



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 005 330 T2 2007.08.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 627 933 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 005 330.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 425 624.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **09.08.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.02.2006**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.03.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.08.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C22F 1/00 (2006.01)**
F03G 7/06 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

**C.R.F. Società Consortile per Azioni, Orbassano,
Torino, IT**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR**

(72) Erfinder:

**Perlo, Piero, 12048 Sommariva Bosco (Cuneo), IT;
Veca, Antonino, 10020 Casalborgone (Torino), IT;
Butera, Francesco, 10100 Torino, IT; Alacqua,
Stefano, 10090 Rivoli Cascine Vica (Torino), IT;
Capretti, Gianluca c/o C.R.F., 10043 Orbassano
(Torino), IT; Sgroi, Mauro, 10060 San Secondo di
Pinerolo (Torino), IT; Innocenti, Gianfranco, 10040
Rivalta (Torino), IT**

(54) Bezeichnung: **Methode und Vorrichtung für die Adsoption und/oder Desorption von Wasserstoff mit Hilfe von Materialien mit Formgedächtnis**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren und Vorrichtungen zur reversiblen Adsorption und/oder Desorption von Wasserstoff. Die Erfindung betrifft insbesondere eine Vorrichtung und ein Verfahren gemäß der Oberbegriffe der Ansprüche 1 und 11. Eine Vorrichtung dieser Art ist aus der EP-A-0 526 647 bekannt.

[0002] Gemäß des bekannten Standes der Technik wird Wasserstoff auf Materialien gespeichert, welche für ihre Fähigkeit bekannt sind, Wasserstoff durch die Bildung von intermetallischen Verbindungen zu binden oder durch die Phänomene der Chemisorption oder Physisorption.

[0003] Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, bekannte Verfahren und Vorrichtungen zu verbessern, insbesondere um ihre Wirksamkeit zu verbessern.

[0004] Im Hinblick darauf dieses Ziel zu erreichen, ist der Gegenstand der Erfindung eine Vorrichtung gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren gemäß Anspruch 11.

[0005] Die Erfindung wird im Folgenden unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben, die nur als nicht begrenzende Beispiele bereitgestellt werden, wobei:

[0006] [Fig. 1](#) eine perspektivische Ansicht einer Ausführungsform einer Vorrichtung gemäß der Erfindung darstellt,

[0007] [Fig. 2](#) eine vergrößerte Ansicht eines Details der adsorbierenden Beschichtung darstellt, welche Teil der Vorrichtung aus [Fig. 1](#) ist,

[0008] [Fig. 3](#) eine weitere vergrößerte Ansicht zeigt, die adsorbierte H₂ Moleküle darstellt,

[0009] [Fig. 4](#), [Fig. 5](#) zeigen das Betriebsprinzip der Vorrichtung gemäß der Erfindung unter Bezugnahme auf die deaktivierte Bedingung des Formgedächtnismaterials und die aktivierte Bedingung des Formgedächtnismaterials,

[0010] [Fig. 6](#), [Fig. 7](#) zeigen eine perspektivische Ansicht und einen Querschnitt einer Variante der Vorrichtung aus [Fig. 1](#)

[0011] [Fig. 8](#) zeigt eine weitere Ausführungsform der Vorrichtung in zwei unterschiedlichen Betriebsbedingungen,

[0012] [Fig. 9](#), [Fig. 10](#) zeigen vergrößerte Ansichten von Einzelheiten der Vorrichtung aus [Fig. 8](#) in zwei unterschiedlichen Betriebsbedingungen, und

[0013] [Fig. 11](#) zeigt eine weitere Variante in zwei unterschiedlichen Betriebsbedingungen.

[0014] Die Hauptidee, welche der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, ist das Material mit adsorbierender Kraft gegenüber Wasserstoff auf Substrate aus einem Formgedächtnismaterials zu legen, um die Substrate zur Steuerung und/oder Unterstützung des Phänomens der Adsorption und der Desorption zu verwenden.

[0015] Die Wiederherstellung der Form des Formgedächtnismaterials ermöglicht es, die Kinetik der Adsorption/Desorption zu steuern. Tatsächlich modifiziert die Formenveränderung des Formgedächtnissubstrats, auf welchem die Materialien mit adsorbierender Kraft aufgebracht werden, das Zwischengitterplatzvolumen, das für Wasserstoff zur Verfügung steht: vor der Aktivierung des Formgedächtnismaterials, werden adsorbierende Materialien mit einer bestimmten Packung und Wasserstoffmoleküle durch räumliche Wirkung und durch elektronische Interaktionen gespeichert; als ein Ergebnis der Interaktionen des Formgedächtnismaterials kommen die netzartigen Ebenen der adsorbierenden Materialien einander nahe und erzeugen weniger vorteilhafte Bedingungen für Wasserstoff, welches darauf die Struktur verlässt. Das Ergebnis, welches so erzielt wird, ist eine Art „Schwamm“ Wirkung.

[0016] [Fig. 1](#) zeigt eine erste Ausführungsform der Vorrichtung, wobei ein Träger aus einem Formgedächtnismaterial, geformt als ein Barren mit kreisförmigem Querschnitt, mit einer Beschichtung aus einem Material mit adsorbierender Kraft bereitgestellt wird.

[0017] [Fig. 2](#) zeigt ein Detail der adsorbierenden Beschichtung.

[0018] [Fig. 3](#) zeigt wie die H₂ Moleküle in der adsorbierenden Struktur gespeichert werden.

[0019] [Fig. 4](#) und [Fig. 5](#) zeigen die adsorbierende Struktur, als ob sie aus einer Reihe von parallelen Zylindern besteht, zwischen denen adsorbierte H₂ Moleküle angeordnet werden. Die Struktur liegt auf dem Substrat **1** aus der Formgedächtnislegierung.

[0020] [Fig. 5](#) zeigt die Bedingungen, unter welchen das Formgedächtnismaterial zum Beispiel durch Erwärmung aktiviert wurde, um so die Umwandlung von der martensitischen in die austenitische Phase in dem Fall von Formgedächtnislegierungen zu bewirken. Als eine Folge solch einer Phasenveränderung kommen sich die netzförmigen Ebenen der adsorbierenden Materialien nahe, wodurch die H₂ Moleküle nach außen getrieben werden.

[0021] Unter adsorbierenden Materialien, welche

verwendet werden können, können die Folgenden genannt werden: Kohlenstoffhaltige Materialien (z.B. Kohlenstoffnanoröhren, Kohlenstoffnanofasern), Metalle (z.B. Li, Na, K, Mg oder andere Alkali- oder Erdalkalimetalle vom Alanotyp, Ti, Pd), Metalllegierungen (z.B. Ni-Ti, LaNi₅, FeTi, MgNi, LiB, MOF (metall-organische Frameworks), Materialien mit kleinem Molekül oder polymere, organische oder anorganische Materialien (z.B. Polyaniline, Polytetrafluoroethylen, Polyamid, Polyetherketon, Polypropylen, Polyvinyliden, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polyimid, Polyaminoboran) oder andere Materialien mit adsorbierender Kraft und Kombinationen und Hybride dieser.

[0022] Unter den zu verwendenden Formgedächtnismaterialien können die Folgenden genannt werden:

Formgedächtnislegierungen:

- auf Ni basierende Legierungen, z.B.: Ni-Ti, Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Fe, Ni-Ti-Cr, Ni-Al;
- auf Cu basierende Legierungen, z.B.: Cu-Al-Ni, Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al), Cu-Zn, Cu-Sn;
- magnetische Legierungen, z.B.: Ni-Mn-Ga;
- Hochtemperaturlegierungen, z.B.: Ni-Ti-Hf;
- andere Legierungen, z.B.: Fe-Pt, Fe-Mn-Si, Mn-Cu, Ni-Ti, Ag-Cd, Au-Cd, oder jede andere Legierung mit einer anderen elementaren Zusammensetzung und mit einer reversiblen thermoplastischen martensitischen Umwandlung; elektrorestriktive und/oder Elektrorestriktorpolymere; z.B.:
- Silikone, Fluorosilikone,
- Acrylpolymere,
- PVDF (Polyvinylidenfluorid), TrFe, HFP, Formgedächtnispolymere, z.B.: Polyurethan; elektromechanisch leitende Polymere, z.B.: Polyanilin;

piezoelektrische Materialien:

- keramische Materialien, z.B.: PZT
- Einkristallmaterialien, z.B.: PZN, PT
- Polymere, z.B.: PVDF-TrFe

magnetoerstriktive Materialien. Viele metallische Materialien können hohe Prozentanteile an Wasserstoff adsorbieren, mit nachfolgenden Größenveränderungen. Leider bilden die Materialien, die mehr Wasserstoff adsorbieren, sehr stabile Hydride: um den gespeicherten Wasserstoff freizugeben sollte das adsorbierende Material auf sehr hohe Temperaturen erwärmt werden. Daher ist die Speicherung mit diesen Materialien von einem wirtschaftlichen Gesichtspunkt aus nicht vorteilhaft. Der Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass man in der Lage ist, niedrigere Temperaturen zur Freisetzung von Wasserstoff zu verwenden, aufgrund der mechanischen Wirkung die von dem Formgedächtnismaterial ausgeht wird. Des Weiteren kann die Desorption auf eine präzise Weise durch Wirkung auf die Entwicklung der Umwandlung gesteuert werden.

[0023] Das absorbierende Material kann wiederum mit einer Schicht aus Edelmetall (Pd, Pt, etc.) bedeckt werden, welches sowohl Wirkungen der Speicherung und der katalytischen Wasserstoffdissoziation aufweist, oder mit einer Schicht aus metallischem oder polymerem Material, welches als eine poröse Membran wirkt, mit dem Ziel eine bessere Steuerung der Adsorptions-/Desorptionskinetiken sicherzustellen und auch das adsorbierende Material zu enthalten, wodurch das Risiko ausgeschlossen wird, dass dieses von dem Formgedächtnisträger entfernt wird.

[0024] [Fig. 6](#), [Fig. 7](#) zeigen eine Ausführungsform, welche einen als eine zylindrische Stange bzw. Barren geformten Kern einschließt, hergestellt aus einem Formgedächtnismaterial und bereitgestellt mit einer Beschichtung **2** aus adsorbierendem Material mit einer teilchenförmigen oder kontinuierlichen Struktur, bereitgestellt wiederum mit einer Außenschicht **3**, zur Steuerung der Adsorptions-/Desorptionskinetiken.

[0025] Eine weitere Entwicklung der Mehrschichtstruktur besteht in der Anordnung nanometrischer Speichermaterialien auf Formgedächtnismikroteilchen (Dekoration): es ist somit möglich, das Verhältnis der Materialoberfläche/Volumen zu optimieren, wodurch sowohl das Reaktionsvermögen der Legierung bei der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffmolekülen und bei der atomaren Wasserstoffdiffusion in das Kristallgitter zu verbessern. „Dekorierte“ Formgedächtnismikropartikel können mit einer Schicht aus Palladium oder einem anderen Edelmetall mit einer schützenden (sie verhindert die Passivierung der Legierung mit nachfolgender Bildung von Oxiden, die die Wasserstoffadsorption blockieren) und katalytischen Funktion bedeckt werden.

[0026] Ein weiterer geometrischer Aufbau besteht in der Ausbildung eines Stapels von Formgedächtnisplatten abwechselnd mit Schichten des adsorbierenden Materials und getaucht in eine deformierbare polymere Matrix mit kinetischer Steuerfunktion. Wasserstoffmoleküle, sofern sie vorhanden sind, werden im Inneren des adsorbierenden Materials gespeichert, welches dazu neigt die Struktur zu verformen und diese Verformung auf die Formgedächtnisplatten zu übertragen, welche sich frei deformieren können, da sie im Inneren der elastischen polymeren Matrix angeordnet sind. Durch Aktivierung gewinnen die Formgedächtnisplatten ihre Form zurück, ziehen sich zusammen und helfen bei der Entfernung der Wasserstoffmoleküle. Diese Ausführungsform ist in den [Fig. 8–Fig. 10](#) dargestellt. Unter besonderer Bezugnahme auf [Fig. 9](#), welche ein Detail der Struktur mit nicht-aktivierten Formgedächtnismaterial zeigt, betrifft das Bezugszeichen **4** die deformierbare polymere Matrix, deren Funktion es ist, die Adsorptions-/Desorptionskinetik zu steuern. Platten **5** aus dem Formgedächtnismaterial sind im Inneren der Matrix **4** an-

geordnet, die Schicht **6** des absorbierenden Materials ist zwischen den Platten angeordnet. [Fig. 10](#) zeigt die aktivierte Phase, die Formgedächtnisplatten **5** sind zusammengezogen, und unterstützen so die Entfernung der H₂ Moleküle.

[0027] Ein anderer geometrischer Aufbau ([Fig. 11](#)) besteht in der Verwendung von Fasern aus Formgedächtnismaterial **7**, welche in das adsorbierende Material **8** getaucht sind und in unterschiedlichen Richtungen (linear, gitterartig, etc.) angeordnet sind. Als eine Konsequenz der Aktivierung des Formgedächtnismaterials zieht sich die gesamte Struktur zusammen und das darin enthaltene Wasserstoff wird entfernt (rechte Seite der [Fig. 11](#)). Hierbei kann wiederum eine deformierbare polymere Matrix verwendet werden, die die Adsorptions-/Desorptionskinetik steuert.

[0028] Beim Adsorbieren von Wasserstoff neigen die metallischen Materialien, die Hybride bilden, dazu brüchig zu werden und zu brechen, während sich das Adsorptions-/Desorptionsverfahren entwickelt. Um die Lebensdauer solcher Systeme zu erhöhen, wird ein weiterer Aufbau vorgeschlagen, wobei das Element des Formgedächtnismaterials mit einem Hybrid mit einzelner Molekül oder polymeren oder metallorganischen Hybrid, organischer oder anorganischer Schicht mit Wasserstoffadsorptions/Desorptionseigenschaften bedeckt wird.

[0029] Der vorliegende Aufbau kombiniert die hohe Ermüdungslebensdauer von Formgedächtnismaterialien mit der Eigenschaft von Polymeren bei der Speicherung von Wasserstoff ohne brüchig zu werden, wodurch die mittlere Lebensdauer des Systems erhöht wird und aufgrund des niedrigeren spezifischen Gewichts des Systems zu einem geringeren Gewicht führt. Obwohl die grundlegende Idee der Erfindung die gleiche bleibt, können nahe liegender Weise Details der Konstruktion und der Ausführungsformen in Bezug auf das was beschrieben und nur als Beispiel gezeigt wurde, breit verändert werden, ohne sich jedoch von dem Rahmen der vorliegenden Erfindung zu entfernen.

Patentansprüche

1. Vorrichtung für sowohl reversible chemische als auch reversible physikalische Adsorption und/oder Desorption von Wasserstoff, umfassend ein Material mit einer Wasserstoff adsorbierenden Kraft, wobei das organische oder anorganische Material auf ein Substrat aus Formgedächtnismaterial gelegt wird, dessen Phasenveränderung verwendet wird, um die Wasserstoffadsorption zu unterstützen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorrichtung Mittel umfasst, um in dem Formgedächtnismaterial eine Phasenveränderung von einem nicht-aktivierten Zustand in einen zusammengezogenen aktivierten Zu-

stand zu bewirken, auf solch eine Weise, dass die Veränderung des Formgedächtnismaterials von dem nicht-aktivierten Zustand in den zusammengezogenen aktivierten Zustand die Desorption von Wasserstoff unterstützt und dass die Veränderung des Formgedächtnismaterials von dem zusammengezogenen aktivierten Zustand in den nicht-aktivierten Zustand die Absorption von Wasserstoff unterstützt, sozusagen entsprechend einer Wirkung eines Schwamms.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus dem Formgedächtnismaterial als eine zylindrische Stange bzw. Barren geformt ist, bedeckt mit einer Beschichtung, welche das zuvor genannte Material mit absorbierender Kraft umfasst.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das absorbierende Material gewählt wird unter:
Kohlenstoffhaltigen Materialien (z.B. Kohlenstoffnanoröhren, Kohlenstoffnanofasern), Metallen (z.B. Li, Na, K, Mg oder andere Alkali- oder Erdalkalimetalle vom Alanatetyp, Ti, Pd), Metalllegierungen (z.B. NiTi, LaNi₅, FeTi, MgNi, LiB, MOF-metall-organische Frameworks) oder andere Materialien mit absorbierender Kraft und Kombinationen oder Hybride dieser.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das absorbierende Material ein Hybrid mit kleinem Molekül oder ein polymeres oder metall-organisches Hybrid, organisches oder anorganisches Material ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das absorbierende Material in dem Fall von metall-organischen Hybriden (PDMH) gewählt wird unter:
Polymeren, z.B.: Polyanilinen, Polytetrafluoroethylen, Polyamid, Polyetherketon, Polypropylen, Polyvinyliden, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polyimid, für den organischen Anteil;
adsorbierenden Metallen, wie die in Anspruch 3 genannten.

6. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnismaterial gewählt wird unter:

Formgedächtnislegierungen:

- auf Nickel basierende Legierungen, z.B.: Ni-Ti, Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Fe, Ni-Ti-Cr, Ni-Al;
- auf Cu basierende Legierungen, z.B.: Cu-Al-Ni, Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al), Cu-Zn, Cu-Sn;
- magnetische Legierungen, z.B.: Ni-Mn-Ga;
- Hochtemperaturlegierungen, z.B.: Ni-Ti-Hf;
- andere Legierungen, z.B.: Fe-Pt, Fe-Mn-Si, Mn-Cu, In-Ti, Ag-Cd, Au-Cd, oder jede andere Legierung mit einer anderen elementaren Zusammensetzung und mit einer reversiblen thermoplastischen martensiti-

schen Umwandlung;
 elektrorestruktive Polymere und/oder Elektrorestriktorpolymere; z.B.:
 – Silikone, Fluorosilikone,
 – Akrylpolymere,
 – PVDF (Polyvinylidenfluorid), TrFe, HFP,
 Formgedächtnispolymere, z.B.: Polyurethan;
 elektromechanisch leitende Polymere, z.B.: Polyanilin;
 piezoelektrische Materialien:
 – keramische Materialien, z.B.: PZT
 – Einkristallmaterialien, z.B.: PZN, PT
 – Polymere, z.B.: PVDF
 magnetorestruktive Materialien.

kennzeichnet, dass eine Phasenveränderung in dem Formgedächtnismaterial von einem nicht-aktivierten Zustand in einen zusammengezogenen aktivierten Zustand, auf solch eine Weise bewirkt wird, dass die Veränderung des Formgedächtnismaterials aus dem nicht-aktivierten Zustand in den zusammengezogenen aktivierten Zustand die Desorption von Wasserstoff unterstützt und die Veränderung des Formgedächtnismaterials von dem zusammengezogenen aktivierten Zustand in den nicht-aktivierten Zustand die Adsorption von Wasserstoff unterstützt, sozusagen entsprechend einer Wirkung eines Schwamms.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

7. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus dem absorbierenden Materials abwechselnd mit einer Schicht aus Edelmetall bereitgestellt wird, welche sowohl speichernde Funktion als auch katalytische Wasserstoffdissoziationsfunktion aufweist, oder mit einer Schicht aus metallischem oder polymerem Material, welches als eine poröse Membran wirkt, um eine bessere Steuerung der Adsorptions-/Desorptionskinetik sicherzustellen und um auch das absorbierende Material zu halten, wodurch das Risiko beseitigt wird, dass das Material von dem Formgedächtnisträger entfernt wird.

8. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material mit der adsorbierenden Kraft in nanometrischer Form auf Formgedächtnismikropartikel aufgebracht wird, vorzugsweise versehen mit einer Schicht aus Palladium oder anderem Edelmetall, welche eine schützende und katalytische Funktion aufweist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung einen Stapel an Platten umfasst, bestehend aus Formgedächtnismaterial, welche sich mit Schichten aus absorbierendem Material abwechseln und eingetaucht in eine deformierbare polymere Matrix mit steuernder Adsorptions-/Desorptionskinetik.

10. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung eine Vielzahl von Fasern aus Formgedächtnismaterial umfasst, eingetaucht in das absorbierende Material und angeordnet in verschiedenen Richtungen, und sofern notwendig eine deformierbare polymere Matrix, welche die Adsorptions-/Desorptionskinetik steuert.

11. Verfahren zur Absorption und/oder Desorption von Wasserstoff, umfassend die Schritte des Herstellers eines Materials mit Wasserstoff absorbierenden Kraft, wobei das Material auf ein Substrat aus Formgedächtnismaterial aufgebracht wird, dessen Phasenveränderung verwendet wird, um die Absorption von Wasserstoff zu unterstützen, dadurch ge-

Fig. 1

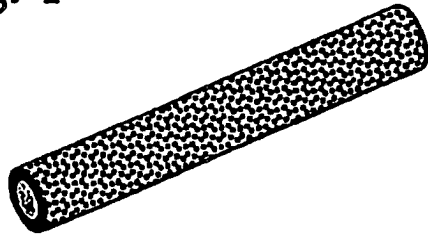


Fig. 2



Fig. 3

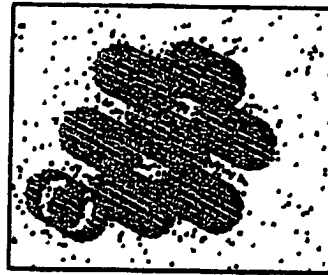


Fig. 4

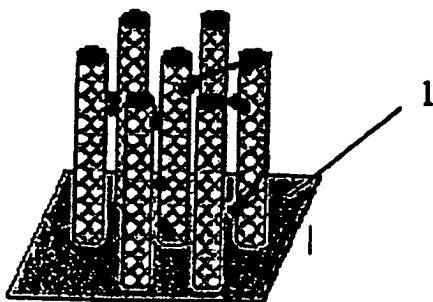


Fig. 5

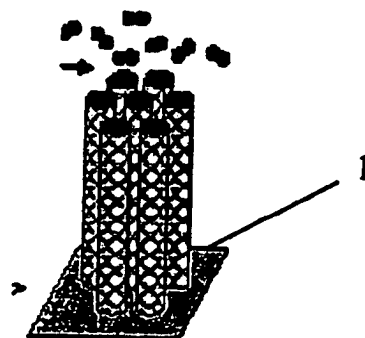


Fig. 6

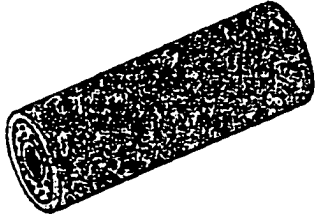


Fig. 7

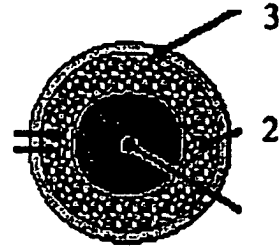


Fig. 8

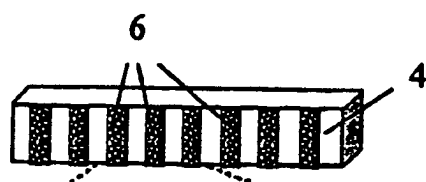
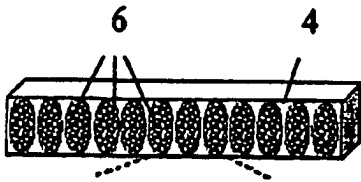


Fig. 9

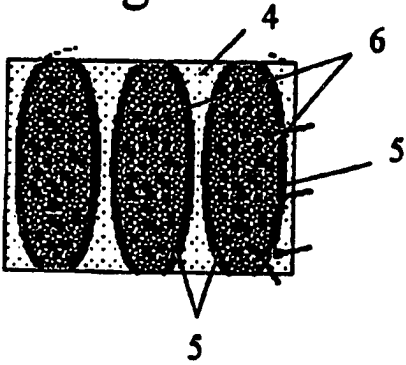


Fig. 10

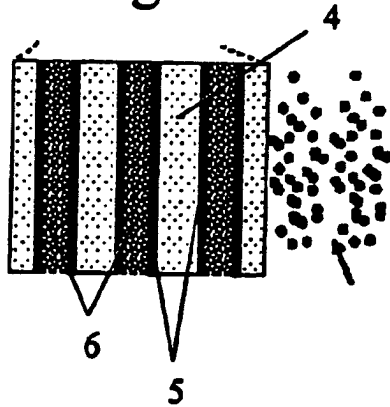


Fig. 11

