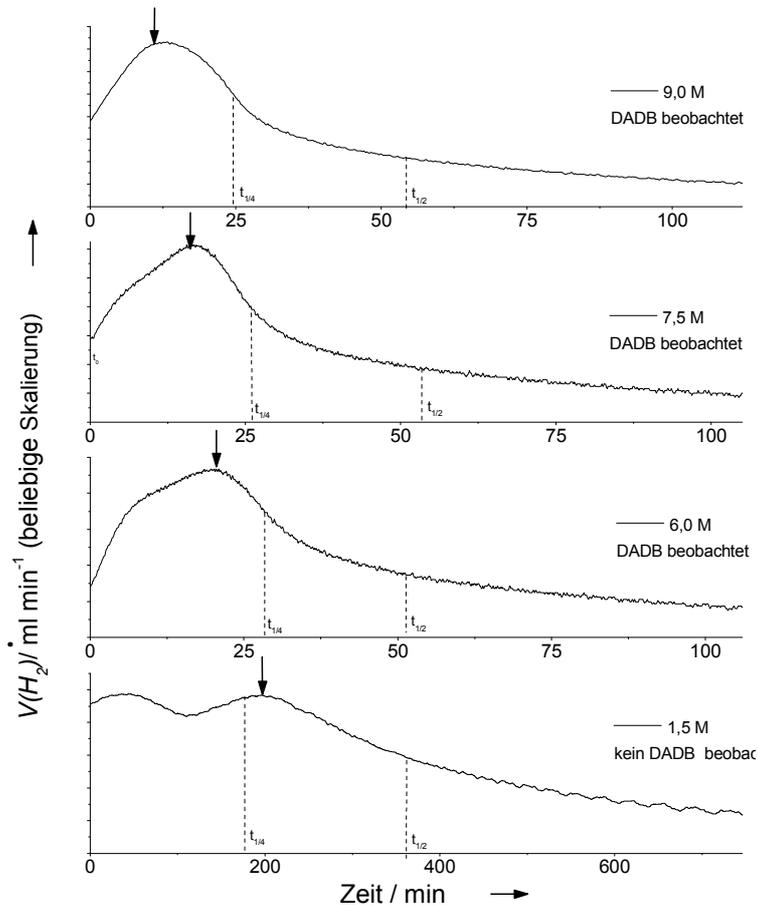


Abbildung 3-3: Auftragung (über 30 Punkte geglättet) des Wasserstoffvolumenstroms der thermischen Zersetzung von AB in Triglyme mit verschiedenen Anfangskonzentrationen (1,5 bis 9,0 M). - Auf Beobachtungen bzgl. DADB wird im Abschnitt 3.3.2 eingegangen.

3.3.2 Der Mechanismus der H₂-Freisetzung

Die im Folgenden dargestellten ¹¹B-NMR-Experimente sollen Aufschluss über die während der AB-Thermolyse ablaufenden chemischen Umwandlungsprozesse anhand der chemischen Umgebung der einzelnen Borkerne geben. Dabei interessieren vor allem diejenigen Prozesse, die das zweite Desorptionereignis begünstigen und somit die H₂-Freisetzungsrates durch dessen früheren Einsatz erhöhen.

Die Vorbereitung der zur Thermolyse vorgesehenen Proben¹³ geschieht dabei analog zu dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Vorgehen. Die Verfolgung des Reaktionsverlaufes anhand des freigesetzten Wasserstoffes findet jedoch volumetrisch

¹³ Für die Probenkonzentrationen [AB]₀ = 0,5 M; [AB]₀ = 1,5 M, [AB]₀ = 3 M, [AB]₀ = 6 M, [AB]₀ = 9 M und [AB]₀ = 12 M.

über Auslitern statt (drucklos). Während der Zersetzung werden aus dem Reaktionsgefäß 15-20 Proben über eine Spritze entnommen und in einem Verhältnis von 1:2 bzw. 1:5 mit TG verdünnt, um einer Signalverbreiterung für konzentrierte Proben im NMR Spektrum entgegenzuwirken.

Die ^{11}B -NMR-Einzelspektren sind mittels eines Bruker DPX 400 mit einer Feldstärke von 7,06 T bei 128 MHz aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist über den Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($\delta = 0$ ppm) kalibriert. Die Rohdaten sind mithilfe der Software Mestrec[®] manuell aufbereitet. Mengenangaben bestimmter Spezies sind über die jeweils angegebene integrierte Peakintensität relativ zur Gesamtintensität bestimmt. Die angegebenen Fehler der relativen Mengenangabe basieren auf der Festlegung der Basislinie und der Integrationsgrenzen der jeweiligen Signale. Im Falle von sich überlagernden Signalen ist die Auswertung der Peakflächen mit der Software Peakfit[®] unterstützt.

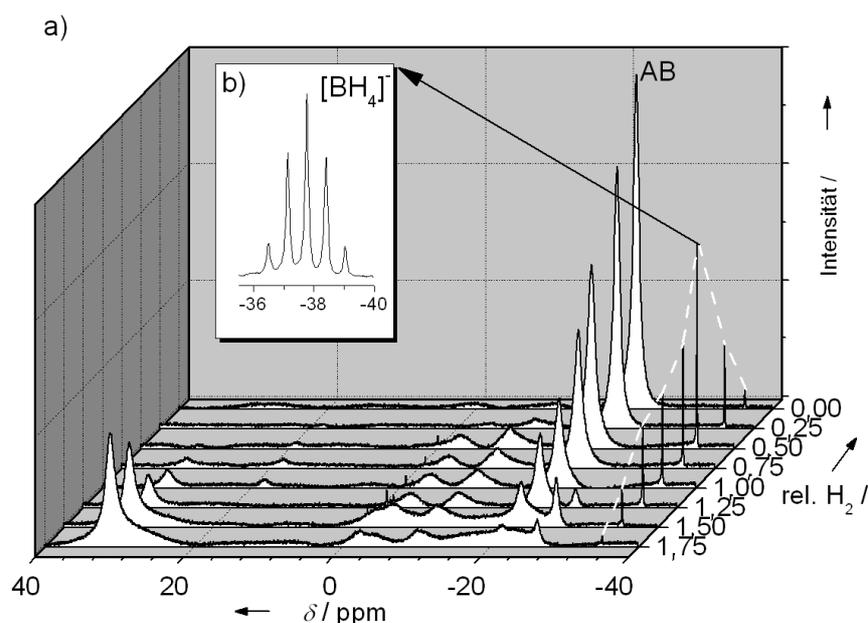


Abbildung 3-4: a) Gekoppelte ^{11}B -NMR-Spektren einer 6 M AB-TG-Probe im Verlauf ihrer relativen Wasserstoffabgabe während der bei 70 °C ablaufenden Thermolysereaktion; b) entkoppeltes Detailspektrum eines ($\text{rel. H}_2 = 0,50$) dem BH_4^- -Ion zugeordneten Pentett-Signals um $\delta = -37,5$ ppm

Abbildung 3-4 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer ^{11}B -NMR Messreihe über den Reaktionsfortschritt (angegeben in rel. H_2 ($\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{AB}}$)). Anhand der über den Reaktionsfortschritt dargestellten Einzelspektren sind Signale vieler verschiedener Bindungssituationen zu erkennen, die wiederum auf eine Vielzahl von an der AB-Thermolyse beteiligten Spezies (bzw. Intermediate) schließen lässt. Zur besseren

Interpretation der Spektrenverläufe sind diese im Folgenden analog zu den Untersuchungen der H_2 -Freisetzungskarakteristik in eine frühe Phase $t < t_{1/4}$, eine mittlere Phase bei $t_{1/4} < t < t_{3/4}$ und eine späte Phase $t > t_{3/4}$ unterteilt.

Innerhalb der frühen Reaktionsphase $t < t_{1/4}$ ist bei niedrigen Lösungskonzentrationen $[AB]_0 \leq 1,5$ M neben dem AB zugeordneten Signal der BH_3 -Gruppe bei $\delta = -21,5$ ppm, nur *ein* weiteres Signal bei $\delta = -10,7$ ppm zu beobachten. Letzteres wird der BH_2 -Gruppe der Verbindung (CDB, $c-B_2N_2H_8$) zugeordnet. Bei höheren Konzentrationen ($[AB]_0 > 1,5$ M) ist darüber hinaus ein weiteres Signal bei $\delta = -37$ ppm zu erkennen. Dieses Signal wird mithilfe der Literatur zur AB-Thermolyse in Festkörpern und ionischen Flüssigkeiten ^[45, 55], anhand seiner Lage und seiner Pentett-Charakteristik des gekoppelten Spektrums (siehe Abbildung 3-4-b) entsprechend der BH_4^- -Gruppe der Verbindung DADB ($[BH_2(NH_3)_2]^+ [BH_4]^-$) zugeordnet.

Das der BH_2 -Gruppe zugeordnete Signal wächst und verschiebt sich für alle untersuchten Probenkonzentrationen $[AB]_0 \geq 1,5$ M während der frühen Reaktionsphase von $\delta(t < t_{1/4}) = -10,7$ ppm auf $\delta(t = t_{1/4}) = -10,0$ ppm (siehe Abbildung 3-5). Die Verschiebung wird anhand von Literaturdaten^[55] als Bildung der Spezies Zyklotriborazan (CTB, oder $c-B_3N_3H_{12}$) gedeutet.

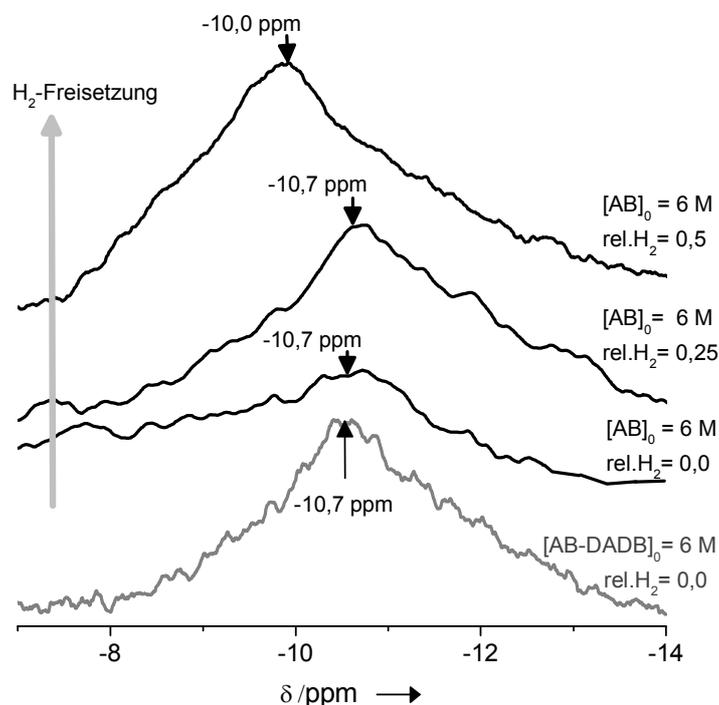


Abbildung 3-5: Gekoppelte Detailspektren des, mehreren BH_2^+ -Ionen zugeordneten, Intensitäten normierten, Signals um $\delta = -10,7$ ppm im Verlauf der relativen Wasserstofffreisetzung einer 6 M AB-TG Probe (schwarz) und einer mit DADB angereicherten 6 M AB-DADB-TG Probe (grau).

Auch durch die Anreicherung von AB mit DADB konnte keine Unterscheidung zwischen dem DADB und CDB zugehörigen Signal um $\delta(t < t_{1/4}) = -10,7$ ppm erreicht werden (siehe Abbildung 3-5-unten). Bei hohen Konzentrationen kann jedoch aufgrund der gleichzeitigen Beobachtung der DADB zugehörigen BH_4^- -Gruppe und dem aus der Umwandlung von AB zu CDB stammendem Wasserstoff auf die gleichzeitige Anwesenheit von CDB und DADB in der frühen Reaktionsphase geschlossen werden. Allerdings ist nicht mit Sicherheit feststellbar, ob das DADB zugehörige BH_4^- -Signal bei $\delta = -37$ ppm in niedrig konzentrierten Lösungen $[\text{AB}]_0 < 1,5$ M unter die Nachweisgrenze der Messungen tritt oder CDB direkt aus AB gebildet wird.

Basierend auf diesen Beobachtungen wird folgendes Reaktionsschema für die frühe Reaktionsphase $t < t_{1/4}$ in Abbildung 3-6 vorgeschlagen.

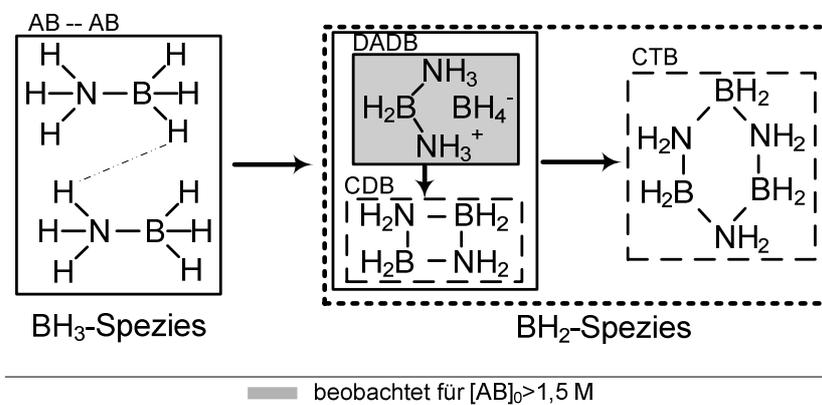


Abbildung 3-6: Reaktionsschema für die frühe Phase der AB-Thermolyse $t < t_{1/4}$

Dieses Schema stützt die kürzlich veröffentlichte Annahme der Gruppe Shaw et al.^[55], dass sich die AB-Thermolyse in Glymen über das Intermediat DADB vollzieht. Die Gruppe konnte jedoch in ihren Proben das Intermediat DADB nicht eindeutig nachweisen, da sie vergleichsweise verdünnte Lösungen untersuchte ($[\text{AB}]_0 \leq 2$ M). Das Schema erklärt die gefundene Abhängigkeit zweiter Ordnung der relativen H₂-Freisetzung von der anfänglichen AB-Konzentration der frühen Reaktionsphase über die bimolekulare Reaktion zweier AB-Moleküle zu CDB, welche zumindest teilweise bei hohen Lösungskonzentrationen über das Intermediat DADB abläuft. Durch die Annahme der Intermediate CDB und/oder DADB ist die ebenfalls beobachtete, anfängliche Beschleunigung der H₂-Freisetzung erklärbar (siehe Abbildung 3-3).

Die Gründe der erhöhten H₂-Freisetzung in der frühen Reaktionsphase, welche zu der in Abschnitt 3.3.2 erwähnten Abhängigkeit dritter Ordnung bezüglich der Anfangslösungskonzentration $[\text{AB}]_0$ führen, können durch den Mechanismus jedoch nicht erklärt werden.

Im weiteren Verlauf der AB-Thermolyse $t_{1/4} < t < t_{3/4}$, bilden sich eine Vielzahl verschiedener Signale heraus, welche auf eine Vielzahl intermediärer Borverbindungen schließen lassen. Im Wesentlichen können diese anhand der Lage ihrer chemischen Verschiebung in BH₂- und BH-reiche Verbindungen eingeteilt werden.

Der Spektrenverlauf zeigt schon kurz nach $t = t_{1/4}$ insbesondere für hohe Anfangskonzentrationen [AB]₀ ein der BH-Gruppe von Borazin zuzuordnendes Signal bei $\delta = 30,5$ ppm. Eine Auswertung der relativen Fläche dieses Signals verschiedener Anfangskonzentrationen lässt auf einen Anstieg der in Borazin gebundenen relativen Bormenge für Proben einer Konzentration [AB]₀ > 1,5 M bis zur Zeit $t_{1/2}$ schließen. Für niedrige Anfangslösungskonzentrationen [AB]₀ ≤ 1,5 M sind für die gleiche Reaktionsphase deutlich geringere Mengen von an Borazin gebundenem Bor von 5 ± 2 % zu verzeichnen.

Die frühe Borazinbildung ($t \ll t_{1/2}$) ist ein deutlicher Hinweis auf einen, in diesem Zeitrahmen geleisteten Wasserstoffbeitrag aus einer Folgereaktion von CTB nach Borazin. Die insbesondere bei hohen Konzentrationen früh und stark einsetzende Folgereaktion vermag die in Abschnitt 3.3.2 erwähnte Abhängigkeit der H₂-Freisetzung dritter Ordnung bezüglich der Anfangslösungskonzentration [AB]₀ zu erklären. Die für die Bildung verantwortlichen Zwischenschritte zur (frühen) Bildung für Borazin sind daher von besonderer Bedeutung. Sie vollziehen sich ebenfalls in der Reaktionsphase $t_{1/4} < t < t_{3/4}$.

Kurz nach $t_{1/4}$ bildet sich ein weiteres Signal heraus, dessen Lage ($\delta = -4.5$ ppm) eine BH-Spezies vermuten lässt. Dieses Signal wird dem HBN₃-koordinierten Borkern des erst kürzlich identifizierten B-(Zyklodiborazanyl) Aminoborhydrid (BCDB, cyc-[NH₂BH₂NH₂BH]-NH₂BH₃) zugeordnet^[55]. Der Verlauf des Signalfächenanteils bei $\delta = -4,5$ ppm ist in Abbildung 3-7 für verschiedene Anfangskonzentrationen AB₀ dargestellt.

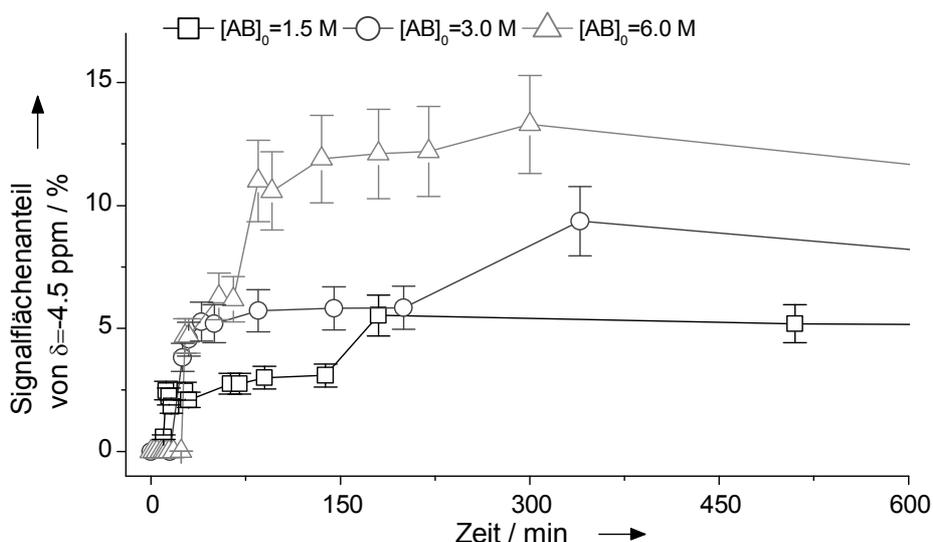


Abbildung 3-7: Verlauf des Signalfächenanteils des BCDB zugeordneten $\delta = -4.5$ ppm Signal

Es zeichnen sich unabhängig von der Anfangskonzentration zwei Plateaus ab, deren Niveaus zu höheren Konzentrationen $[AB]_0$ ansteigen. Kurz nach Einsatz des ersten Plateaus ist ein drastischer Einbruch des Signalfächenanteiles des CDB, DADB und CTB zugeordneten Signals (bei $\delta = -10,7$ ppm) zu verzeichnen (nicht dargestellt). Die Bildung von BCDB aus einer dieser Verbindungen ist daher sehr wahrscheinlich. Experimente mit reinen CTB-TG-Lösungen zeigen selbst bei hohen Temperaturen kein BCDB-Signal bei $\delta = -4,5$ ppm (siehe Abbildung 3-9). Es ist daher von einer direkten Bildung von BCDB aus CDB über DADB auszugehen.

Die Folgerung, dass die BCDB-Bildung nicht nur anfangskonzentrationsabhängig sondern auch stark abhängig vom DADB-Anteil der Probe ist, konnte anhand von Experimenten mit DADB angereicherten AB-DADB-TG-Proben gezeigt werden (siehe Abbildung 3-8). Solche Proben lassen während ihrer Thermolyse sowohl eine stark beschleunigte H_2 -Freisetzung, als auch einen bezogen auf die Umsatzzeiten, erhöhten BCDB-Anteil erkennen.

Die der H_2 -Freisetzungsrates förderliche frühe Borazinbildung (vor $t_{1/2}$) wird demnach einem durch DADB-Präsenz beschleunigten Zerfall über BCDB zugeschrieben. Inwieweit CTB bei diesem frühen Zerfall beteiligt ist, konnte nicht geklärt werden.

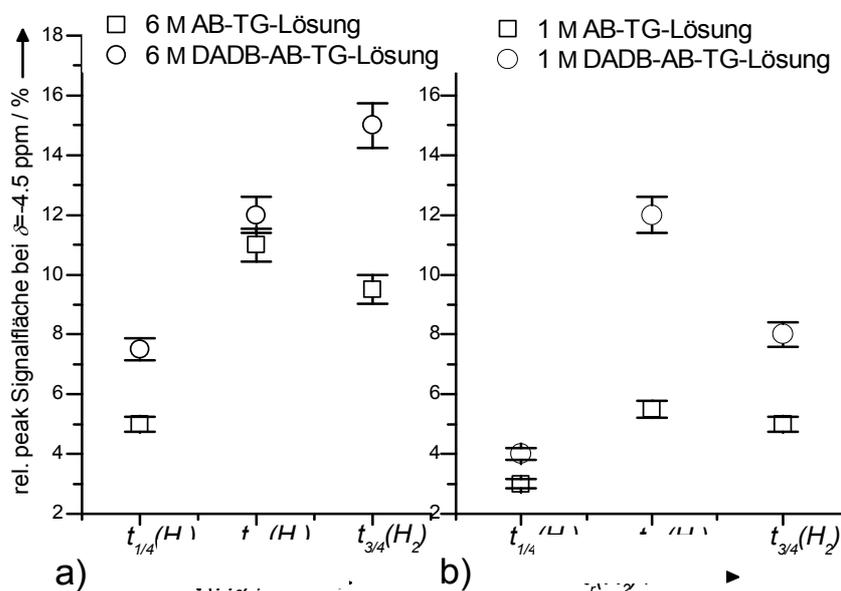


Abbildung 3-8: Relative Signalfäche des BCDB-Signals bei verschiedenem Umsatz für reines AB-TG und mit DADB angereicherten DADB-AB-TG-Lösungen für die Konzentrationen a) 6 M und b) 1 M

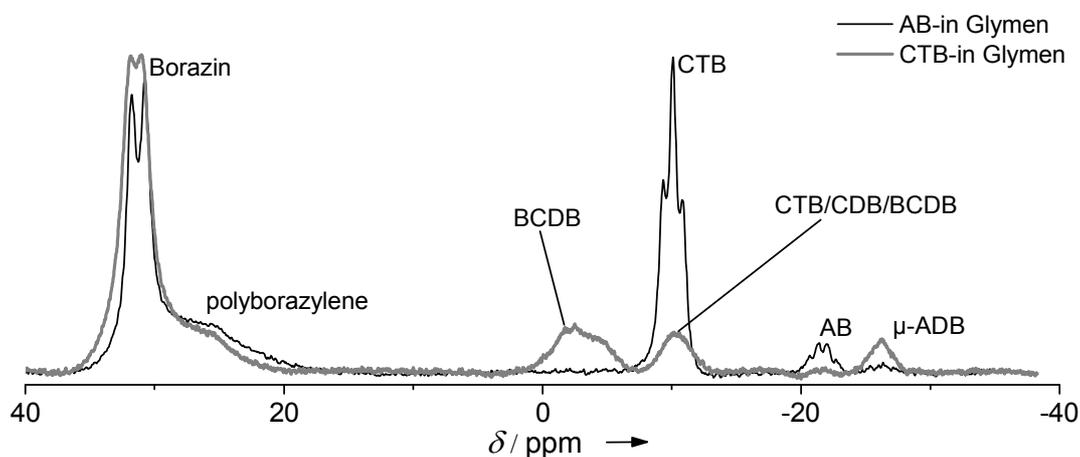


Abbildung 3-9: Gekoppelte ^{11}B -NMR Spektren von AB (schwarz) und CTB (grau) in Glyme. Die Proben sind bei $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ respektive $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ für 4 h ausgelagert. Die CTB-TG Probe zeigt im Gegensatz zur AB-TG-Probe nicht das BCDB zugeordnete Signal um $\delta = -4,5\text{ ppm}$.

Im weiteren Verlauf der Reaktion ($t > t_{1/2}$) zeigt sich eine Zunahme BH-reicher Verbindungen auf Kosten der Abnahme BH_2 -reicher Verbindungen. Während dieser späten Borazinbildung lässt sich ein Signal bei $\delta = -26,5\text{ ppm}$ beobachten, welches aufgrund seiner Sextett-Charakteristik in frühen Messungen von Wang^[45] und Dahl et

al.^[45, 56] als μ -Amino-Diboran (kurz μ -ADB, μ -[NH₂BH₅]) identifiziert wurde. Diese Spezies zeigt sich ebenso bei der Thermolyse von reinen CTB-TG-Proben und wird daher als alternatives Zwischenprodukt, beziehungsweise mögliches Folgeprodukt von BCDB, bei der Borazinbildung interpretiert.

Demnach existieren möglicherweise zwei konkurrierende Bildungspfade für Borazin und somit für die späte Wasserstoffabgabe; ein früh einsetzender, welcher über BCDB verläuft und ein weiterer über μ -ADB. Eine Bildung von μ -ADB aus BCDB kann anhand der vorliegenden Daten nicht ausgeschlossen werden, wird aber ebensowenig beobachtet. Existieren beiden Pfade, so ist der BCDB-Pfad signifikant schneller und dem Pfad über μ -ADB, vorgelagert. Beide Pfade zeigen sich jedoch bei Konzentrationen unterhalb von $[AB]_0 < 1,0 \text{ M}$ bei 70°C als blockiert, da hier weder μ -ADB noch BCDB noch Borazin nachgewiesen werden können. In Übereinstimmung mit diesen Befunden zeigt sich auch die freigesetzte relative Wasserstoffmenge stark von der Anfangskonzentration abhängig. So findet sich bei $T = 70^\circ\text{C}$ für die Anfangskonzentrationen $[AB]_0 = 0,8 \text{ M}$ eine H₂-Freisetzung von rel. H₂ = 1,8 mol_{H₂}/mol_{AB}, für $[AB]_0 = 0,5 \text{ M}$ von rel. H₂ = 1,5 mol_{H₂}/mol_{AB} und für $[AB]_0 = 0,15 \text{ M}$ von rel. H₂ = 0,3 mol_{H₂}/mol_{AB}.

Das Reaktionsschema, wie es sich aus den Erläuterungen darstellt, ist in Abbildung 3-10 dargestellt.

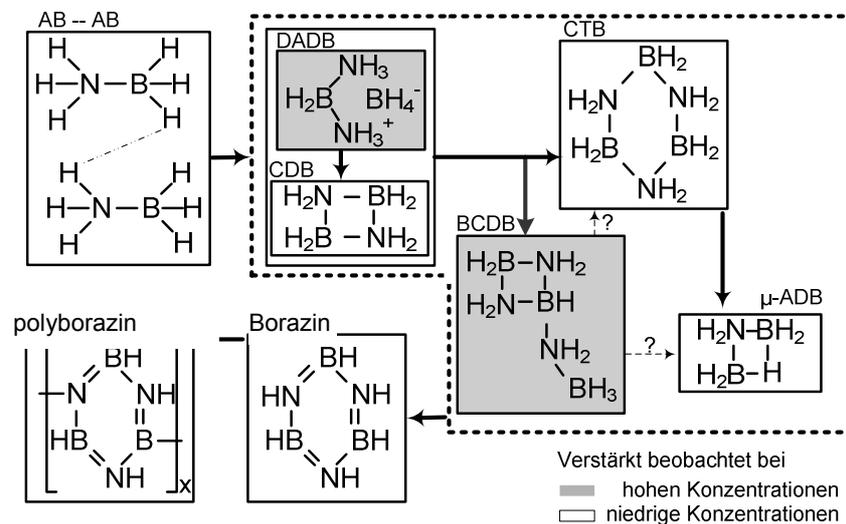


Abbildung 3-10: Zerfallsschema der AB-Thermolyse bei 70°C; Fragezeichen (?) markieren nicht auszuschließende Folgereaktionen. Die gestrichelte Box markiert die für eine hohe H₂-Freisetzungsrates wichtigen BH₂-Spezies.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen zum Mechanismus der AB-Thermolyse eine starke Abhängigkeit der beobachteten Intermediate von der Anfangskonzentration. Bei hohen Konzentrationen spielen BCDB und DADB nachweislich entscheidende Rollen bei der frühen Umwandlung zu Borazin. Dieses Erkenntnis vermag die in Abschnitt 3.3.1 beobachtete Beschleunigung der H₂-Freisetzung aufgrund der Verschiebung des zweiten Zersetzungsschrittes zu erklären. Darüber hinaus erklärt ein möglicher zweiter Pfad über μ -ADB die verlangsamte und unvollständige Zersetzung bei niedrigen Probenkonzentrationen. Weiterhin interessant ist der Fund, dass DADB auch in schwach polaren Lösungsmedien stabil ist. Dies wurde bis dato von der Literatur aufgrund des polaren Charakters von DADB für unwahrscheinlich gehalten.

Das vertiefte Verständnis der konzentrationsabhängigen Mechanismen der AB-Zersetzung ist ein wichtiger Beitrag zur Diskussion um die Einsetzbarkeit der Wasserstoffquelle AB in TG zur Thermolyse in Wasserstoffgenerator-Systemen. Für die weitere Betrachtung zur Auslegung des Reaktors spielen diese Ergebnisse nur eine untergeordnete Rolle. Sie verhelfen jedoch zum besseren Verständnis auftretender Phänomene, wie beispielsweise Polymerisationserscheinungen und der H₂-Freisetzungsgeschwindigkeit, wie sie in Abschnitt 3.3.1. erläutert ist.

3.3.3 Temperaturabhängigkeit der Thermolysereaktion

Wie in Abschnitt 3.3.1 erläutert, sind die höchsten Raten der H₂-Freisetzung für AB-Konzentrationen zwischen $6\text{ M} < [\text{AB}]_0 > 9\text{ M}$ gegeben. Im Folgenden wird die H₂-Freisetzung solcher AB-TG-Mischungen auf ihre Temperaturabhängigkeit hin untersucht. Insbesondere die Kenntnis der Freisetzungsgeschwindigkeit und der Produktkonsistenz sind für die Reaktorauslegung entscheidend.

In *Abbildung 3-11* ist das Ergebnis isothermer Zerfallsexperimente dargestellt. Der Aufbau dieser Experimente gleicht weitgehend denen, die eingangs des Abschnitts 3.3.1 beschrieben sind, lediglich die Gasmengenbestimmung ist im vorliegenden Experiment volumetrisch erfolgt (mittels eines Gastrommelzählers). Hierbei ist die Zeit bis zu einem Umsatz von $Y = 0,5$; $Y = 0,75$; bzw. $Y = 0,9$ anhand der relativen H₂-Freisetzung ($1\text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{AB}}$, $1,5\text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{AB}}$, $1,8\text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{AB}}$) bestimmt und gegenüber der Zerfallstemperatur aufgetragen.

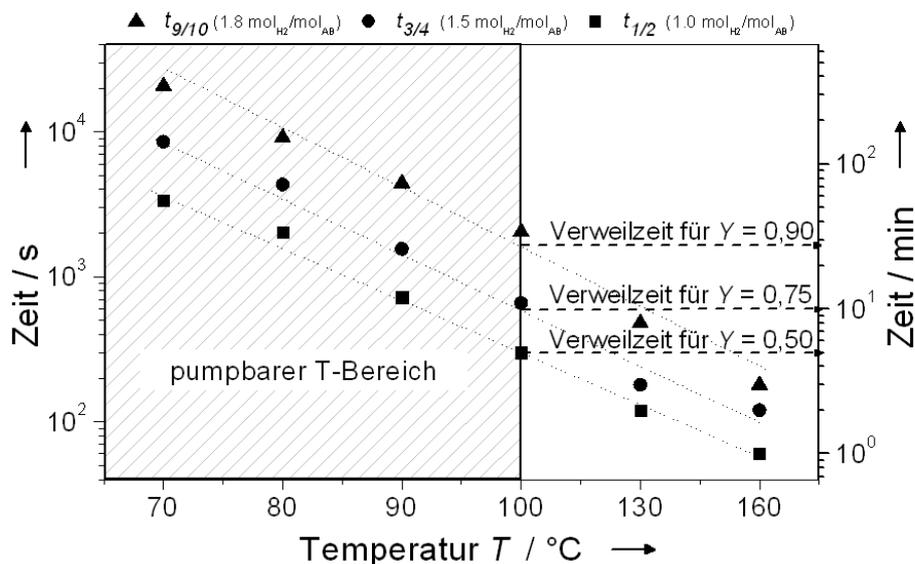


Abbildung 3-11: Temperaturabhängigkeit der Zeit für einen Umsatz von $Y = 0,5, 0,75$ und $0,9$. Schraffiert: Temperaturfenster, in welchem pumpbare Produkte vorliegen. Über 100°C bilden sich Suspensionen aus.

Für die Reaktorauslegung ergibt sich aus dieser Auftragung die jeweils benötigte Verweilzeit bei gegebener Reaktortemperatur. Die verwendete AB-TG-Lösung zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit ihrer Produktviskosität auf. Dabei steigt die Zähigkeit der Produkte mit zunehmender Temperatur deutlich an. Die Produktviskosität überschreitet (augenscheinlich) bei Temperaturen von über 100°C die Grenze zur Förderbarkeit durch Mikropumpen. Daher sind Reaktortemperaturen unterhalb dieser Temperaturen notwendig. Die zugehörige Reaktorverweilzeit beträgt etwa 30 min für einen möglichst vollständigen Umsatz von $Y = 0,9$ bei $T = 100^\circ\text{C}$.

Aufgrund des komplexen Zerfallsmechanismus, welcher der beobachteten H_2 -Freisetzung zu Grunde liegt, ergibt sich in der logarithmischen Auftragung von *Abbildung 3-11* eine für alle Umsatzzeiten unterschiedliche Steigung. Die Steigung ist der Geschwindigkeitskonstanten k für den jeweiligen Umsatz proportional. Da sich jedoch die stark überschneidenden Elementarreaktionen des AB-Zerfalls nicht anhand der Messung der gesamten H_2 -Freisetzung abgrenzen lassen, lassen solche Experimente keinen Rückschluss auf die etwaigen k -Werte im Sinne von Geschwindigkeitskonstanten einzelner Elementarreaktionen zu. Aus diesem Grund wird von einer Ermittlung der Aktivierungsenergien oder Geschwindigkeitskonstanten der (Elementar-) Reaktionen abgesehen.

Auf Basis der Ergebnisse der konzentrations- und temperaturabhängigen Untersuchungen der Wasserstoffquelle AB-TG sind in Tabelle 3-1 die Spezifikationen für die weitere Systemkonzeption ausgewählten Wasserstoffquelle zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Spezifikationen der Wasserstoffquelle für WGS zur Thermolyse von Amminboran

Eigenschaften der WQ	Wert	Einheit
Rel. Masseanteil AB in TG	20	Gew.-% _{AB}
Konzentration AB	6,48	M
Dichte ρ (gemessen bei $T = 21^\circ\text{C}$)	0,91±0,05	g/cm ³
Dynamische Viskosität (gemessen bei $T = 21^\circ\text{C}$)	15,7±0,05	mPas
Zersetzungstemperatur (ohne Festkörperbildung)	90-100	°C
Gravimetrischer H ₂ -Anteil $\rho_{m,WQ}$	2,59	Gew.-% _{H₂}
Energiedichte $\rho_{chem,m,V}(Y = 90\%)$	0,78	kWh/kg _{AB-TG}
	0,86	kWh /l _{AB-TG}

3.4 Systemkonzeption und Reaktorauslegung

Das Systemkonzept soll die Anforderungen eines an- und abschaltbaren Systems bei möglichst geringem Eigengewicht erfüllen, wie in Kapitel 2 dargelegt. Für eine optimale Leistung des Systems sind die chemischen Randbedingungen, die sich für eine kontrollierte H₂-Freisetzung ergeben, einzuhalten (siehe Abschnitt 3.3.3). Dabei ist das System so leicht wie möglich zu konstruieren und leistungsintensive Verbraucher, wie etwa aufwendige Elektronik und Aktorik zu minimieren. Aus der Forderung eines an- und abschaltbaren Systems erwächst entweder die Notwendigkeit eines Zwischenspeichers oder die einer steuerbaren Unterbrechung und Wiederaufnahme der H₂-Freisetzung. Ein Zwischenspeicher bedarf eines gewissen Volumens und Druckfestigkeit. Beides ist mit erhöhtem Material- und demnach Gewichtseinsatz verbunden. Ein erhöhter Gewichtseinsatz wiederum senkt die Energiedichte des Systems. Daher wird im vorliegenden Systemkonzept eine störungsfreie Unterbrechung und Wiederaufnahme durch die Steuerung der H₂-Freisetzung bevorzugt (siehe Abbildung 3-12). Von einer Steuerung der H₂-Freisetzung in einem großen Batch-Reaktor wird abgesehen, da aufgrund vergleichsweise hoher thermischer Massen eine Temperatursteuerung (als einzig verbleibende Steuerungsmöglichkeit) entweder sehr träge oder sehr leistungsintensiv wäre. Der

Einsatz eines Semi-Batch oder Rohr-Reaktors hat den Vorteil, die H_2 -Freisetzung über die Zufuhr der Wasserstoffquelle mittels einer Mikrozahnring- oder Membranpumpe regeln zu können (siehe Abbildung 3-12). Diese Vorgehensweise setzt eine in allen Stadien der Reaktion pumpfähige Wasserstoffquelle voraus. In Abschnitt 3.3.3 – Tabelle 3-1 sind die Bedingungen beschrieben, für die das der Fall ist.

Insbesondere die Einhaltung der thermischen Randbedingungen zeigt sich in Rohr-Reaktoren als schwierig. Aufgrund der für ausreichende Verweilzeiten notwendigen geringen Rohrquerschnitte oder hohen Rohrlängen werden schon bei geringen Mengen polymerisierten ABs Verstopfungen des Reaktorrohrs beobachtet. Dies führt zu Betriebsausfällen und Sicherheitsrisiken aufgrund von Überdruckbildung. Im vorliegenden Konzept wird daher ein Semi-Batch-Reaktor entwickelt, der durch den erhöhten Querschnitt seiner Reaktionszone eine höhere Toleranz gegenüber Verstopfungen aufweist (siehe Abbildung 3-12). Zur Dimensionierung des Reaktors werden die im Grundlagenkapitel vorgestellten Gleichungen zur Reaktorauslegung herangezogen.

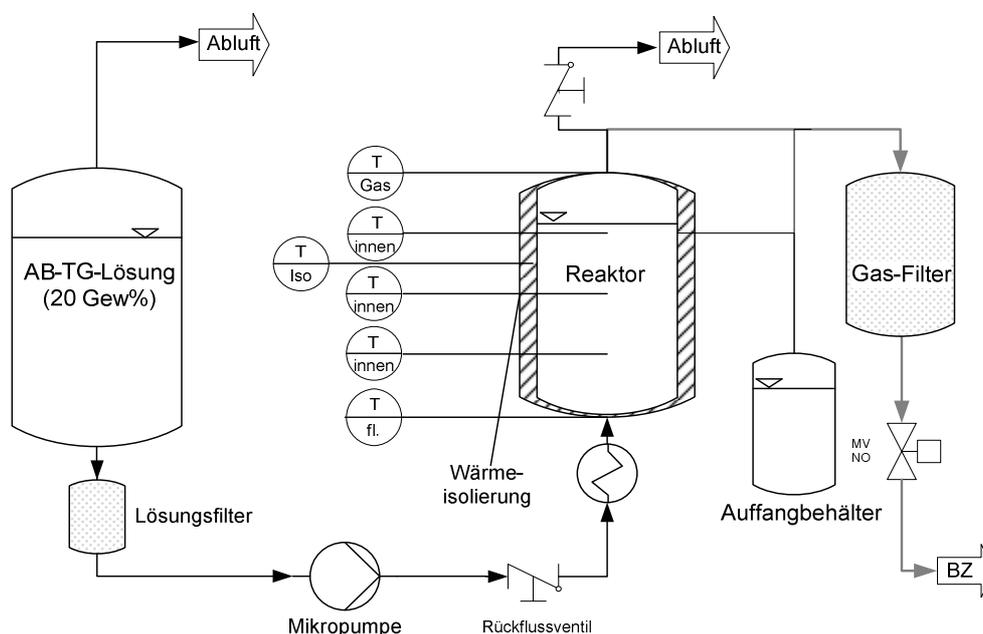


Abbildung 3-12: Verfahrensfliessbild des WGS für die Thermolyse von Amminboran (anhand des Teststandaufbaus)

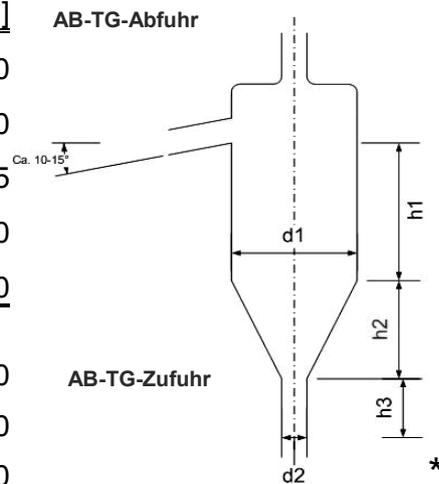
Bei einer Wasserstoffleistung von $P_{el} = 20 \text{ W}$ und einer Brennstoffzelleneffizienz von $\eta_{BZ} = 0,5$ ergibt sich nach Gleichung (2-12) ein Wasserstoffmengenstrom von $\dot{n}_{H_2} = 10,0 \text{ mmol/min}$. Aus Abbildung 3-11 lässt sich ein Betriebspunkt bei $T = 100^\circ\text{C}$

bei $Y = 0,9$ ($1,8 \text{ molH}_2/\text{molH}_2$) bei einer Verweilzeit von etwa 30 min (siehe *Abbildung 3-11*) ablesen. Demnach entspricht die Gesamtstoffmenge an reinem AB $n_{AB}=166,56 \text{ mmol}_{AB}$ oder nach den Angaben aus Tabelle 3-1 einem Volumen von $28,56 \text{ ml}_{AB-TG}$.

Diese Auslegung erlaubt die Entwicklung eines Reaktordesigns gemäß Tabelle 3-2. Der Reaktor mit den Abmaßen aus Tabelle 3-2 ist in Glas und in rostfreiem 1.4301 Edelstahl gefertigt. Die Höhen und Durchmesser des Kegelstumpfes sowie die Zylinderhöhe bis zur AB-TG-Abfuhr bestimmen maßgeblich das Volumen und somit die Verweilzeit innerhalb des Reaktors. Das Volumen des Entwurfes aus der Abbildung in Tabelle 3-2 übersteigt mit 40 cm^3 das Berechnete. Dies trägt zum einen der Erfahrung Rechnung, dass im Durchflussbetrieb kein perfekt homogenes Temperaturprofil über den Reaktor erreicht werden kann und zum anderen der Tatsache, dass die WQ bei hohen Temperaturen aufgrund von niedrigerer Dichte einen erhöhten Volumenbedarf hat.

Tabelle 3-2: Reaktorabmaße des Reaktors zur Amminboran-Thermolyse

Abmaß	Abk.	Maße [mm]
Innendurchmesser Zylinder	d1	15,00
Innendurchmesser Zufuhrrohr	d2	4,80
Höhe Kegelstumpf	h1	32,25
Höhe Kegelstumpf	h2	25,00
Höhe Zufuhrrohr	h3	10,00
Volumen Reaktor [cm^3]	V	40,0
Wandstärke Glas[mm]	-	2,0
Wandstärke Stahl [mm]	-	3,0
Gewicht Glas [g]	m_{RE}	112
Gewicht Stahl [g]	m_{RE}	425



**Die Abbildung in Tabelle 3-2 zeigt eine Schemazeichnung des Reaktors zur Amminboran-Thermolyse mit seinen wichtigsten Abmaßen.*

Zur thermischen Isolierung wird der Reaktor jeweils mit ca. 3 mm dicker, gewebter Glaswolle und anschließend mit knapp 2 cm dickem Kunststoffschäum (ArmaFlex®) umwickelt. Eine elektrische Heizung ist unterhalb der Isolierung angebracht. Sie besteht aus einem gewickelten Widerstands-Heizkabel. Alle fluidischen Verbindungen des in Abbildung 3-12 dargestellten WGS sind durch Fittinge aus rostfreiem Edelstahl

oder Teflon realisiert, um eventuellen Oxidationserscheinungen vorzubeugen. Ein Foto des fertigen Systems (ohne Gasfilter) ist in Abbildung A- 1 in Anhang A2 dargestellt.

3.5 Charakterisierung und Diskussion

Zur Charakterisierung des Wasserstoffgenerator-Systems, insbesondere der Energiedichte des WGS, wird zunächst eine thermische Analyse vorgenommen. Anschließend wird das Betriebsverhalten des WGS untersucht und bewertet.

3.5.1 Thermische Analyse

Das Ziel der Experimente zur thermischen Analyse ist es einerseits, das Temperaturprofil im Reaktor zu untersuchen, um den angestrebten Betriebspunkt bei einer Wasserstoffleistung von $P_{el} = 20 \text{ W}$ ($P_{chem} = 40 \text{ W}$) und bei einer Betriebstemperatur von $T = 90\text{-}100 \text{ °C}$ einzustellen und andererseits, die WGS-Effizienz η_{WGS}^* auf Basis einer thermischen Bilanzierung zu ermitteln.

Zu diesem Zweck wird die Reaktorinnentemperatur abhängig von der elektrischen Heizleistung P_{Heiz} sowohl des Glas- als auch des Stahlreaktors an mehreren Punkten, über die Reaktorhöhe verteilt, gemessen. Die Regelung Heizleistung erfolgt durch eine Regelung der Spannung über die gesamte Heizkabelänge. Die Temperaturen sind bei einer bestimmten Wasserstoffleistung nach der Einstellung eines quasi stationären Temperaturzustands ermittelt. Zur thermischen Bilanzierung ist darüber hinaus die Außentemperatur der Reaktorisolierung aufgezeichnet. Zur Annäherung an die tatsächlichen Betriebsbedingungen wird der Reaktor durch die Mikropumpe mit reinem Lösungsmittel TG und einem Zielfluss von 1,0 ml/min durchströmt. Auf den Eintrag von AB wird bewusst verzichtet, da keine eindeutige Kenntnis über die Heizratenabhängigkeit der Thermolyse gemäß Gleichung (3-1) existiert. Es besteht also weder ein Beitrag der Reaktionsenthalpie, noch ein Enthalpieverlust über eine Wasserstoffbildung zur Energiebilanz. Das Ergebnis der Experimente ist in Abbildung 3-13 dargestellt.

Die untersuchten Reaktoren zeigen erwartungsgemäß einen Temperaturanstieg vom Reaktoreingang zum Ausgang. Unabhängig von der eingestellten Heizleistung P_{Heiz} stellt sich im Glas-Reaktor (Abbildung 3-13-a) gegenüber dem Stahlreaktor (Abbildung 3-13-b) ein leicht erhöhtes Temperaturniveau (etwa 10 K) am Reaktorausgang ein. Das Temperaturniveau am Reaktoreingang ist mit etwa 5 K Unterschied in beiden Reaktoren vergleichbar. Des Weiteren sinkt die Temperatur im Stahlreaktor zum Ausgang kaum ab. Dies wird auf die höhere Wärmeleitfähigkeit des Materials zurückgeführt. So zeigt der Stahlreaktor zwar die homogenere Verteilung, aber auch

eine leicht erhöhte Wärmedissipation im Vergleich zum Glasreaktor. Dafür könnte die aufgrund fertigungstechnischer Überlegungen erhöhte Wandstärke des Stahlreaktors für einen verringerten Wärmeübergang in das Reaktorinnere verantwortlich sein.

Um den angestrebten Betriebspunkt von etwa $T = 100\text{ °C}$ am Reaktorausgang zu erreichen, ist für den Glasreaktor eine Heizleistung von $P_{\text{Heiz}} = 6 - 7\text{ W}$ und für den Stahlreaktor eine Heizleistung von etwa $P_{\text{Heiz}} = 7 - 8\text{ W}$ notwendig.

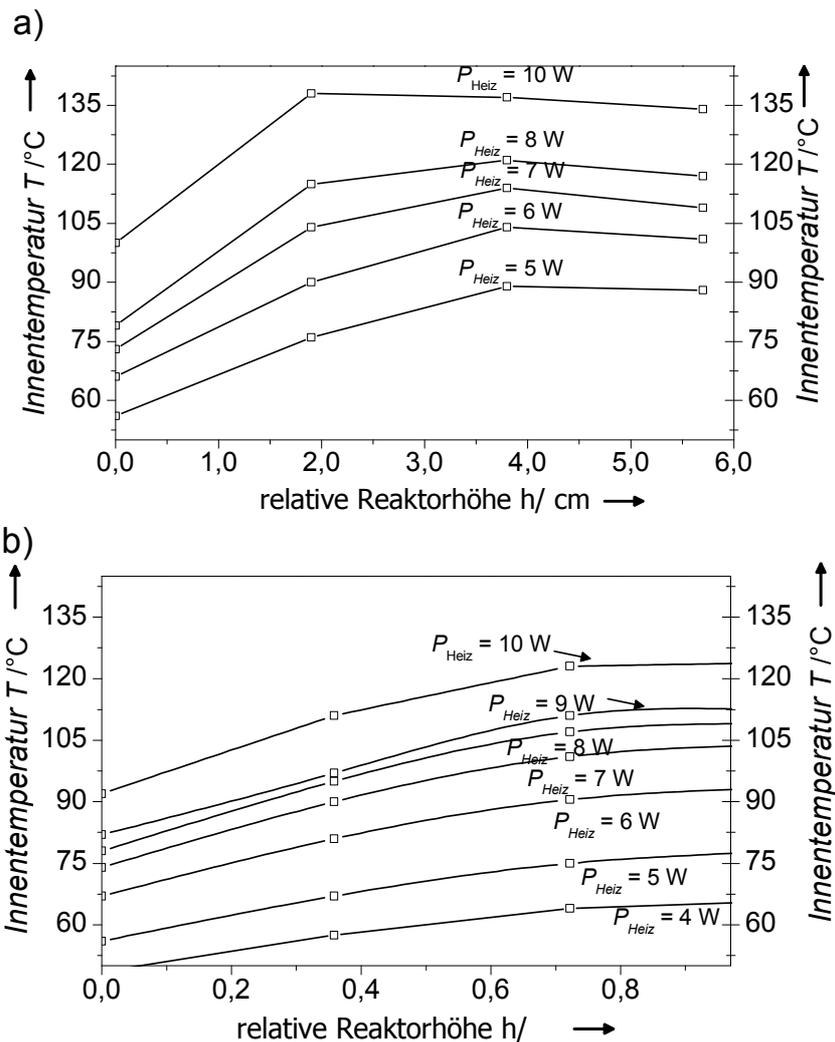


Abbildung 3-13: Temperaturverteilung des isolierten a) Glasreaktors und b) Stahlreaktors bei unterschiedlicher Heizleistung und einem Triglyme-Massezufuhr von $1,25\text{ mg/min}$ - ohne den Einfluss der Thermolysereaktion von AB.

Um mehr über den Grund der hohen, notwendigen Heizleistung zu erfahren, wird eine thermische Bilanzierung auf Basis der Gleichungen (2-16) bis (2-20) durchgeführt.

Unter der Annahme stationärer Bedingungen ($f_H = 0 \text{ Wh}$) und ohne Einfluss der exothermen Reaktion ($\dot{H}_r = 0 \text{ Wh}$) ergibt sich die Bilanzgleichung (3-2). Das Integral $\int K(A)((T_{Umgebung} - T(A))dA$ aus Gleichung (2-17) ist im vorliegenden Fall über eine einzige Abtragsfläche A homogener Temperatur und homogenem Wärmeübergangskoeffizienten K genähert. Desweiteren ist beim Durchfluss von reinem Triglyme, die spezifische Enthalpie bei Umgebungstemperatur $h(T_{Umgebung})$ der zu- und abgeführten Spezies identisch.

Mithilfe dieser Näherung lässt sich die eine Energie-Bilanzgleichung in der Form von (3-2) aufstellen. Anhand dieser Gleichung ist die Quantifizierung der Wärme- und Enthalpieflüsse abgeschätzt und in Tabelle 3-3 dargestellt.

$$\text{Bilanzgleichung} \quad \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T_{ab-zu} + K \cdot \Delta_{ISO-Umg} T \cdot A = U_{Heizung} \cdot I_{Heizung} \quad (3-2)$$

$\dot{m}\Delta T_{ab-zu}$ ist der kapazitive Enthalpiefluss mit ΔT_{ab-zu} als der Temperaturdifferenz zwischen Reaktorausgang und Umgebungstemperatur(Eingang) und c_p als der spezifischen Wärmekapazität von Triglyme; $U_{Heizung}I_{Heizung}$ entspricht der Heizleistung P_{el} und $K \Delta_{ISO-Umg} T \cdot A$ entspricht der über die Isolierung dissipierenden Wärme.

Tabelle 3-3: Energiebilanz der beheizten und mit reinem Lösungsmittel (TG) durchströmten Reaktoren aus Glas bzw. aus Stahl

P_{Heiz} [W]	$\dot{m}c_p \Delta T_{ab-zu}$ Glas [W]	$K \Delta_{ISO-Umg} T A$ Glas [W]	$\dot{m}c_p \Delta T_{ab-zu}$ Stahl [W]	$K \Delta_{ISO-Umg} T A$ Stahl [W]
4	-	-	1,5	2,5
5	2,3	2,7	1,9	3,1
6	2,7	3,3	2,5	3,5
7	3,0	4,0	2,8	4,2
8	3,3	4,7	3,0	5,0
9	-	-	3,1	5,9
10	3,8	3,2	3,5	6,5

Aus Tabelle 3-3 geht am Betriebspunkt (grau markiert) mit dem Triglymestrom eine Verlustleistung von etwa 3 W einher. Diese Verlustleistung könnte durch eine verbesserte Gefäßintegration, bsp. ein Doppelwandgefäß minimiert werden. Die Wärmeverlustleistung über die Isolation von etwa 3 - 4 W für den Glasreaktor beziehungsweise 4 - 5 W für den Stahlreaktor ist, gemessen an der Wasserstoffleistung $P_{el} = 20$ W, mit etwa 20 % erheblich. Um den gleichen Faktor verringert sich die Effizienz des Reaktors und nach Gleichung (2-5) die Energiedichte des WGS. Anhand Isolationsoberfläche von $A = 923$ cm² kann weiterhin ein Wärmeübergangskoeffizient K für den Glasreaktor von $K_{Glas} = 963 \pm 70$ mW/Km² und für den Stahlreaktor von $K_{Stahl} = 304 \pm 16$ mW/Km² angegeben werden.

Eine Erhöhung der Isolationsdicke hat eine Erhöhung der aktiven Oberfläche und des Reaktorvolumens zur Folge. Die Isolation selbst wird in diesem Konzept als nicht deutlich besserbar eingeschätzt. Eine Verbesserung der Energiebilanz hin zu einer niedrigeren Heizleistung wird durch einen Enthalpie-Eintrag über die exotherme Reaktion erhofft.

3.5.2 Betriebsverhalten

Die Experimente zum Betriebsverhalten sollen zum einen den Einfluss der Zerfallsreaktion auf das thermische Verhalten des Reaktors klären und zum anderen die H₂-Freisetzungskarakteristika der Reaktoren untersuchen.

Die Experimente sind analog zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Experimenten zur thermischen Charakterisierung aufgebaut. Anstelle von reinem TG wird jedoch eine mit AB versetzte 6,5 M AB-TG-Lösung mit einem Massestrom von 1,25 mg/min durch den Reaktor gefördert. Der im Reaktor entstehende Wasserstoff wird durch eine Kühlfalle (Eiswasser T ca. -3 °C) geleitet und sein Volumen durch einen Gastrommelzähler ermittelt. Daraus wird die Wasserstoffleistung P_{el} über die Laufzeit des WGS bestimmt. Die Heizleistung P_{Heiz} variiert in den Experimenten, mit dem Ziel einen Einfluss der exothermen Reaktion beobachten zu können. Die Ergebnisse zweier beispielhafter Messungen sind in Abbildung 3-14 dargestellt.

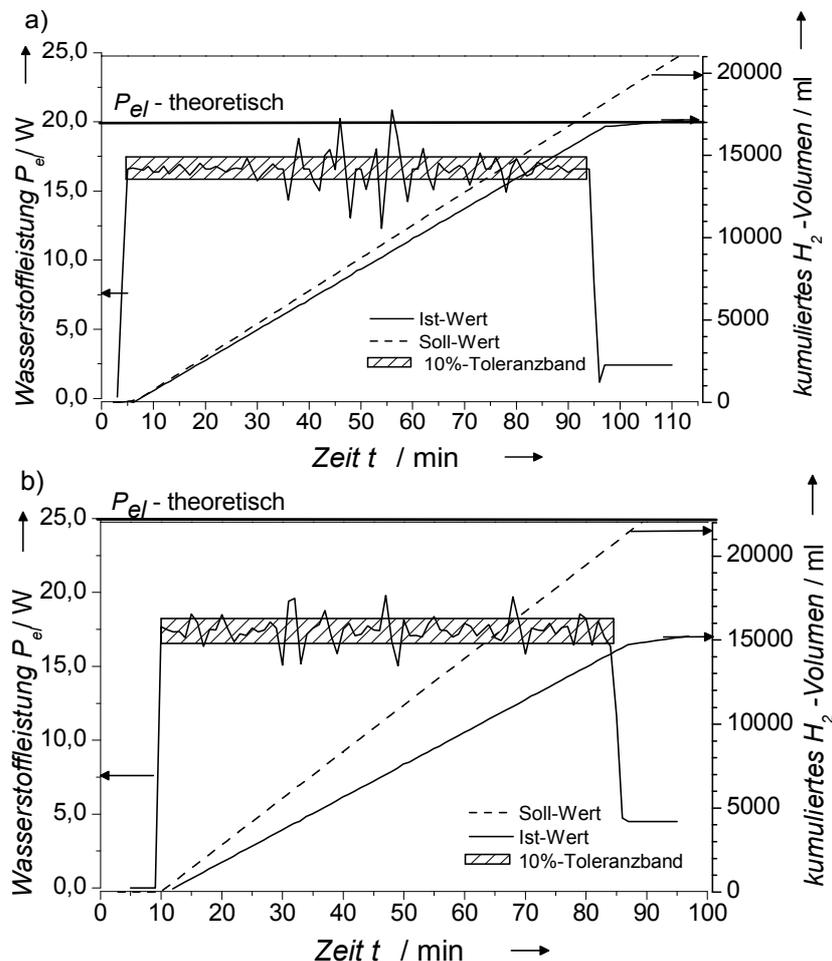


Abbildung 3-14: H_2 -Freisetzungsverhalten des isolierten a) Stahl- und b) Glasreaktors bei einer AB-TG-Masse-Zufuhr und einer Heizleistung von a) $P_{\text{Heiz}} = 6,0 \text{ W}$, $0,9 \text{ mg/min}$ und b) $8,3 \text{ W}$, $2,0 \text{ mg/min}$

Abbildung 3-14-a zeigt die H_2 -Freisetzungs-Charakteristika des WGS mit Glasreaktor bei einer Heizleistung von $P_{\text{Heiz}} = 6 \text{ W}$ und einem Durchfluss von $\dot{m}_{wQ} = 0,9 \text{ mg/min}$, welches bei einem Umsatz von $Y = 0,9$ einer Wasserstoffleistung von etwa $P_{\text{el}} = 20 \text{ W}_{\text{el}}$ entspricht. Die Randbedingung $P_{\text{Heiz}} = 6 \text{ W}$ ist aus der thermischen Charakterisierung des vorangegangenen Kapitels abgeleitet. Die Wasserstofffreisetzung setzt nach etwa 3 minütigem Betrieb ein und erreicht nach etwa 8 min einen stationären Zustand mit $P_{\text{el}} \approx 16,7 \text{ W}$. Dies entspricht einem Umsatz von nur $Y = 0,77$. Nach etwa 35 min bei Überlauf des Reaktors ist die H_2 -Freisetzung höheren Schwankungen unterworfen, was auf ein Abfallen der Reaktortemperatur zurückzuführen ist. Die Schwankungen der Wasserstoffleistung verlaufen weitgehend in einem Toleranzband von $\pm 10\%$. Entgegen der Erwartung einer höheren Reaktortemperatur im Vergleich zu den Experimenten mit reinem Lösungsmittel, zeigt die Reaktortemperatur im

H₂-freisetzenden Betrieb keine signifikante Erhöhung durch die Exothermie der Thermolyse-Reaktion.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die H₂-Freisetzung des Stahlreaktors. Experimente, die eine mögliche Temperaturerhöhung durch die Reaktionsenthalpie der Thermolyse von AB untersuchen, zeigen bei einer Heizleistung von 5 W einer Reaktortemperatur mit 77 °C am Reaktorausgang keine Steigerung gegenüber den ohne Reaktion durchgeführten Experimenten mit $P_{Heiz} = 5$ W. Darüber hinaus reagiert der Stahlreaktor, aufgrund seiner höheren thermischen Kapazität, in seiner H₂-Freisetzung träger. So wird ein Maximum der Freisetzung erst nach etwa 10 min erreicht. Im in Abbildung 3-14-b dargestellten Experiment ist der Massefluss der WQ bei einer Heizleistung von 8,3 W soweit angepasst, dass die Zielleistung von $P_{el} = 20$ W erreicht wird. Dabei zeigt sich allerdings ein stark verringerter Umsatz von $Y = 0,62$.

Darüber hinaus sind bei allen durchgeführten Experimenten zum Betriebsverhalten trotz Einhaltung der in Abschnitt 3.3.3 dargestellten Temperaturgrenzen teils starke Polymerisationserscheinungen zu beobachten. Diese behindern einen andauernden Durchflussbetrieb bei Laufzeiten über 120 min des von unten durchströmten Reaktors, da die sich absetzenden Polymere zu einer Verstopfung der Reaktorzuleitung führen.

Mögliche Verbesserungen der Reaktoreffizienz können durch das Integrieren des Behälters der wasserstoffarmen WQ in die Isolierung erreicht werden. Dabei könnte die Reaktoreffizienz um bis zu 50 % gesteigert werden. Der Anteil der über die Isolierung verlorenen Wärme von $3 W_{el}$ wird bei einer Zielleistung $20 W_{el}$ jedoch immer noch als erheblich eingeschätzt. Den Betriebsstörungen aufgrund der Polymerisationserscheinungen könnte durch ein Einströmen der WQ von oben in den Reaktor begegnet werden.

Da die Energiedichte des WGS in Kapitel 2 als ein zentraler Parameter zur Bewertung von WGS auf Basis chemischer Hydride identifiziert ist, wird im Folgenden gesondert darauf eingegangen.

3.5.3 Energiedichte des Wasserstoffgenerator-Systems

Die höchste Systemeffizienz von $\eta^*_{WGS} = 0,23$ wird bei diesem Konzept mit dem Glasreaktor bei $P_{Heiz} = 6$ W erzielt. Das WGS hätte ein Gewicht von etwa 1 kg (ohne Batterie und Gehäuse). Die Wasserstoffenergiedichte der WQ beträgt etwa 0,86 kWh/kg. Unter der Annahme einer Brennstoffzelleneffizienz von $\eta_{BZ} = 0,5$ ist ein Verlauf der Energiedichte des Systems gemäß Gleichung (2-5) und (2-6 in Abbildung 3-15 gegenüber der Laufzeit aufgetragen. Dabei wird zum einen das real existierende System und zum anderen ein, nach den hier gefundenen möglichen Optimierungen, ausgelegtes System dargestellt.

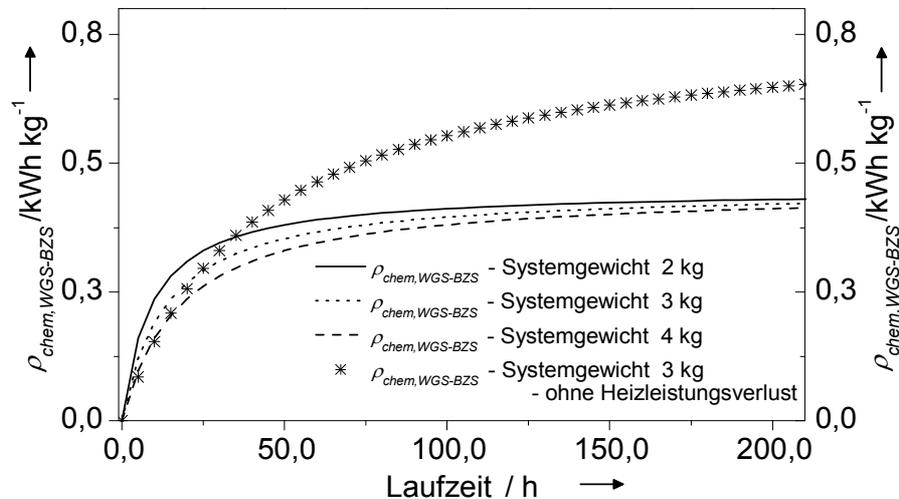


Abbildung 3-15: Auftragung der berechneten Energiedichte des WGS zur Thermolyse von Amminboran des a) vorliegenden WGS (Glasreaktor) b) eines energetisch optimierten Systems

Anhand von Abbildung 3-15 ist erkennbar, dass die WGS-BZS-Energiedichte aufgrund der niedrigen WGS-Effizienz weit hinter der maximalen WQ-Effizienz zurückbleibt. Auch bei maximaler Erhöhung der WGS-Effizienz (siehe * in Abbildung 3-15) bleibt die WGS-Gesamtenergiedichte in einem pumpbaren auf die Energiedichte der WQ von 0,8 kWh/kg beschränkt und bleibt so hinter der Energiedichte etwaiger Konkurrenzsysteme wie 800-bar-Drucksystemen, LIB und DMBZ zurück.

Zur weiteren Erhöhung der WGS-Energiedichte ist eine Prozessierung suspensiver WQ notwendig. Hierzu müssten sowohl hochgewichtige Festkörperdosiersysteme als auch höhere Heizleistungen eingebracht werden. Diese sind im Hinblick auf den Anteil der WGS-Effizienz allerdings erst bei sehr viel höheren Wasserstoffleistungen sinnvoll.

3.6 Fazit zum Amminboran-Thermolyse basierten System

Die Untersuchungen von Wasserstoffgeneratoren zur Thermolyse von Amminboran mithilfe des Lösungsmittels Triglyme haben eine unerwartet starke Konzentrationsabhängigkeit von der Wasserstoffquelle zur H_2 -Freisetzungsgeschwindigkeit aufgezeigt. Diese liegt im mehrstufigen komplexen Zerfallsmechanismus, mit mehreren parallelen H_2 -bildenden Reaktionen, begründet. Die Temperaturabhängigkeit der H_2 -Freisetzungsgeschwindigkeit ist verknüpft mit ab $100\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachtenden Polymerisationserscheinungen. Eine Wasserstoffausbeute $Y = 0,9$ (oder $1,8\text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{AB}$) wird bei einer Temperatur von $90 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ nach $30 - 70\text{ min}$ erreicht. Als zentraler Bestandteil eines WGS-Systemkonzepts, sind ein Glas- und ein Stahlreaktor für den Semi-Batch-Betrieb mit einem durchströmten Volumen von 40 ml gefertigt worden.

Trotz optimierter Isolierung bedarf der Reaktor in der thermischen Analyse sowohl ohne als auch mit ablaufender exothermer Thermolysereaktion in allen getesteten Systemkonfigurationen eine hohe externe Heizleistung von mindestens 6 W . Die thermische Analyse lässt vermuten, dass eine Verringerung dieser Heizleistung von etwa 3 W durch eine verbesserte Abwärmenutzung der Wasserstoffarmen WQ möglich ist. Ein derart so optimierte System ist jedoch aufgrund des immer noch hohen Anteils der Heizleistung und aufgrund der Pumpbarkeit der WQ sowie der damit einhergehenden Limitierung der WQ-Energiedichte in der Leistungsklasse von 20 W_{el} hinsichtlich seiner Systemenergiedichte von $0,93\text{ kWh/kg}$ sowohl 800-bar-Druck-Systemen als auch LIB und DMBZ unterlegen (siehe Unterkapitel 2.2). WGS-Systeme höherer Leistungsklassen zur Thermolyse von AB und der Möglichkeit zur Festkörperdosierung, zur Erhöhung der WQ-Energiedichte und verminderter Sensibilität des Heizenergieeintrages auf die Effizienz des WGS wären möglicherweise hinsichtlich ihrer Gesamtenergiedichte gegenüber Konkurrenzsystemen im Vorteil.

Da der Fokus der Arbeit auf eine Wasserstoffversorgung für Brennstoffzellensysteme im *Kleinleistungsbereich* liegt und der Anteil der Heizleistung zur Amminboran-Thermolyse für solche Systeme zu hoch ist, werden im Folgenden einfachere Systeme ohne externe Heizvorrichtung untersucht. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich daher mit der bei Raumtemperatur spontan ablaufenden Hydrolyse von chemischen Hydriden.

4 Wasserstoffgenerator zur Amminboran-Hydrolyse

Aufgrund der hinderlichen Polymerisationseigenschaften bei der Thermolyse und der ungenügenden Lagerstabilität der untersuchten hochkonzentrierten Amminboranlösungen wird als alternative Möglichkeit zur Wasserstofferzeugung die Hydrolyse von Amminboran untersucht (siehe Kapitel 3).

Das vorliegende Kapitel geht zunächst auf die aus der Literatur bekannten Zersetzungsmechanismen und deren Kinetik bei der AB-Hydrolyse ein (Unterkapitel 4.1). Es folgt die Beschreibung von Überlegungen und Experimenten zur Optimierung der Wasserstoffquelle (Unterkapitel 4.3). Die Systemspezifikationen des Wasserstoffgenerator-Systems sind im Unterkapitel 4.2 dargelegt. Nach Auswahl der Wasserstoffquelle werden im Unterkapitel 4.4 die Systemkonzeption, die Reaktorauslegung und -konstruktion dargestellt. Die Charakterisierung der H₂-Freisetzung sowie die thermische Optimierung des Reaktors findet in Unterkapitel 4.5 statt. In Unterkapitel 4.6 werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeiten zur AB-Hydrolyse zusammengefasst und bewertet.

4.1 Wasserstofferzeugung durch Amminboran-Hydrolyse

Im Gegensatz zur Thermolyse treten bei der Wasserstofferzeugung durch Hydrolyse die Eigenschaften von AB in wässrigen Lösungen in den Vordergrund.

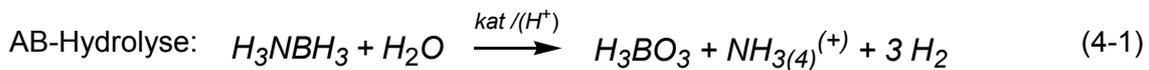
Untersuchungen zur Lagerfähigkeit von verdünnten, wässrigen Lösung wurden von Chandra et al. mittels ¹¹B-NMR^[57] durchgeführt und legen eine Zersetzung von AB durch atmosphärisches CO₂ bei Raumtemperatur nahe^[58]. Brockman et al. zeigen, dass nach 60 Tagen luftexponierter Lagerung von hochkonzentrierten AB-Lösungen (25 Gew.-%_{AB/AB+H₂O}) ein Verlust von etwa 7 % des ursprünglichen Wasserstoffgehalts^[59] zu verzeichnen ist.

In wässriger Lösung besitzt AB eine Löslichkeit von etwa 25,1 Gew.-%^[48], was einem molaren Verhältnis von $n_{H_2O}/n_{AB} = 5,1$ mol/mol und einer chemischen Energiedichte der von etwa $\rho_{chem,m,WQ} = 1,62$ kWh/kg entspricht.

Die Hydrolyse von AB kann entweder säureinduziert oder heterogen katalysiert (mithilfe von Übergangsmetallen) erfolgen¹⁴. Die Reaktionsgleichung für diese stark

¹⁴ Im Wesentlichen findet eine Hydrolyse des BH₃-Moleküls statt, daher ergeben sich Ähnlichkeiten der AB-Hydrolyse mit der von Natriumborhydrid (NaBH₄), insb. hinsichtlich der einsetzbaren Katalysatoren, siehe Kapitel 5.

exotherme Reaktion ist durch Gleichung (4-1) gegeben. Je nach Reaktionsführung liegt die Reaktionsenthalpie zwischen $\Delta_{m,r}H = -20 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ ^[60] für eine Ru-katalysierte und $\Delta_{m,r}H = -65 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ für eine HCl induzierte Hydrolyse^[44].



Ein prinzipieller Nachteil der AB-Hydrolyse nach Gleichung (4-1) liegt in der ausschließlichen Nutzung des protischen Wasserstoffanteils von AB, also dem Wasserstoff der am BH₃ gebunden ist. Somit bleibt ein Großteil des Wasserstoffes von AB ungenutzt am Stickstoff gebunden.

Für ein WGS mit variablem Wasserstoffstrom und Start-Stop-Funktionalität ist die Kinetik der H₂-freisetzenden Reaktion ein wichtiger Faktor bei der Auswahl der WQ. Wird der WGS ausgeschaltet und eine nachlaufende Reaktion erzeugt weiterhin Wasserstoff, so muss ein mit der Umsatzzeit skalierender Anteil des Wasserstoffes entweder gepuffert oder unverbraucht in die Umgebung entlassen werden. Gleiches gilt für die Minderung des Wasserstoffstromes während des Betriebes. Dies führt bei kleinen bzw. leichten Systemen zur einer, mitunter drastischen Reduktion der Energiedichte des WGS. Für ein WGS mit Start-Stop-Funktionalität kommen daher nur Reaktionen in Frage, welche Zeiten für den Gesamtumsatz von wenigen Minuten aufweisen.

Eine heterogen katalysierte Hydrolyse von AB in wässriger Lösung ist nach Basu et al.^[60] durch eine Langmuir-Hinshelwood Abhängigkeit gekennzeichnet.

$$\text{Langmuir-Hinshelwood: } r = \frac{d(n_{\text{H}_2} / n_{\text{AB}_0})}{dt} = \eta_{\text{L-H}} \frac{m_{\text{kat}}}{n_{\text{AB}_0}} A \exp\left(\frac{-E_a}{R_u T^\circ}\right) \frac{k[\text{AB}]_0}{1 + k[\text{AB}]_0} \quad (4-2)$$

wobei r die Reaktionsrate; n_{H_2} bzw. AB_0 die Stoffmengen von AB und H₂; $\eta_{\text{L-H}}$ der Effektivitätsfaktor; A der präexponentielle Faktor; E_a die Aktivierungsenergie; R die universelle Gaskonstante; T° beträgt 298 K; $[\text{AB}]_0$; die Anfangskonzentration von AB und k die effektive Geschwindigkeitskonstante der Zersetzungsreaktion sind.

Baumann et al. wiesen für Pt und Ni-Katalysatoren eine Ratenunabhängigkeit bezüglich der initialen AB-Konzentration für $[\text{AB}]_0 = 0,32 \text{ M}$ nach^[44]. Demnach beschreibt die L-H-Kinetik eine Reaktion nullter Ordnung bzgl. $[\text{AB}]_0$ für alle Konzentrationen $[\text{AB}]_0 > 0,32 \text{ M}$ (oder 1 Gew.-%). Als Folge daraus ist die Zeit, die für den vollständigen Umsatz der AB-Hydrolysereaktion benötigt wird, hauptsächlich von dem Masseverhältnis des Metalls zu AB und seinem Effektivitätsfaktor $\eta_{\text{L-H}}$, also der Art

und dem Anteil des eingesetzten Metalls bezüglich AB unterschiedlicher Reaktionsraten abhängig.

Bezüglich der Katalysatoraktivität verschiedener Metalle, bei einem Masseverhältnis von Metall-zu-AB von etwa 1,8%, ermittelten Xu et al. für die in Gleichung (4-1) beschriebene Reaktion die Reihenfolge $r(\text{Pt}) > r(\text{Ru}) > r(\text{Ni}) > r(\text{Co}) > r(\text{Pd})$ ^[57, 61]. Die Zeit, die für einen kompletten Umsatz benötigt wurde, ist mit $t(\text{Pt}) \approx 1$ min, $t(\text{Ru}) \approx 1-2$ min, $t(\text{Rh}) \approx 3$ min, $t(\text{Ni}) \approx 65$ min, $t(\text{Co}) \approx 70$ min, $t(\text{Pd}) \approx 120$ min^[61] angegeben¹⁵. Auch veränderte, eisenähnliche Metalle, wie etwa amorphe FeNi^[62] sowie Katalysatoren auf Basis von MOF-geträgerte Ni-Strukturen^[63], erreichen Umsatzdauern von $t < 5$ min. Diese zeigen jedoch eine geringe Zyklenbeständigkeit.

Im Hinblick auf die Kinetik kommen für das WGS heterogene Katalysatorsysteme auf Basis der Platinmetalle Pt, Ru, Rh in Frage¹⁶. Hinsichtlich der Energiedichte ist ein Träger mit möglichst hoher massespezifischer Oberfläche zu wählen, um den Eintrag von Trägermaterial im System gering zu halten. Zum Erreichen der oben aufgeführten Umsatzzeiten benötigten Xu et al. Träger, deren Eigengewicht in eine Energiedichtebetrachtung mit einfließt. Ihre Beladungen reichen von $m_{\text{cat}}/m_{\text{Träger}} = 2 - 40$ Gew.-%, was zusammen mit obigen Angaben zum AB-Metall-Verhältnis einem Masseanteil des gesamten Katalysatormaterials von $m_{\text{cat+Träger}}/m_{\text{AB}} = 3,6-70,2$ Gew.-% entspricht.

Neben der Kinetik ist die Verunreinigung des Wasserstoffgases durch Ammoniak (siehe Gleichung (4-1)) ein wichtiger Faktor für die Auslegung des WGS. Brockman et al. fanden je nach Lagerungsbedingungen des ABs NH_3 Konzentrationen zwischen 4,4 und 11,3 mol% _{NH_3/H_2} im freigesetzten Wasserstoff^[59] der Ru-katalysierten Hydrolyse einer 25 Gew.-% Lösung von AB. Verglichen mit dem in Tabelle 2-3 angegebenen Grenzwert von 10 ppm für den Ammoniakgehalt bedarf es beim Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren eines zusätzlichen, aufwendigen Filters (etwa Kupfersulfat).

Die säureinduzierte AB-Hydrolyse verringert die geschilderte Ammoniakbildung durch das reaktionsfreudige Säureanion. Der Mechanismus der sauren Hydrolyse wurde durch Kelly et al. charakterisiert^[46] und ist in Gleichung (4-3) dargestellt. Dabei ist die Bildung des aktivierten Komplexes (siehe Gleichung (4-3) - Verbindung in eckigen

¹⁵ Neuere Arbeiten von Yan et al. (2010) zu amorphen Co-Nanopartikeln^[63] belegen eine Zyklenbeständigkeit über fünf Zyklen und Zeiten zum vollständigen Umsatz von unter $t(\text{Co}) \approx 2$ min. Dieser Katalysator war zum Zeitpunkt der Systemauslegung jedoch unbekannt.

¹⁶ Bei Temperaturen von $T = 30$ °C ist der Umsatz nur geringfügig abhängig von gewähltem Metallträgermaterial und der Partikelgröße.

4.3 Untersuchungen der Wasserstoffquelle

Der zentrale Parameter zur Optimierung und damit der Fokus der folgenden Untersuchungen zur Wasserstoffquelle ist die chemische Energiedichte des WGS. Erreicht wird diese durch einen möglichst geringen Gewichtsanteil der zur Kontrolle der Reaktion verfahrenstechnisch relevanten Bauteile bei gleichzeitig hohen gravimetrischen und volumetrischen Wasserstoffanteilen der WQ. Die Optimierung des Wasserstoffanteils wiederum wird durch einen möglichst vollständigen Umsatz unter gleichzeitiger Einhaltung der in Gleichung (4-1) angegebenen Stöchiometrie der Reaktanten erreicht. Darüber hinaus wird bei einer Start-Stop-Funktionalität des WGS eine möglichst hohe H₂-Freisetzungsrate benötigt.

Die folgenden Untersuchungen richten sich daher auf die Auswahl der Säure, auf ihr Umsatzverhalten in verschiedenen Zusammensetzungen und auf ihre Stabilität und Transportfähigkeit unter Lager- und Betriebsbedingungen.

4.3.1 Die Säure der Wasserstoffquelle

Aufgrund der hohen protonenspezifischen Molmasse der Säure (36,5 g_{HCl}/1g_{H+}) und der aus den Arbeiten von Baumann et al. bekannten thermischen Kenngrößen^[44] der Hydrolysereaktion, wurde Salzsäure (HCl) zum Einsatz für die WQ vorgesehen. Über die Optimierung der Säurekonzentration wird in den folgenden Abschnitten berichtet.

4.3.2 Reaktionskinetik der Wasserstoffquelle

Zur Einschätzung der Reaktionskinetik der AB Hydrolyse unter systemähnlichen Bedingungen wurden die Umsatzzeiten der HCl-induzierten AB-Hydrolysereaktion abhängig von der anfänglichen HCl-Konzentration [HCl]₀ untersucht.

Zu diesem Zweck wird 0,31 g festes AB in einem zylindrischen Glasbehälter auf einer Glasfritte platziert, der über ein Ventil fluidisch mit einem Vorratsbehälter verbunden ist, welcher 100 ml Salzsäure fasst. Der Glasbehälter befindet sich in einem Eiswasserbad mit einer Temperatur von $-0\text{ °C} < T < -3\text{ °C}$; die Salzsäurelösung hat Raumtemperatur. Die Kontaktierung erfolgt zwischen AB und HCl durch eine Flutung des Glasbehälters. Das Volumen des freigesetzten Wasserstoffes wurde über das Auslitern eines mit Wasser gefüllten Messzylinders zeitabhängig ermittelt.

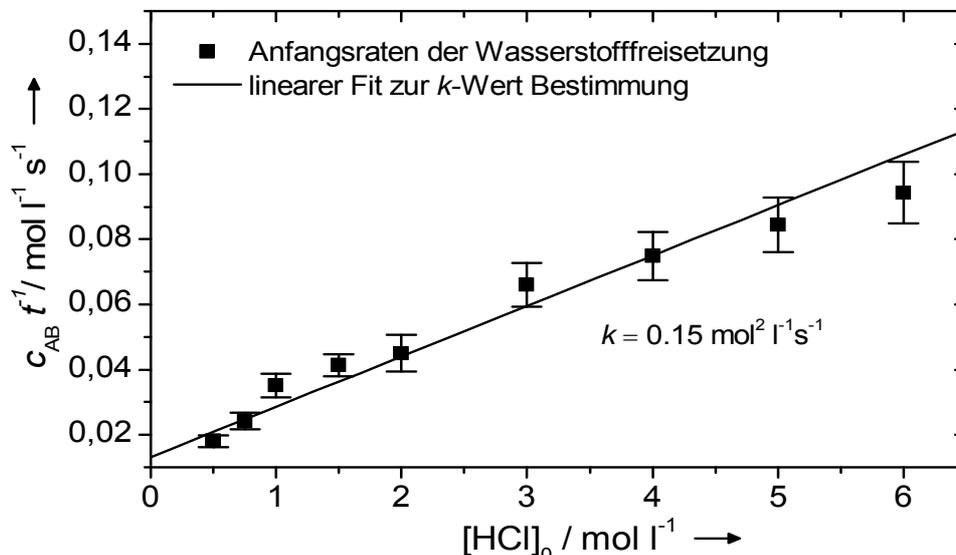


Abbildung 4-1: Ermittlung der H_2 -Freisetzungsrates während der AB-Hydrolyse

Abbildung 4-1 zeigt die Anfangsgeschwindigkeit des AB-Zerfalls bei verschiedenen Anfangskonzentrationen $[\text{HCl}]_0 = 0,5 - 6,0 \text{ M}$. Die Anfangsgeschwindigkeit des AB-Zerfalls ist hier über die H_2 -Freisetzungsrates und das stöchiometrische Verhältnis zwischen Wasserstoff und AB von $3 n_{\text{H}_2} = n_{\text{AB}}$ ermittelt.

Der erwartete Zusammenhang erster Ordnung bzgl. HCl kann als erfüllt betrachtet werden. Der k -Wert wurde mithilfe von Gleichung (2-14) und der Anfangskonzentration von $[\text{AB}]_0 = 0,1 \text{ M}$ auf $0,15 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ errechnet. Der gegenüber der Literatur geringere k -Wert ist nicht verwunderlich. Er resultiert mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der Trägheit des systemähnlichen Aufbaus. So limitieren etwa die fehlende aktive Durchmischung und die Gasblasenbildung sowie deren Steigrates im Messzylinder die beobachtete H_2 -Freisetzungsrates. Der hier ermittelte k -Wert stellt also vielmehr eine Konstante in der Berechnung einer H_2 -Freisetzungsrates unter systemnahen Bedingungen dar, als eine Reaktionskonstante im Sinne der chemischen Kinetik.

Zur weiteren Untersuchung der konzentrationsabhängigen Veränderung der H_2 -Freisetzung werden die Zeitpunkte $t_{1/3}$, $t_{2/3}$ und $t_{9/10}$ gewählt, welche diejenigen Zeitpunkte beschreiben, die den Umsätzen $Y = 1/3; 2/3; 9/10$ entsprechen. In Abbildung 4-2 sind diese Zeitpunkte abhängig von den verwendeten, reziproken Salzsäurekonzentrationen $0,5 - 6,0 \text{ M}$ dargestellt. Diese Auftragung trägt dem erwarteten linearen Zusammenhang für Reaktionen zweiter Ordnung Rechnung. Hiernach wird für die Säurekonzentration von $[\text{HCl}]_0 = 1 \text{ M}$ ein Umsatz von über $Y = 90 \%$ ($t_{9/10}$) innerhalb einer Minute erreicht.

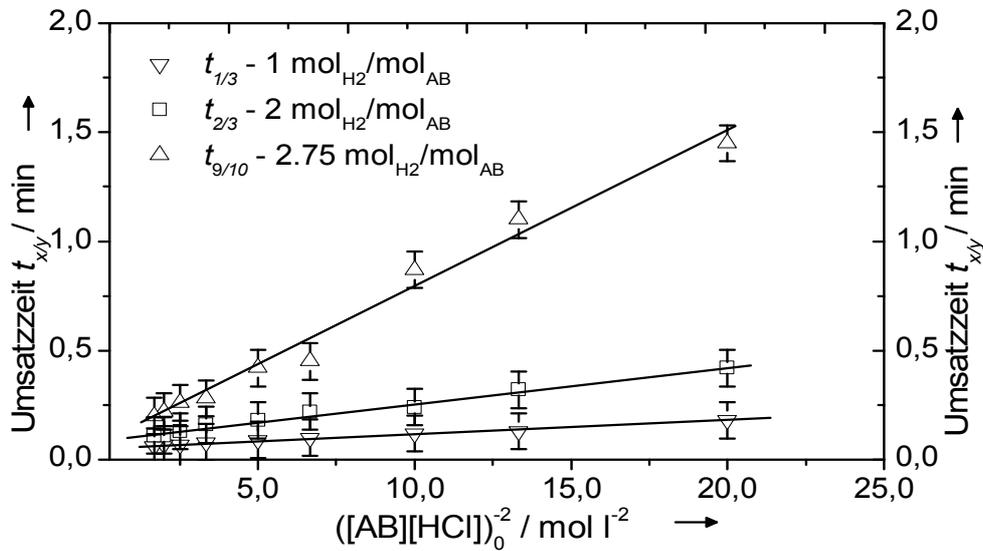


Abbildung 4-2: Umsatzzeiten der AB-Hydrolyse für $[AB]_0 = 0,1 \text{ M}$ und $[HCl]_0 = 0,5 - 6,0 \text{ M}$ ($1/([AB][HCl])_0 = 0,018 - 20 \text{ M}^{-2}$)

Eine Verwendung von weit höheren Konzentrationen sowohl der Säure als auch von AB hat eine Verringerung der Umsatzzeiten zur Folge.

Die H_2 -Freisetzungsgeschwindigkeit zeigt sich gegenüber der bekannten chemischen Kinetik aufgrund des systemnahen Aufbaus zwar verringert. Trotzdem erscheinen die Zeiten, die bis zu einem 90 % Umsatz von AB benötigt werden, für das WGS als geeignet.

4.3.3 Umsatz und Energiedichte der Wasserstoffquelle

Nach der Feststellung der kinetischen Eignung werden Untersuchungen zum Umsatzverhalten durchgeführt. Es interessiert insbesondere die Regelbarkeit der Wasserstoffentwicklung durch die Steuerung des zugegebenen Salzsäurevolumens bei gleichzeitig geringem Wassereinsatz.

Der Aufbau der Experimente zur Aufklärung zur Regelbarkeit der H_2 -Freisetzung, ähnelt dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen. Die einzige Änderung besteht in der Dosierungsvorrichtung der Salzsäurelösung. Sie wird hier durch eine Mikroliterspritze auf das feste AB tropfenweise zugegeben. Um Temperatureffekte so gering wie möglich zu halten, wird zwischen zwei Tropfen gewartet, bis sich eine Temperatur von etwa $T = 30 \pm 3^\circ\text{C}$ eingestellt hat. Die Tropfengröße beträgt $V_{\text{tropfen}} = 0,05 \text{ bis } 0,1 \pm 0,005 \text{ ml}$. Die Salzsäurekonzentration wird zwischen $[HCl]_0 = 1 - 10 \text{ M}$ variiert.

Abbildung 4-3 zeigt das Ergebnis eines solchen Zutropfversuches mit 6 M Salzsäure auf festes AB. Das Wasserstoffvolumen ist über die Zeit aufgetragen. Die eingezeichneten Stufen entsprechen dem zu erwartenden Wasserstoffvolumen pro Tropfen und aller bisherigen Tropfen. Das gemessene Wasserstoffvolumen zeigt eine rasch bis heftig ablaufende Reaktion (siehe Abschnitt 4.3.2). Das Volumen des freigesetzten H_2 ist dem der stöchiometrischen Reaktion aus Gleichung (4-3) nahezu identisch. Der Umsatz nimmt über den Versuchsverlauf geringfügig ab, liegt jedoch in der Summe bei etwa $Y = 95\%_{3\text{mol}H_2/\text{mol}HCl}$.

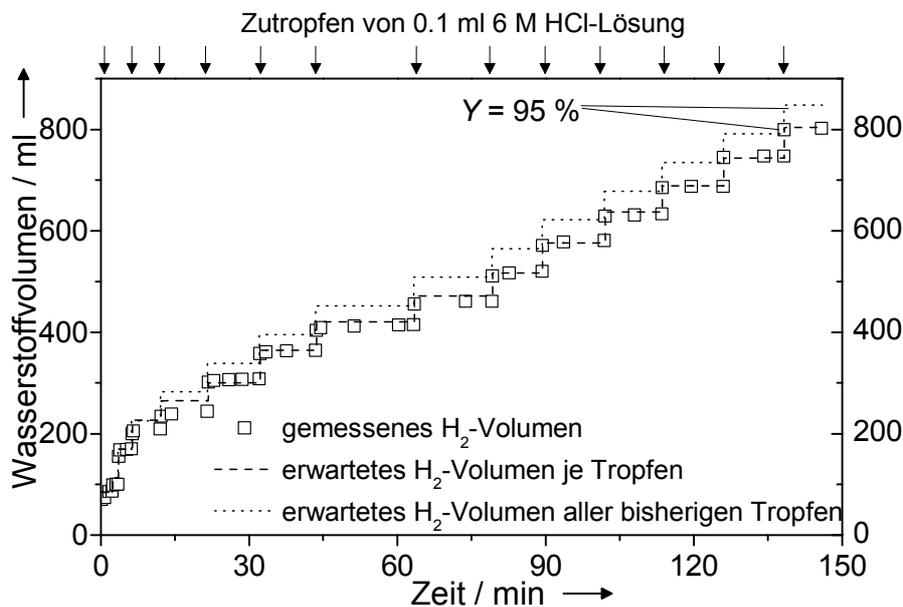


Abbildung 4-3: Umsatzverhalten bei tropfenweiser Zugabe von 6 M HCl-Lösung zu festem AB

Die Steuerung der H_2 -Freisetzung durch Salzsäurezugabe ist somit für die untersuchten Konzentrationen ($[HCl]_0 = 1 - 8\text{ M}$) möglich. Auch eine Start-Stop-Funktionalität ist gegeben. Die hierbei erreichten Umsätze von $Y = 95\text{ bis }99\%_{3\text{mol}H_2/\text{mol}HCl}$ lassen einen hohen WGS-Wirkungsgrad erwarten. Die dadurch erreichten Energiedichten der WQ belaufen sich auf etwa $0,99\text{ kWh/kg}_{WQ}$ (siehe Abbildung 4-4).

Versuche mit geringem Wassereinsatz, also höherer Energiedichte der WQ, zeigen infolge der Erhöhung der Salzsäurekonzentration von $[HCl]_0 = 8\text{ M}$ auf $[HCl]_0 = 10\text{ M}$ ($n_{H_2O}/n_{AB} \approx 6,3\text{ mol/mol}$) bei Kontakt der HCl-Lösung mit AB einen explosionsartigen Verlauf unter massiver H_2 -Freisetzung. Das feste AB entzündet sich dabei schlagartig mit grünlichem Flammenschlag (Borflamme). Dieses Verhalten wird als thermische Zersetzung infolge einer lokalen Überhitzung durch die starke exotherme Reaktion

interpretiert (siehe Abbildung 4-4). Die geringe thermische Leitfähigkeit der vorgelegten AB-Schüttung sowie die geringe thermische Masse der hochkonzentrierten HCl-Lösung und die fehlende aktive Durchmischung der Reaktanten werden dabei als Verursacher gedeutet. Aufgrund von Sicherheitsrisiken wurden diese Versuche in der Folge eingestellt und der optimierte Wassereintrag für $[HCl]_0 = 8 \text{ M}$ Säure auf etwa $n_{H_2O}/n_{AB} \approx 8,2 \text{ mol/mol}$ bestimmt.

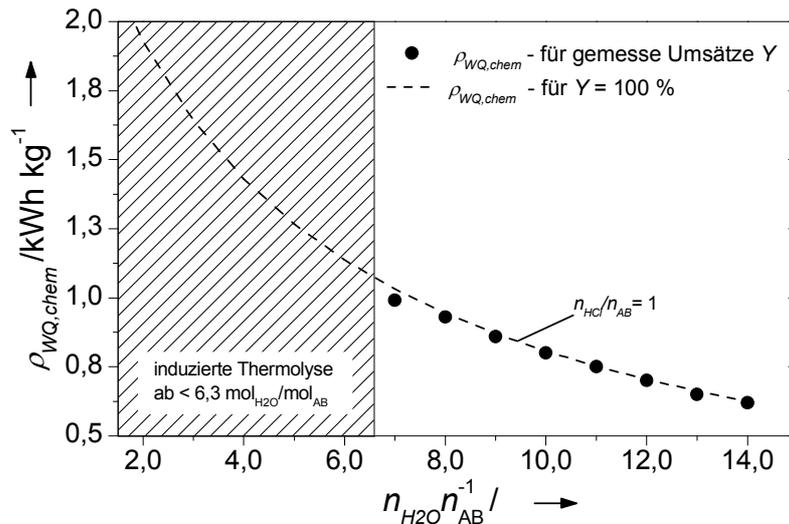


Abbildung 4-4: Energiedichte der WQ in Abhängig vom molaren Wasseranteil n_{H_2O}/n_{AB} , ideal und anhand gemessener Umsätze

Infolge unkontrollierten Reaktionsverhaltens von festen AB-Schüttungen bei gleichzeitigem Einsatz hochkonzentrierter Säuren wird ein solches Dosierungskonzept aufgrund möglicher Sicherheitsrisiken durch ein thermischen „Davonlaufen“ des Reaktors, ausgeschlossen. Stattdessen ist eine Steuerung der H_2 -Freisetzung über die Regelung der AB-Zufuhr anzustreben. Zu diesem Zweck muss das AB in leichtgewichtigen WGS in einer pumpbaren Lösung vorliegen. Der minimale Wassergehalt der WQ wird demnach primär durch die Sättigungskonzentration von $[AB]_{0,sat} = 25 \text{ Gew.-%}$ und $[HCl]_{0,sat} = 37 \text{ Gew.-%}$ bestimmt. Die Zusammensetzung einer solchen sicherheits- und energiedichteoptimierten WQ ist in Tabelle 4-1 angegeben.

Tabelle 4-1: Zusammensetzung der Wasserstoffquelle für AB-Hydrolyse basierte WGS

Eigenschaften der WQ im Tank und im Reaktor	H_2O -AB (im Tank)		H_2O -HCl (im Reaktor)	
	H_2O	AB	H_2O	HCl
Mol. Verhältnis zu H_2 [$mol_x/3mol_{H_2}$]	5,15	1	3,6	1
Rel. Masseanteil [% g_x/g_{ges}] (bzgl. der jeweiligen Mischungen)	41,2 (75,0)	13,7 (25,0)	28,8 (64,0)	16,2 (36,0)
Energiedichte $\rho_{chem,m,v}(Y = 0,95)$	0,85 kWh/kg 0,90 kWh/l			

4.4 Systemkonzept und Reaktorauslegung

Infolge des unkontrollierten, exothermen Reaktionsverhaltens von AB-Schüttungen mit hochkonzentrierten Säuren ist das Dosierungskonzept in Hinblick auf den Einsatz solcher Schüttungen in Frage gestellt, da sich Sicherheitsrisiken durch ein thermisches „Davonlaufen“ des Reaktors ergeben. Dieses Unterkapitel stellt das Ergebnis einer im Anhang A3 aufgeführten Auswahl unterschiedlicher Systemkonzepte, nach den Kriterien WQ-Energiedichte, Zeitaufwand (der technischen Realisierung), Zuverlässigkeit und Störanfälligkeit vor. Darauf aufbauend wird die Auslegung des Systemreaktors anhand eines vereinfachten Wärmemodells diskutiert.

4.4.1 Systemkonzept

Die in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Experimente zeigen eine Abhängigkeit der WGS-Sicherheit vom Wassergehalt der WQ für Systemkonzepte, die eine Dosierung der Säure zu AB(-Lösungen) vorsehen. Der Grund für diese Abhängigkeit wird in der extremen, lokalen Erhitzung von AB(-Lösungen) gesehen. Eine Vermeidung dieses Sicherheitsrisikos kann auf zwei Arten erreicht werden. Einerseits durch Vermeidung lokaler Temperaturspitzen und andererseits durch Veränderung der Dosierungsrichtung im Sinne einer Dosierung des chemischen Hydrids in die Säure. Systemkonzepte zur Vermeidung von Temperaturspitzen sind etwa solche, die eine erhöhte Wärmekapazität und/oder Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Reaktionsgemisches bereithalten, beispielsweise durch Erhöhung des Wassergehaltes der WQ oder durch Systeme die eine Erhöhung der Grenzfläche der Reaktanten herbeiführen. Konzepte die eine Dosierung von AB vorsehen, sind entweder auf eine Lösung von AB in Wasser angewiesen oder bedürfen einer Festkörperdosierung. Alle diese Ansätze bedürfen eines erhöhten Materialeinsatzes, sei es durch erhöhten

Wassergehalt der WQ zum Erreichen ihrer Pumpfähigkeit, oder ihrer erhöhten Wärmeleitung oder ein erhöhter Reaktormaterialansatz zur Erhöhung der Grenzflächen und somit des Wärmeübertrages aus dem Reaktor heraus.

Um zum Einen eine optimale Lösung zwischen Sicherheit und Speicherdichte sowie zum Anderen die Realisierung innerhalb eines, dem Rahmen der Arbeit angemessenen, Zeitraumes zu erreichen, wird eine Bewertung möglicher Systemkonzepte vorgenommen (siehe dazu Anhang A3). Auf der Basis einer solchen teilobjektivierten Systembewertung wird die Dosierung des chemischen Hydrides in flüssiger Form in einen mit Säure befüllten Reaktorbehälter favorisiert (siehe Abbildung 4-5).

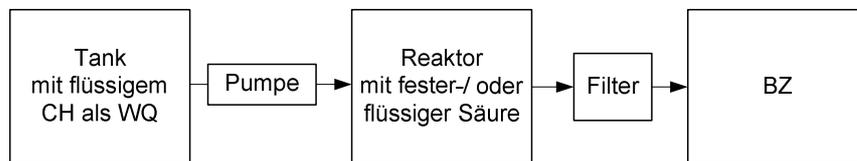
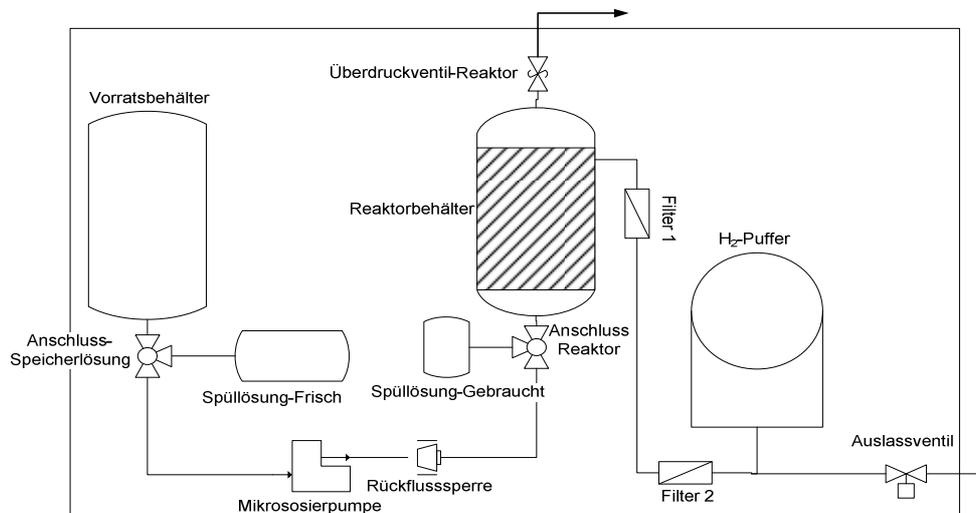


Abbildung 4-5: Schemazeichnung des Systemkonzeptes für das WGS, basierend auf HCl-induzierter AB-Hydrolyse

Hierbei wird das flüssige, chemische Hydrid über eine Pumpe aus dem Tank in einen Behälter mit Säure gefördert. Dieser Behälter bildet gleichzeitig den Reaktor und den Produktbehälter. Durch den Austausch beider Behälter durch frisch gefüllte Behälter wird das System wieder einsatzbereit. Der bei der Reaktion freigesetzte Wasserstoff wird gefiltert der Brennstoffzelle zugeführt.

In diesem einfachen Systemkonzept muss das chemische Hydrid unter Betriebs- und Lagerbedingungen flüssig vorgehalten werden, was die Energiedichte des WQ verringert. Ein Risiko für ein thermisches „Davonlaufen“ besteht nicht, sofern das Hydrid lagerstabil bevorratet wird. Ein Wärmemanagement ist hinsichtlich der Reaktoreffizienz und Gasqualität notwendig. Die Zuverlässigkeit bzw. die Störanfälligkeit ist aufgrund der geringen Systemkomplexität als gering respektiv hoch einzustufen.

In Abbildung 4-6 ist das auf diesem Konzept basierende Verfahrensfliessbild dargestellt. Neben der Dosierung der Speicherlösung vom Tank in den Reaktor mittels einer Mikrodosierpumpe beinhaltet das Konzept die Möglichkeit einer Reinigung der Pumpe und der Hydrid-führenden Verbinder. Zur Reinigung des Gasstroms von Feuchte und Säure sowie anderen Verunreinigungen sieht das Konzept einen oder mehrere Filter vor. Ein H₂-Pufferbehälter ist bei großen zeitlichen Änderungen des H₂-Bedarfes notwendig (bspw. bei hohen Lastwechseln des BZS). Der Wasserstoff wird dann über ein Auslassventil an den Wandler bzw. die Anwendung abgegeben.



15.5.09

Abbildung 4-6: Verfahrensfliessbild des WGS, basierend auf der säureinduzierten AB-Hydrolyse

4.4.2 Reaktorauslegung

Nachdem das Systemkonzept und die Zusammensetzung der Wasserstoffquelle festgelegt sind, ist die stoffliche und thermische Bilanzierung nach den in Unterkapitel 2.4 angegebenen Gleichungen möglich. Die thermische Bilanzierung wird anhand eines einfachen, konservativen Wärmemodells vollzogen. Die Dimensionierung des Reaktors wird anschließend unter Berücksichtigung von stofflichen und thermischen Randbedingungen vorgenommen.

Stoffliche Bilanzierung

Der Systemreaktor soll gemäß den in Unterkapitel 4.2 dargestellten Spezifikationen eine Wasserstoffleistung von $P_{el} = 20 \text{ W}$ über eine Laufzeit von etwa $t = 5 \text{ h}$ liefern. Bei angenommenem BZ-Wirkungsgrad von $\eta_{BZS} = 0,4$ und einem Umsatzkoeffizienten $Y = 0,96$ (siehe Abschnitt 4.3.3) ergibt sich nach Gleichung (2-12) ein geforderter Wasserstoffstrom von $\dot{n}_{H_2} = 12,36 \text{ mmol/min}$. Der Stoffmengenstrom der Säure ergibt sich gemäß Gleichung (2-14) zu $\dot{n}_{HCl} = 4,31 \text{ mmol/min}$. Bei einer Säurekonzentration von $c_{HCl} = 11,65 \text{ M}$ entspricht dies einem Säurevolumenstrom von $\dot{n}_{HCl} / c_{HCl} = \dot{V}_{HCl} = 0,37 \text{ ml/min}$ und einem Gesamtvolumen von $V_{HCl} = 111,0 \text{ ml}$ über die Laufzeit von 5 h.

Die vorzulegende Stoffmenge AB $n_{AB} = 1,20 \text{ mol}$ ergibt sich aus Gleichung (2-14). Dies entspricht einer Trockenmasse von $m_{AB} = 37,35 \text{ g}$ und der Masse der wasserreichen WQ $m_{AB(aq.)} = m_{WQ} = 149 \text{ g}$ (gemäß Tabelle 4-1). Bei einer Dichte von

$\tau_{AB(WQ.)} = 1 \text{ g/ml}$ muss der Reaktorbehälter als obere Abschätzung also ein Additivvolumen von $V_{WQ} = 260 \text{ ml}$ aufnehmen.

Thermische Bilanzierung

Über die thermische Bilanzierung wird die Mindestoberfläche der Reaktorwand anhand eines vereinfachten Wärmemodells ermittelt. Dabei wird der Akkumulationsterm aus Gleichung (2-16), die Wärme-Zufuhr aus Gleichung (2-18) und die Enthalpie-Abfuhr aus Gleichung (2-20) als Null angenommen (siehe Gleichung (4-4), bis (4-9)). Dies entspricht der Annahme eines stationären Zustandes bezüglich der Temperatur, der Vernachlässigung einer äußeren Heizquelle sowie der über die Dampfphase (bzw. die Phasenübergangsenthalpie) enthalpischen Verluste. Auch die spezifische Wärmekapazität des Reaktors mitsamt Inhalt wird weitgehend als konstant genähert. So ergibt sich in Gleichung

$$\text{Energie-Akkumulation: } \dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{ab} + \dot{H}_{zu} - \dot{H}_{ab} + \dot{H}_r = T_{RE} c_p \dot{m}_{RE} \quad (4-4)$$

$$\text{Enthalpie-Zufuhr: } \dot{H}_{zu} = \dot{m}_{zu} c_p T_{Umgebung} \quad (4-5)$$

$$\text{Wärme-Abfuhr: } \dot{Q}_{zu} = 0 \quad (4-6)$$

$$\text{Enthalpie-Quellterm: } \dot{H}_r = \dot{n}_{H_2} \Delta_{m,r} H_{AB+HCl+H_2O \rightarrow H_2+X} \quad (4-7)$$

Die Wärme-Abfuhr, welche ideal durch das Integral über die Reaktoroberfläche in Gleichung (2-17) unter Berücksichtigung der jeweiligen Wärmeübergangskoeffizienten und Temperaturgradienten beschrieben ist, wird durch eine Zweiteilung der Wärmeankopplungssituation stark vereinfacht. Bei dieser Zweiteilung werden nur solche Flächenelemente des Reaktors als wärmeleitend betrachtet, die mit der Flüssigphase im Innenraum in Kontakt stehen (A_{eff}). Für den Wärmeübergang der Reaktionslösung zur Umgebung wird einzig die freie Konvektion der Umgebungsluft ($K = 5 \text{ W/m}^2\text{K}$) als limitierend angenommen. Die Temperatur wird am Betriebspunkt durch eine konstante Oberflächentemperaturdifferenz zur Umgebung (mit $\Delta T = 50 \text{ K}$) genähert. Flächenelemente des Reaktors, welche mit der Gasphase in Kontakt stehen, leisten in diesem Modell keinen Beitrag zur Wärme-Abfuhr (siehe Abbildung 4-7).

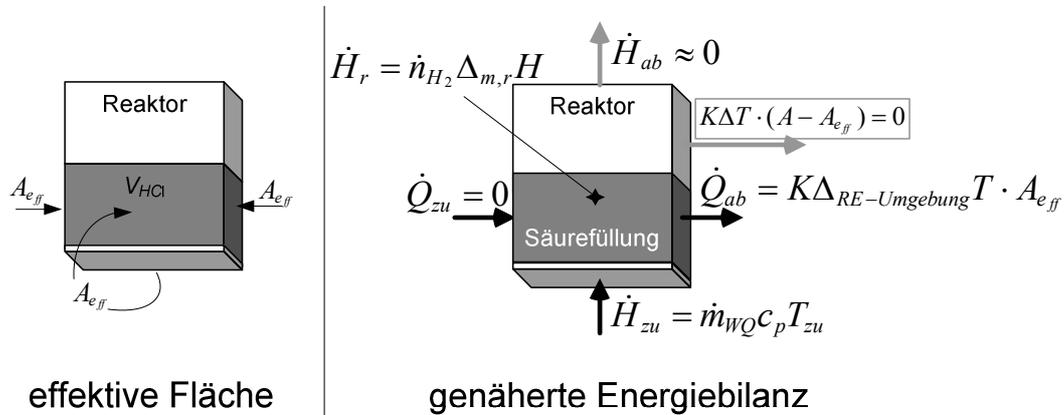


Abbildung 4-7: Darstellung der Modellannahmen zur effektiven Wäremeabtragsfläche und zur Energiebilanz des Reaktors

Wärme-Abfuhr:
$$\dot{Q}_{ab} = A_{eff} K \Delta T_{RE-Umgebung} \quad (4-8)$$

Enthalpie-Abfuhr:
$$\dot{H}_{ab} \approx 0 \quad (4-9)$$

Aufgrund der Betriebsführung gilt weiterhin $\dot{m}_{zu} = \dot{m}_{RE}$ und $T_{Umgebung} = T_{TA}$. Für die effektive Fläche ergibt sich so aus Gleichung (4-4) und (4-9) der Ausdruck in Gleichung (4-10).

Effektive Reaktorfläche:
$$A_{eff} = \frac{\dot{m}_{zu} c_p \Delta T_{TA-RE} + \dot{n}_{H_2} \Delta_{m,r} H}{K \Delta T_{RE-TA}} \quad (4-10)$$

Durch die Annahme, die nur diejenigen Flächenelemente für die Wärme-Abfuhr als relevant ansieht, die während der Betriebsdauer in jedem Fall mit Flüssigkeit benetzt sind, ergibt sich eine Forderung an das Oberflächen- zu -Volumen-Verhältnis gemäß des anfänglich eingesetzten Flüssigkeitsvolumens, in diesem Fall also an das Volumen der Salzsäurelösung $V_{HCl}(t=0)$. Dieses Volumen kann durch das Einsetzen von Gleichung (2-12) in Gleichung (2-15) bestimmt werden. Zum Ausdruck des Volumen- zu Oberflächenverhältnisses ist dies in Gleichung (4-11) geschehen.

$$\frac{V_{HCl}}{A_{eff}} = \frac{K \Delta T_{RE-TA} \dot{n}_{H_2} c_{HCl} Y_{HCl}}{\dot{m}_{zu} c_p \Delta T_{TA-RE} + \dot{n}_{H_2} \Delta_{m,r} H} \frac{v_{HCl}}{v_{H_2}} t \quad (4-11)$$

Da die eingesetzte Stoffmenge n_{H_2} und damit die Stoffmenge n_{HCl} über ihr stöchiometrisches Verhältnis q_{HCl}/q_{H_2} und schließlich das Volumen $V_{HCl} = n_{HCl}/c_{HCl}$ proportional zur Laufzeit t des Reaktors wächst, ist es mithilfe von Gleichung (4-11) möglich, die effektive Oberfläche für verschiedene Reaktorgeometrien laufzeitabhängig zu berechnen. Der Verlauf der effektiven Oberfläche verschiedener Geometrien ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Die Parameter zu deren Ermittlung sind in Tabelle 4-2 aufgezeigt.

Tabelle 4-2: Randbedingungen zur Bewertung verschiedener Reaktorgeometrien

Randbedingungen	Abk.	Wert
Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems	η_{BZS}	0,4
Wasserstoffstrom ($P_{el}=20$ W)	\dot{n}_{H_2}	0,83 mol/h
Laufzeit	t	variabel
Wärmeleitübergangskoeffizient	K	5 W/m ² K
Säurekonzentration	c_{HCl}	11,65 M
AB-Lösungskonzentration	c_{AB}	8,1 M
stöchiometrisches Verhältnis HCl/H_2	v_{HCl}/v_{H_2}	3
Umsatzkoeffizient	Y	0,9
Max. Temperaturdifferenz RE und Umg.	ΔT_{RE-TA}	50 °C

Da das Reaktorgewicht mit wachsender Wandstärke des Reaktorbehälters zunimmt, ist es von Interesse diese so gering wie möglich zu halten. Im gegebenen Modell sind also solche Reaktorgeometrien zu bevorzugen, die das höchst mögliche, aber das minimal nötige Oberflächen- zu Volumenverhältnis zeigen.

Die benötigte Oberfläche zum Erreichen einer ausreichenden Wärme-Abfuhr gemäß Gleichung (4-10) liegt mit den in Tabelle 4-2 gegebenen Randbedingungen bei $A_{eff} = 694,5$ cm². Für die in den Anforderungen festgehaltene Laufzeit des WGS von $t = 5$ h kommen nur kuboide Reaktorformen in Frage. Sie erreichen die für den Wärmetransport notwendige Oberfläche bei $t = 5$ h bei einer inneren Breite von etwa $b = 2$ mm (siehe Tabelle 4-3, Spalte „optimale Maße“).

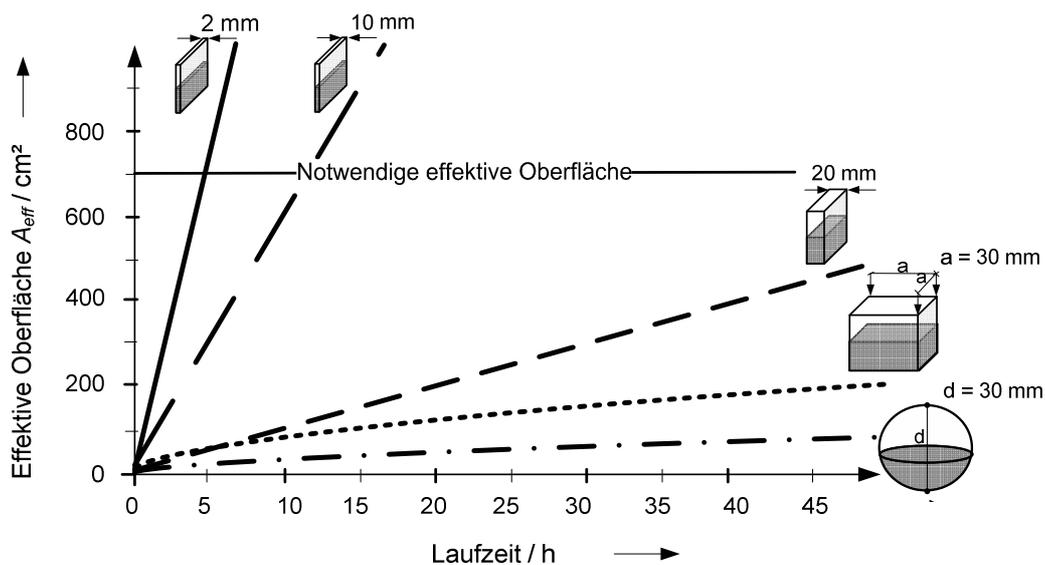


Abbildung 4-8: Darstellung der Abhängigkeit der effektiven Oberfläche von der Reaktorlaufzeit verschiedener Reaktorgeometrien. Eingezeichnet ist die notwendige Reaktoroberfläche für die in Tabelle 4-2 gegebenen Randbedingungen.

4.4.3 Reaktorkonstruktion

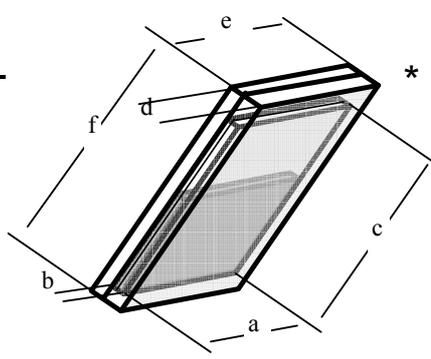
Das Volumen-zu-Oberflächenverhältnis des Reaktors ist über Gleichung (4-11) gegeben. Auf ihrer Basis werden die Reaktordimensionen eines optimierten Reaktors für die Geometrie eines flachen Kuboids berechnet (siehe Anhang A4). Der im Folgenden beschriebene, experimentelle Reaktor besitzt jedoch eine konstruktions bedingte, innere Tiefe von $b = 12$ mm, um Thermoelemente zur thermischen Charakterisierung des Reaktorinnenraumes aufzunehmen.

Gemäß des in Abschnitt 4.4.2 erläuterten Modells hat eine solche Tiefe eine Verringerung der anfänglich mit Flüssigkeit benetzten Reaktorfläche (A_{eff}) zur Folge. Um die Dimensionierung des experimentellen Reaktors denen eines nach Gleichung (4-11) optimierten Reaktors ähnlich zu halten, ist entweder die Zielleistung des Systems auf $6,5 W_{el}$ zu senken oder die Laufzeit auf 15,5 h zu erhöhen.

Tabelle 4-3 enthält die Maße beider Reaktoren, die des nach Gleichung (4-11) optimierten und die des experimentellen (gefertigten) Reaktors.

Tabelle 4-3: Anhand des Wärmemodells bestimmte Reaktorabmaße

Abmaß	Abk.	Optimale Maße [mm]	Experimentelle Maße [mm]
Innere Breite	a	256	158,1
Innere Tiefe	b	12	20
Innere Höhe	c	256	178,1
Äußere Tiefe	d	18	26
Äußere Breite	e	212,1	212,1
Äußere Höhe	f	232,1	232,1



**Die Abbildung in Tabelle 4-3 zeigt die Zuordnung der Abmaßkürzel anhand einer Reaktorskizze.*

Der experimentelle Reaktor ist aus PSU-Vollmaterial gefräßt und in Abbildung 4-9 (rechts) dargestellt. PSU wurde aufgrund seiner chemischen Beständigkeit sowie seiner Hochtemperatursteifigkeit ausgewählt. Der gefertigte Reaktor besteht aus zwei Halbschalen, in welche eine Nut zur Dichtung und Bohrungen eingebracht sind, die zur Verschraubung und zur Aufnahme der ab- und zuführenden Schläuche und Thermoelemente dienen. Darüber hinaus wurde ein Mittelsteg zur Entlastung der Reaktorstruktur gegen einen Überdruck von 0,5 baru angebracht.

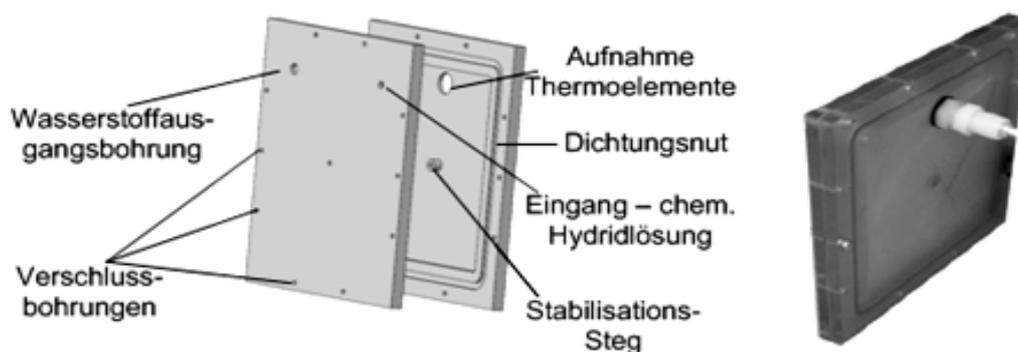


Abbildung 4-9: CAD-Zeichnung (links) und Foto des Reaktors für die AB-Hydrolyse (rechts)

4.5 Charakterisierung und Diskussion

In diesem Unterkapitel werden das Betriebsverhalten des Reaktors und dabei insbesondere seine H_2 -Freisetzungseigenschaft und Qualität dargestellt und diskutiert. Zudem wird auf Basis der thermischen Charakterisierung das aufgestellte Modell verfeinert bzw. falsifiziert.

4.5.1 Betriebsverhalten

Der Reaktor wird zur thermischen und stofflichen Charakterisierung in eine eigens dazu vorgesehene Testumgebung integriert. Der Aufbau ist weitgehend durch das Verfahrensfliessbild in Abbildung 4-6 dargestellt. Der Reaktor ist bei den Experimenten zur Hälfte mit Salzsäure gefüllt. Die AB-Lösung wird aus dem Vorratsbehälter von der Mikropumpe über eine Teflonschlauchverbindung etwa 2 cm unter der Salzsäurelösung eingebracht. Zur Charakterisierung der Wasserstoffleistung ist der Reaktor über eine Gaswaschflasche mit basischer Lösung an eine Gasuhr angeschlossen (bei nahezu drucklosem Betrieb). So wird der Gasstrom von möglicher Säure in der Dampfphase gereinigt und das Wasserstoffvolumen zeitabhängig gemessen. Zur thermischen Charakterisierung sind sechs Typ K Thermoelemente derart über die Reaktorhöhe (c) verteilt, dass sie diese dritteln. Drei davon befinden sich innerhalb des Reaktors und drei außerhalb (siehe Abbildung 4-10). Zudem ist aus Gründen der Sicherheit ein Drucksensor über dem Reaktorausgang angebracht.

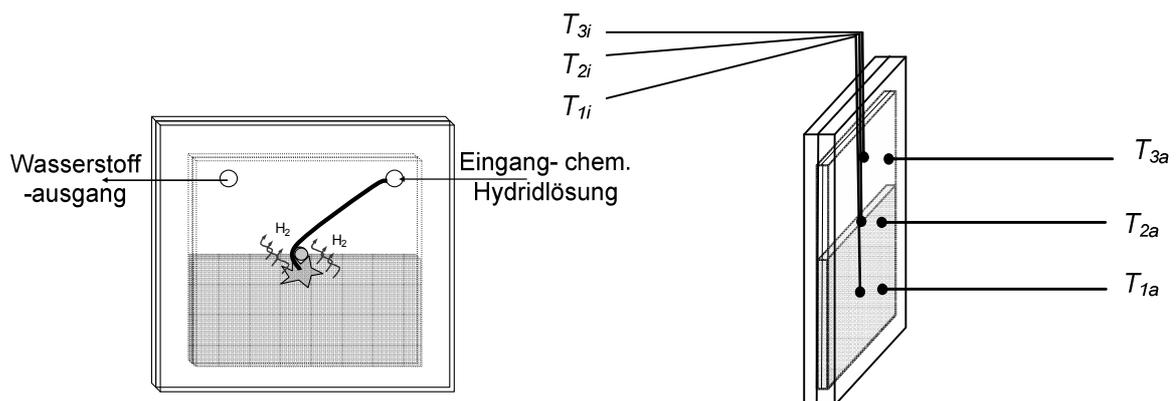


Abbildung 4-10: Die Reaktorskizze zeigt die Platzierung der zu- und abführenden Schläuche (links) bzw. der Thermoelemente zur thermischen Charakterisierung (rechts).

Der Reaktor wird auf Basis des in Abschnitt 4.4.2 vorgestellten Wärmemodells zunächst mit $P_{el} = 6,5 \text{ W}$ belastet. Dies entspricht nach Gleichungen (2-12) und (2-14) einem Volumenstrom von $dV_{AB}/dt = 0,15 \text{ ml/min}$. Die verwendete Mikropumpe

(Bartels mp 5) zeigt bei verwendeter AB-Lösungskonzentration und Dichte eine Dosierungsgenauigkeit von etwa P_{el} (Pumpfrequenz) = 1,5 W/Hz. Das Ergebnis einer Messung mit den in Tabelle 4-4 dargestellten Parametern ist in Abbildung 4-11 dargestellt.

Tabelle 4-4: Parameter der Experimente zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens

Parameter	Abk.	Wert
Säurekonzentration	c_{HCl}	11,65 M
Initiales HCl- Volumen	$V_{HCl}(t=0)$	111 ml
AB-Lösungskonzentration	c_{AB}	8,1 M
AB-Lösungsdichte	ρ_{AB}	0,92 g/ml
AB-Volumenstrom	dV_{AB}/dt	0,15 - 0,65 ml/min
Elektrisch äquivalente Wasserstoffleistung	P_{el}	6,5 W - 30 W
Umgebungstemperatur (Lösungstemperatur bei $t = 0$)	T_{Umg}	20 °C

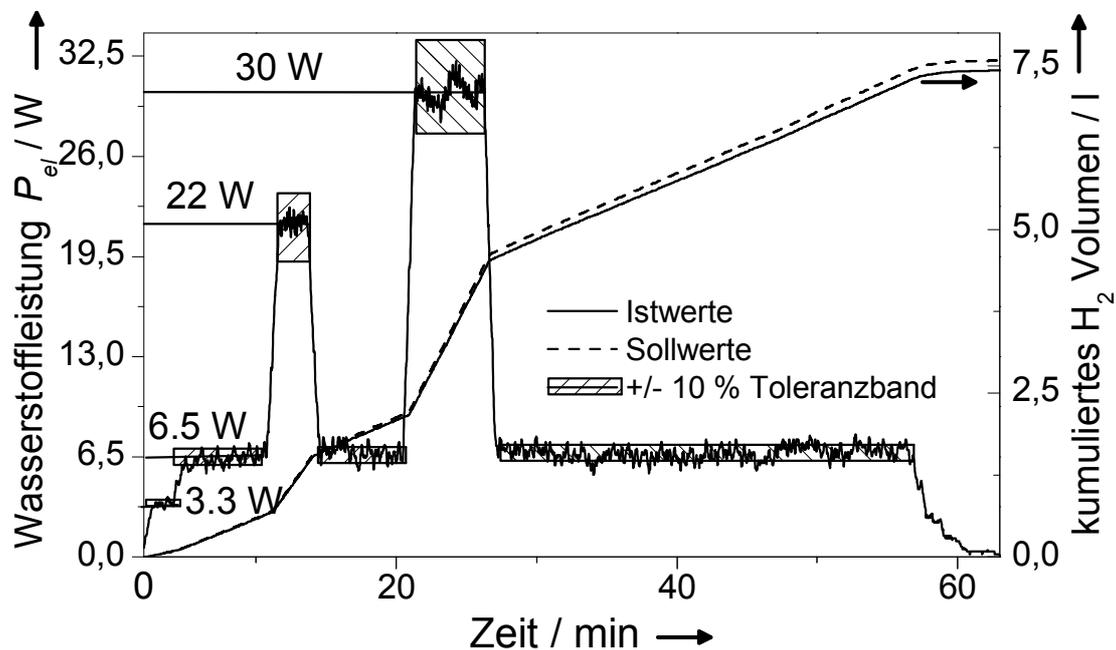


Abbildung 4-11: H_2 -Freisetungsverhalten des experimentellen Reaktors bei verschiedenen Betriebspunkten

Das freigesetzte Wasserstoffvolumen zeigt einen steten zeitlichen Verlauf und eine nahezu lineare Abhängigkeit des Flusses zum jeweils eingestellten AB-Volumenstrom.

Auf AB-Volumenstromänderungen reagiert der Gasvolumenstrom innerhalb weniger Sekunden. Der Umsatz erreicht einen Umsatzkoeffizienten von $Y = 0,98 \pm 0,005$.

Augenscheinlich verläuft die Reaktion unter Bildung feiner Gasbläschen um den Einflusspunkt ruhig. Allerdings ist im weiteren Reaktionsverlauf die Bildung eines feinporigen Schaums zu beobachten, welcher bei fortschreiten der Reaktion die Reaktorwände bis hin zum Gasausgang hinaufwächst (vermutlich Borsäure). Der Schaum trägt dabei auskristallisierte Produkte (bzw. Edukte) mit sich. Diese könnten bei längerem Betrieb zur Verstopfung des Ausgangs führen und gelten daher als mögliches Risiko für eine Betriebsstörung. In einem optimierten Reaktor sollte daher ein Filter am Gasausgang des Reaktors ein Eindringen dieser kristallisierten Spezies verhindern. Ein Druckaufbau ist trotz dieses Verhaltens nicht zu verzeichnen.

Vorangegangene Experimente zeigen, dass ein homogener gleichbleibender AB-Volumenstrom nur durch eine vorausgehende Filterung der AB-Lösung und eine regelmäßige Spülung der, die AB-Lösung tragenden Schlauchverbinder mit destilliertem Wasser zu erreichen ist. Erfolgt dies nicht, führen Kristallisationserscheinungen (höchstwahrscheinlich AB) an den Schlauchwänden und innerhalb der Pumpe zu Verstopfungen und zur Schädigung der Pumpe und somit zur einer erheblichen Störung oder sogar Ausfall des Betriebs.

Die Struktur des Reaktors zeigt sich innerhalb separat durchgeführter Experimente druckstabil und leakagearm. Demnach führt eine Wasserstoffbelastung von $p_{H_2} = 0,8$ baru lediglich zu einer leichten Wölbung der PSU-Halbschalen. Mit einem MSTOX 8600 Wasserstoffmessgerät (Nachweisgrenze etwa 20 ppm_{H_2}) ist an den Dichtungsstellen kein Wasserstoff nachweisbar.

Der vorliegende Reaktor zeigt einen ununterbrochenen Betrieb bei $20 W_{el}$ für 4,3 h. Aufgrund von Schaumbildung und des damit einhergehenden Sicherheitsrisikos einer Verstopfung wird der Betrieb vor Erreichen der vorgesehenen Betriebsdauer von 5,0 h eingestellt. Die dabei erreichte, maximale Innentemperatur wurde am Zuflusspunkt mit $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_{2i}) gemessen. Die maximale Reaktortemperatur (T_{2i}) bei einer äquivalenten Wasserstoffleistung von $P_{el} = 6,5 \text{ W}$ stieg dagegen nur $T_{2i} = 30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ an und liegt damit deutlich niedriger als der vom Modellansatz in Abschnitt 4.4.2 errechnete Wert von $T_{2i} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Experimente zu einer thermischen Analyse des Reaktors sollen daher helfen, das thermische Modell in einem ersten Schritt zu verfeinern, um so optimierte Reaktordimensionen zu gewinnen.

4.5.2 Thermische Analyse

Zur thermischen Analyse wird die Temperaturverteilung des experimentellen Reaktors für verschiedene Ausgangsleistungen P_{el} durch die in Abbildung 4-7

dargestellte Thermoelementanordnung gemessen. Das Ergebnis dieser Experimente ist in Abbildung 4-12 dargestellt.¹⁷

Eine Analyse der gemessenen Temperaturverteilung zeigt eine relativ niedrige maximale Reaktortemperatur von $T_{2i} = 45 - 66 \pm 2 \text{ °C}$ für Wasserstoffleistungen von $P_{el} = 9,5 - 25 \text{ W}$. Dagegen berechnet das Modell eine Temperatur von $T_{2i} = 60 \text{ °C}$ schon bei $P_{el} = 6,5 \text{ W}$. Die tatsächliche Wärme-Abfuhr über die Reaktoroberfläche (gemäß Gleichung (4-4), bei vernachlässigter Enthalpie-Zufuhr) ist demnach etwa dreimal höher anzusetzen.

Ein weiteres experimentelles Ergebnis, das die Modellannahmen in Frage stellt, ist die hohe Temperatur desjenigen Teils der Reaktorwand, welche über die Gasphase thermisch an die Umgebung gekoppelt ist. Die Reaktoraußenwand erreicht im Experiment eine Temperatur von $T_{3a} = 39 \text{ °C}$ bei $P_{el} = 25 \text{ W}$ und liegt damit über der Temperatur desjenigen Teils der Reaktoraußenwand, welche über den flüssigen HCl-Anteil thermisch gekoppelt ist (T_{1a}). Entgegen der Modellannahme koppelt der Gasraum somit thermisch besser als die Flüssigkeit. Auch die Temperaturverteilung im Inneren des Reaktors lässt auf eine Wärmetransportlimitierung durch die flüssige HCl-Lösung schließen. So ist in der Nähe der Stelle, an der die AB-Lösung eintritt (siehe Abbildung 4-7- links), die Reaktorkerntemperatur (T_{2i}) signifikant erhöht. Die beobachteten Temperaturgradienten von der Reaktionszone nach unten und oben außen, zeigen eine Limitierung des Wärmetransports aus der Reaktionszone heraus an.¹⁸

¹⁷ Die Experimente finden an demselben Aufbau statt, der eingangs des Abschnitts 4.5.1 beschrieben wird. Die experimentellen Parameter der Messung sind in Tabelle A- 8 in Anhang A.4.5.2 dargestellt.

¹⁸ Die Temperaturgradienten in der unmittelbaren Nähe zum Zufuhrpunkt betragen $T_{2i} - T_{2a} = 12 - 20 \text{ °C}$ die reaktionsfernen $T_{3i} - T_{3a} = 1 - 2 \text{ °C}$ und $T_{1i} - T_{1a} = 1 - 6 \text{ °C}$.

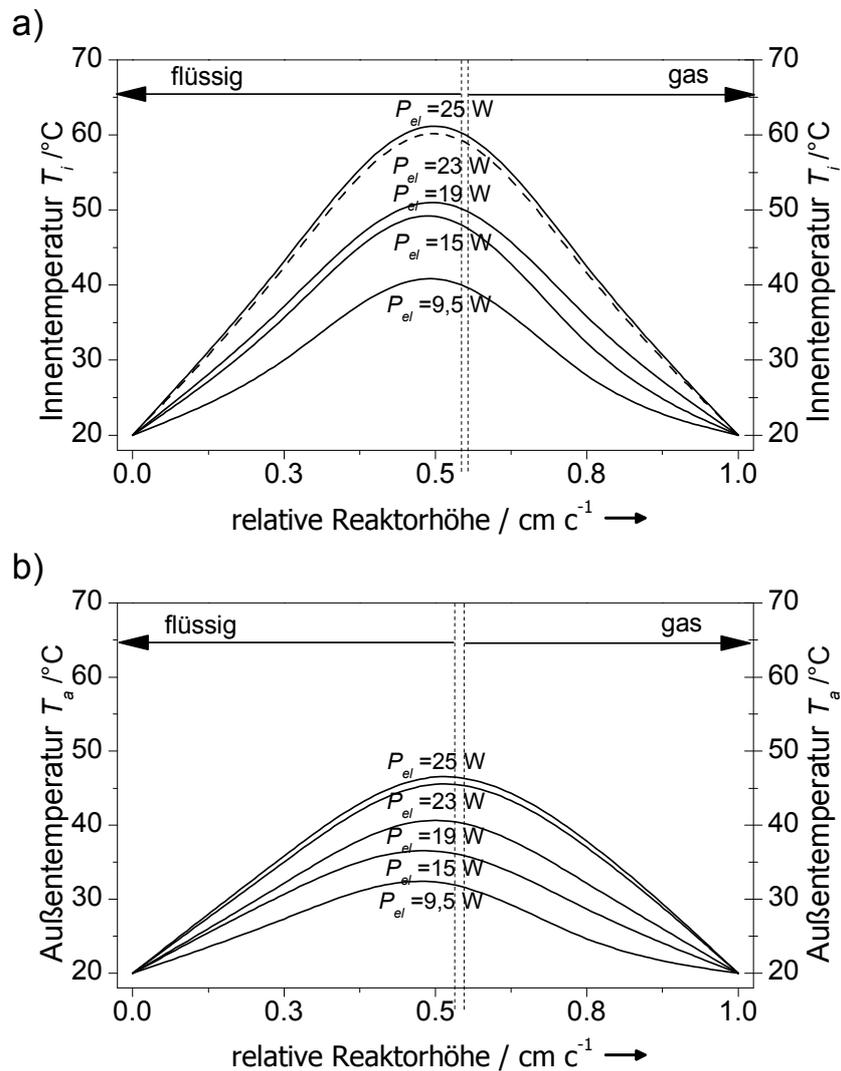


Abbildung 4-12: Gemessene Temperaturverteilung im Reaktor für verschiedene Betriebspunkte $P_{el} = 9,5\text{--}25\text{ W}$ für a) Reaktorinnen- und b) Reaktorausentemperaturverteilung

Durch die Analyse der Temperaturverteilung ist die Modellannahme, dass nur mit Flüssigkeit benetzte Reaktorflächen signifikant zur Wärme-Abfuhr beitragen, falsifiziert. Aus den Messungen kann ein genaueres Bild der Wärmeankopplungssituation und ein exakter Wert für K_{eff} gezeichnet werden (siehe Anhang A5). Der Wert des Wärmeübergangskoeffizienten beträgt demnach $K_{eff} = 15,6 \pm 1\text{ W/m}^2\text{K}$. Basierend auf diesem K_{eff} -Wert, der den über den gesamten Reaktor gemittelten Wärmeübergang beschreibt, können auf Basis der in Tabelle A- 7 aufgeführten Randbedingungen optimierte Abmaße für die vorliegende Reaktorgeometrie ermittelt werden (Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5: Optimierte Reaktorabmaße basierend auf dem experimentell genäherten Übergangskoeffizienten und den in Tabelle A- 7 angegebenen Randbedingungen

Abmaße ($P_{el} = 20 \text{ W}$, $t = 5 \text{ h}$)	experimentell ($P_{el} = 6,5 \text{ W}$, $t = 15,8 \text{ h}$)	optimiert (fl. Kuboid) ($P_{el} = 20 \text{ W}$, $t = 5 \text{ h}$)
Betriebsdauer [h]	15,7	5,0
Innere Breite (a) [mm]	12,0	12,0
Innere Tiefe (b) [mm]	152,1	176,4
Innere Höhe (c) [mm]	172,1	196,4
Äußere Tiefe (d) [mm]	18,0	25,6
Äußere Breite (e) [mm]	212,1	236,0
Äußere Höhe (f) [mm]	232,1	256,0
Reaktormasse [g]	282,0	291,0

Eine breitere Verteilung oder eine aktive Durchmischung der zufließenden AB-Lösung in die Salzsäure könnte die Temperaturgradienten innerhalb der Flüssigkeit verringern und so zu einer effizienteren Nutzung der Reaktorwand als Wärme tauschende Oberfläche führen und somit auch zu einem geringerm Reaktorgewicht.

Die Geometrie des vorliegenden experimentellen Reaktors ist mit geringen Einschränkungen für einen Betrieb für 20 W_{el} geeignet. Die nach den Rechnungen optimierten Abmaße für einen $P_{el} = 20 \text{ W}$ Reaktor weichen deshalb nur gering von den ursprünglich für $P_{el} = 6,5 \text{ W}$ berechneten Maßen ab.

Aufgrund des ermittelten K_{eff} -Wertes und entgegen der Modellannahme (Abschnitt 4.4.2) sind schon ab Laufzeiten von $t < 5,5 \text{ h}$ Reaktorgeometrien, wie etwa Würfel oder Kugel möglich. Solcherart geformte Reaktoren besitzen dank ihres geringeren Volumen-zu-Oberflächenverhältnisses, eine geringere Gesamtmasse als der untersuchte, flache Kuboid Reaktor. Im Folgenden wird daher der Einfluss der Reaktorgeometrie auf die Reaktormasse und darüber hinaus auf die Energiedichte des WGS untersucht.

4.5.3 Energiedichte des Wasserstoffgenerator-Systems

In diesem Abschnitt wird die Energiedichteabhängigkeit des vorliegenden WGS und eines (angenommenen) gekoppelten WGS-BZS hinsichtlich der Laufzeit und der Reaktorgeometrie analysiert.

Die WGS-Energiedichte $\rho_{chem,WGS-BZS}$ ist nach Gleichung (2-3) sowohl von der Energiedichte $\rho_{chem,WQ}$ als auch vom Masseverhältnis WQ und WGS-BZS beeinflusst. Dieser Zusammenhang ist stark laufzeitabhängig. Im vorliegenden Fall (bei einer Laufzeit von $t=5$ h) wird das Masseverhältnis zwischen WQ und WGS maßgeblich durch die Reaktormasse beeinflusst, da das WGS-Gewicht etwa in der gleichen Größenordnung des Reaktorgewichts liegt. Damit ist eine große Sensitivität der Energiedichte von der Reaktorgeometrie gegeben. Wie in Abschnitt 4.5.2 erläutert, ist schon durch eine geringe Laufzeiterhöhung von $t=5$ h auf $t=5,5$ h die Optimierung des Reaktors durch die Wahl einer Würfel- bzw. Kugelgeometrie möglich. In Tabelle 4-6 sind nach Abschnitt 4.5.2 optimierte 20 W_{el} Reaktoren verschiedener Geometrien für eine Laufzeit von 5,5 h gegenübergestellt.¹⁹ Die Energiedichte des WGS kann demnach durch die Wahl einer Kugelreaktorgeometrie anstelle eines Kuboids von $\rho_{chem,WGS} = 0,33$ kWh/kg auf $\rho_{chem,WGS} = 0,47$ kWh/kg, um etwa 36 % erhöht werden.

Wird das Brennstoffzellen-System von etwa 1 - 2 kg (siehe Abbildung 2-2) in die Energiedichte miteinbezogen, so ist (bei diesen Laufzeiten) aufgrund des Verhältnisses von Reaktor- zu WGS-BZS-Gewicht die Geometriesensitivität der Energiedichte $\rho_{chem,WGS-BZS}$ von etwa ca. 10 % von Kuboid- zur Würfelform eher gering. Der Einfluss der Laufzeit und damit des WQ-zu-WGS-Massenverhältnisses auf die WGS-Energiedichte ist in Abbildung 4-13 dargestellt.

In einem realen System ist allerdings ein höheres Systemgewicht insbesondere durch ein Gehäuse und die Brennstoffzelle zu erwarten. Für ein 2 kg schweres WGS-BZS beträgt die Energiedichte auch mit optimierter Geometrie nur $\rho_{chem,WGS-BZS} = 0,11$ kWh/kg. Ein Wert von 90 % der Grenzenergiedichte ($\rho_{chem,WGS-BZS}$ bei unendlicher Laufzeit) wird im gekoppelten System erst bei Laufzeiten von etwa 450 h und einem Systemgewicht von $m_{WGS-BZS} \approx 6$ kg bzw. bei einem WQ-Gewicht von $m_{WQ} = 33$ kg erreicht und beträgt in einem solchen Fall $\rho_{chem,WGS-BZS}(t \rightarrow \infty) = 0,72$ kWh/kg.

Eine Optimierung ist durch wasserarme Säuren mit niedrigem spezifischen Protonengewicht zu erlangen. Eine Berechnung der Energiedichte der WQ nach Gleichung (2-1) bei gleicher AB-Lösungskonzentration bei wasserfreier Ameisensäure ergibt $\rho_{chem,WGS}(t \rightarrow \infty) \approx 1,2$ kWh/kg.

¹⁹ Des Weiteren zeigt Tabelle 4-6 Minimalannahmen für Gewichte der WGS-Komponenten unter Nichtberücksichtigung eines Gehäuses bzw. der Brennstoffzelle.

Tabelle 4-6: Massenbilanz eines experimentellen WGS unter Berücksichtigung verschiedener Reaktorgeometrien

Systemkomponenten des WGS $P_{el} = 20 \text{ W}_{el}, t = 5,5 \text{ h}$	Masse (Kuboid) [g]	Masse (Würfel) [g]	Masse (Kugel) [g]
Reaktormasse	317	144	71
Mikropumpe (Bartels mp5)	2	2	2
Vorratsbehälter + Mikrofilter	50	50	50
PTFE-Schlauchverbinder + Anschlüsse	30	30	30
Spüllösung	30	30	30
1l Pufferbehälter	50	50	50
Gesamtmasse WGS	462	316	232
Gesamtmasse WQ	354	354	354
davon nutzbarer Wasserstoff *	8,3	8,3	8,3
elektrische Energiedichte des WGS $\rho_{chem,m,WGS}$ [kWh/kg]	0,33	0,42	0,47
elektrische Energiedichte $\rho_{chem,m,WGS-BZS}$ [kWh/kg] (2 kg WGS-BZS, ohne Reaktor)	0,103	0,110	0,113

*abzüglich des Wasserstoffs, welcher für den Betrieb der elektrischen Pumpe benötigt wird (2 W) (Umsatzkoeffizient $Y = 90\%$).

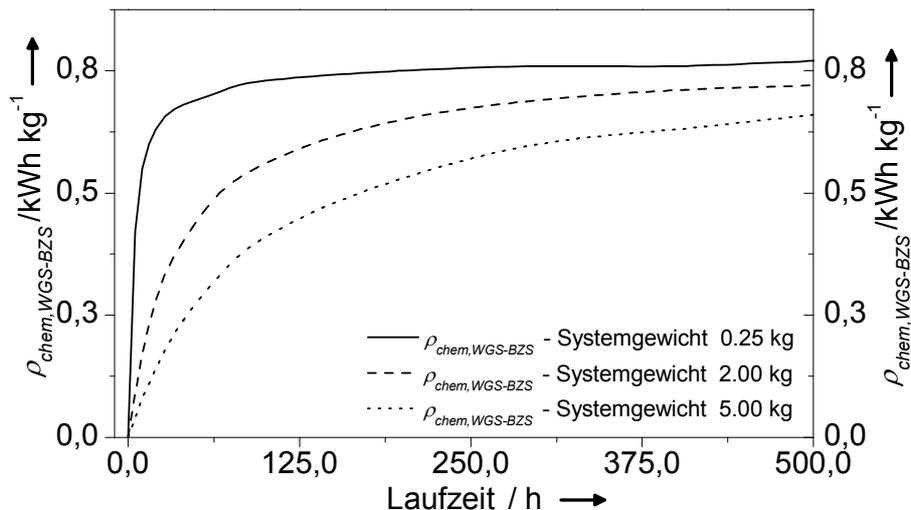


Abbildung 4-13: Laufzeitabhängige Energiedichte eines WGS-BZS zur AB-Hydrolyse mit variierendem Systemgewicht

4.5.4 Gasanalyse

Neben einer hohen Energiedichte ist die Produktgasanalyse für den Einsatz des WGS zur Versorgung von PEM-Brennstoffzellen von großer Bedeutung (siehe Abschnitt 2.2.2). In der bekannten Literatur sind Untersuchungen zur Salzsäure induzierten AB-Hydrolyse noch nicht erfolgt. Daher werden im Folgenden massenspektrometrische Untersuchungen vorgestellt, die den erzeugten Gasstrom der Reaktion (4-1) auf eventuelle Schadgase gemäß Tabelle 2-3 untersuchen. Aufgrund der zu erwartenden Hydrolyse-Produkte wird die quantitative Analyse auf mögliche Ammoniak- und Salzsäureanteile im Produktgas beschränkt.

Der schematische Aufbau der Experimente zur Gasanalyse ist in Abbildung 4-14 gezeigt. Dabei wird der Probegasstrom entweder über einen experimentellen Aufbau zur AB-Hydrolyse oder über eine Kalibriergasflasche in eine auf $T = 80\text{ °C}$ beheizte Zuleitung geleitet.

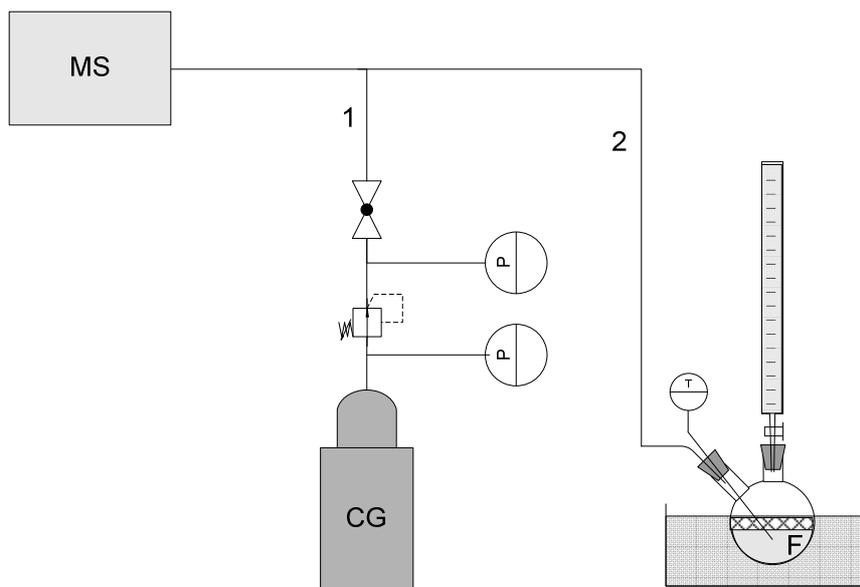


Abbildung 4-14: Schematischer Aufbau der massenspektrometrischen Gasanalyse. Das Probegas wird entweder 1) über eine Kalibriergasflasche (CG) oder 2) über einen Aufbau zur H_2 -Freisetzung (F) mittels Salzsäure induzierter AB-Hydrolyse dem Massenspektrometer (MS) zugeführt.

Der Aufbau der Gasentwicklung mittels Hydrolyse besteht aus einer Messburette gefüllt mit 25 Gew.-%iger AB-Lösung, die über ein Nadelventil mit einem Zweihalskolben verbunden ist, der seinerseits mit 37 Gew.-%iger Salzsäure gefüllt ist. Das Nadelventil ist so eingestellt, dass die Zufuhr an AB-Lösung 0,33 ml/min beträgt. Dies entspricht bei einem vollständigen Umsatz einer äquivalenten Wasserstoffleistung von etwa 20 W_{el} . Die Gasflaschen zur Kalibrierung der Intensitäten der NH_3 und HCl

entsprechenden m/z -Verhältnisse beinhalten jeweils drei Gasmischungen zwischen 10-1000 ppm für NH_3 in H_2 bzw. 10-1000 ppm HCl in H_2 (Linde Gas Deutschland)TM. Das verwendete Massenspektrometer ist ein MKS Minilab 2000TM mit einer Ionisationsenergie von 40 keV und einer Spannung des SEM-Detektors von 600 V.

Das MS ist anhand der detektierten Intensitäten für 105 ppm NH_3 in H_2 und für 130 ppm HCl in H_2 bei den Signalen $m/z = 15$ u - respektive $m/z = 36$ u relativ zu dem H_2 -Signal kalibriert²⁰. Niedrigere Konzentrationen sind mit dem vorliegenden Messgerät nicht nachzuweisen.

Bei identischen Einstellungen des MS findet die Produktgasanalyse statt. Der untersuchte Singalbereich reicht von $m/z = 1$ u bis $m/z = 40$ u. Neben möglichen Verunreinigungen bei $m/z = 15$ u, bzw. $m/z = 36$ u sind höhere Borane anhand ihrer Intensitäten bei $m/z = 27,7$ u (Diboran) und ihrer Fragmente bei $m/z = 11$ u (Bor) identifizierbar. Alle Ergebnisse dieser Messungen zeigen jedoch keine nachweisbaren Signale bei den erwähnten m/z -Verhältnissen. Die Wasserstoffreinheit der AB-Hydrolyse wird daher für die Verunreinigungen NH_3 und HCl auf unter 105 ppm bzw. unter 130 ppm angegeben. Eine mögliche ungewollte Reduzierung der tatsächlich im Gasstrom auftretenden Verunreinigungen könnte während einer (hier) unvermeidbar langen Zuführungsstrecke (durch Kondensation oder Reaktion) verursacht worden sein. Um eine für PEM-BZS ausreichende Gasqualität zu bescheinigen zu können, sind jedoch weitere Messungen mit genaueren Geräten notwendig, da es insbesondere durch NH_3 schon bei Konzentrationen von unter 10 ppm zu einer Schädigung der PEM kommen kann ^[15, 18].

Eine gesicherte Ammoniakkonzentration von unter 105 ppm des ungefilterten Gasstromes sowie der niedrige Säuregehalt von unter 130 ppm lässt auf eine vereinfachte Filterung möglicher nicht detektierter Schadstoffspuren hoffen. Darüber hinaus enthält das Produktgas gegenüber der Atmosphäre einen erhöhten Wasserdampfanteil, was für den Einsatz von PEM-BZS als nicht nachteilig sein muss.

²⁰ Das Signal des Muttermoleküls und des Fragmentmoleküls 16 und 17 sind zwar sensibler, treten jedoch auch in dem zu erwartenden H_2O -Molekül auf und eignen sich daher nicht zur Quantifizierung von H_2 .

4.6 Fazit zu AB-Hydrolyse basierten WGS

Die durch Salzsäure induzierte AB-Hydrolysereaktion zeigt sich hinsichtlich ihrer Kinetik und ihres Reaktionsverhaltens als Wasserstoffquelle für ein WGS prinzipiell tauglich. Die Experimente zeigen allerdings, dass eine Steuerung der H₂-Freisetzungsreaktion durch eine Dosierung von HCl in AB einen Mindest-Wasseranteil von etwa 6,3 mol_{H₂O}/mol_{AB} voraussetzt. Andernfalls läuft das Reaktionsgemisch Gefahr, lokal die thermische Zersetzungstemperatur von AB zu übersteigen und so ein unkontrolliertes „Davonlaufen“ des Reaktors in Gang zu setzen, welches eine explosionsartige Umsetzung von Teilen des vorgelegten ABs zur Folge hat.

Ein (experimentelles) WGS mit einer äquivalenten Wasserstoffleistung von $P_{el} = 20$ W, das eine Dosierung des AB in Säure vornimmt, zeigt hingegen ein ruhiges Betriebsverhalten und eine gute Kontrolle der H₂-Freisetzung über eine Laufzeit von $t = 4,3$ h durch die Steuerung der AB-Zufuhr über eine Mikrodosierpumpe. Allerdings wird die vorhergesehene Laufzeit von $t = 5$ h aufgrund unerwarteter Schaumbildung nicht erreicht.

Die Pumpbarkeit der AB-Lösung hingegen fordert einen hohen Wassereinsatz, um sowohl die Salzsäure, als auch das AB in wässriger Lösung (zur feinen Dosierung bei geringem Pumpengewicht) zu halten. Dies hat eine vergleichsweise geringe Wasserstoff-Energiedichte der WQ von etwa $\rho_{chem,WQ} = 0,89$ kWh/kg zur Folge. Eine weitere Verringerung dieser Energiedichte ergibt sich durch die Notwendigkeit der Reaktoroberflächen zur Abführung der Reaktionswärme. Die thermische Analyse schlägt eine Kugelgeometrie bei Laufzeiten von mehr als $t = 5,5$ h vor. Die chemische Energiedichte des experimentellen WQS (Gewicht etwa 350 g) beträgt in einem solchen Fall $\rho_{chem,WGS} = 0,54$ kWh/kg und hat eine Grenzspeicherdichte von etwa $\rho_{chem,WGS}(t \rightarrow \infty) = 0,8$ kWh/kg. Es wäre daher in einem weiteren Schritt zur Optimierung der Energiedichte zu erwägen, wasserärmere Säuren mit geringerem spezifischem Protonengewicht, wie etwa Ameisensäure, der Salzsäure vorzuziehen. Rechnerisch würde dies eine Grenzünergiedichte des WGS von $\rho_{chem,WGS}(t \rightarrow \infty) \approx 1,1$ kWh/kg ergeben.

Die MS-Messungen zu der Gasqualität zeigen keine Spuren möglicher Verunreinigungen HCl und NH₃ bis zur einer Nachweisgrenze kleiner <130 ppm. Auch höhere Borane oder Spuren von Bor konnten nicht nachgewiesen werden. Messungen mit niedrigerer Nachweisgrenze sind jedoch zum Ausschließen möglicher Schädigungen der PEM-BZS unumgänglich. Die Gasphase scheint darüber hinaus mit Wasserdampf angereichert, was für die Befeuchtung der PEM der BZ Vorteile bringt.

Zusammenfassend ist trotz vielversprechender Gasqualität, sehr guter Regelbarkeit des Wasserstoffstroms in einem leichten System, die Energiedichte und damit die Kernanforderung (nach Unterkapitel 2.2) an das WGS, weit geringer als die von

800 bar Drucktanks (1,1 kWh/kg). Das größte Optimierungspotenzial der Energiedichte des WGS ist durch wasserärmere Säuren, wie etwa Ameisensäure, gegeben. Dies hätte allerdings bestenfalls ein Gleichziehen der Energiedichte beider Technologien zur Folge.

Wasserstoffgenerator-Systeme sowohl zur Thermolyse als auch zur Säure-induzierten Hydrolyse von AB erreichen nicht die angestrebten Energiedichten. Die Energiedichte der WGS zur Hydrolyse von AB ist vor allem aufgrund ihres thermischen Zersetzungsverhaltens limitiert. Im nächsten Kapitel wird daher NaBH_4 auf seine Tauglichkeit als WQ hin untersucht, da NaBH_4 im Vergleich zu AB eine erhöhte thermische Stabilität aufweist und somit eine erhöhte Energiedichte verspricht.

5 Wasserstoffgenerator zur Natriumborhydrid-Hydrolyse

In diesem Kapitel wird zunächst auf die unterschiedlichen Möglichkeiten zur H₂-Freisetzung mittels Hydrolyse aus Natriumborhydrid (NBH) eingegangen (siehe Unterkapitel 5.1). Diese unterscheiden sich vor allem in der Form der Bevorratung und Prozessierung des Natriumborhydrids. Auf Grundlage dieser Betrachtungen werden in Unterkapitel 5.3 Wasserstoffgeneratoren untersucht, welche das Natriumborhydrid in einer (stabilisierten) wässrigen Lösung bevorraten. Dabei wird, wie in den vorangegangenen Kapiteln, jeweils auf die Optimierung der Energiedichte der Wasserstoffquelle und des Generatorsystems eingegangen sowie Konzeption, Auslegung, Fertigung und Charakterisierung der jeweiligen Generatorsysteme diskutiert. Anschließend werden in einem Fazit Vor- und Nachteile eines Ansatz zur flüssigen Bevorratung von Natriumborhydrid gegenüber der Bevorratung in fester Form gegenübergestellt und Natriumborhydrid basierte Wasserstoffgenerator-Systeme mit denen in Kapitel 3 und 4 dargestellten, Amminboranbasierten Wasserstoffgenerator-Systemen verglichen.

5.1 Wasserstofferzeugung durch Natriumborhydrid-Hydrolyse

Natriumborhydrid (NaBH₄) oder kurz NBH ist ein weißer, kristalliner Festkörper, der an trockener Luft bis 600 °C stabil ist^[23]. Er ist aufgrund seines hohen Wasserstoffgehaltes von theoretisch $\rho_{H_2} = 10,8$ Gew.-% und seiner leichten Handhabbarkeit unter Standardbedingungen im Fokus einer Vielzahl von Forschungsarbeiten zur Wasserstofferzeugung^[43]. Aufgrund der hohen thermischen Stabilität ist vor allem die Hydrolyse von NBH für portable WGS praktikabel. Die Hydrolyse von NBH kann entweder säureinduziert gemäß Gleichung (5-1) oder mittels Katalysatoren gemäß Gleichungen (5-2) und (5-3) erfolgen (siehe Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Übersicht über die Möglichkeiten zur Hydrolyse von NBH (aus ^[43])

Reaktionstyp	Chemische Reaktion	* ΔH_r [kJ/mol _{H₂}]
Saure Hydrolyse	$BH_4^- + H^+ + 3 H_2O \rightarrow 4 H_2 + H_3BO_3$	-39,9 (5-1)
Katalysierte Hydrolyse in 6 H ₂ O	$NaBH_4 + 6 H_2O \rightarrow 4 H_2 + NaBO_2 \downarrow + 4 H_2O$ (oder $NaBH(OH)_4 \cdot 2 H_2O \downarrow$)	-68.1 (5-2)
Katalysierte Hydrolyse in 4 H ₂ O	$NaBH_4 + 4 H_2O \rightarrow 4 H_2 + NaBO_2 \downarrow + 4 H_2O$ (oder $NaBH(OH)_4 \cdot 2 H_2O \downarrow$)	-62.5 (5-3)

Die katalytische Zersetzung kann durch homogene Katalysatoren, wie etwa $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ^[64], oder durch heterogene Metallsalz- oder Edelmetallkatalysatoren, basierend auf Ni und Co^[65], erreicht werden. Beide katalytischen Verfahren weisen jedoch Nachteile für ein Wasserstoffgenerator-System auf:

Während eine homogene Katalyse auf Rutheniumbasis kostspielig ist, da entstehende Produktmischungen des teuren Ru schlecht wieder aufzubereiten sind, zeigen heterogene Katalysatoren niedrige Zyklenbeständigkeit, da die aktiven Zentren der Katalysatoren durch feste Nebenprodukte der NBH Hydrolyse-reaktion, wie etwa Natriumborat (NaBO_2) und Natriummetaborat ($\text{NaBH}(\text{OH})_4$) gemäß Gleichungen (5-2) und (5-3) ausfallen. In der Literatur sind daher trotz teilweise sehr hoher theoretischer Speicherdichten von bis zu 6,2 Gew.-%^[66] (für CoCl_2 -Katalysatoren) nur wenige Langzeitanalysen solcher Systeme zu finden^[67].

Aufgrund dieser bisher ungelösten Problemstellungen für WGS zur katalytisch induzierten Hydrolyse von NBH und den Gewichtsforderungen, die sich aus den Ausführungen in Unterkapitel 2.2 ergeben, wurde in dieser Arbeit der Ansatz der sauren Hydrolyse gewählt. Die saure Hydrolyse von NBH gemäß Gleichung (5-1) birgt zum einen die Möglichkeiten einer kostengünstigeren Wasserstoffentwicklung, da gegenüber homogenen Edelmetallkatalysatoren preiswerte Säuren wie etwa Salz- oder Ameisensäure verwendet werden können. Zum anderen bedarf es zur H_2 -Freisetzung eines verringerten verfahrenstechnischen Aufwandes, da anfallende Nebenprodukte einen geringeren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur heterogenen Katalyse erwarten lassen. Zudem ist eine Rückgewinnung einzelner aktiver Bestandteile der WQ während des Betriebes, wie es im Fall einer homogenen Katalyse notwendig ist, nicht vonnöten.

Um eine hohe Speicherdichte des WGS zu erzielen, wird daher nach der Anforderungsbeschreibung im Folgenden auf eine Optimierung der WQ hinsichtlich einer Minimierung des verfahrenstechnischen Aufwandes zur H_2 -Freisetzung diskutiert.

5.2 Systemspezifikationen

Die Zielanwendung des NBH-basierten Wasserstoffgenerators ist die Wiederbeladung Batterie betriebener Ausrüstung für Einsatzkräfte in Katastrophengebieten. Der Generator soll unter einer großen Temperaturspanne von -10 bis zu 50 °C bis zu 5,0 h ununterbrochen betrieben werden können. Anschließend ist ein schnelles Nachladen des Wasserstoffgenerators gefordert. Das System soll eine Wasserstoffleistung zwischen $P_{el} = 100 \text{ W}$ bei einem angenommenen BZS-Wirkungsgrad von $\eta_{BZS} = 0,40$ liefern. Zur Versorgung der PEM-Brennstoffzelle muss das WGS einen Wasserstoffvordruck von etwa 0,3 barü und eine genügende Gasqualität bereitstellen können, um die Brennstoffzellefunktionalität in vollem Umfang zu gewährleisten.

5.3 Untersuchung der Wasserstoffquelle

Wie schon bei der AB-Hydrolyse ist das Hauptkriterium zur Optimierung der Wasserstoffquelle die chemische Energiedichte des gesamten WGS. Diese wird mit einem möglichst geringen, verfahrenstechnischen Aufwand für die H₂-Freisetzung bei gleichzeitig hoher Energiedichte der WQ erreicht. Die WQ muss dafür in einer Form vorliegen, in der ihre Stabilität und Transportfähigkeit unter Lager- und Betriebsbedingungen gewährleistet ist. Dazu ist die Zusammensetzung der WQ so einzustellen, dass ein hoher Umsatz bei geringem Einsatz von Wasser und Säure sowie minimaler Reaktionswärme bei ausreichender Reaktionskinetik erreicht wird. Daher sind im Folgenden Ergebnisse zu Untersuchungen bezüglich der einzusetzenden Säure, des Umsatzverhaltens, der Reaktionskinetik und des Transportverhaltens unter Lager- und Betriebsbedingungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der WQ untersucht.

5.3.1 Die Säure der Wasserstoffquelle

Die Auswahl der Säure hat Einfluss auf ihren Masseanteil an der WQ. Die Masse der Säure wird vorliegend durch das spezifische Molgewicht pro Hydroxidion ($m_{\text{spez.}-H^+}$) sowie durch ihren Wasseranteil charakterisiert. Des Weiteren hat die Säureauswahl auf die freigesetzte Reaktionswärme sowie den Partialdruck in der Gasphase während der sauren Hydrolyse von NBH. Diese Eigenschaften sind für verschiedene Säuren in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Eigenschaften verschiedener Säuren zur Hydrolyse von NBH^[43]

Verwendete Säure (XY*)	$m_{\text{spez.}-H^+}$ [g/mol _{H2}]	** ΔH_r [kJ/mol _{H2}]	*** p_S [mbar] T=70 °C
Salzsäure (36%) – X=Cl ; Y=H	85.5‡	-91,2	960,0
Schwefelsäure (100%) – X=1/2 SO ₄ ; Y=H ₂	50.1‡	-84,0	6,0 x 10 ⁻⁵
Ameisensäure (100%) – X=COOH ; Y=H	46.0	-71,9	42,6
Essigsäure (100%) – X=HCCOOH ; Y=H ₂	60.0	-64,1	85,0

* nach der Reaktionsgleichung $\text{NaBH}_4 + \text{HX} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaX}$

** errechnet aus der Summe der stoichiometrisch gewichteten Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte^[22]

*** Werte entnommen aus ^[2]. Bei Schwefelsäure ist nur der SO₃-Partialdruck notiert.

‡ berechnet unter Rücksichtnahme des notwendigen Wassereintrages

Die Optimierung der Energiedichte der WQ wird durch die Auswahl konzentrierter Ameisensäure erreicht (siehe Tabelle 5-2). Darüber hinaus zeigt die Ameisensäure vergleichsweise umweltfreundlich in seinem Abbauverhalten. Kompromisse dieser Auswahl liegen einem hohen zu erwartenden Partialdruck der Ameisensäure (vgl. Schwefelsäure), im Tieftemperaturverhalten hochkonzentrierter Ameisensäure und einem moderaten pK_s -Wert von HCOOH ($pK_s = 3,77^{[68]}$), welcher den Umsatz bei stöchiometrischen Einsatz limitiert.

Die Ameisensäure sowie die wässrige NBH-Lösung der WQ werden separat vorgehalten und müssen die in Unterkapitel 5.2 erläuterten Lagerbedingungen erfüllen.

5.3.2 Lagerfähigkeit der Wasserstoffquelle

NBH ist gut löslich in Wasser von 25 bzw. 55 Gew.-% (bei $T = 0\text{ °C}/55\text{ °C}$). So gelöst ist NBH extrem schlecht entflammbar $> 400\text{ °C}^{[69]}$ und als Flüssigkeit leicht handhabbar hinsichtlich Transport und Dosierung. Wässrige NBH-Lösungen finden daher im Rahmen früherer Forschungen zu WGS auf Basis von NBH oft Verwendung^[43, 70-74]. Die Stabilität hinsichtlich der Lagerung der wässrigen Lösung ist vom pH -Wert gemäß Gleichung (5-4)^[75] abhängig.

$$\text{NBH-Halbwertszeit}^{[75]:} \quad \log t_{1/2} = pH - (0,034T - 1,92) \quad (5-4)$$

wobei $t_{1/2}$ die Halbwertszeit in Tagen, pH der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration im Bereich von 0-14 angibt und T (K) die Temperatur der Lösung darstellt; Bei $pH = 14$ ergibt sich so ein Umsatz bei $T = 50\text{ °C}$ von weniger 1 % pro Jahr.

Unbehandelte, wässrige NBH-Lösungen ($pH = 7$) zeigen demnach gemäß Gleichung (5-4), für die Lagerung nachteilige Zersetzungserscheinungen. Eine Stabilisierung kann zum einen durch Luftausschluss oder zum anderen durch die Erniedrigung des pH -Wertes unter Zugabe von starken Basen als Stabilisator erreicht werden (z.B. NaOH).

Um die Wechselwirkung mit der Umgebungsluft zu charakterisieren, werden hochkonzentrierte NaBH₄-H₂O-NaOH-Lösungen unterschiedlichen Stabilisatorgehaltes (NaOH) mit einem Wasseranteil von 4 mol_{H₂O}/mol_{NaBH₄} bei Raumtemperatur (17-21°C) ausgelagert sowie ihr Masseverlauf unter Luft-Exposition und Luft-Ausschluss mithilfe einer Analysewaage bestimmt (siehe Abbildung 5-1). Proben unter Luftausschluss werden nach Ablauf des Untersuchungszeitraumes (18 Tage) geöffnet, um eventuell entstandenen Wasserstoff bei Entweichen als Massendifferenz zu detektieren. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 5-1 dargestellt.

Die Messungen lassen auf eine deutliche Interaktion aller untersuchten Lösungen mit der Umgebungsluft schließen. Die luftexponierten Lösungen mit hohem Stabilisatoranteil von 30 (20) Gew.-%_{NaOH}, zeigen einen Massezuwachs von $\Delta m = 8 (2) \pm 2 \%$ über 16 Tage, während diejenigen Lösungen mit geringen Stabilisatorgehalt eine Gewichtsreduktion von $\Delta m = 4 (5) \pm 2 \%$ Gew.-% zeigen. Die Gewichtszunahme der unter Luftexposition gelagerten Proben mit hohem Stabilisatorgehalt wird auf die stark hygroskopischen Eigenschaften der alkalischen Lösung zurückgeführt. Die Masseaufnahmen zeigen sich bei allen Stabilisatorgehalten luftfeuchteabhängig und sind somit nicht verallgemeinerbar.

Die beobachtete Gewichtsabnahme kann allerdings nur teilweise durch eine Zersetzung gemäß (5-4) erklärt werden. Demnach wäre bei Lösungen mit einem Stabilisatorgehalt von 5 - 10 Gew.-%_{NaOH} bei Raumtemperatur die Hälfte des Wasserstoffgehaltes in etwa 10 - 100 Tagen zerfallen (pH ~ 9 respektive 10). Dies würde aber nur etwa 2,5 % der gemessenen Masseänderungen entsprechen. Eine vollständige Klärung dieses Phänomens bleibt aus, es ist aber anzunehmen, dass es sich um ein stetes Abdampfen von Wasser handelt.

Proben mit geringerem Stabilisatorgehalt als 5 Gew.-% zeigen eine deutliche Gasblasenentwicklung unter Luftausschluss. Dies hat im gewählten Aufbau zur Folge, dass die Versiegelung gegen die Außenluft aufbricht und so keine genaue Verfolgung des Masseverlaufs möglich ist. Die NaBH₄-H₂O-NaOH-Lösungen ist demnach möglichst unter Luftausschluss zu lagern und sollte einen NaOH-Gehalt von mindestens 5 Gew.-% besitzen.

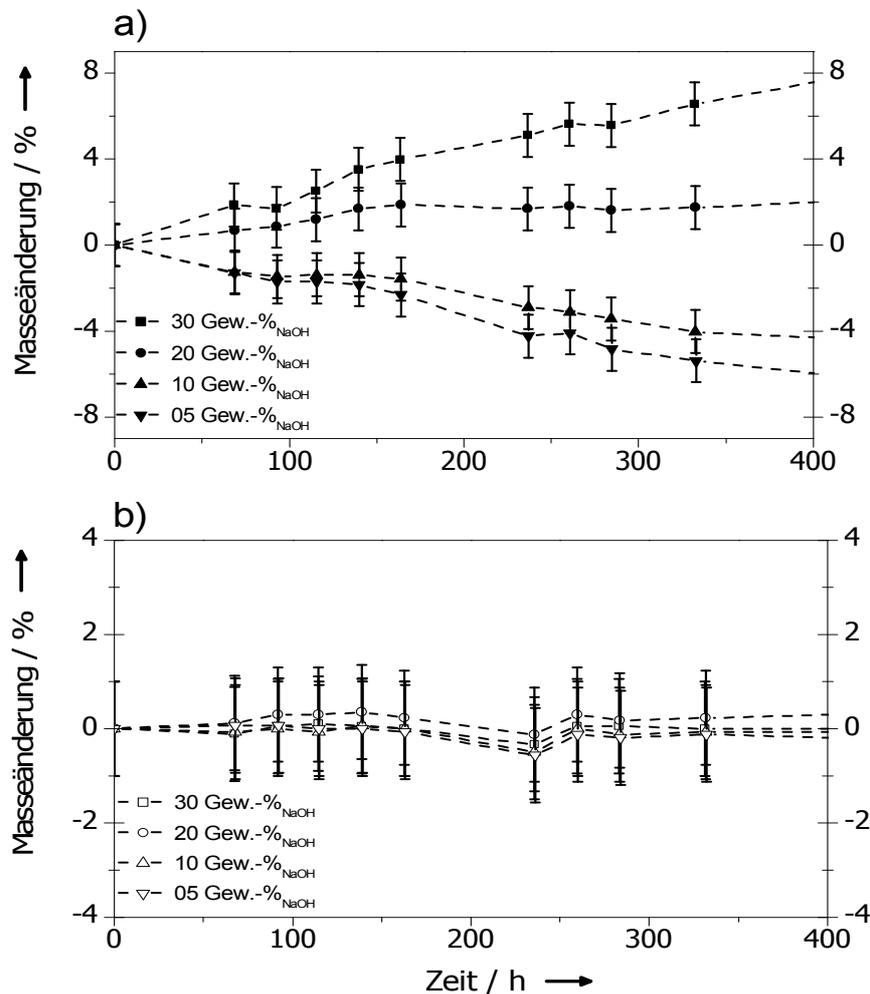


Abbildung 5-1: Masseverlauf unter a) Luftexposition b) Luftausschluss gelagerter Lösungen ($\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH}$) verschiedenen Stabilisatorgehaltenes (NaOH)

5.3.3 Umsatz und Energiedichte der Wasserstoffquelle

Der minimale Säureeintrag für eine vollständige, stöchiometrische Zersetzung gemäß Gleichung (5-1) ist von Akdim et al. für Salz- und Essigsäure bei relativem Wasserüberschuss untersucht^[76]. Das benötigte Verhältnis von Säure zu NBH zeigt sich demnach abhängig von Temperatur- und Säurestärke. Für einen hundertprozentigen theoretischen Umsatz liegt dieses Verhältnis für Salzsäure bei etwa $1 \text{ mol}_{\text{HCl}} / 1 \text{ mol}_{\text{NaBH}_4}$ und für Essigsäure zwischen $1\text{-}2 \text{ mol}_{\text{CH}_3\text{COOH}} / 1 \text{ mol}_{\text{NaBH}_4}$. Dieser Unterschied wird durch eine pH -Wert Erhöhung aufgrund der Entstehung basischer Reaktionsprodukte erklärt, insbesondere von Natriummethaborat NaB(OH)_4 . Nach Gleichung (5-2) ist mit einer pH -Wert Erhöhung eine Verringerung der Freisetzungsgeschwindigkeit verbunden. Die während der Hydrolyse

auftretende Borsäure- und Methaboratbildung ist auch hinsichtlich des Wasserbedarfes der Reaktion problematisch. Vor allem aber $\text{NaB}(\text{OH})_4$ ^[43] kann in wasseroptimierten Lösungen (wenig Wassereintrag) zu einer Barrierebildung für Wasser zu verbleibenden NBH führen. Des Weiteren können Methaborate durch Kristallwassereinlagerung eine Weiterreaktion von H_2O - und NaBH_4 -Spezies verhindern.

Um den optimalen Wasser- und Stabilisatorgehalt hinsichtlich der Energiedichte zu identifizieren, wird dieser für ein festes Molverhältnis von NBH zu HCOOH von $1 \text{ mol}_{\text{NaBH}_4}/1 \text{ mol}_{\text{HCOOH}}$ variiert und das Wasserstoffvolumen als Produkt der sauren Hydrolysereaktion gemessen. Das Ergebnis dieser Experimente ist die Energiedichte der WQ über den Wasser- und Stabilisatorgehalt, gemäß Gleichung (2-3) (siehe Abbildung 5-2).

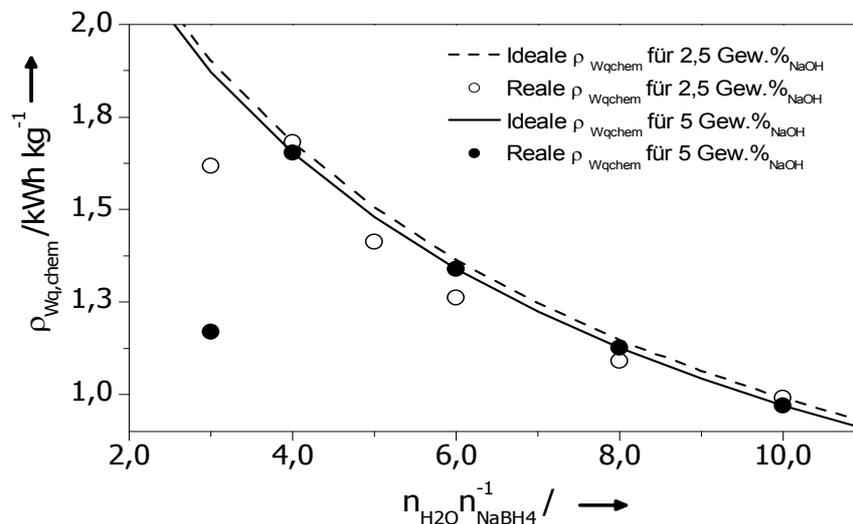


Abbildung 5-2: Zusammenhang zwischen realer und idealer chemischer Energiedichte der Wasserstoffquelle $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O-HCOOH}$ für verschiedene Wasser- und Basengehalte bei einem $\text{HCOOH}:\text{NaBH}_4$ -Verhältnis von 1:1

Eine maximale Energiedichte von 1,65 kWh/kg für den erwähnten Säureeinsatz wird demnach bei einem relativen Wassereinsatz von $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 4 \text{ mol/mol}$ erreicht. Die volumetrische Dichte einer solchen $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ -Lösung ist durch Beobachtung des Probevolumens einer fixen Einwaage unter Luftausschluss für einen Temperaturbereich von 0 - 100 °C auf $1,65 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ ($T = 21,5 \text{ °C}$) bestimmt. Bei Raumtemperatur ergibt sich eine volumetrische Energiedichte von 2,7 kWh/l.

Ein geringerer Wassereinsatz als $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 4 \text{ mol/mol}$ führt zu einem Einbruch des Umsatzes und damit der Energiedichte. Solche Proben zeigen nach der Zersetzung die Konsistenz einer honigzähigen Produktsuspension, welche auch unter erhöhtem Einsatz von (reiner) Säure keine weitere H_2 -Freisetzung mehr zeigt. Wasserzugabe hingegen

führt bei diesen Proben zu einer erneuten Freisetzung bis zum vollständigen Umsatz. Der Schluss, dass eine Methaboratbildung durch Wassereinlagerung einen stöchiometrischen Umsatz zwischen Wasser und NaBH_4 verhindert, ist daher naheliegend.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften der energiedichteoptimierten WQ ist in Tabelle 5-3 zusammengestellt.

Tabelle 5-3: Zusammensetzung der energiedichteoptimierten Wasserstoffquelle (mit flüssig vorgehaltenem NBH)

	H_2O	NaBH_4	NaOH	HCOOH												
Mol. Verhältnis zu H_2 [$\text{mol}_x/4\text{mol}_{\text{H}_2}$]	4	1	0,14	1												
Proz. Masseanteil in [% $\text{g}_x/\text{g}_{\text{ges}}$] (bzg. auf Lösung ohne Säure)	44,5 (62,3)	23,4 (32,7)	3,6 (5)	28,6 -												
Dichte $\rho(T)$ in [g/cm^3]	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T</th> <th>0 °C</th> <th>20 °C</th> <th>30 °C</th> <th>50 °C</th> <th>70 °C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ρ</td> <td>1,6</td> <td>1,5</td> <td>1,5</td> <td>1,6</td> <td>1,6</td> </tr> </tbody> </table>				T	0 °C	20 °C	30 °C	50 °C	70 °C	ρ	1,6	1,5	1,5	1,6	1,6
T	0 °C	20 °C	30 °C	50 °C	70 °C											
ρ	1,6	1,5	1,5	1,6	1,6											
Energiedichte $\rho_{\text{chem,m,v}}(T=21,5\text{ °C})$	1,65 kWh/kg 2,70 kWh/l															

Um eine Eduktförderung im geforderten Temperaturbereich von -10 °C bis $+40\text{ °C}$ möglichst mit kleinen und leichten Membran- oder Mikrozahnringspumpen zu gewährleisten, darf die Medienviskosität nur wenige hundert mPas betragen. Es müssen also entweder die Ameisensäure oder die WQ dieses Kriterium erfüllen. Die Transportfähigkeit von reiner Ameisensäure zeigt sich durch ihren Gefrierpunkt von $+8,6\text{ °C}$ ^[2] eingeschränkt. Ihr Transport ist daher im angegebenen Temperaturbereich nur in wässrigen Lösungen möglich. Nach dem in der WQ bestehenden Gewichtsverhältnis von Wasser zu Ameisensäure ergäbe sich eine 36 Gew.-% Ameisensäurelösung (NBH fest). Diese ist im angegebenen Temperaturbereich flüssig [Quelle]. Darüber hinaus interessieren die Transporteigenschaften von energiedichteoptimierten $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ -Lösungen.

Insbesondere ihre Viskosität bei tiefen Temperaturen ist bisher wenig untersucht. Der Gefrierpunkt solcher ternären Lösungen lässt sich schwer berechnen. Daher wird das Tieftemperaturverhalten der dynamischen Viskosität der wässrigen $\text{NaBH}_4\text{-NaOH}$ -Lösung mithilfe rheologischer Experimente geklärt.

Zum Einsatz kommt dabei ein Rotationsviskosimeter²¹. Im vorliegenden Experiment ist die Viskosität der NaBH_4 - NaOH -Lösung im Temperaturbereich $-10\text{ °C} < T < +20\text{ °C}$ für zwei verschiedene NaOH -Konzentrationen gemessen. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, um eventuell einer scherinduzierten Zersetzung von NaBH_4 vorzubeugen, die möglicherweise das Messinstrument beschädigen könnte. Geringere Temperaturen sind nur mit speziellen Kühlmitteln erreichbar, welche zum Zeitpunkt der Messung nicht zur Verfügung standen.

Das Ergebnis der Messung ist eine Auftragung der Viskosität über die Temperatur, wie in Abbildung 5-3 dargestellt.

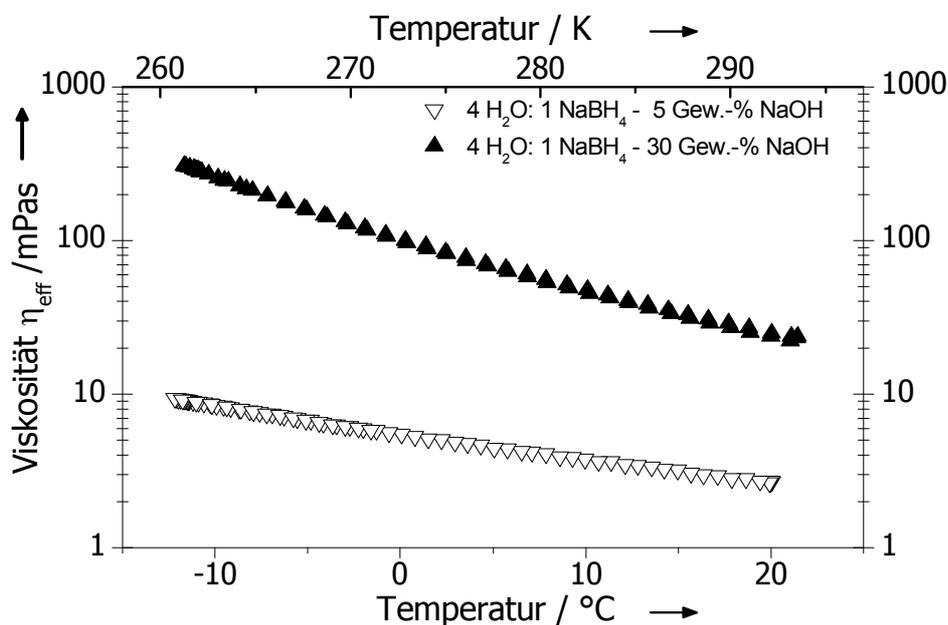


Abbildung 5-3: Viskositätsverlauf der NaBH_4 - H_2O - NaOH Lösungen für 5 und 30 Gew.-% NaOH . Die Lösung mit 5 Gew.-% NaOH zeigt sich als transportfähig mithilfe einer Mikrodosierpumpe.

²¹ Das Messprinzip beruht auf einer Messung des Drehmomentes zweier Platten, bekannter Geometrie und Reibungseigenschaften. Diese werden mit einem konstanten Schubfaktor gegeneinander rotierend bewegt. Die dynamische Viskosität wird dann aus dem Quotienten des Schubfaktors und dem Drehmoment und der Relativgeschwindigkeit der Platten (Schergeschwindigkeit) ermittelt.

Tabelle 5-4: Funktionelle Temperaturabhängigkeit der Viskosität von NaBH₄-H₂O-NaOH-Lösungen

<i>De Guzman-Abhängigkeit der Viskosität</i>	A	B	R ²
4 H ₂ O : 1 NaBH ₄ -30 Gew.-% _{NaOH} ,	-20	6718,7	0,998
4 H ₂ O : 1 NaBH ₄ -5 Gew.-% _{NaOH} ,	-9,4	3046,5	0,999

*Für den Fit $\ln \eta_{dyn} \approx A + B / T$ ist die Temperatureinheit K zugrunde gelegt.

Sowohl Proben mit hohem (30 Gew.-%) als auch mit niedrigem (5 Gew.-%) NaOH-Gehalt zeigen keine Phasenänderungen, die in einer Unstetigkeit des Viskositätsverlaufes erkennbar wären. Das Temperaturverhalten der Viskosität der NaBH₄-H₂O-NaOH-Lösungen scheint in einer logarithmischen Auftragung linear und lässt sich daher durch ein so genanntes *De Guzman*-Verhalten charakterisieren. Die ermittelten Parameter zur funktionalen Abhängigkeit sind in Tabelle 5-4 dargestellt.

Darüber hinaus zeigt die Lösung niedrigen NaOH-Gehaltes ein deutlich niedrigeres Viskositätsniveau von $\eta(5 \text{ Gew.-%}_{NaOH}, T = 20 \text{ °C}) = 2,75 \text{ mPas}$ und $\eta(5 \text{ Gew.-%}_{NaOH}, T = -10 \text{ °C}) = 8,5 \text{ mPas}$, $\eta(30 \text{ Gew.-%}_{NaOH}, T = 20 \text{ °C}) = 25 \text{ mPas}$ und $\eta(30 \text{ Gew.-%}_{NaOH}, T = -10 \text{ °C}) = 296 \text{ mPas}$. Diese Messungen lassen eine Förderung mittels leichter, feindosierender Mikrodosierpumpen geringer Leistungsaufnahme möglich erscheinen.

Hinsichtlich der Medienaggressivität gegenüber dieser fein dosierenden Pumpen zeigen sich NaBH₄-NaOH-Lösungen gegenüber wässrigen HCOOH-Lösungen im Vorteil, da basische Medien wie NaBH₄-NaOH-H₂O-Lösungen geringere Anforderungen an die Langzeitstabilität der Pumpe gegenüber Korrosion oder Quellverhalten stellen. NaBH₄-NaOH-H₂O-Lösungen wird daher ein besseres Transportverhalten zugeschrieben.

Das Transportverhalten beeinflusst ebenfalls das im Folgenden beschriebene Systemkonzept.

5.4 Systemkonzept und Reaktorauslegung

In diesem Unterkapitel wird auf solche WGS zur sauren NBH-Hydrolyse eingegangen, die das NBH in einer wässrigen Lösung vorhalten. Hier steht zunächst die WQ mit ihrer Zusammensetzung und des sich dadurch ergebenden Eigenschaften im Fokus der Betrachtung (Abschnitt 5.3). Dabei wird insbesondere ein möglichst unaufwändiges und gewichtsoptimiertes Gesamtsystemkonzept berücksichtigt.

Aufgrund der in Kapitel 2 abgeleiteten Forderungen einer möglichst hohen WGS-Energiedichte und damit eines möglichst kleinen und leichten Systems wird eine geringe Anzahl funktionaler Systembauteile angestrebt. Das hier vorgestellte Systemkonzept basiert weitgehend auf dem in Abschnitt 4.4.1 dargestellten WGS-Konzept zur HCl-induzierten AB-Hydrolyse (und auf den in Anhang A3 dargestellten Überlegungen). Dazu werden die beiden Edukte, die $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ -Lösung und die Säure, zur Steuerung der H_2 -Freisetzung fein dosiert zusammengeführt. Der freigesetzte Wasserstoff wird über einen Filter und Regelventile der Brennstoffzelle zugeführt.

Wie beschrieben existiert die Möglichkeit sowohl die Säure, als auch das chemische Hydrid *flüssig* vorzuhalten und zu dosieren. In dieser Arbeit werden beide Ansätze diskutiert und Vor- und Nachteile beleuchtet. Zunächst wird die flüssige Bevorratung und der Transport einer $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ -Lösung in hochkonzentrierter Säure beschrieben.

Für die Dimensionierung des Reaktors werden die Mengen der einzusetzenden Wasserstoffquelle nach Gleichung (2-12) berechnet. Bei einer Wasserstoffleistung von $P_{el} = 100 \text{ W}$, bei einem angenommenen Systemwirkungsgrad des BZS von $\eta_{BZ} = 0,4$, ergibt sich nach einem Wasserstoffmolenstrom von $\dot{n}_{\text{H}_2} = 4,55 \text{ mol/h}$ über eine Zeit von $t = 5 \text{ h}$ eine Wasserstoffstoffmenge von $n_{\text{H}_2} = 22,75 \text{ mol}$. Bei vollständigem Umsatz nach Gleichung (5-1) ergibt sich über das NBH-Molgewicht eine Einwaage von $m_{\text{NaBH}_4} = 257,95 \text{ g}$. Die restlichen Mengen und Volumina der WQ ergeben sich aus der in Tabelle 5-3 dargestellten Zusammensetzung der WQ und sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst.

Tabelle 5-5: Massen und Volumina der Wasserstoffquelle für ein WGS der Ausgangsleistung von 100 W_{el} für 6 h

Menge der Wasserstoffquelle	im Tank			im Reaktor
	H ₂ O	NaBH ₄	NaOH	HCOOH
m _{WQ} (t=0) [g]	491	258	38	313
V _{WQ} (t=0) [ml]			492	260
V _{WQ} (t=Ende) [ml]			0	<<752*

**Da die Produkte eine salzige Suspension darstellen und die genaue Abdampftrate von Wasser und Säure nicht ermittelt werden kann, kann dieser Wert nicht geschätzt werden. Es ist jedoch mit einem deutlich geringeren Endvolumen als dem hier aufgeführten Additivvolumen aus Tank- und Reaktorinhalt zu rechnen.*

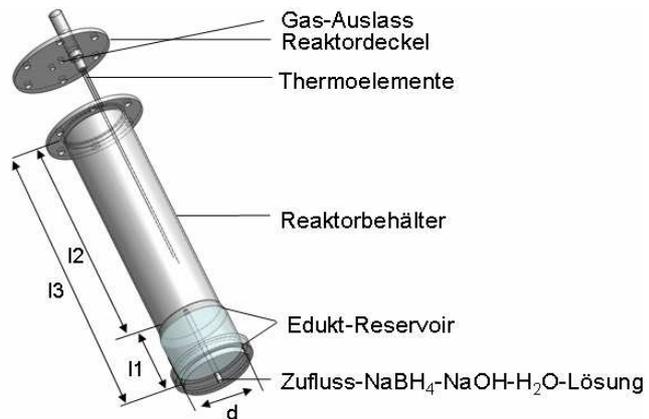
Die Reaktorgeometrie ist ein hoher Zylinder. Dies soll sowohl Betriebsstörungen durch beobachtete Schaumbildung vorbeugen, als auch eine homogenere Temperaturverteilung durch Erhöhung des Gasanteils bewirken (vergleiche mit Abschnitt 4.5.2). Die Auslegung der benötigten aktiven Reaktorfläche erfolgt gemäß der Gleichungen (2-16) bis (2-19) für eine Wasserstoffleistung von $P_{el} = 100 \text{ W}$ unter Annahme eines für die gesamte Reaktorfläche gemittelten, thermischen Übergangskoeffizienten von $20 \text{ W/m}^2\text{K}^{22}$. Die molare Reaktionsenthalpie der NBH-Hydrolysereaktion $\Delta H_r = -71,9 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ ^[43] (siehe Tabelle 5-2) wird als einzige Wärmequelle angenommen. Die Temperaturerhöhung sollte im stationären Betrieb $T = 70 \text{ °C}$ nicht überschreiten. Die so ermittelte aktive Oberfläche, die zur Wärmeübertragung benötigt wird, beträgt rund $A_{eff} = 750 \text{ cm}^2$.

In Tabelle 5-6 sind die Abmaße des Reaktor aufgelistet und anhand einer Skizze dargestellt. Der Reaktor ist aus hoch dichtem Polypropylen gefertigt (hd-PP). Der zylindrische Behälter ist zur Aufnahme des Eduktes am unteren Ende leicht verbreitert (Edukt-Reservoir) und mit einem Flansch zur Befestigung des Reaktordeckels versehen. Der Deckel besitzt Bohrungen zur Aufnahme eines Thermoelementbündels, eines Drucksensors und zum Gasauslass. Die NBH-reiche Lösung wird im Betrieb von unten durch ein Zufuhr-Steigrohr in den Reaktor gepumpt und von oben auf die Säure geleitet.

²² Dieser Wert höher als der in Abschnitt 4.5.2 ermittelte. Er wird aufgrund des höheren Gasanteils und der daraus resultierenden verbesserten Wärme-Ankoppelsituation angenommen.

Tabelle 5-6: Reaktorabmaße des Reaktors zur NBH-Hydrolyse

Abmaß	Abk.	Maße [mm]
Durchmesser	d	75
Länge Edukt-Reservoir	l1	65
Länge Gasreservoir	l2	260
Länge Reaktorbehälter	l3	325



*Abbildung Tabelle 5-6 zeigt die Zuordnung der Abmaßkürzel anhand einer Reaktorskizze.

5.5 Charakterisierung und Diskussion

Wie in den Kapiteln 3 und 4 dient dieses Unterkapitel der Charakterisierung des Betriebsverhalten des beschriebenen Reaktors hinsichtlich der H₂-Freisetzungscharakteristik (Abschnitt 5.5.1) und seines Temperaturverhaltens (Abschnitt 5.4). Aus den dort gewonnen Erkenntnissen wird die Energiedichte des WGS diskutiert.

5.5.1 Betriebsverhalten

Zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens wird der Reaktor in eine Testumgebung integriert. Der Reaktorbehälter ist zum Anfang des Betriebstests zu einem Fünftel seiner Gesamtlänge mit hochkonzentrierter Ameisensäure gefüllt.

Anhand von Experimenten zum Betriebsverhalten wird der Massestrom der NaBH₄-NaOH-H₂O-Lösung variiert und das freigesetzte Gasvolumen, der Reaktordruck sowie die Reaktorrinnen- und -außentemperatur über die Reaktorhöhe aufgezeichnet. In Abbildung 5-4 ist ein Ergebnis einer exemplarischen Messung von Massen und Volumina über einen Ausschnitt des Betriebes dargestellt.

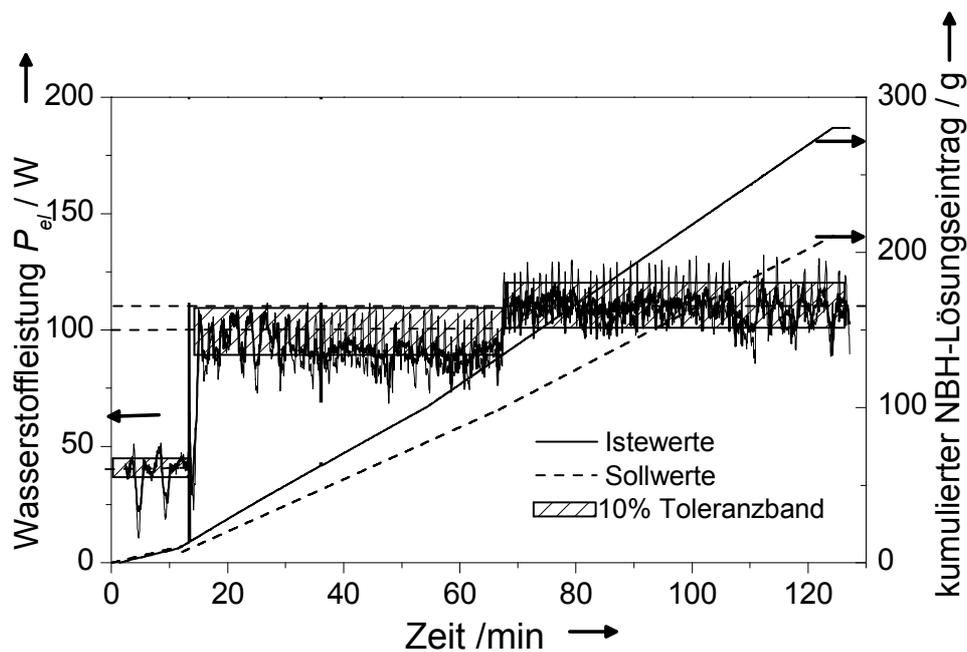


Abbildung 5-4: Die gemittelte Wasserstoffabgabe des WGS in elektrisch äquivalenter Ausgangsleistung über die Laufzeit von 2 h bei drei Betriebspunkten von 50, 100, 120 W_{el} . Der Istwert des NBH-Lösungseintrag steigt überproportional zum Sollwert an.

Die Zufuhr der $NaBH_4$ - $NaOH$ - H_2O -Lösung wird hier in drei Schritten, äquivalent zu einer Wasserstoffleistung von 0 auf 50 W_{el} , von 50 auf 100 W_{el} und schließlich von 100 auf 120 W_{el} , erhöht. Die vom Reaktor abgegebene Wasserstoffleistung folgt der Zufuhr der $NaBH_4$ - $NaOH$ - H_2O -Lösung proportional. Das Niveau der jeweils eingeregelter Wasserstoffleistung weist eine Schwankung von deutlich größer $\pm 10\%$ auf. Die Reaktionszeit auf eine Zufuhränderung erfolgt in einem Zeitraum $\Delta t < 30$ s. So zeigt sich die H_2 -Freisetzung des Reaktors gut regelbar. Nach etwa einem Betrieb von etwa 2 h zeigen sich Kristallisationserscheinungen im Reaktionsgemisch, welche auf eine zu erwartende Methaboratbildung zurückgeführt werden. Diese führen zu einer stärkeren Fluktuation der abgegebenen Wasserstoffleistung, behindern ansonsten jedoch nicht den weiteren Betrieb.

In den vom Reaktor abführenden Schläuchen bilden sich während des Betriebes jedoch erhebliche Mengen kondensierter Flüssigkeit. Der pH -Wert des Gasstromes zeigt sich leistungsabhängig stark basisch $pH = 10$ (bei 100 W_{el}). Dieser Umstand lässt auf den erheblichen Anteil an verdampfter Reaktionslösung schließen.

Der erreichte Umsatz weiterer (hier nicht dargestellter) Experimente ist anhand der erreichten Laufzeit mit einem für 5,0 h vorgesehenen Edukteinsatz errechnet. Die Laufzeiten liegen im 100 W_{el} Betrieb mit $t = 3,8$ h bis $t = 4,15$ h und stehen damit für Umsätze im Bereich von $Y = 0,80 \pm 0,05\%$. Tendenziell höhere Leistungen zeigen

einen niedrigeren Umsatz. Diese Beobachtung wird durch die erhöhte Schaumbildung bei diesen Leistungen und einem damit zusammenhängenden Edukttransport aus der unmittelbaren Nähe der Säure erklärt.

5.5.2 Thermische Analyse

Die folgende thermische Charakterisierung gibt einerseits Aufschluss über den Ursprung der Säure im Gasstrom (vergleiche vorangegangenen Abschnitt) und darüber hinaus eine Falsifizierung der bei der Auslegung gemachten Annahmen. Die thermische Charakterisierung erfolgt anhand derselben Experimente, die zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens dienen. Dazu sind über die Reaktorhöhe verteilt im Innenraum fünf und an der äußeren Reaktorwand vier Thermoelemente platziert. Die sich am jeweiligen Betriebspunkt (Wasserstoffleistung) einstellenden Temperaturen werden in der Nähe eines stationären Betriebszustandes ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5-5 dargestellt.

Im Innenraum des Reaktors zeigt sich in der Gasphase ein wasserstoffleistungsabhängiger Temperaturabfall mit steigendem Abstand zur Reaktionszone. Die Flüssigphase zeigt selbst bei geringen Wasserstoffleistungen eine nahezu homogene Verteilung, allerdings auf hohem Niveau. Bei einer Ziel-Wasserstoffleistung $100 W_{el}$ beträgt das Temperaturniveau der Flüssigphase $93 \pm 5 \text{ °C}$ und damit vermutlich den Siedepunkt des Reaktionsgemisches markiert. Am Betriebspunkt ist das Temperaturniveau des Gas-Auslasses mit $61 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$ höher als erwartet. Die Gastemperaturen sind insbesondere nach dem Auftreten der, im vorherigen Abschnitt erwähnten, Kristallisationserscheinungen starken Schwankungen von etwa $\pm 5 \text{ °C}$ unterworfen.

Die Reaktoraußenwand zeigt unabhängig der Wasserstoffleistung eine relative homogene Temperaturverteilung. Vermutlich ist dafür die mit Dampf angereicherte und somit gut wärmeführende und hochmobile Gasphase über der flüssigen Säure verantwortlich. Im Betriebspunkt ($100 W_{el}$) ist der Gradient mit etwa $75 \pm 2 \text{ °C}$ im unteren und 60 °C im oberen Teil des Reaktors erwartungsgemäß am Höchsten. Der hohe Temperaturgradient von etwa 20 °C zwischen der Flüssigphase im Reaktorinneren und der entsprechenden Reaktoraußentemperaturen, lassen auf eine starke Limitierung des Wärmetransportes durch die Reaktorwand schließen. Die damit einhergehende hohe Flüssigkeitstemperatur führt zu einer hohen Verdampfungsrate und letztendlich zu verringertem Umsatz sowie der Gefahr das zuviel Saures Medium in das BZS gelangen könnte.

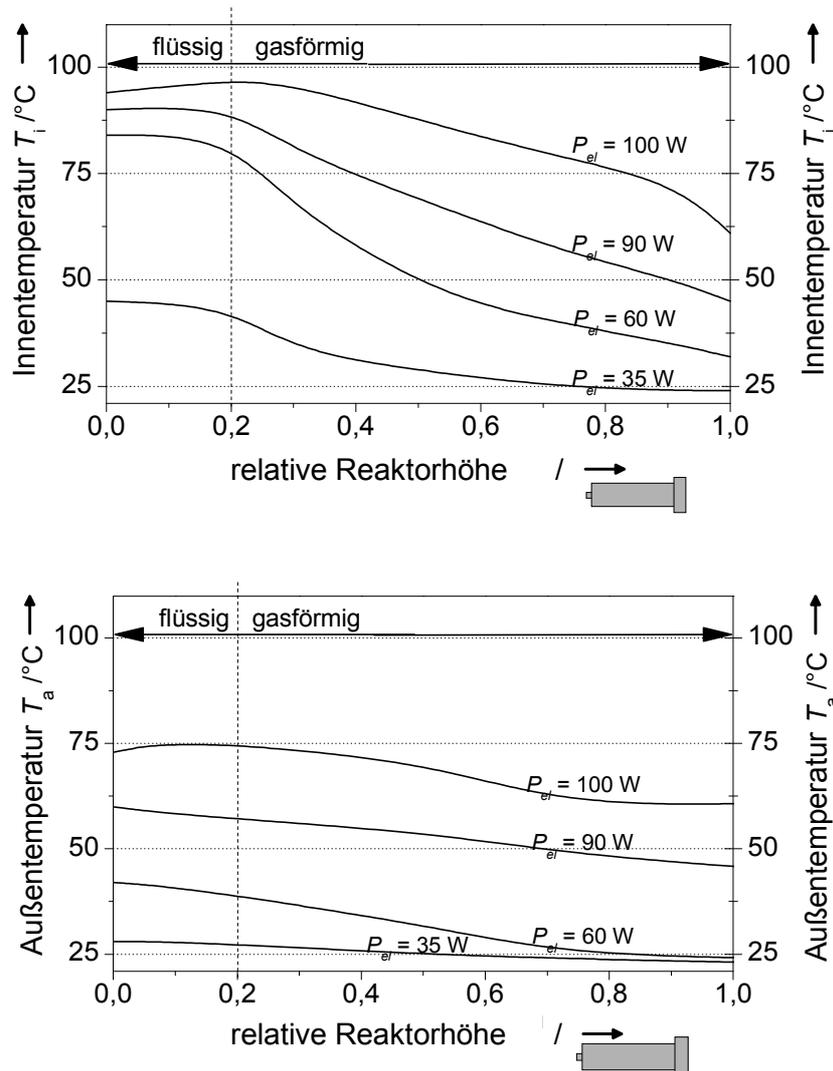


Abbildung 5-5: Temperaturprofile über die relative Reaktorhöhe der Außen- (oben) und Innentemperatur (unten)

Mit dem vorliegenden Material hd-PP und seiner geringen Temperaturtoleranz ist der optimale Betriebspunkt dieses Reaktors bei etwa $60 W_{el}$ anzusiedeln. Auf das Reaktorgewicht umgerechnet würde ein auf $100 W_{el}$ -Reaktor bei gleicher Wandstärke seine Masse von vorliegend $m_{RE} = 1,3$ kg auf $m_{RE} = 2,1$ kg erhöhen.

Eine Verbesserung des Reaktors wäre durch einen verbesserten thermischen Übergang insbesondere im Bereich des Reaktionsgemisches zu erreichen. Sowohl eine geringere Wandstärke als auch eine höhere thermische Leitfähigkeit könnten durch den Einsatz von beschichtetem Edelstahl erreicht werden. Eine strukturelle Stabilisierung des Reaktors, dessen Betriebstemperatur punktuell die Grenzen der Einsatztemperatur von PP überschreitet, würde so ebenfalls erzielt.

5.5.3 Energiedichte des Wasserstoffgenerator-Systems

Eine kurze Betrachtung der gravimetrischen Energiedichte des WGS erfolgt anhand der ermittelten Systemeigenschaften, insbesondere des Reaktors. Die Energiedichte des WGS-BZS ist gemäß Gleichung (2-3) gegeben; Gleichung (2-6) gibt die Laufzeit- und Effizienzabhängigkeit der Energiedichte wieder.

Das BZS-Gewicht wird dabei gemäß Abbildung 2-2 mit $m_{BZS} = 2-5$ kg angenommen. Das Systemleergewicht des WGS ist (ohne Gehäuse und Komponenten zur automatisierten Steuerung) durch Wiegen auf $m_{WGS}(\text{ohne Gehäuse}) \approx 3$ kg geschätzt, wobei der Reaktor mit $m_{RE} = 2,1$ kg den größten Anteil hat. Darauf basierend wird das Systemgewicht des WGS-BZS mit $m_{WGS-BZS} = 5-8$ kg angenommen. In Abbildung 5-6 ist die Energiedichte sowohl des gesamten WGS-BZS, als auch die Energiedichte des WGS ohne das Brennstoffzellengewicht dargestellt.

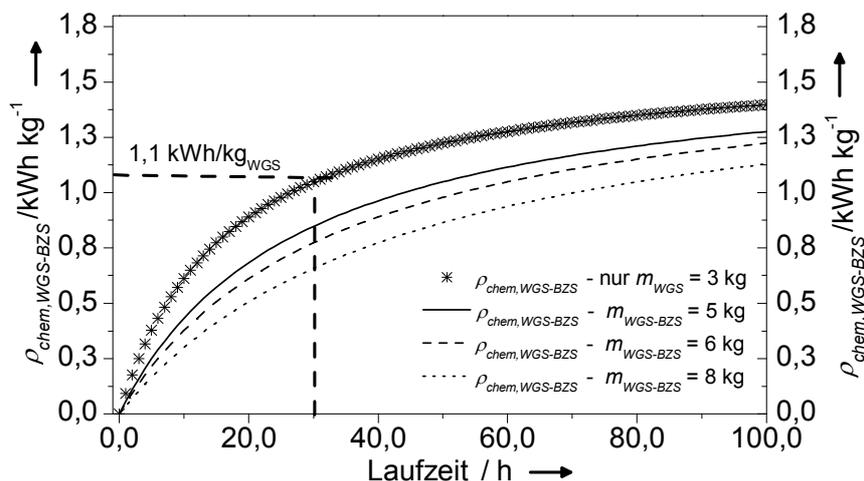


Abbildung 5-6: Laufzeitabhängige Energiedichte eines WGS-BZS zur NBH-Hydrolyse mit variierendem Systemgewicht

Für ein das 3 kg schwere WGS (siehe * in Abbildung 5-6), mit der angestrebten Laufzeit von 5 h, beträgt die Energiedichte etwa $\rho_{chem,WGS} = 0,3$ kWh/kg. Dieser im Vergleich zu den Konkurrenztechnologien niedrige Wert resultiert aus dem geringen Masseanteil der WQ am WGS-BZS. Bei höheren Laufzeiten ab 30 h, respektive höherem WQ-Masseanteilen (>75%), stellt sich eine WGS-Energiedichte von etwa $\rho_{chem,WGS} > 1,1$ kWh/kg ein, welche 800-bar-Druck-Systemen überlegen ist.

Einen Energiedichtevorteil gegenüber DMBZ erreicht das (gekoppelte) WGS-BZS bei einer Laufzeit von 30 h nur dann, wenn seine Gesamtmasse 9 kg nicht übersteigt (siehe Abbildung 2-3). Bei einer WGS-Masse von 3 kg und etwa 2 kg an WQ ist dies im Falle eines etwa 4 kg schweren BZS gegeben.

Durch den Einsatz einer hochdichten (wasserarmen) Wasserstoffquelle ($\rho_{\text{chem, WQ}} = 1,63 \text{ kWh/kg}$), bei einem WGS-Leergewicht von 3 kg, ist mit handelsüblichen 100 W-Brennstoffzellensystemen bei Laufzeiten von $>30 \text{ h}$ ein Energiedichtevorteil gegenüber anderen Technologien zu erwarten. Dieser Vorteil besteht nicht nur gegenüber den Konkurrenztechnologien DMBZ und LIB, sondern auch gegenüber WGS-BZS basierend auf einer H_2 -Freisetzung mittels AB-Hydrolyse oder AB-Thermolyse. Darüber hinaus existiert ein konzeptioneller Vorteil hinsichtlich der Energiedichten von NBH gegenüber AB. Er liegt in der Möglichkeit begründet, NBH wasserfrei zu lagern und zu transportieren. Eine solche transportoptimierte WQ erreicht unter der Voraussetzung, dass am Einsatzort des WGS ausreichend Wasser vorhanden ist, sogar Energiedichten von etwa $\rho_{\text{chem, mWQ}} = 3,2 \text{ kWh/kg}$. Diese liegen zwar noch weit unter der von etwa Methanol, jedoch besitzt NBH weitaus bessere Hochtemperatur- und Lagereigenschaften.

5.6 Fazit zu Natriumborhydrid basierten Wasserstoffgenerator-Systemen

Die H_2 -Freisetzung aus einer WQ basierend auf flüssigen NBH zeigt sich hinsichtlich verfahrenstechnischer Aspekte, ähnlich dem WGS zur AB-Hydrolyse, durch kleine, leichte WGS ($\sim 3\text{-}5 \text{ kg}$) regelbar.

Das entwickelte WGS zur NBH-Hydrolyse zeigt einen durch Verdampfungserscheinungen verringerten Umsatz von $Y = 0,80$. Die Verdampfungserscheinungen liegen in den schlechten Wärmetransporteigenschaften des aus PP bestehenden Reaktors begründet, welcher einen Temperaturgradienten zwischen Flüssigkeit und Reaktorwand von bis zu 20°C aufweist. Höhere Umsatzraten von bis zu $Y = 0,98$ sind unter Einhaltung einer idealen Stöchiometrie in Experimenten zur Untersuchung der WQ nachweisbar.

Auf Systemebene könnten daher erhöhte Umsätze durch eine verbesserte Wärmeübertragung, etwa durch beschichtete Edelstahlreaktoren erreicht werden. Ein WGS mit einem solchen optimierten Reaktor besäße bei einem Energieinhalt von über 3 kWh ($>30 \text{ h}$ Betriebsdauer) einen Energiedichtevorteil gegenüber 800-bar-Drucksystemen und in einem Verbund mit einer leichten, effizienten Brennstoffzelle (4 kg) ebenfalls gegenüber DMBZ und LIB mit gleichem Energiegehalt. Das vorliegende WGS erreicht diese hohe Energiedichte aufgrund der beschriebenen Umsatzeinbußen durch Verdampfung jedoch nicht.

Hinsichtlich des Preises und der existierender Verteilerstrukturen sowie der Umweltverträglichkeit der Produkte der NBH-Hydrolyse ist das chemische Hydrid NBH als WQ-Material AB vorzuziehen. Auch zeigt der Einsatz von NBH in einer für vergleichbare WGS-Komplexität optimierte Wasserstoffquelle mit etwa $1,63 \text{ kWh/kg}$

eine fast doppelt so hohe WQ-Energiedichte im Vergleich zu den gefundenen AB-basierten WQs.

Trotz der Vorteile seiner hohen Energiedichte ist eine breite Anwendung von NBH als WQ nicht abzusehen. Der derzeitige Preis für NBH von etwa 15 €/kWh ist im Vergleich zu Methanol mit 1,5 €/kWh enorm. Für kostentolerante Nischenanwendungen allerdings, für die eine einfache und sichere Lagerung bei höchsten Energiedichten bestimmend ist, sind NBH-basierte WGS-BZS eine alternative Lösung zur Energieversorgung.

Im Anschluss an die hier vorgestellten Arbeiten sind am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme weitere Arbeiten betreffend WGS zur NBH-Hydrolyse durchgeführt worden. Sie finden der Vollständigkeit halber in dieser Arbeit Erwähnung und sind in Anhang A6 kurz ausgeführt.²³

Diese Arbeiten widmen sich ebenfalls einem WGS zur NBH-Hydrolyse. Die WQ besteht aus fest-, bzw. als Schüttung vorgehaltenem NBH und aus mit Wasser versetzter Ameisensäure. Eine solche WQ zeigt gegenüber einer WQ basierend auf flüssigem NBH eine verbesserte Langzeitstabilität und Niedrigtemperaturtoleranz hinsichtlich ihrer Lagerung.

Das entwickelte WGS erreicht Laufzeiten von bis zu 6 h bei einer Wasserstoffleistung von $P_{el} = 100^\circ W_{el}$. Eine geringere Regelbarkeit der Wasserstoffleistung sind Inhomogenitäten einer unzureichenden Durchmischung der Reaktanten zuzuschreiben. Dieser Umstand wirkt sich ebenfalls negativ auf den NBH-Umsatz des WGS aus. Ein Mehreinsatz an Säure ermöglicht zwar einen vollständigen Umsatz der WQ, geht jedoch mit einer Verringerung der Energiedichte einher. Die Energiedichte des entwickelten WGS-BZS, mit einer WQ basierend auf festem NBH, ist mit der Energiedichte eines WGS-BZS, basierend auf einer WQ mit flüssigem NBH, vergleichbar.

²³ Die in Anhang A6 dargestellten Inhalte beruhen auf bisher unveröffentlichten Ergebnissen der Arbeiten von Dipl.-Ing Kolja Bromberger. Der Autor führt die in diesem Unterkapitel dargestellten Ergebnisse ausdrücklich nicht auf eigene Leistungen zurück, sondern stellt sie, der Vollständigkeit der Ausführungen über NBH basierende WGS halber, in dieser Form und im Einvernehmen mit Dipl.-Ing Kolja Bromberger, dar. Die Verantwortlichkeit für Form und Richtigkeit der Darstellung sowie jegliche Interpretation der Ergebnisse liegt beim Autor selbst.

6 Zusammenfassung

Drei Wasserstoffgenerator-Systeme (WGS) auf Basis chemischer Hydride wurden in dieser Arbeit als Labormuster ausgelegt, gefertigt und in ihren Betriebseigenschaften analysiert. Es wurden ein 20 W_{el} -WGS und zwei 100 W_{el} -WGS untersucht.

Als chemische Hydride wurden Amminboran und Natriumborhydrid ausgewählt. Aufgrund ihrer vergleichsweise einfachen Lagerfähigkeit, ihren moderaten Freisetzungsbedingungen und ihrer volumetrisch wie gravimetrisch hohen Wasserstoffdichten erschienen sie in besonderer Weise geeignet für Wasserstoffgeneratoren im Kleinleistungsbereich. Zwar zeigen diese chemischen Hydride zurzeit hinsichtlich ihrer Kosten, ihrer Energieeffizienz bei der Herstellung und ihrer Umweltverträglichkeit keine Vorteile gegenüber verdichtetem Wasserstoff, jedoch besitzen sie mit ihrer hohen, auf das Hydrid bezogenen Energiedichte ein positives Alleinstellungsmerkmal. Bei der Entwicklung der WGS standen daher neben der Betriebszuverlässigkeit und Regelbarkeit die Optimierung der systembezogenen Energiedichte $\rho_{chem,WGS}$ im Fokus.

Im Rahmen der Optimierung der Wasserstoffquelle für ein 20 W_{el} -WGS basierend auf der Thermolyse von Amminboran wurde eine vorteilhafte Konzentrationsabhängigkeit des H_2 -Freisetzungsverhaltens von Amminboran (AB) im organischen Lösungsmittel Triglyme (TG) gefunden. Mittels Gasvolumetrie konnte die konzentrationsabhängige Überlagerung mindestens zweier Desorptionereignisse gefunden werden. Anhand von ^{11}B -NMR-Messungen konnte als Ursache der Überlagerung eine konzentrationsabhängige Bildung des auf die Wasserstofffreisetzung beschleunigend wirkenden Intermediates DADB (Diammoniat von Diboran) gefunden werden. Ein Optimum der Wasserstofffreisetzungsgeschwindigkeit findet sich für AB-TG-Lösungen nahe der Sättigungskonzentration von AB in TG bei etwa $6,5 M_{AB}$. Solche Lösungen zeigen bei $90^\circ C$ bzw. $100^\circ C$ und Reaktionszeiten von 30 bzw. 70 min einen Umsatz von $Y = 0,9$. Bei Temperaturen $>100^\circ C$ neigt die Wasserstoffquelle während der Zersetzung zur Polymerbildung, was bei (semi-)kontinuierlichem Betrieb zu Störungen des WGS führt. Der entwickelte Reaktor besitzt aufgrund seiner hohen Heizenergie bezüglich der Ausgangsleistung eine Systemeffizienz von $\eta^*_{WGS} = 0,63$. Bei einer ideal angenommenen Abwärmennutzung lässt sich aus seiner thermischen Analyse eine Effizienzerhöhung auf $\eta^*_{WGS} = 0,77$ erwarten. Die Regelbarkeit des Systems ist durch Einstellung der Reaktortemperatur möglich. Aufgrund der zur Pumpbarkeit benötigten Verdünnung des chemischen Hydrids durch Triglyme und der niedrigen

Systemeffizienz besitzt das 20 W_{el} -WGS eine gegenüber 800-bar- H_2 -Drucktanks stark reduzierte Energiedichte von $\rho_{chem,WGS} < 0,57$ kWh/kg.

Ähnliches gilt für das 100 W_{el} -WGS auf Basis einer sauren Hydrolyse von Amminboran durch Salzsäure. Trotz hoher Umsätze ($Y \sim 0,95$) tragen hier sowohl das zur Verflüssigung der Wasserstoffquelle erforderliche Wassergewicht, als auch die große, zur Abführung der hohen Reaktionswärme erforderliche Reaktorfläche zu einer Verringerung der Energiedichte des WGS bei. Das entwickelte WGS weist eine Energiedichte von 0,54 kWh/kg auf. Berechnungen unter Berücksichtigung optimaler Stöchiometrie und Modellannahmen zur Reaktormasse lassen eine Energiedichte (bei unendlich langer Laufzeit) von $\rho_{chem,WGS} = 1,1$ kWh/kg und damit eine mit 800-bar- H_2 -Drucktanks vergleichbare Energiedichte erwarten.

Das 100 W_{el} -WGS auf Basis einer sauren Hydrolyse von Natriumborhydrid durch wässrige Ameisensäure zeigt einen signifikanten Energiedichtevorteil gegenüber den Amminboran basierten Systemen und sogar gegenüber 800-bar- H_2 -Drucktanks ($\rho_{chem,WGS} > 1,1$ kWh/kg ab etwa 3 kWh Energieinhalt der Wasserstoffquelle). Zum einen liegt dieser Vorteil in der für das System optimierten, hochdichten Wasserstoffquelle ($\rho_{chem,WQ} = 1,65$ kWh/kg) mit geringem Wasser- und Säureeinsatz und hohen erreichten Umsätzen von $Y = 0,98$ begründet. Zum anderen kommt dieses WGS zur Regelung der Ausgangsleistung mit wenigen leichten und kleinen Komponenten ($\sim 3 - 5$ kg und < 5 l) aus. Gegenüber Direktmethanol-Brennstoffzellensysteme ($\sim 1,8$ kWh/kg) zeigt sich jedoch kein Energiedichtevorteil. Darüber hinaus zeigt sich hinsichtlich seiner thermischen Verteilung das WGS nicht optimiert, sodass im WGS-Betrieb aufgrund von Verdampfungseffekten die Umsätze nur $Y = 0,8$ betragen. Des Weiteren ist im Fall einer Weiterentwicklung des WGS die massive Schaumbildung während der H_2 -freisetzenden Reaktion zu beachten. Dieser Schaum füllt bei voranschreitendem Betrieb den Reaktorraum aus und kann in angrenzende Verbinder eindringen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass WGS auf Basis chemischer Hydride zur Versorgung von PEM-Brennstoffzellensystemen für den Kleinleistungsbereich nur bedingt geeignet sind. Alle in dieser Arbeit entwickelten WGS weisen gegenüber der Konkurrenztechnologie der Direktmethanolbrennstoffzell-Systemen eine geringere Energiedichte auf. Die hohe Energiedichte der chemischen Hydride konnte, aufgrund der Kleinbauweise der WGS und den damit einhergehenden verfahrenstechnischen Einschränkungen, zur Prozessierung der entstehenden, vielphasigen Gemische auf Systemebene nicht übertragen werden. Durch eine genaue Beschreibung des Zersetzungsverhaltens von Amminboran in Triglyme konnte jedoch ein wichtiger Beitrag zur Entwicklung von WGS aller Leistungsklassen, welche auf diesem Hydrid basieren, geleistet werden.

7 Ausblick

Der Fokus dieser Arbeit lag in der prinzipiellen Entwicklung von Wasserstoffgenerator-Systemen mit einem hohen Energiedichtepotential. Es wurde daher keine endgültige Optimierung einzelner Systeme und Komponenten durchgeführt.

Die entwickelten Wasserstoffgenerator-Systeme, die auf einen regelbaren Betrieb durch das Pumpen eines flüssigen Hydrides abzielen, zeigen sich im Betrieb durch schlecht lösliche oder schaubildende Edukte, Intermediate und Produkte behindert. Die eingesetzten Hydride bedürfen zu ihrer Prozessierung daher Lösungsmitteln, Zusätzen oder Moderatorsubstanzen, welche die Energiedichte der Wasserstoffquelle und damit die des gesamten Wasserstoffgenerator-Systems stark absenken.

Aus chemischer Sicht ist daher eine weitere Optimierung der chemischen Hydride und ihres H_2 -Freisetzungsverhaltens notwendig. Es wären vor allem solche chemischen Hydride für die hier untersuchten Systemkonzepte von Vorteil, welche im gewählten Reaktionsmedium innerhalb eines Temperaturbereichs von -20 bis $+120^\circ C$ einen flüssigen Phasenzustand hinsichtlich ihrer Edukte, Intermediate und Produkte aufweisen und von $-20^\circ C$ bis $+50^\circ C$ lagerstabil sind.

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist eine Festkörperprozessierung mit geringem Komponentengewicht und -volumen notwendig, um Energiedichteeinschränkungen zu vermeiden. Dazu sind Innovationen wie miniaturisierte Dosierungsvorrichtungen und Reaktoren notwendig, welche mit festen, suspensiven und flüssigen Medien betrieben werden können. Zuletzt ist die lageunabhängige Trennung von festen, flüssigen und gasförmigen Produkten ein wichtiges Kriterium, um Wasserstoffgenerator-Systeme auf Basis chemischer Hydride gegenüber etwa Druckspeichersystemen zu etablieren.

Bis dahin bleibt eine Versorgung von PEM-Brennstoffzellen im Kleinleistungsbereich durch Wasserstoffgenerator-Systeme auf Basis chemischer Hydride unpraktikabel.

Anhang

A1 Ergänzende Informationen zu den Grundlagen

Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff^[23]:

Molekularer Wasserstoff H_2 ist unter Standardbedingungen gasförmig, geruch- und geschmacklos. Er besteht aus zwei kovalent gebundenen Wasserstoffatomen, welche drei natürlichen Isotopen 1H (99,985 %), Deuterium 2H (0,0145 %) und Tritium 3H ($2,0141 \cdot 10^{-15}$ %).^[23] zugeordnet werden können. Das Proton eines Wasserstoffatoms kann zwei verschiedene Kernspinzustände annehmen ($I = \pm 1/2$). Molekularer Wasserstoff H_2 ist demnach ein Isotopengemisch, dessen Konstituenten jeweils zwei verschiedene Kernspinzustände ausbilden; nämlich Ortho- und Parawasserstoff (siehe *Flüssigwasserstoff*).

Herstellung von Flüssigwasserstoff:

Das Linde-Verfahren - die technisch einfachste Methode zur Gasverflüssigung - basiert auf der Kompression und anschließend isenthalp geführten Relaxation eines Gases oder Gasgemisches. Voraussetzung dieser Methode ist, dass die Relaxation mit einer Temperaturerniedrigung des zu verflüssigenden Gases einhergeht. Ein solches Verhalten kommt in einem positiven Joule-Thompson-Koeffizient gemäß Gleichung (A- 1) zum Ausdruck. Wasserstoff jedoch erwärmt sich infolge einer Entspannung bei Raumtemperatur, besitzt also einen negativen Joule-Thompson-Koeffizienten. Dieses Verhalten liegt in den intermolekularen Wechselwirkungseigenschaften und dem Eigenvolumen des Wasserstoffs begründet und kommt in Form der Van-der-Waalschen Koeffizienten a und b in Gleichung (A- 1) zum Ausdruck.

Ein solches Verhalten ist druckabhängig und unter Standardbedingungen nur für wenige reale Gase zu beobachten. Die Temperatur, bei denen der Joule-Thompson-Koeffizient das Vorzeichen wechselt, wird als Inversionstemperatur bezeichnet und liegt im Falle von Wasserstoff bei Standarddruck bei $T_{inv} = 202$ K (siehe Abbildung 2-4).

$$\mu_{JT} = \left. \frac{\delta T}{\delta p} \right|_H = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1) = \frac{2a}{k_B T} \left(\frac{V - Nb}{V} \right)^2 - b \quad (\text{A- 1})$$

μ_{JT} bezeichnet den Joule-Thompson-Koeffizienten, C_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck, a den Wärmeausdehnungskoeffizienten, k_B die Boltzmannkonstante und N die Anzahl an Freiheitsgraden des Gases.

Aufgrund der niedrigen Inversionstemperatur von Wasserstoff muss der Verflüssigung durch das Lindeverfahren eine Vorkühlung vorausgehen. Technisch geschieht dies mithilfe von vergleichsweise günstigem Flüssigstickstoff (77 K). Da eine solche Kühlung durch das Linde-Verfahren energieintensiv ist, liegt der theoretische bzw. praktische Arbeitsaufwand, der zur Wasserstoffverflüssigung notwendig ist, mit $W_{theoretisch} = 3,1 \text{ kWh kg}^{-1}$ respektive $W_{real} = 15,2 \text{ kWh kg}^{-1}$ [77] weit auseinander. Der praktisch benötigte Arbeitsaufwand entspricht etwa einem Drittel der chemischen Energiedichte $\rho_{chem,m}$ des Wasserstoffes und ist somit im Vergleich zur Kompression von gasförmigem Wasserstoff hoch.

Nach der Wasserstoffverflüssigung ist ein weiterer Arbeitsschritt vonnöten, um eine nachträgliche Erwärmung und ein damit verbundenes Abdampfen der Flüssigkeit zu minimieren. Dieser Schritt besteht in der Überleitung des Wasserstoffs über paramagnetische Stoffe hoher Oberfläche wie Aktivkohle^[78], Wolfram-, oder Chromoxid. Dieser Schritt ist notwendig, da die beiden Wasserstoffkerne unterschiedliche Bindungsenergien aufweisen, je nachdem, ob die Kernspins der Molekülatome parallel oder antiparallel (ortho bzw. -para) ausgerichtet sind. Die Gleichgewichtsverteilung beider Spinkonfigurationen ist temperaturabhängig und führt im Falle einer Abkühlung des Flüssigwasserstoffes zur Freisetzung des Differenzbetrages der Bindungsenergie der para- und ortho-Bindung. Dieser Differenzenergiebetrag ist temperaturabhängig und liegt dem Betrag nach, bei $T = 33 \text{ K}$ in der gleichen Größenordnung, wie die Verdampfungsenthalpie des Wasserstoffs. So führt der freiwerdende Energiebetrag zur Verdampfung eines nicht unerheblichen Teils des Flüssigwasserstoffes. Die Einstellung dieser Gleichgewichtsverteilung und das damit verbundene Abdampfen vollziehen sich ohne äußeres Zutun innerhalb von Jahren. Um eine Abdampfung in einem Flüssigwasserstoffspeichersystem vorzubeugen, muss die beschriebene Spinumstellung vor der Befüllung eines Flüssigwasserstofftanks katalysiert werden.

Die *Wasserstoffdynamik* ist die Zeitableitung des Wasserstoffvolumenstroms und beschreibt wie schnell der Wasserstoffstrom auf Bedarfswechsel des BZS angepasst werden muss. Die diesbezüglichen Anforderungen der Brennstoffzelle hängen von der Betriebsführung des BZS ab. Die BZS dieser Leistungsklasse laden meist einen kleinen, elektrischen Akkumulator, welcher auf Lastwechsel der Anwendung reagiert. Der Ladestrom und die Ladespannung des Akkumulators werden konstant gehalten, sodass der Wasserstoffbedarf aus dem Wasserstoffgenerator ebenfalls weitgehend konstant ist^[49].

A2 Ergänzende Informationen zum Wasserstoffgenerator-System zur Amminboran-Thermolyse

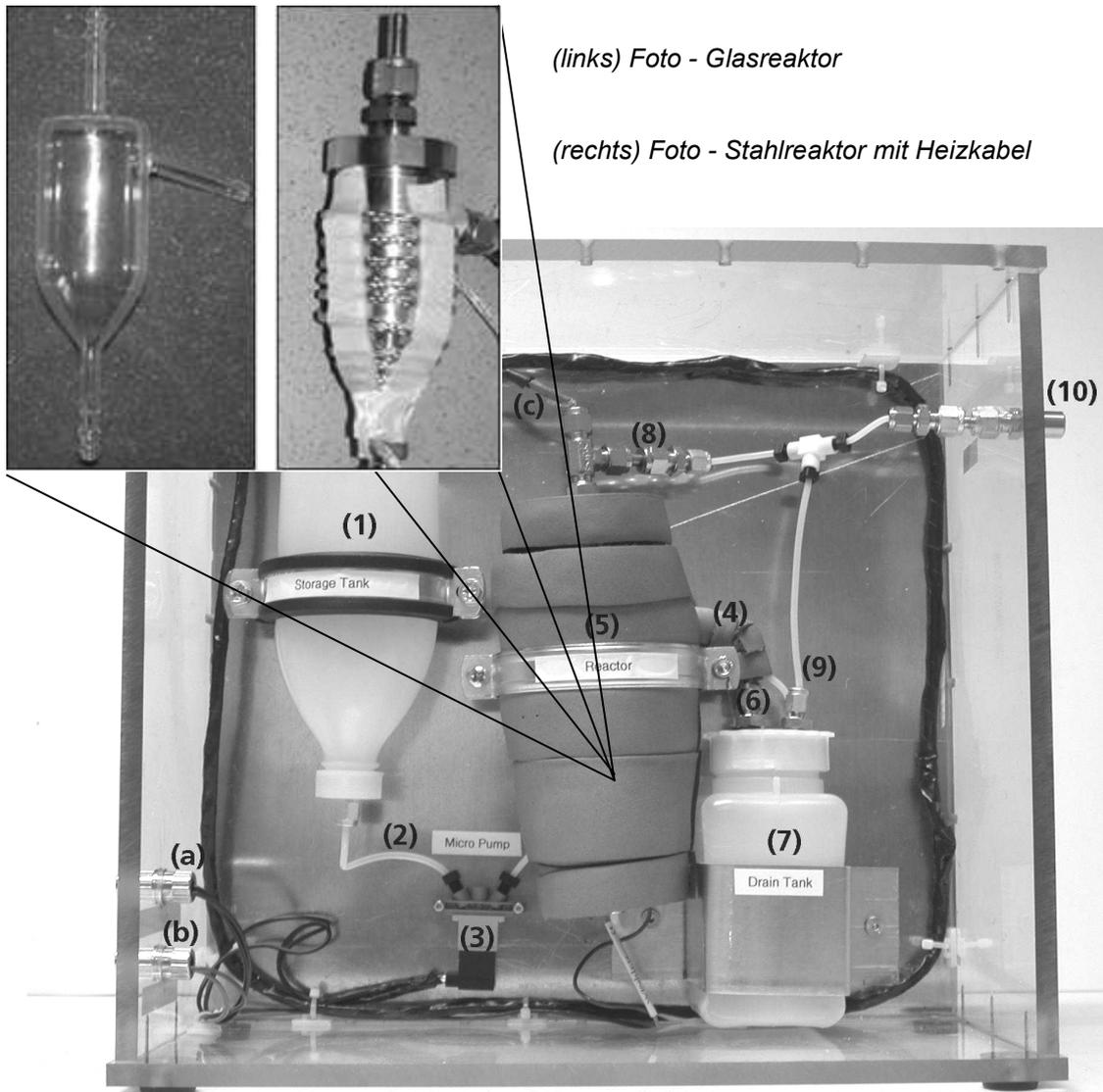


Abbildung A- 1: Wasserstoffgenerator-System auf Basis der Amminboran-Thermolyse – (1) Vorratsbehälter der WQ; (2) Lösungsfilter und PTFE-Schlauchverbinder; (3) Mikrodosierpumpe; (4) Reaktorausgang ; (5) Reaktorbehälter + Isolierung; (6) Anschluss an Auffangbehälter; (7) Auffangbehälter; (8) und (9) Wasserstoffableitung von Reaktor und Auffangbehälter; (10) Gasanschluss des WGS (a) Anschlussbuchse Pumpe; (b) und (c) Anschlussbuchse und Zuführung der Thermoelemente.

A3 Ergänzende Informationen zur Auswahl des Systemkonzeptes des Wasserstoffgenerator-Systems zur Amminboran-Hydrolyse

A3.1 Bewertungskategorien und ihre Gewichtung

Die für die Auswahl des Systemkonzeptes relevanten Kriterien orientierten sich sowohl an den in Unterkapitel 2.2 dargestellten Anforderungen der Anwendung und der Brennstoffzelle als auch an dem Zeitaufwand, der für eine Entwicklung des jeweiligen Systems zu erwarten ist. Da bei allen vorgestellten Systemen eine zusätzliche Filtereinheit zur Erhöhung der Gasqualität angenommen wird, wird diese Anforderung nicht als Bewertungskategorie ausgewählt.

Die Systemstabilität wird in die Bewertungskategorien Störanfälligkeit und Zuverlässigkeit unterteilt und getrennt bewertet. Die Störanfälligkeit berücksichtigt die Anfälligkeit der verbauten Komponenten und ihrer Anordnung gegenüber äußeren, nicht betriebsbedingten Einwirkungen auf das WGS²⁴. Die Zuverlässigkeit beschreibt die Aussicht auf einen störungsfreien Betrieb, beispielsweise auf der Basis der Langlebigkeit der einsetzbaren Komponenten oder ihrer Toleranz gegenüber äußerer Kraftereinwirkung. Die Kategorie des Zeitaufwands ist die Bewertung der Aussicht auf die Fertigstellung eines Prototypensystems innerhalb eines Zeitraumes von ein- bis anderthalb Jahren. Die Energiedichte der WQ beinhaltet alle für den Betrieb notwendigen Stoffe, wie beispielsweise das chem. Hydrid, Wasser, die Säure, die Stabilisatoren, die Moderatoren etc..

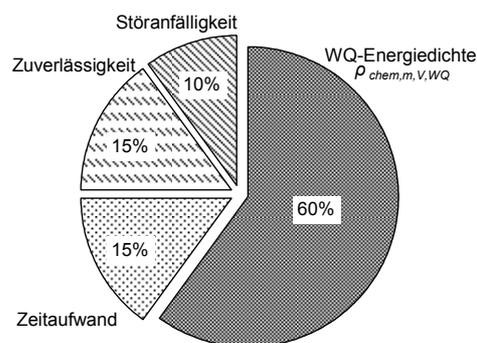


Abbildung A- 2: Gewichtung der Bewertungskategorien bei der Konzeptauswahl

In einer Einzelbewertung wurden den im Folgenden beschriebenen Konzepten in den vier Bewertungskategorien jeweils 0 bis 10 Punkte vergeben (von 0 für schlecht bis 10 für sehr gut) und nach der in Abbildung A- 2 dargestellten Gewichtung aufgerechnet.

²⁴ Alle betrachteten Systeme sind lageabhängig. Dies wurde daher nicht als Auswahlkriterium herangezogen

A3.2 Einzelbewertungen der Systemkonzepte zur AB-Hydrolyse

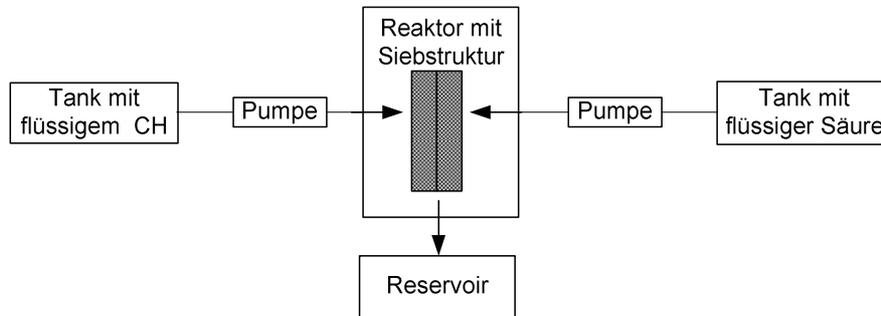
Dosierung von wässriger Hydridlösung und Säure über eine Siebstruktur

Abbildung A- 3: Sowohl die chemische Hydridlösung, als auch die Säure werden flüssig vorgehalten und über zwei Pumpen in den Reaktor gefördert. Dort werden sie über eine Sieb- oder Fleecestruktur geleitet, um die heftige Reaktion durch eine Erhöhung der Oberfläche zu moderieren.

Das Konzept verspricht ein gutes Wärmemanagement. Sowohl Größe als auch Material und Strukturierung des Siebes bzw. Fleeces haben Einfluss auf Transport und Reaktionsverhalten der Reaktanten. Auch die Zuverlässigkeit des Systems über mehrere Tankbeladungen, hängt kritisch von der Materialbeständigkeit der Verteilerstrukturen ab. Da sowohl Edukte, Intermediate und Produkte stets in Lösung gehalten werden müssen, um einer Verstopfung der Sieb-/Fleecestruktur vorzubeugen, (NH_4Cl or H_3BO_3 haben ein geringes Löslichkeitsprodukt), ist mit einer geringen Energiedichte der Wasserstoffquelle zu rechnen. In Tabelle A- 1 ist die Bewertung zur Dosierung von wässriger Hydridlösung und Säure über eine Siebstruktur zusammengefasst.

Tabelle A- 1: Bewertungstabelle zur „Dosierung von wässriger Hydrid-Lösung und Säure über eine Siebstruktur“

Kriterium	Beschreibung	Punkte
$\rho_{chem,m,V,WQ-WGS}$	Gering, vollständig verflüssigtes chem. System	5
Zeitaufwand	Gering: Siebstruktur muss optimiert werden	8
Zuverlässigkeit	Hoch, wenn alle Produkte in Lösung gehalten werden	8
Störanfälligkeit	Moderat bis gering: zwei Pumpen und Siebe	7

Dosierung von Feststoff (Pellets)

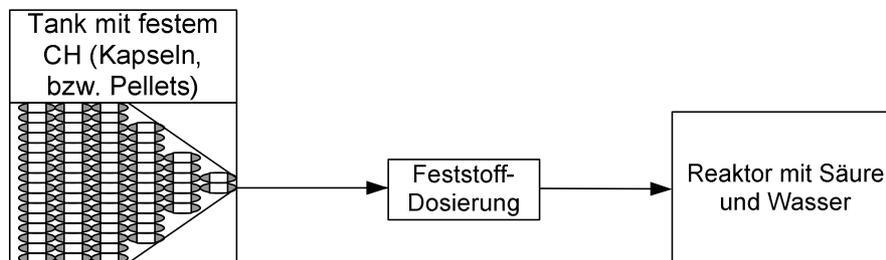


Abbildung A- 4: Das feste chemische Hydrid wird gekapselt oder in Pellets vorgehalten und über ein Feststoff-Dosierungssystem in hochkonzentrierte Säure überführt.

Dieses Konzept hat dank weitgehender Wasserfreiheit die höchste WQ-Energiedichte. Die Produkte werden einfach samt Säuretank beseitigt und durch einen gefüllten Säuretank ersetzt. Das benötigte Dosierungssystem sollte aus einer Hochpräzisionsmechanik mit geringer Leistungsaufnahme bestehen und müsste speziell zu diesem Zweck entwickelt werden (Dosierungsmengen von g/min). Der Zeitaufwand zur Fertigung und Entwicklung einer solchen Dosierung ist hoch. Zudem wird die Zuverlässigkeit aufgrund von geringer Homogenisierung der Reaktanten als herabgesetzt und die Störanfälligkeit aufgrund der eingesetzten Feinmechanik als erhöht eingeschätzt. In Tabelle A- 2 ist die Bewertung zur Dosierung von wässriger Hydrid-Lösung und Säure über eine Siebstruktur zusammengefasst.

Tabelle A- 2: Bewertungstabelle zur „Dosierung von Feststoff-(Pellets)“

Kriterium	Beschreibung	Punkte
$\tau_{chem,m,V,WQ,WGS}$	Höchste: festes chem. Hydrid, geringster H ₂ O Bedarf	10
Zeitaufwand	Hoch: Mikrodosierung muss entwickelt werden	5
Zuverlässigkeit	Moderat: Salzbildung könnte Dosierung blockieren	6
Störanfälligkeit	Moderat: Festkörperdosierung Störanfällig	6

Dieses Konzept ist aufgrund der geringen Verfügbarkeit der Feststoffdosierung nicht weiter verfolgt worden. Jedoch ist die Dosierung von Pellets bei Generatoren mit größerer Wasserstoffabgabeleistung zu bevorzugen, da sie eine geringe Wassermenge benötigt und weitgehend unabhängig vom chemischen Hydrid eingesetzt werden kann, sofern dieses unter den Lagerbedingungen in fester Form stabil ist.

Dosierung über Kapillare von flüssiger WQ in Mikroreaktor-System

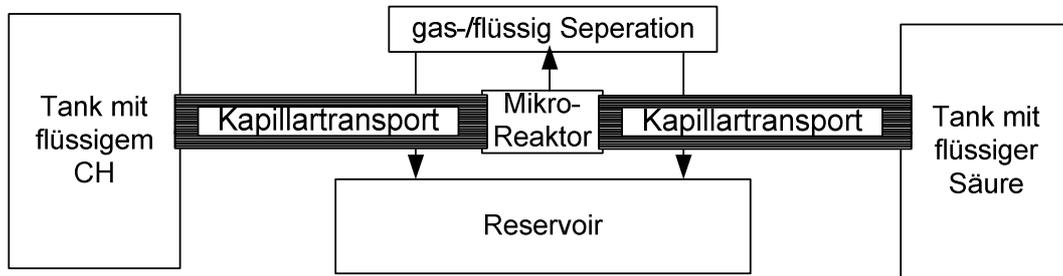


Abbildung A- 5: Sowohl Säure als auch das chemische Hydrid werden in flüssiger Form vorgehalten. Beide werden über Kapillarstrukturen in einen Mikroreaktor transportiert. Der Wasserstoff (H) wird gegen einen konstanten Druck freigesetzt und über eine gas-/flüssig Separation abgetrennt. Die Produkte werden in einem abnehmbaren Reservoir gesammelt.

Eine solche Mikroreaktortechnik ermöglicht sehr hohe Wärmeübergangskoeffizienten. Die Energiedichte der WQ ist allerdings durch die Forderung der komplett flüssigen Form gering einzuschätzen.

Das Mikroreaktor-Systemkonzept beschreibt ein WGS mit sehr geringem Systemgewicht. Jedoch stellen chemische Hydride wegen ihrer Neigung zur Salzbildung während der Hydrolyse schlechte Wasserstoffquellen für eine solches Konzept dar. Auch muss mit langen Entwicklungs- und Anpassungszeiten des komplexen Kapillarsystems gerechnet werden. Weitere Herausforderungen stellen die Trennung von Gas und Flüssigkeit innerhalb der Kapillare dar. Tabelle A- 3 zeigt zusammenfassend die Bewertung einer solchen Kapillarkraftdosierung von flüssiger WQ in Mikroreaktor-Systemen.

Tabelle A- 3: Bewertungstabelle zur „Kapillarkraftdosierung von flüssiger WQ in Mikroreaktor-System“

Kriterium	Beschreibung	Punkte
$\tau_{chem,m,V,WQ,WGS}$	Gering: hoher Wasserbedarf, kompaktes System	6
Zeitaufwand	Hoch: Kapillarsystem müsste entwickelt werden	4
Zuverlässigkeit	Moderat: Salzbildung könnte Kapillare blockieren	7
Störanfälligkeit	Sehr gering: kompakter Bauweise und keine bewegten Teile	9

Dosierung des flüssigen chemischen Hydrids in feste oder flüssige Säure

Im einfachsten Systemkonzept muss das chemische Hydrid unter Betriebs- und Lagerbedingungen flüssig vorgehalten werden. Ein Risiko für ein thermischen „runaway“ besteht nicht, sofern das Hydrid lagerstabil bevorratet wird. Ein Wärmemanagement ist nur für die Reaktoreffizienz und Gasqualität vonnöten. Die Zuverlässigkeit bzw. die Störanfälligkeit ist aufgrund der geringen Systemkomplexität als hoch respektive gering einzustufen. Der Zeitaufwand zur Entwicklung des Systems wird ebenso als gering eingeschätzt. Zusammengefasst wird die Bewertung Dosierung des chemisches Hydrid in wässriger Lösung in fester oder flüssige Säure in Tabelle A-4 dargestellt.

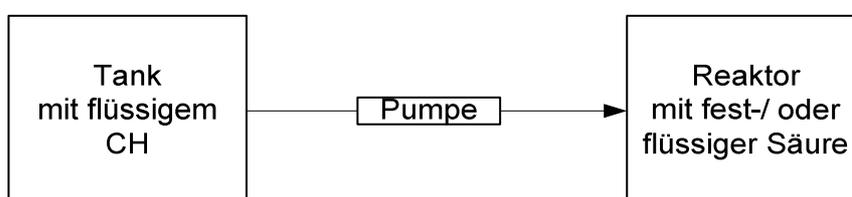


Abbildung A- 6: Das flüssige, chemische Hydrid wird über eine Pumpe in einen Behälter mit Säure überführt. Dieser Behälter bildet gleichzeitig den Reaktor, den Tank für die Säure und den Produktbehälter. Durch den Austausch beider Behälter mit frisch gefüllten Behältern wird das System wieder einsatzbereit.

Tabelle A- 4: Bewertungstabelle zur „Dosierung des flüssigen chemischen Hydrids in feste oder flüssige Säure“

Kriterium	Beschreibung	Punkte
$r_{chem,m,V,WQ,WGS}$	Moderat: erhöhter Wasserbedarf, einfaches System	8
Zeitaufwand	Sehr gering: alle Komponenten verfügbar	10
Zuverlässigkeit	Hoch: allenfalls Salzbildung könnte Verbinder blockieren	9
Störanfälligkeit	Sehr gering: kompakte Bauweise und keine bewegte Teile	10

Säuredosierung in festes oder flüssiges chemisches Hydrid

In diesem einfachen Systemkonzept, muss die Säure unter Betriebs- und Lagerbedingungen flüssig vorgehalten werden. Es besteht ein Risiko für einen thermischen „runaway“ bei ungenügendem Wärmemanagement und leicht zu thermolysierenden chem. Hydrid (wie etwa AB). In diesem Fall muss ein leistungsfähiger Wärmeübertrager oder eine hohe thermische Masse der Reaktionsmischung (Wasserzugabe) eingesetzt werden. Daher wird dieses System je nach Thermolyseneigung des Hydrids unterschiedlich bewertet. Eine zusammenfassende Bewertung zur Säuredosierung ist in Tabelle A- 5 dargestellt.

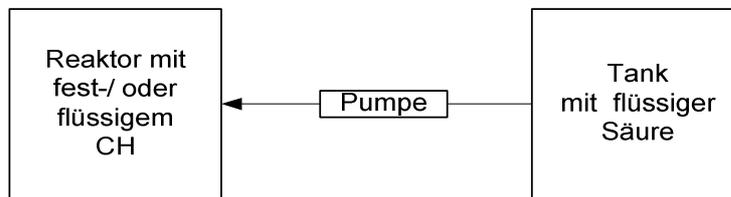


Abbildung A- 7: Die flüssige Säure (oder saure Lösung) wird über eine Pumpe in den Behälter mit dem bevorrateten, chemischen Hydrid gefördert. Dieser Behälter bildet gleichzeitig den Tank, den Reaktor und den Produktbehälter. Durch den Austausch beider Behälter durch frisch gefüllte wird das System wieder einsatzbereit.

Tabelle A- 5: Bewertungstabelle zur „Säuredosierung in festes oder flüssiges chemisches Hydrid“

Kriterium	Beschreibung	Punkte
$r_{chem,m,V,WQ,WGS}$	Hoch/Gering: wegen hohem/geringen Wasserbedarf bei Thermolyse un-/empfindlichen chem. Hydrid	8/6
Zeitaufwand	Sehr gering: Einfaches Konzept,	9
Zuverlässigkeit	Hoch/Gering: hohes/geringes „runaway“-Risiko bei Thermolyse un-/empfindlichen chem. Hydrid	8/6
Störanfälligkeit	Sehr gering: kompakte Bauweise und keine bewegte Teile	10

Diskussion der Einzelbewertungen und Konzeptwahl

Das Ergebnis der gewichteten Einzelbewertungen der Konzepte ist in Tabelle A-6 gegeben. Die Flüssigdosierung des chemischen Hydrides in feste oder flüssige Säure erreichte die höchste Punktzahl. Das einfache Konzept wird als leichtgewichtig, wenig störanfällig und verfahrenstechnisch beherrschbar eingeschätzt.

Ähnliches gilt auch für das Säuredosierungskonzept, allerdings muss ein zuverlässiger und sicherer Betrieb auch dann gewährleistet sein, wenn das chemische Hydrid nicht bis zu hohen Temperaturen thermolysebeständig ist, um eine unkontrollierte temperaturabhängige, exotherme Zersetzung zu vermeiden. Dies zieht den Einsatz von materialintensiven Kühlkonzepten oder eine Erhöhung der thermischen Masse durch erhöhten Wassereinsatz nach sich, was sich wiederum negativ auf das Systemgewicht auswirkt.

Durch eine wasserarme Säure- bzw. Hydridlösung können jedoch beide Systeme hohe Energiedichten der WQ erreichen.

Das Mikroreaktor-System wird darüber hinaus aufgrund seiner hohen massepezifischen Wärmetransports sowie dem geringen Bedarf an aktiven Bauelementen als dasjenige System mit dem höchsten Potenzial für Anwendungen im Kleinleistungsbereich gehalten. Allerdings bedarf es einer Vielzahl von Weiterentwicklungen seitens der WQ hinsichtlich des Lösungsverhaltens, der Edukte und Produkte. Desweiteren muss eine Gas-Flüssig-Phasentrennung innerhalb des Kapillarsystems entwickelt werden, welche die Kapillarkraftwirkung des Produkttransportes nicht beeinträchtigt.

Tabelle A- 6: Vergleich der Systemkonzept-Einzelbewertungen

Konzeptbezeichnung	Gewichtete Punktzahl
Dosierung des flüssigen chemischen Hydrids in feste oder flüssige Säure	8,65
Säuredosierung in festes oder flüssiges chemisches Hydrid (Hydrid ohne Thermolyseneigung)	8,35
Dosierung von Feststoff (Pellets)	8,25
Kapillarkraftdosierung von flüssiger WQ in Mikroreaktor-System	7,35
Säuredosierung in festes oder flüssiges chemisches Hydrid (bei Hydrid mit Thermolyseneigung)	6,85
Dosierung von wässriger Hydrid-Lösung und Säure über eine Siebstruktur	6,10

A4 Berechnungsgrundlagen der Reaktorkonstruktion zur Amminboran-Hydrolyse

Das Volumen- zu Oberflächenverhältnis des die Flüssigkeit umhüllenden Kuboides ist über seine halbe Tiefe b gegeben²⁵. Die Festlegung der Reaktortiefe dieses Kuboids erfolgt über Gleichung (A- 2).

$$\text{Reaktortiefe:} \quad b = \frac{V_{HCl}}{a \cdot c} = \frac{V_{HCl}(t=0)}{1/2 \cdot A_{eff}} \quad (\text{A- 2})$$

Der kritischste Punkt des Betriebes wird bei dem vorgestellten Modell kurz nach Inbetriebnahme gesehen, da hier das geringste Volumen für die Abfuhr der Reaktionswärme zur Verfügung steht. Es besteht nur aus dem anfänglich vorhandenen Säurevolumen $V_{HCl}(t=0) = 111 \text{ ml}$. Die zur Wärme abtrag benötigte Oberfläche beträgt $A_{eff} = 694,5 \text{ cm}^2$.

Die optimale Tiefe des Kuboids bei Betriebsbeginn liegt bei $b = 0,386 \text{ cm}$. Die Abmaße a und c müssen der Forderung der Aufnahme des Additivolumen bis zum Ende der Betriebslaufzeit nachkommen. Sie werden über Gleichung (2-11) mit $V(t=5 \text{ h}) = 253 \text{ ml}$ auf $a = c = 25,60 \text{ cm}$ bestimmt.

$$\text{Reaktorhöhe/-breite} \quad a = c = \sqrt{\frac{V(t=5 \text{ h})}{b}} \quad (\text{A- 3})$$

Die innere Tiefe des experimentellen Reaktors ist dadurch auf $>1,2 \text{ mm}$ beschränkt. Aus der Modellannahme folgt, dass die effektive Oberfläche bei gleichem Säurevolumen stark beschränkt (siehe Gleichung (A- 3)) ist. Ein höheres Säurevolumen könnte beispielsweise bei erhöhten Verdünnung von $c_{HCl} = 5,2 \text{ M}$ anstelle $c_{HCl} = 11,65 \text{ M}$ erreicht werden. Bei gleicher Säurekonzentration ist alternativ die Auslegung auf eine geringere Reaktorleistung von $6,5 \text{ W}_{el}$ und damit einem geringeren Wasserstoffmolenstrom von n_{H_2} (siehe Gleichung (4-11)) möglich. Die Parameter zur Berechnung des Reaktors sind in Tabelle A- 7 aufgeführt.

²⁵ da ein flacher Kuboid zwei Flächen mit $a \times c$ aufspannt

Tabelle A- 7: Parameter für die Berechnung eines optimalen und experimentellen Reaktors (durch Thermosensorankopplung beschränkten) nach (4-11)

Randbedingungen	Abk.	Wert
Elektrisch äquivalente Wasserstoffleistung (optimal)	P_{el}	20 W
Betriebszeit (optimal)	t	5 h
Elektrisch äquivalente Wasserstoffleistung (experimentell)	P_{el}	6,5 W
Betriebszeit (experimentell)	t	15,8 h
Umsatzkoeffizient	Y	0,9
Stöchiometrisches Verhältnis von Säure zu H_2	v_{HCl}/v_{H_2}	3 mol/mol
Reaktionsenthalpie	$\Delta_m H_r$	-65 kJ/mol _{H₂}
Initiales HCl- Volumen	$V_{HCl}(t=0)$	111 ml
Wärmeleitübergangskoeffizient	K	5 W/m ² K
Säurekonzentration	C_{HCl}	11,65 M
Konzentration AB	C_{AB}	25 Gew%
Max. Reaktorbetriebstemperatur	$T_{Betr.}/\Delta T$	70 °C/50 °C

Das Reaktormaterial wurde anhand seines massenspezifischen E-Modules, seiner Wärmeleitfähigkeitseigenschaften und seiner Hochtemperaturbeständigkeit gegen hochkonzentrierte Säuren ausgewählt. Der Einsatz heißer Salzsäure und chemischer Hydride, die meist als starke Reduktionsmittel darstellen, führt zu einer Korrosionsgefahr selbst für hochlegierte Stähle. So sind Kunststoffe oder beschichteter Stahl als Reaktormaterial als Konstruktionswerkstoff zu bevorzugen. Bei einer Auswahl zwischen hochdichtem Polypropylen, Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen oder Polysulfon fällt die Wahl auf Polysulfon (höchstes spezifischen E-Modul von 2,1 GPacm³/g und vergleichsweise gute Wärmeleitfähigkeit von 0,24 W/mK sowie extrem hohen Säurestabilität).

Die Reaktorhalbschalen sind nach den in Tabelle 4-3 gegebenen Abmaßen samt Dichtungsnut aus dem PSU Vollmaterial gefräst. Die Bohrungen sind durch einen Standbohrmaschine eingebracht. Zur Abdichtung der Bohrungen dienen PVDF O-Ringe. Die Anschlüsse für Zu- und Abflüsse sowie der Thermoelemente sind durch Teflonschlauchfittings realisiert.

A5 Experimentelle Parameter und Daten zur thermischen Analyse des Reaktors zur Amminboran-Hydrolyse

Die Parameter der Experimente zur thermischen Reaktorcharakterisierung sind in Tabelle A- 8 angegeben.

Tabelle A- 8: Parameter der Experimente zur thermischen Reaktorcharakterisierung und des Betriebsverhaltens

Parameter	Abk.	Wert
Säurekonzentration	c_{HCl}	11,65 M
Initiales HCl- Volumen	$V_{HCl}(t=0)$	111 ml
AB-Lösungskonzentration	c_{AB}	8,1 M
AB-Lösungsdichte	ρ_{AB}	0.92 g/ml
AB-Lösungs-Zufuhr	dV_{AB}/dt	0,22 – 0,55 ml/min
Elektrisch äquivalente Wasserstoffleistung	P_{el}	9,5 - 25 W
Verharren auf einem Betriebspunkt	Δt	~10 min
Umgebungstemperatur (Lösungstemperatur $t=0$)	T_{Umg}	20 °C

Das Ergebnis der Experimente zur thermischen Reaktorcharakterisierung ist für die verschiedenen äquivalenten Wasserstoffleistungen P_{el} in Tabelle A- 9 angegeben.

Tabelle A- 9: Wasserstoffleistungsabhängige Temperaturverteilung* des experimentellen Reaktors

P_{el} [W]	$T_{1a}(PSU)$ [°C]	$T_{1f}(flüssig)$ [°C]	$T_{2a}(PSU)$ [°C]	$T_{2f}(flüssig)$ [°C]	$T_{3a}(PSU)$ [°C]	$T_{3g}(gas)$ [°C]	T_{Umg} [°C]
9,5	27	28	31	43	23	25	20
15,0	31	34	35	53	28	29	20
19,0	32	36	40	54	32	34	20
23,0	35	41	45	65	38	40	20
25,0	36	42	46	66	39	41	20

*Alle angegebenen Temperaturen sind der statistische Mittelwert aus einer Messung von etwa 10 min Dauer und werden mit einem Fehler von ± 2 °C angegeben

Anhand der Messdaten und dem durch Gleichung A-5 beschriebenen Berechnungsmodell (siehe Abbildung in Tabelle A- 10) lässt sich ein K_{eff} ermitteln.

Nach dem neuen Modell werden drei unterschiedliche, thermische Ankopplungssituationen der Wärmequelle zur Reaktorwand angenommen (K_1 , K_2 und K_3). Zum einen eine Ankopplung über in eine bewegte Flüssigphase nahe des Reaktionszentrums. Dieser Übergang ist durch ($T_{2i} - T_{2o} = \Delta T_1$) charakterisiert. Eine weitere Ankopplung über die bewegte Flüssigphase zur Gas-/Dampfphase ($T_{2i} - T_{3a} = \Delta T_2$) und eine Dritte verläuft von der bewegten Flüssigphase über die ruhige Flüssigphase Reaktorwand ($T_{2i} - T_{1a} = \Delta T_3$). Über eine Symmetrievermutung (siehe Abbildung a) in Tabelle A- 10) lassen sich die Anteile am gesamten Wärmeausstrag über die betroffenen Flächenanteilen wie folgt gewichten: $A_2 = A_3 = 4/9 A_{ges}$ und $A_1 = 1/9 A_{ges}$ (siehe Abbildung b) in Tabelle A- 10). Mit der existierenden Reaktorgesamtfläche $A_{ges} = 174 \text{ cm}^2$ und der Annahme eines des parallelen Abtransportes kann anhand Gleichung ein neuer effektiver K-Wert berechnet werden.

Effektiver, thermischer Überganskoeffizient

$$K_{eff}(P_{el}) = \frac{1}{A_{ges} \left(\frac{1 \Delta T_1}{9 \dot{Q}_{eff}} + \frac{4 \Delta T_2}{9 \dot{Q}_{eff}} + \frac{4 \Delta T_3}{9 \dot{Q}_{eff}} \right)} \quad (\text{A- 4})$$

$$= \frac{1}{\left(\frac{1}{9 K_1} + \frac{4}{9 K_2} + \frac{4}{9 K_3} \right)}$$

Tabelle A- 10: Berechnungen zu K_{eff} nach Gleichung (A- 4) basierend auf der Temperaturverteilung aus Tabelle A- 9.

P_{el} [W]	K_{eff} [W/m ² K]	*
9,5	15,1	a)
15,3	15,7	
18,0	16,1	
22,8	15,2	
25,0	16,1	

*Die Abbildung in Tabelle A- 10 zeigt a) die Aufteilung der Flächen unterschiedlicher Ankopplungssituationen und b) das „Ersatzschaltbild“ für die Berechnung von K_{eff} .

A6 Ergänzende Informationen zum Wasserstoffgenerator-System zur Hydrolyse von festem Natriumborhydrid

Aufgrund des zu erwarteten Hochtemperatur-Lagerverhaltens der stabilisierten NBH-Lösung wird ein Ansatz zur Optimierung der Wasserstoffquelle untersucht. Anstelle einer NaOH-stabilisierten, wässrigen NBH-Lösung wurde festes NBH verwendet, welches durch die Zudosierung von Wasser-Ameisensäure-Lösung zur Hydrolyse gebracht wird.

A6.1 Untersuchung der Wasserstoffquelle

Um die chemische Energiedichte der Wasserstoffquelle, basierend auf festem NBH, zu optimieren, wird eine bestimmte Menge NaBH_4 mit Wasser-Säure-Lösungen verschiedener Konzentrationen umgesetzt und die Wasserstoffentwicklungscharakteristika der Hydrolysereaktion beobachtet.

Voruntersuchungen zum Umsatz von festem NBH mittels einer Wasser-Säure-Lösung zeigen eine starke Abhängigkeit innerhalb der Homogenisierungsbedingungen der wasserarmen Produktsuspension. Um geometrische Einflüsse und Einflüsse der Flüssigkeitsverteilung möglichst betriebsnah abzubilden, werden die Experimente zur Optimierung der Wasserstoffquelle in einem dem Betriebsreaktor sehr ähnlichen Aufbau realisiert.

Daher erfolgt in diesen Experimenten die Dosierung der Wasser-Säure-Lösung mittels einer Mikrodosierpumpe über ein PTFE-Steigröhrchen, das von einer NBH Pelletschüttung umgeben ist. Rohr und Schüttung befinden sich in einem zylindrischen Glaskolben, um eine optische Kontrolle der Reaktantenmischung zu gewährleisten. Die Schüttung ist mittels segmentierender Scheiben in vier Ebenen geteilt. Das Steigrohr ist mit Bohrungen versehen, um die Wasser-Säure-Lösung möglichst homogen über seine Steighöhe mit der NBH-Schüttung in Kontakt zu bringen. Der Wasserstoffgasfluss wird über eine Kühlfalle geleitet und mittels einer Gasuhr gemessen. Die Pumpgeschwindigkeit wird so gewählt, dass der entstehende Wasserstoffgasfluss etwa $0,75 \text{ NI/min}$ entspricht (ca. $55 W_{\text{el}}$ bei $\eta_{\text{BZ}} = 0,4$).

Das Ergebnis hinsichtlich der Optimierung der Energiedichte ist in Abbildung A- 8 dargestellt. Die relative Wasserstoffausbeute aller Versuche liegt zwischen 89 % und 96 %, bezogen auf $4 \text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{NaBH}_4}$. Der benötigte Eintrag der verwendeten Wasser-Säure-Lösung (nicht dargestellt), wird in ein Stoffmengenverhältnis der Edukte umgerechnet, welches die Zusammensetzung der WQ wiedergibt (siehe Abbildung A- 8 oben). Auf Basis der Ausbeute und der molaren Zusammensetzung wurde eine chem. Energiedichte der WQ errechnet. Diese erreicht im optimalen Fall mit 1,5 (1,8) kWh/kg(l) ihr Maximum bei eine Säurekonzentration von 64 Gew.-% oder einem

Stoffmengenverhältnis von $n_{\text{NBH}}/n_{\text{HCOOH}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$ von $1 \text{ mol}_{\text{NBH}}/2 \text{ mol}_{\text{HCOOH}}/2,5 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}$. Die Zusammensetzung der energiedichteoptimierten Speicherlösung ist in Tabelle A- 11 gegeben.

Eine mögliche Begründung dieses nach Gleichung (5-1) unterstöchiometrischen Umsatzverhaltens bezüglich des Wassers, sieht der Autor in der gleichzeitig erhöhten Kolbentemperatur von 80-90 °C und der damit einhergehenden Dampfentwicklung, die durch eine mit der Säurekonzentration steigende Kondensatmasse belegt ist. Wie vielfach berichtet, führt Wasserdampf^[43] im Beisein von Katalysatoren schon in einer Stöchiometrie von $n_{\text{NBH}}/n_{\text{H}_2\text{O}}=1 \text{ mol}_{\text{NBH}}/2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}$ zur vollständigen Hydrolyse von NBH und so zu einer erhöhten Wasserstoffentwicklung gegenüber der Reaktion bei Raumtemperatur.

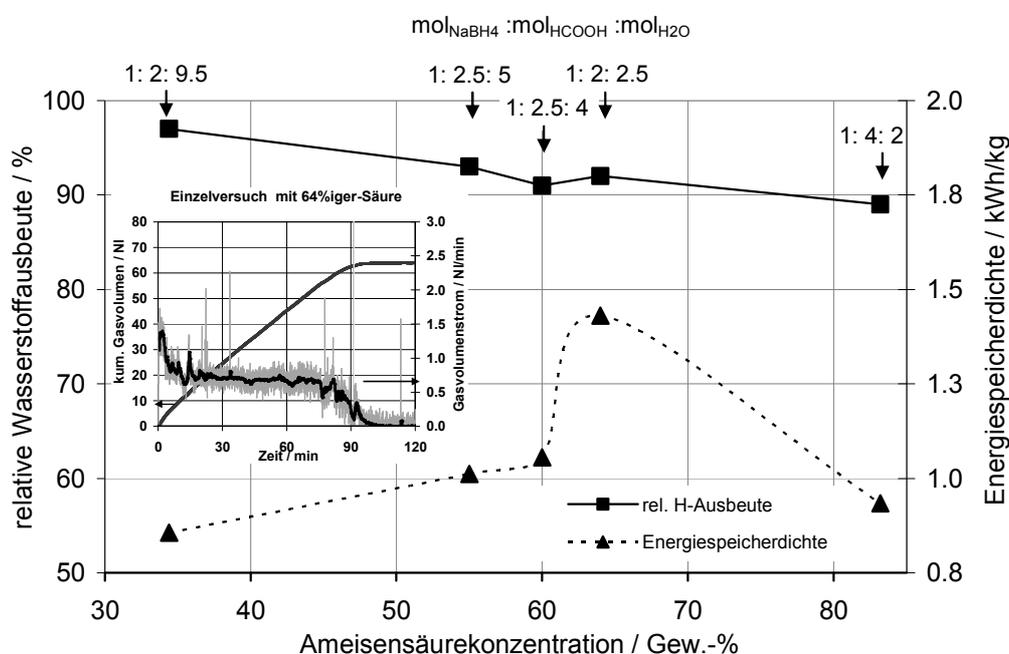


Abbildung A- 8: Energiedichteoptimierung der WQ durch Variation der Säurekonzentration unter betriebsnahen Bedingungen

Die Einzelversuche der Experimente zur Optimierung der Wasserstoffquelle zeigen teilweise starke Fluktuationen des gemessenen Gasvolumenstroms von bis zu 100% ihrer Mittelwerte (siehe Abbildung A- 8 Einzelversuch). Zu Anfang ist dies auf die plötzliche Reaktion einer Ansammlung von eingeleiteter Wasser-Säure-Lösung am Reaktorboden, die erst bei einer gewissen Höhe mit NBH in Kontakt kommt. Diese anfängliche, exotherme Reaktion führt zur Verdampfung eines Teils der Säure-Wasser-Lösung. Der erzeugte Dampf schlägt sich wiederum teilweise an der Reaktorwand nieder und das entstehende Kondensat reagiert beim Zurückfließen in die Schüttung zu einer schlecht löslichen Schicht, sodass die Schüttung nicht direkt mit frischer

Wasser-Säure-Lösung versorgt werden kann. Innerhalb der Schüttung zeigt sich des Weiteren eine Kavernenbildung, welche ebenfalls den direkten Kontakt zwischen Wasser, Säure und NaBH_4 unterbricht (siehe Abbildung A- 9). Solche Kontaktbarrieren könnten die beobachteten Fluktuationen im Wasserstoffstrom im weiteren Verlauf des Experimentes erklären.

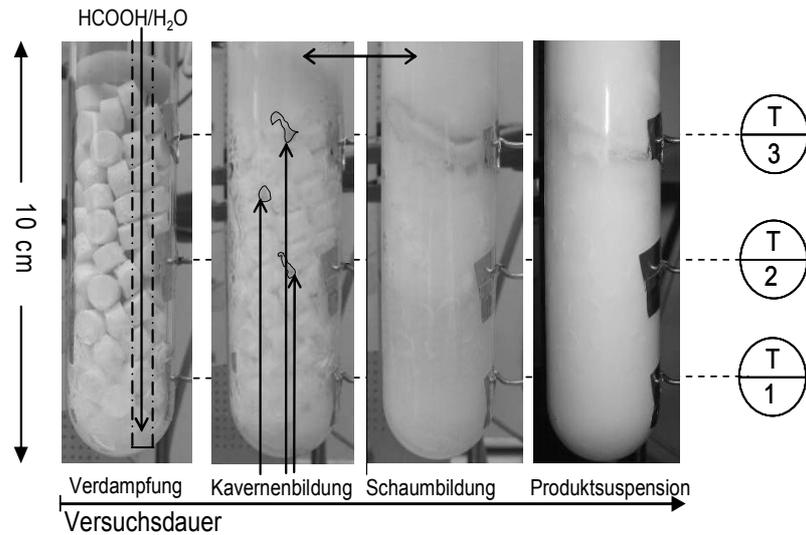


Abbildung A- 9: Glasreaktor mit NBH-Pellets; dargestellt sind verschiedene Effekte über die Versuchsdauer, welche zur Fluktuationen des Wasserstoffstroms beitragen.

Tabelle A- 11 zeigt die Zusammensetzung der energiedichteoptimierten WQ mit fest vorgehaltenem NBH.

Tabelle A- 11: Zusammensetzung der energiedichteoptimierten Wasserstoffquelle (mit fest vorgehaltenem NBH)

	NBH	H ₂ O	HCOOH
Molares Verhältnis zu H ₂ [mol _x / 4mol _{H₂}]	1	2,5	2
Proz. Masseanteil in [%g _x /100g _{ges}] (bzgl. der Wasser-Säure-Lösung)	21,3	25,8 (36)	52,8 (64)
Dichte der Wasser-Säure-Lösung [g/cm ³]			1,2
Energiedichte $\rho_{\text{chem,m,v}}(T = 21,5 \text{ °C})$ [kWh/kg] [kWh/l] (bzgl. Wasser-Säure Lsg.)			1,5 1,8

A6.2 Systemkonzept und Reaktorauslegung

Das Systemkonzept ähnelt weitgehend dem aus Abbildung 4-6. Im Unterschied zu diesem wird jedoch hier der säurehaltige Teil in Form der Wasser-Säure-Lösung gefördert und das NBH in fester (Pellet)-Form im Systemreaktor vorgehalten. Um die beschriebenen Fluktuationen im Wasserstoffstrom gering zu halten, wird das Systemkonzept auf vier Reaktoren erweitert. Jeweils zwei der Generatoren werden hierbei nacheinander wechselseitig über zwei elektronisch angesteuerte, taktbare nc-Ventile mit der Wasser-Säure-Lösung versorgt (siehe Abbildung A- 10).

Zur Beladung werden die vier Einzelreaktoren von oben mit einer NBH-Pelletschüttung beschickt und von unten jeweils paarweise mit der Wasser-Säure-Lösung versorgt. Der Wasserstoffstrom aller Reaktoren wird gesammelt, um so der PEM-BZS zugeführt werden zu können.

Um eine Wiederbeladung des Systems trotz der vier separaten Reaktoren zu beschleunigen, sind diese zusammen mit dem Tank für die Wasser-Säure-Lösung und dem Gasfilter in einer Wechseleinheit zusammengefasst und über eine Kupplungseinheit mit der, die Masse der Peripherie beinhaltenden, statischen Einheit verbunden. Das vorliegende Konzept sieht vor, die Wechseleinheit nach Entleerung der Wasserstoffquelle abzunehmen und wiederzubefüllen, während eine zweite, schon befüllte Wechseleinheit angeschlossen wird.

Die Massenbilanz des Systemreaktors kann auf Grundlage der in Tabelle A- 11 dargestellten Zusammensetzung (und Dichte) der WQ und mithilfe der Gleichungen (2-12) und (2-15) vorgenommen werden. Der für die Auslegung angenommene Umsatzkoeffizient geht aus den Versuchen zur Optimierung der Wasserstoffquelle hervor und beträgt etwa $Y = 95 \%$. Die äquivalente elektrische Wasserstoffleistung $P_{el} = 100 \text{ W}$ und die angenommene BZ-Effizienz beträgt $\eta_{BZS} = 0,4$.

Auf dieser Basis ergibt sich ein Zielwert für den Wasser-Säure-Lösungsstrom von etwa $1,97 \text{ ml}_{\text{H}_2\text{O-HCOOH}}/\text{min}$, was über die Betriebsdauer von 6h einer Wasser-Säure-Lösungsmasse von $0,85 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O-HCOOH}}$ entspricht. Die benötigte Menge NBH beträgt $0,27 \text{ kg}_{\text{NaBH}_4}$. Verteilt auf vier Reaktoren entspricht dies Mengen von etwa $0,68 \text{ kg}_{\text{NaBH}_4}$ und $0,18 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O-HCOOH}}$.

Die Wärmebilanzierung erfolgt nach grober Abschätzungen der an der Reaktion beteiligten Reaktions-, Lösungs- und Phasenumwandlungsenthalpien und den Materialkoeffizienten sowie Wandstärken für die Wärmeleiteigenschaften des Reaktormaterials. Die Größe der Wärmesenke wurde hauptsächlich auf Grundlage einer Simulation zum Anströmverhalten durch den im System vorgesehenen Lüfter abgeschätzt. Der Reaktor wurde daraufhin auf Grundlage der Masse- und Wärmebilanzen dimensioniert und gefertigt (siehe Abbildung A- 11).

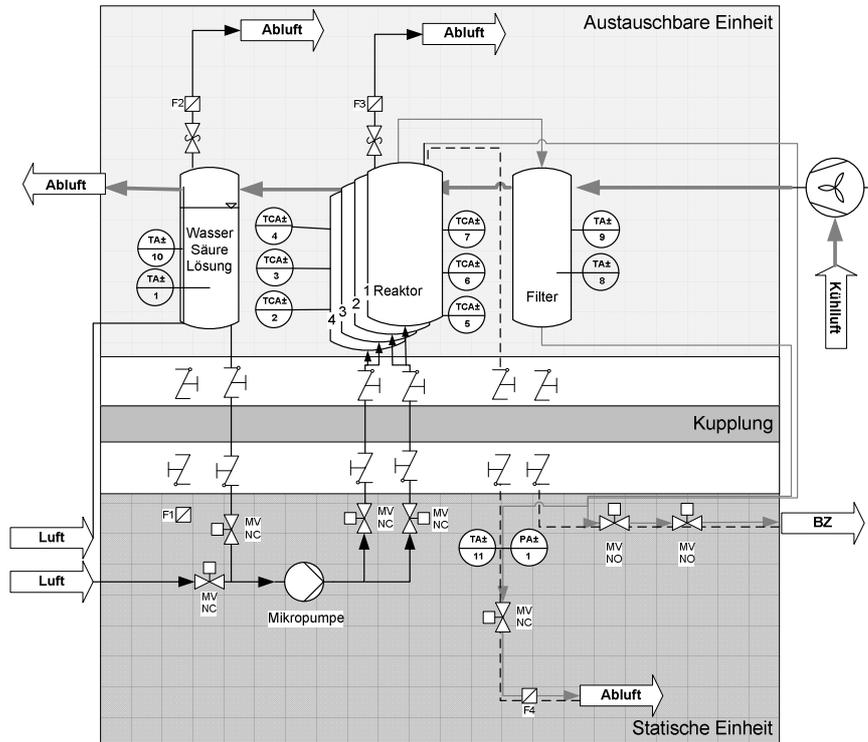


Abbildung A- 10: Verfahrensfließbild des WGS-Konzeptes, basierend auf der Hydrolyse von festem NBH; das Konzept arbeitet mit drei Systemeinheiten – statische Einheit, Kupplung und austauschbare Einheit.

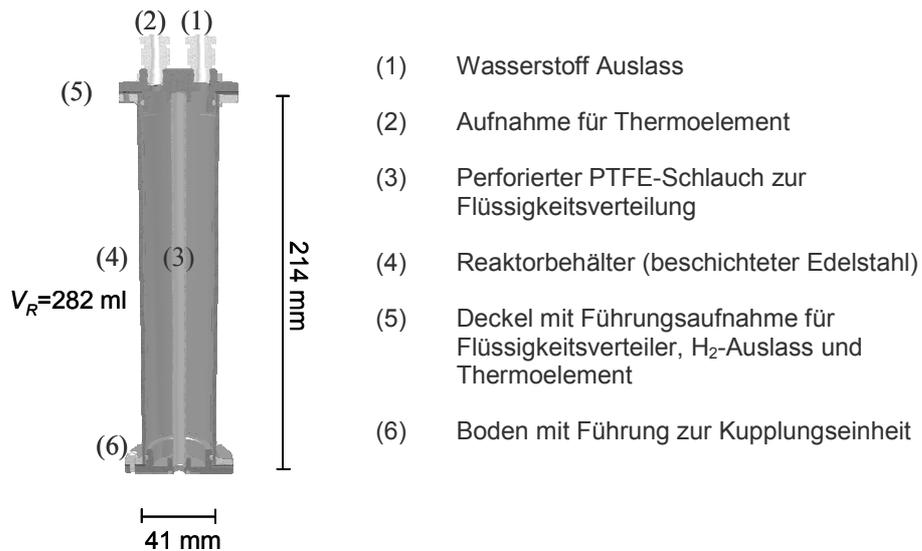


Abbildung A- 11: Querschnitt und Erläuterung des Reaktors zur Hydrolyse von festem NBH

Die verwendeten Materialien müssen sowohl in saurem, als auch im basischen Milieu, stabil sein. Darüber hinaus sind Betriebstemperaturen von bis zu etwa 120 °C zu erwarten. Das Reaktorbehältermaterial wurde daher aus rostfreiem Edelstahl gefertigt, welcher mit einer *MagnaCoat*[®]-Kunststoffbeschichtung der Firma *Impreglon* vergütet ist. Als Flüssigkeitsverteiler wird ein perforierter PTFE-Schlauch verwendet. Alle sonstigen Dichtungen und Anschlüsse des Reaktors bestehen aus hochtemperatur- und medienbeständigen Kunststoffen.

A6.3 Charakterisierung und Diskussion

Die vier Reaktoren sind wie in Abbildung A- 10 gezeigt, in das Gesamtsystem integriert. Zur stofflichen Charakterisierung des Betriebsverhaltens, insbesondere der Reaktoren, wird der Wasser-Säure-Lösungs- und Wasserstofffluss durch Wägung, respektive Massenflussregler, aufgezeichnet. Darüber hinaus wird die, über eine angeschlossene Kühlfalle aus dem Gasstrom abfallende Kondensatmenge nach dem Versuch bestimmt. Die Messungen zur thermischen Charakterisierung erfolgen in allen Reaktoren sowie vor und nach dem Kondensatabscheider mithilfe von Typ K Thermoelementen. Die Temperaturmessung innerhalb des Reaktors erfolgte etwa 60 mm unterhalb der in Abbildung A-11-(2) dargestellten und für das Thermoelement vorgesehenen Aufnahmebohrung.

Die durchgeführten Betriebstests unterscheiden sich in der Anzahl der eingesetzten Reaktoren, der angestrebten Wasserstoffabgabeleistung und der Dosierungsregelung der Wasser-Säure-Lösung. Das Ziel der Tests ist es, die Reaktorbetriebspunkte für einen sicheren und unterbrechungsfreien Betrieb festzulegen und eine Regelstrategie zur automatisierten Regelung zu entwerfen. Die Charakteristik der Wasserstoffleistung des WGS und ihr die zugegebene Säuremenge bei einer elektrischen Zielausgangsleistung von $P_{el} = 100 \text{ W}_{el}$, ist in Abbildung A- 12 gezeigt. Während des Versuches wird der eingetragene Säurefluss dem Wasserstoffgasstrom nachgeregelt. Anhand dieses Einzelversuches ist zu beobachten, dass der Wasserstoffstrom trotz des Verteilersystems und den zwei separat angesteuerten Reaktorpaaren stark um den Wert für die elektrische Zielausgangsleistung fluktuiert.

Dieses Phänomen wird je nach zeitlichen Fortschritt des Betriebes auf die in Abschnitt 5.3 diskutierten unterschiedlichen Ursachen zurückgeführt (siehe auch Abbildung A- 9). Dadurch entzieht sich die H₂-Abfuhr im vorliegenden System einer genauen Regelung durch den Säurestrom. Die zeitliche Ausdehnung der Fluktuation der Wasserstoffleistung liegt zwischen 5 und 20 Minuten und würde zur kontinuierlichen Wasserstoffversorgung des PEM-BZS einen Druckbehälter zur Vorhaltung für eine nötig machen, welcher Wasserstoff für diese Zeitspanne vorhalten kann. In nahezu allen Versuchen zeigt sich die in Abschnitt 5.3 angesprochene

Schaumbildung als limitierend für die erreichbare, reaktorspezifische, elektrisch äquivalente Wasserstoffleistung. Die Schaumbildung ist bei niedriger, reaktorbezogener Wasserstoffleistung erwartungsgemäß geringer und erlaubt daher einen längeren Betrieb. Bei höherer spezifischer Reaktorleistung ab etwa 30 W steigt der Schaum in die Anschlusschläuche der Gasableitung, und führt so nach 2 bis 4 h zu einem Druckanstieg und damit zu einem Abschalten des WGS. Die im Rahmen aller Versuche erreichte Laufzeit bei spezifizierter Reaktorleistung ist in Tabelle A- 12 gegeben.

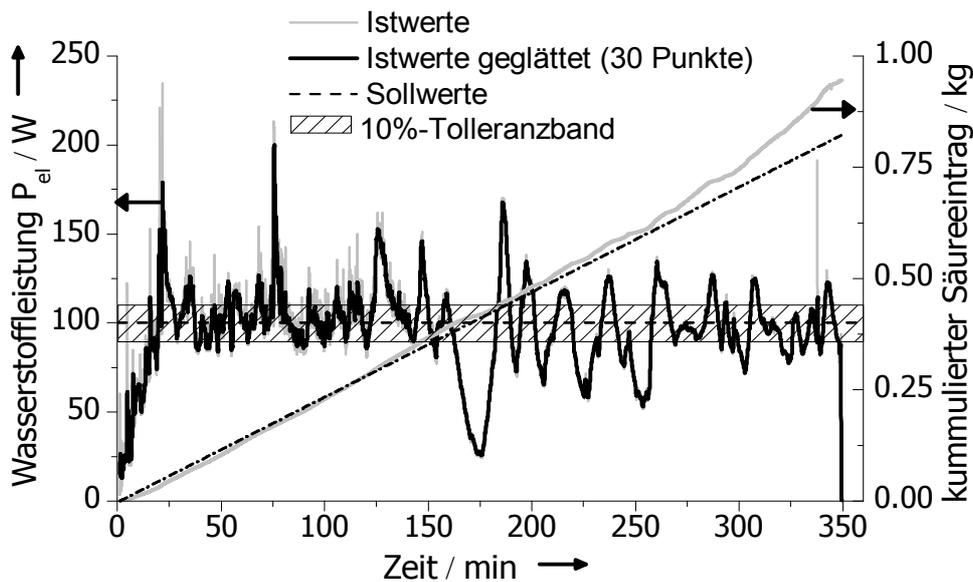


Abbildung A- 12: Die gemittelte Wasserstoffleistung des WGS (4 Reaktoren) über die Laufzeit bei einem Betriebspunkt von $100W_{el}$ über etwa 6h

Tabelle A- 12: Zusammenfassung der elektrisch äquivalenten Wasserstoffabgabe des WGS in Abhängigkeit zur Laufzeit und Anzahl der eingesetzten Reaktoren

Angestrebte Leistung pro Reaktor	Laufzeit	Erreichte Leistung P_{el} mit		
		1 Reaktor	2 Reaktoren	4 Reaktoren
40-50 W	≤ 2 h	40 W	80-100 W	160-180 W
25-35 W	$\leq 5,5-6$ h	30 W	60 W	100 W

Das vorliegende WGS liefert über 6 h eine Wasserstoffleistung von $100 W_{el}$. Die Fluktuationen während der Wasserstoffabgabe können durch eine Homogenisierung der Reaktanten im Reaktorgefäß verringert werden, etwa durch den Einsatz eines Rührers. Die Gasqualität des Systems ist bisher noch unbekannt. Zur Aufreinigung des

Gasstroms ist ein Filter aus einer Schüttung von NaOH imprägnierter Aktivkohle vorgesehen.

Das Gewicht des Prototypensystems von derzeit etwa 10 kg lässt Raum für Einsparungen, insbesondere durch die Optimierung des eingesetzten Reaktormaterials (etwa Aluminium oder beschichtetes Blech).

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1: Die schematische Darstellung eines Wasserstoffgenerator-System (WGS) mit seinen Subsystemen und Komponenten. Der WGS bevorratet den Wasserstoff in einer Wasserstoffquelle und stellt ihn zur Weiterverwendung für einen Wandler und/oder eine Anwendung bereit. 3
- Abbildung 2-2: Übersicht über Systemgewichte und -volumina kommerziell verfügbarer PEM-BZS verschiedener Hersteller im Leistungsbereich von 0-240 W_{el.}. 11
- Abbildung 2-3: Auftragung des Gesamtgewichts von BZS und WQ (ohne WGS) für 2; 3; 4 kg schwere BZS unter den Annahmen aus Tabelle 2-4. Ein Gewichtsvorteil für WGS-BZS ergibt sich zwischen einem Energieinhalt von 700 und 6500 Wh bei 3 – 15 kg Gesamtsystemgewicht. 12
- Abbildung 2-4: p-T-Phasendiagramm von Wasserstoff: markiert ist der kritische Punkt T_{crit} (33,2 K)^[2], oberhalb diesen keine Verflüssigung des Wasserstoffes mehr möglich ist und der Tripelpunkt. Der gepunktete Rahmen stellt die ungefähren, technisch beherrschbaren Grenzen für WGS dar. 15
- Abbildung 2-5: Die volumetrische Wasserstoff- bzw. Energiedichte über den Druck (bei T = 273,15 K) von realem Wasserstoff im Gegensatz zu einem Idealgas – reales Wasserstoffgas erreicht bei 2000 bar eine Energiedichte ~1800 kWh/m³. Eine weitere Verdichtung kann nur über eine Verflüssigung erreicht werden. 16
- Abbildung 2-6: Das Verhältnis von Wandstärke zu Innendurchmesser eines Druckbehälters über den Druck sowie die daraus errechnete gravimetrische Energiedichte ist aufgetragen gegen den Druck für verschiedene Zugfestigkeiten des Behältermaterials (z.B.: Bronze $s_v = 200$ MPa, leg. Stahl $s_v = 460$ MPa und leg.Titan $s_v = 680$ MPa). 16
- Abbildung 2-7: Gravimetrische Speicherdichten verschiedener MOF-Strukturen bei T = 77 K und p = 70 bar. IRMOF-177 zeigen bisher die höchste gemessene Wasserstoffspeicherdichte von 7,5 Gew.-% (zusammengeführte Abbildung aus^[31, 32]). 20
- Abbildung 2-8: Schema der Stoff- und Energiebilanzierung des Reaktors, in dem eine heterogene mehrschrittige H₂-freisetzenden Reaktion sowohl als Stoff-, als auch als Enthalpie- Quelle erscheint. 27
- Abbildung 3-1: H₂-Freisetzungsscharakteristika der AB-TG-Thermolyse für Lösungen und Suspensionen verschiedener Konzentrationen bei T = 70°C - a) Auftragung der Halbwertszeit $t_{1/2}$ gegenüber der anfänglichen AB-Konzentration - b) Auftragung der gemessenen relativen Wasserstoffmenge über die Zeit (– die Symbole in b) stehen für die in a) gegebenen unterschiedlichen Konzentrationen). 34

- Abbildung 3-2: Auftragung der, zur Halbwertszeit analog festgelegten, Zeitpunkte $t_{1/4}$, $t_{1/2}$ und $t_{3/4}$, gegenüber – a) der reziproken Konzentration $[AB]_0^{-1}$ (lineare Abhängigkeit der Zeitpunkte bei einer Kinetik zweiter Ordnung) und – b) dem Quadrat der reziproken Konzentration (lineare Abhängigkeit der Zeitpunkte bei einer Kinetik dritter Ordnung). - Auf Beobachtungen bezüglich DADB wird im Abschnitt 3.3.2 eingegangen. 35
- Abbildung 3-3: Auftragung (über 30 Punkte geglättet) des Wasserstoffvolumenstroms der thermischen Zersetzung von AB in Triglyme mit verschiedenen Anfangskonzentrationen (1,5 bis 9,0 M). - Auf Beobachtungen bzgl. DADB wird im Abschnitt 3.3.2 eingegangen. 37
- Abbildung 3-4: a) Gekoppelte ^{11}B -NMR-Spektren einer 6 M AB-TG-Probe im Verlauf ihrer relativen Wasserstoffabgabe während der bei 70 °C ablaufenden Thermolysereaktion; b) entkoppeltes Detailspektrum eines (rel. $\text{H}_2 = 0,50$) dem BH_4^- -Ion zugeordneten Pentett-Signals um $\delta = -37,5$ ppm 38
- Abbildung 3-5: Gekoppelte Detailspektren des, mehreren BH_2^+ -Ionen zugeordneten, Intensitäten normierten, Signals um $\delta = -10,7$ ppm im Verlauf der relativen Wasserstofffreisetzung einer 6 M AB-TG Probe (schwarz) und einer mit DADB angereicherten 6 M AB-DADB-TG Probe (grau). 39
- Abbildung 3-6: Reaktionsschema für die frühe Phase der AB-Thermolyse $t < t_{1/4}$ 40
- Abbildung 3-7: Verlauf des Signalflächenanteils des BCDB zugeordneten $\delta = -4.5$ ppm Signal 42
- Abbildung 3-8: Relative Signalfäche des BCDB-Signals bei verschiedenem Umsatz für reines AB-TG und mit DADB angereicherten DADB-AB-TG-Lösungen für die Konzentrationen a) 6 M und b) 1 M 43
- Abbildung 3-9: Gekoppelte ^{11}B -NMR Spektren von AB (schwarz) und CTB (grau) in Glyme. Die Proben sind bei $T = 90$ °C respektive $T = 130$ °C für 4 h ausgelagert. Die CTB-TG Probe zeigt im Gegensatz zur AB-TG-Probe nicht das BCDB zugeordnete Signal um $\delta = -4,5$ ppm. 43
- Abbildung 3-10: Zerfallsschema der AB-Thermolyse bei 70°C; Fragezeichen (?) markieren nicht auszuschließende Folgereaktionen. Die gestrichelte Box markiert die für eine hohe H_2 -Freisetzungsrates wichtige BH_2 -Spezies. 44
- Abbildung 3-11: Temperaturabhängigkeit der Zeit für einen Umsatz von $Y = 0,5, 0,75$ und $0,9$ Schraffiert: Temperaturfenster, in welchem pumpbare Produkte vorliegen. Über 100°C bilden sich Suspensionen aus. 46
- Abbildung 3-12: Verfahrensfliessbild des WGS für die Thermolyse von Amminboran (anhand des Teststandaufbaus) 48
- Abbildung 3-13: Temperaturverteilung des isolierten a) Glasreaktors und b) Stahlreaktors bei unterschiedlicher Heizleistung und einem Triglyme-Massezufuhr von 1,25 mg/min - ohne den Einfluss der Thermolysereaktion von AB. 51

Abbildung 3-14: H ₂ -Freisetzungsverhalten des isolierten a) Stahl- und b) Glasreaktors bei einer AB-TG-Masse-Zufuhr und einer Heizleistung von a) P _{Heiz} = 6,0 W, 0,9 mg/min und b) 8,3 W, 2,0 mg/min	54
Abbildung 3-15: Auftragung der berechneten Energiedichte des WGS zur Thermolyse von Amminboran des a) vorliegenden WGS (Glasreaktor) b) eines energetisch optimierten Systems	56
Abbildung 4-1: Ermittlung der H ₂ -Freisetzungsrates während der AB-Hydrolyse-reaktion	64
Abbildung 4-2: Umsatzzeiten der AB-Hydrolyse für [AB] ₀ = 0,1 M und [HCl] ₀ = 0,5 - 6,0 M (1/([AB][HCl]) ₀ = 0,018 - 20 M ⁻²)	65
Abbildung 4-3: Umsatzverhalten bei tropfenweiser Zugabe von 6 M HCl-Lösung zu festem AB	66
Abbildung 4-4: Energiedichte der WQ in Abhängigkeit vom molaren Wasseranteil n _{H₂O} /n _{AB} , ideal und anhand gemessener Umsätze	67
Abbildung 4-5: Schemazeichnung des Systemkonzeptes für das WGS, basierend auf HCl-induzierter AB-Hydrolyse	69
Abbildung 4-6: Verfahrensfließbild des WGS, basierend auf der säureinduzierten AB-Hydrolyse	70
Abbildung 4-7: Darstellung der Modellannahmen zur effektiven Wärmeabtragsfläche und zur Energiebilanz des Reaktors	72
Abbildung 4-8: Darstellung der Abhängigkeit der effektiven Oberfläche von der Reaktorlaufzeit verschiedener Reaktorgeometrien. Eingezeichnet ist die notwendige Reaktoroberfläche für die in Tabelle 4-2 gegebenen Randbedingungen.	74
Abbildung 4-9: CAD-Zeichnung (links) und Foto des Reaktors für die AB-Hydrolyse (rechts)	75
Abbildung 4-10: Die Reaktorskizze zeigt die Platzierung der zu- und abführenden Schläuche (links) bzw. der Thermoelemente zur thermischen Charakterisierung (rechts).	76
Abbildung 4-11: H ₂ -Freisetzungsverhalten des experimentellen Reaktors bei verschiedenen Betriebspunkten	77
Abbildung 4-12: Gemessene Temperaturverteilung im Reaktor für verschiedene Betriebspunkte P _{el} = 9,5–25 W für a) Reaktorinnen- und b) Reaktoraußentemperaturverteilung	80
Abbildung 4-13: Laufzeitabhängige Energiedichte eines WGS-BZS zur AB-Hydrolyse mit variierendem Systemgewicht	83
Abbildung 4-14: Schematischer Aufbau der massenspektrometrischen Gasanalyse. Das Probegas wird entweder 1) über eine Kalibriergasflasche (CG) oder 2) über einen	

Aufbau zur H ₂ -Freisetzung (F) mittels Salzsäure induzierter AB-Hydrolyse dem Massenspektrometer (MS) zugeführt.	84
Abbildung 5-1: Masseverlauf unter a) Luftexposition b) Luftausschluss gelagerter Lösungen (NaBH ₄ -H ₂ O-NaOH) verschiedenen Stabilisatorgehaltes (NaOH)	94
Abbildung 5-2: Zusammenhang zwischen realer und idealer chemischer Energiedichte der Wasserstoffquelle NaBH ₄ -NaOH-H ₂ O-HCOOH für verschiedene Wasser- und Basengehalte bei einem HCOOH:NaBH ₄ -Verhältnis von 1:1	95
Abbildung 5-3: Viskositätsverlauf der NaBH ₄ -H ₂ O-NaOH Lösungen für 5 und 30 Gew.-% NaOH. Die Lösung mit 5 Gew.-% NaOH zeigt sich als transportfähig mithilfe einer Mikrodosierpumpe.	97
Abbildung 5-4: Die gemittelte Wasserstoffabgabe des WGS in elektrisch äquivalenter Ausgangsleistung über die Laufzeit von 2 h bei drei Betriebspunkten von 50, 100, 120 W _{el} . Der Istwert des NBH-Lösungseintrag steigt überproportional zum Sollwert an.	102
Abbildung 5-5: Temperaturprofile über die relative Reaktorhöhe der Außen- (oben) und Innentemperatur (unten)	104
Abbildung 5-6: Laufzeitabgängige Energiedichte eines WGS-BZS zur NBH-Hydrolyse mit variierendem Systemgewicht	105

Abbildung A- 1: Wasserstoffgenerator-System auf Basis der Amminboran-Thermolyse– (1) Vorratsbehälter der WQ; (2) Lösungsfilter und PTFE-Schlauchverbinder; (3) Mikrodosierpumpe; (4) Reaktorausgang ; (5) Reaktorbehälter + Isolierung; (6) Anschluss an Auffangbehälter; (7) Auffangbehälter; (8) und (9) Wasserstoffableitung von Reaktor und Auffangbehälter; (10) Gasanschluss des WGS (a) Anschlussbuchse Pumpe; (b) und (c) Anschlussbuchse und Zuführung der Thermoelemente.	116
Abbildung A- 2: Gewichtung der Bewertungskategorien bei der Konzeptauswahl	117
Abbildung A- 3: Sowohl die chemische Hydridlösung, als auch die Säure werden flüssig vorgehalten und über zwei Pumpen in den Reaktor gefördert. Dort werden sie über eine Sieb- oder Fleecestruktur geleitet, um die heftige Reaktion durch eine Erhöhung der Oberfläche zu moderieren.	118
Abbildung A- 4: Das feste chemische Hydrid wird gekapselt oder in Pellets vorgehalten und über ein Feststoff-Dosierungssystem in hochkonzentrierte Säure überführt.	119
Abbildung A- 5: Sowohl Säure als auch das chemische Hydrid werden in flüssiger Form vorgehalten. Beide werden über Kapillarstrukturen in einen Mikroreaktor transportiert. Der Wasserstoff (H) wird gegen einen konstanten Druck freigesetzt und über eine gas-/flüssig Separation abgetrennt. Die Produkte werden in einem abnehmbaren Reservoir gesammelt.	120
Abbildung A- 6: Das flüssige, chemische Hydrid wird über eine Pumpe in einen Behälter mit Säure überführt. Dieser Behälter bildet gleichzeitig den Reaktor, den Tank für die Säure und den Produktbehälter. Durch den Austausch beider Behälter mit frisch gefüllten Behältern wird das System wieder einsatzbereit.	121
Abbildung A- 7: Die flüssige Säure (oder saure Lösung) wird über eine Pumpe in den Behälter mit dem bevorrateten, chemischen Hydrid gefördert. Dieser Behälter bildet gleichzeitig den Tank, den Reaktor und den Produktbehälter. Durch den Austausch beider Behälter durch frisch gefüllte wird das System wieder einsatzbereit.	122
Abbildung A- 8: Energiedichteoptimierung der WQ durch Variation der Säurekonzentration unter betriebsnahen Bedingungen	129
Abbildung A- 9: Glasreaktor mit NBH-Pellets; dargestellt sind verschiedene Effekte über die Versuchsdauer, welche zur Fluktuationen des Wasserstoffstroms beitragen.	130
Abbildung A- 10: Verfahrensfliessbild des WGS-Konzeptes, basierend auf der Hydrolyse von festem NBH; das Konzept arbeitet mit drei Systemeinheiten – statische Einheit, Kupplung und austauschbare Einheit.	132
Abbildung A- 11: Querschnitt und Erläuterung des Reaktors zur Hydrolyse von festem NBH	132
Abbildung A- 12: Die gemittelte Wasserstoffleistung des WGS (4 Reaktoren) über die Laufzeit bei einem Betriebspunkt von $100W_{el}$ über etwa 6h	134

Tabellenverzeichnis

Tabelle A- 1: Bewertungstabelle zur „Dosierung von wässriger Hydrid-Lösung und Säure über eine Siebstruktur“	118
Tabelle A- 2: Bewertungstabelle zur „Dosierung von Feststoff-(Pellets)“	119
Tabelle A- 3: Bewertungstabelle zur „Kapillarkraftdosierung von flüssiger WQ in Mikroreaktor-System“	120
Tabelle A- 4: Bewertungstabelle zur „Dosierung des flüssigen chemischen Hydrids in feste oder flüssige Säure“	121
Tabelle A- 5: Bewertungstabelle zur „Säuredosierung in festes oder flüssiges chemisches Hydrid“	122
Tabelle A- 6: Vergleich der Systemkonzept-Einzelbewertungen	123
Tabelle A- 7: Parameter für die Berechnung eines optimalen und experimentellen Reaktors (durch Thermosensorankopplung beschränkten) nach (4-11)	125
Tabelle A- 8: Parameter der Experimente zur thermischen Reaktorcharakterisierung und des Betriebsverhaltens	126
Tabelle A- 9: Wasserstoffleistungsabhängige Temperaturverteilung* des experimentellen Reaktors	126
Tabelle A- 10: Berechnungen zu K_{eff} nach Gleichung (A- 4) basierend auf der Temperaturverteilung aus Tabelle A- 9.	127
Tabelle A- 11: Zusammensetzung der energiedichteoptimierten Wasserstoffquelle (mit fest vorgehaltenem NBH)	130
Tabelle A- 12: Zusammenfassung der elektrisch äquivalenten Wasserstoffabgabe des WGS in Abhängigkeit zur Laufzeit und Anzahl der eingesetzten Reaktoren	134

Literaturverzeichnis

- [1] Grove, W.R. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Phil. Mag.* **1839**, 3, 127-130.
- [2] Perry, R.H., Ed.; Green, D.W., Ed. *Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition)*; McGraw-Hill, 1997.
- [3] Ball, M., Ed.; Witschel, M., Ed. *The Hydrogen Economy* 1^{rst} ed.; Cambridge University Press: New York, 2009.
- [4] Steele, B.C.H.; Heinzel, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. **2001**, 414, 345-352.
- [5] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science*. **2002**, 295, 469-472.
- [6] Orimo, S.; Züttel, A.; Schlapbach, L.; Majer, G.; Fukunaga, T.; Fujii, H. Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite. *Applied Physics Letters*. **1999**, 75 (20), 3093-3095.
- [7] Bogdanovic, B.; Brand, R. A.; Marjanovic, A.; Schwickardi, M.; Tölle, J. Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials. *J. Alloys and Compounds*. **2000**, 302, 36-58.
- [8] Marder, B.T. Der Ammoniak-Boran-Komplex: ein Automobiltreibstoff der Zukunft? *Angewandte Chemie*. **2007**, 119 (43), 8262-8264.
- [9] Züttel, A.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Sudan, P.; Mauron, P.; Emmenegger, C. LiBH₄ a new hydrogen storage material. *J. Power Sources*. **2003**, 118(1-2), 1-7.
- [10] Amendola, S.; Sharp-Goldman, S.; Janjua, M. S.; Spencer, N.; Kelly, M.; Petillo, P.; Binder, M. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Int. J. of Hydrogen Energy*. **2000**, 25(10), 969-975.
- [11] Chambers, A.; Park, C.; Baker, R. T. K.; Rodriguez, A. M. Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers. *J. Phys. Chem. B*. **1998**, 102(22), 4253-4256.
- [12] Orimo, S.; Nakamori, Y.; Eliseo, J.; Züttel, A.; Jensen, C. M. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chemical Reviews*. **2007**, 107(10), 4111-4132.
- [13] Wu, Y.; Ortega, K.; Moreno, J. V.; *Process for Regeneration of Sodium Borate to Sodium Borohydride for Use as a Hydrogen Storage Source; I.B.D.P. Report*, Millennium Cell Inc.: Eatontown. 2005.
- [14] De Bruijn, F.A.; Dam, V. A. T.; Janssen, G. J. M. Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel Cells*. **2008**, 8(1), 3-22.
- [15] Pivovar, B.S.; Kienitz, B.; Rockward, T.; Uribe, F. A.; Garzon, F. H. In *Handbook of Fuel Cells*. Vielstich, W.; Gasteiger, H. A.; Yokokawa, H. Eds.; Performance impact of cationic contaminant; John Wiley & Sons: Chichester, U. K. 2009.
- [16] Zamel, N.; Li, X. Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*. **2010**, 37(3), 292-329.

- [17] Du, B.; Pollard, R.; Elter, J. E.; Ramani, M. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*; Felix, M.I.; Büchi, N.; Schmidt, T. J. Eds.; Performance and Durability of a Polymer Electrolyte Fuel Cell operating with Reformate: Effects of CO, CO₂, and other Trace Impurities; Springer: Berlin, Germany, 2009; pp 341-369.
- [18] Kerres, J. *Entwicklung eines Filtersystems für partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe zur Erhöhung der Standzeit von PEM-Brennstoffzellen-Abschlussbericht*, Universität Stuttgart, Institut für chemische Verfahrenstechnik, Abteilung für Polymer- und Membranentwicklung: 2009.
- [19] Mohtadi, R.; Lee, W. K.; Van Zee, J. W. Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities. *J. Power Sources*. **2004**, *138*(1-2), 216-225.
- [20] Winter, C.-J. *Wasserstoff als Energieträger*; Springer: Berlin, Germany, 1986.
- [21] Fichtner, M. Nanotechnological aspects in materials for hydrogen storage. *Advanced Engineering Materials*. **2005**, *7*, 443-88.
- [22] Burgess, D. R. Thermochemical Data, In *NIST Chemistry WebBook*, Linstrom, P.J.; Mallard, W. G., Eds; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (accessed Feb 25, 2012).
- [23] Hollemann, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 101. Auflage*; Walter de Gruyter: Berlin, Germany, 1995.
- [24] Dubbel, H.; Beitz, W.; Grote, K.-H. *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau 19. Auflage*; Springer: Berlin, Germany, 1997.
- [25] Züttel, A. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*. **2004**, *91*, 157-172.
- [26] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, and D.G. Friend, *Thermophysical Properties of Fluid Systems*. 2011, NIST Chemistry WebBook.
- [27] Chambers, A.; Park, C.; Baker, R. T. K.; Rodriguez, A. M. Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers. *J. Phys. Chem. B*. **1998**, *102*(22), 4253-4256.
- [28] Hirscher, M.; Becher, M. Hydrogen storage in carbon nanotubes. *J. Nanotechnol.* **2003**, *3*(1-2), 3-17.
- [29] Wang, Q; Johnson, J. K. Computer Simulations of Hydrogen Adsorption on Graphite Nanofibers. *J. Phys. Chem. B*. **1998**, *103*(2), 277-281.
- [30] Weitkamp, J.; Fritz, M.; Ernst, S. Zeolites as Media for Hydrogen Storage. *Int. J. Hydrogen Energy*. **1995**, *20*(12), 967-970.
- [31] Wong-Foy, A.G.; Matzger, A.J.; Yaghi, O.M. Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(11), 3494-3495.
- [32] Rosi, N.L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Kim, J.; O’Keffe, M.; Yaghi, O. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*. **2003**, *300*(5622), 1127-1129.
- [33] Fichtner M. Nanoscale Materials For Hydrogen and Energy Storage. In *Frontiers of Nanoscience*; Wilde, H., Ed.; Elsevier: Oxford, Großbritannien, 2008; pp 270-297.
- [34] Vajo, J.J.; Skeith, S.L.; Mertens, F. Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH₄. *J. Phys. Chem. B*. **2005**, *109*(9), 3719-3722.
- [35] Fang, Z. Z.; Wang, P.; Rufford, T.; Kang, X. D.; Lu, G. Q., Cheng, H. M. Kinetic- and thermodynamic-based improvements of lithium borohydride incorporated into activated carbon. *Acta Mater.* **2008**, *56*(20), 6257-6263.
- [36] Wellons, M.S.; Berseth, P.A.; Zidan, R. Novel catalytic effects of fullerene for LiBH₄ hydrogen uptake and release. *Nanotechnology*. **2009**, *20*(20), 204022.

- [37] Jensen, C.M.; Gross, K.J. Development of catalytically enhanced sodium aluminum hydride as a hydrogen-storage material. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2001**, *72*(2), 213-219.
- [38] Reule, H.; Hirscher, M.; Weißhardt, A.; Kronmüller, H. Hydrogen desorption properties of mechanically alloyed MgH₂ composite materials. *J. Alloys Compd.* **2000**, *305*(1-2), 246-252.
- [39] Züttel, A. Materials for hydrogen storage. *Materials Today.* **2003**, *6*(9), 24-33.
- [40] Schlapbach, L.; Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature.* **2001**, *414*(6861), 353-358.
- [41] D. Sun et al., Rehydrogenation and cycling studies of dehydrogenated NaAlH₄. *J. Alloys Compd.* **2004**, *373*(1-2), 265-269.
- [42] Y. Kojima et al., Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2004**, *29*(12), 1213-1217.
- [43] Liu, B.H.; Li, Z.P. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *J. Power Sources.* **2009**, *187*(2), 527-534.
- [44] Baumann, J. Physikalisch Chemische Untersuchungen zur Wasserstoffabgabe von BNH-Verbindungen. Ph.D. Dissertation [Online], *Fakultät für Chemie und Physik*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2003. http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=967597668&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=967597668.pdf (accessed Feb 24, 2012).
- [45] Wang, J.S.; Geanangel, R.A. ¹¹B NMR studies of the thermal decomposition of ammonia-borane in solution. *Inorg. Chim. Acta.* **1988**, *148*(2), 185-190.
- [46] Kelly, H.C.; Marriott, V.B. Reexamination of the mechanism of acid-catalyzed amine-borane hydrolysis. The hydrolysis of ammonia-borane. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*(10), 2875-2878.
- [47] Mertens, F.; Wolf, G.; Baitalow, F. Ammonia Borane and Related Compounds as Hydrogen Source Materials. In *Handbook of Hydrogen Storage*; Hirscher, M., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010; pp 215-247.
- [48] Shore, S.G.; Parry, R.W. Chemical Evidence for the Structure of the "Diammoniate of Diborane." II. The Preparation of Ammonia-Borane. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*(1), 8-12.
- [49] Keller, S. *Questions about small Fuel Cell Systems*; Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE - Division Energy Technology: Freiburg, 2011.
- [50] Geanangel, R. A.; Wendlandt, W. W. A Tg- Dsc Study of the Thermal-Dissociation of (NH₂BH₂)_x. *Thermochim. Acta.* **1985**, *86*, 375-378.
- [51] Hu, M. G.; Van Paasschen, J. M.; Geanangel, R. A. New synthetic approaches to ammonia-borane and its deuterated derivatives. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*(12), 2147-2150.
- [52] Stowe, A. C.; Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Schmid, B.; Autrey, T. In situ solid state ¹¹B MAS-NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane: mechanistic studies of the hydrogen release pathways from a solid state hydrogen storage material. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1831-1836.
- [53] Baitalow, F.; Baumann, J.; Wolf, G.; Jaenicke-Rößler, K.; Leitner, G. Thermal decomposition of B-N-H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods. *Thermochim. Acta.* **2002**, *391*(1-2), 159-168.
- [54] Bluhm, M.E.; Bradley, M. G.; Butterick, R.; Kusari, U.; Sneddon, L. G. Amineborane-Based Chemical Hydrogen Storage: Enhanced Ammonia Borane Dehydrogenation in Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(24), 7748-7749.

- [55] Shaw, W.J.; Linehan, J. C.; Szymczak, N. K.; Heldebrant, D. J.; Yonker, C.; Camaioni, D. M.; Baker, R. T.; Autrey, T. In Situ Multinuclear NMR Spectroscopic Studies of the Thermal Decomposition of Ammonia Borane in Solution. *Angew. Chem.* **2008**, *120*(39), 7603-7606.
- [56] Dahl, G. H.; Schaeffer, R. Studies of Boron-Nitrogen Compounds, III. Preparation and Properties of Hexahydroborazole, B₃N₃H₁₂. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3032-3034.
- [57] Chandra, M.; Xu, Q. A high-performance hydrogen generation system: Transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane. *J. Power Sources.* **2006**, *156*(2), 190-194.
- [58] Chandra, M.; Xu, Q. Dissociation and hydrolysis of ammonia-borane with solid acids and carbon dioxide: An efficient hydrogen generation system. *J. Power Sources.* **2006**, *159*(2), 855-860.
- [59] Brockman, A.; Zheng, J.; Gore, J. A study of catalytic hydrolysis of concentrated ammonia borane solutions. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2010**, *35*(14), 7350-7356.
- [60] Basu, S.; Zhenga, Y.; Varma, A.; Delgass, W. N.; Gore, J. P. Catalytic hydrolysis of ammonia borane: Intrinsic parameter estimation and validation. *J. Power Sources.* **2010**, *195*(7), 1957-1963.
- [61] Xu, Q.; Chandra, M. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane. *J. Alloys Compd.* **2007**, *446-447*, 729-732.
- [62] Yan, J. M.; Zhang, X.; Han, S.; Shioyama, H.; Xu, O. Magnetically recyclable Fe-Ni alloy catalyzed dehydrogenation of ammonia borane in aqueous solution under ambient atmosphere. *J. Power Sources.* **2009**, *194*(1), 478-481.
- [63] Li, Y.; Xie, L.; Li, Y.; Zheng, J.; Li, X. Metal–Organic–Framework–Based Catalyst for Highly Efficient H₂ Generation from Aqueous NH₃BH₃ Solution. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*(36), 8951-8954.
- [64] Keçeli, E.; Özkar, S. Ruthenium(III) acetylacetonate: A homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *286*(1-2), 87-91.
- [65] Kaufman, C. M.; Sen, B. Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, (2), 307-313.
- [66] Liu, B. H.; Li, Z. P.; Suda, S. Solid sodium borohydride as a hydrogen source for fuel cells. *J. Alloys Compd.* **2009**, *468*(1-2), 493-498.
- [67] Demirci, U.B.; Akdim, O.; Andrieux, J.; Hannauer, J.; Chamoun, R.; Miele, P. Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell. *Fuel Cells.* **2010**, *10*(3), 335-350.
- [68] Braude, E. A.; Nachod, F. C.; Phillips, W. D. *Determination of Organic Structures by Physical Methods*; Academic Press: New York, 1955.
- [69] Yamamoto, J. *Sodium Borohydride digest*; Rohm and Haas Company: Michigan, 2003.
- [70] Proisini, P.P.; Gislou, P. A hydrogen refill for cellular phone. *J. Power Sources.* **2006**, *161*(1), 290-293.
- [71] Gervasio, D.; Tasic, S.; Zenhausern, F. Room temperature micro-hydrogen-generator. *J. Power Sources.* **2005**, *149*, 15-21.
- [72] Kim, S. J.; Lee, J.; Yong Kong, K.; Jung, C. H.; Min, I.-G.; Lee, S.-Y.; Kim, H.-J.; Nam, S. W.; Lim, T.-H. Hydrogen generation system using sodium borohydride for operation of a 400 W-scale polymer electrolyte fuel cell stack. *J. Power Sources.* **2007**, *170*(2), 412-418.

- [73] Kojima, Y.; Suzuki, K.; Kimbara, K.; Nakanishi, K.; Matsumoto, S. Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride. *J. Power Sources*. **2004**, *125*(1), 22-26.
- [74] Richardson, B.S.; Birdwell, J. F.; Pin, F. G.; Jansen, J. F.; Lind, R. F. Sodium borohydride based hybrid power system. *J. Power Sources*. **2005**, *145*(1), 21-29.
- [75] Kreevoy, J. The rate of decomposition of NaBH₄ in basic aqueous solutions. *Ventron Alembic*. 1979, 15, 2-3.
- [76] Akdim, O.; Demirci, U. B.; Miele, P. Acetic acid, a relatively green single-use catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2009**, *34*(17), 7231-7238.
- [77] Von Ardenne, M.; Musiol, Klemradt, U.; S. *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*; Harri Deutsch: Frankfurt am Main, Germany, 1990.
- [78] Bonhoeffer, K. F. Experimente über Para- und Orthowasserstoff. *Naturwissenschaften*. **1929**, *17*(183), 103-108.

Publikationen

Peer Reviewed Journals

Kostka, J., Lohstroh, W, Fichtner, M et al., *Diborane release from LiBH₄/Silica-Gel mixtures and the effect of additives*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(37): p. 14026-14029.

Kostka, J., Schellenberg, R., Baitalow, F., Smolinka, T., Mertens, F., *Concentration-Dependent Dehydrogenation of Ammonia Borane-Triglyme Mixtures*, Journal of European Inorganic Chemistry, 2012. **1**: p. 49 – 54.

Talks

Oral presentation at the Fuel Cells International Conference and Exhibition, *A Hydrogen Generator Device Especially Designed for Low Power Application*, Vancouver (BC), 04/2011.