



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2004 001 139 B4 2009.05.07**

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2004 001 139.6**
 (86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/016529**
 (87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/005310**
 (86) PCT-Anmeldetag: **25.05.2004**
 (87) PCT-Veröffentlichungstag: **20.01.2005**
 (43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
 in deutscher Übersetzung: **20.03.2008**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **07.05.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C01B 3/00 (2006.01)**

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

(30) Unionspriorität:
10/603,474 25.06.2003 US
10/824,876 15.04.2004 US

(73) Patentinhaber:
General Motors Corp. (n.d.Ges.d. Staates Delaware), Detroit, Mich., US

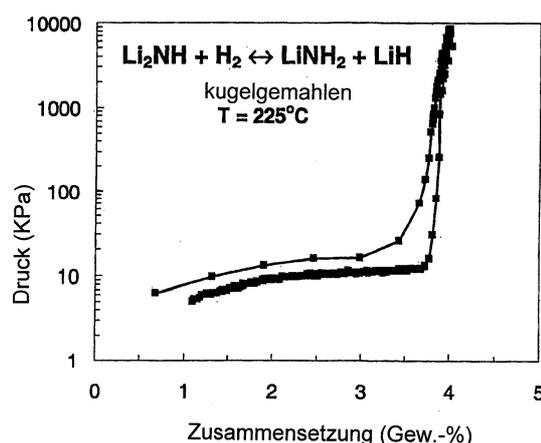
(74) Vertreter:
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336 München

(72) Erfinder:
Meisner, Gregory P., Ann Arbor, Mich., US;
Pinkerton, Frederick E., Shelby Township, Mich., US;
Meyer, Martin S., Southfield, Mich., US;
Balogh, Michael P., Novi, Mich., US; Kundrat, Matthew E., Detroit, Mich., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
WO 03/0 37 784 A2

(54) Bezeichnung: **Imid-/Amid-Wasserstoffspeicher-Materialien und -Verfahren**

(57) Hauptanspruch: Verwendung eines Imidwasserstoffspeichermaterials wiedergegeben durch die Formel $M^c(NH)_{c/2}^-$, worin M wenigstens eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon bedeutet und c der durchschnittliche Valenzzustand von M ist, in einem Verfahren zum Speichern und Freisetzen von Wasserstoff umfassend: periodisches Kontaktieren von gasförmigem Wasserstoff mit dem Imid, wobei das Imid bei der Reaktion mit dem Wasserstoff wenigstens zwei unterschiedliche, von dem Imid verschiedene Verbindungen, welche ein Amid und ein Hydrid umfassen, bildet, und Freisetzen von Wasserstoff durch Reagieren des Amids und des Hydrids unter Bildung des Imids.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Wasserstoffspeicherzusammensetzungen, ein Verfahren zum Herstellen solcher Wasserstoffspeicherzusammensetzungen sowie deren Verwendung zum Speichern von Wasserstoff.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Wasserstoff ist als Energiequelle erstrebenswert, weil es mit Luft unter Herstellung von Wasser als Nebenprodukt sauber reagiert. Um die Attraktivität von Wasserstoff als Treibstoffquelle, insbesondere für mobile Anwendungen, zu steigern, ist es erstrebenswert, den verfügbaren Energiegehalt pro Einheit Speichervolumen zu erhöhen. Derzeit wird dies durch konventionelle Mittel, wie Speichern unter hohem Druck bei Zehntausenden kPa (entsprechend Tausenden von Pfund pro Quadratinch), Abkühlen bis zu einem flüssigen Zustand oder Absorbieren in einem Feststoff, wie einem Metallhydrid, gemacht. Druckbeaufschlagung und Verflüssigung benötigen relativ teure Verarbeitungs- und Speichereinrichtungen.

[0003] Das Speichern von Wasserstoff in einem festen Material, wie beispielsweise Metallhydriden, bietet eine volumetrische Wasserstoffdichte, welche relativ hoch und kompakt als Speichermedium ist. Das Binden von Wasserstoff als Feststoff ist wünschenswert, weil dieser desorbiert, wenn Wärme angewendet wird, um dadurch eine regelbare Wasserstoffquelle bereit zu stellen.

[0004] Wiederaufladbare Wasserstoffspeichergeräte wurden vorgeschlagen, um die Verwendung von Wasserstoff zu erleichtern. Solche Geräte können relativ einfach sein und sind im Allgemeinen einfach als Röhrenwärmeaustauscher, in dem das Wärmetransfermedium die Wärme für die Desorption liefert, konstruiert. Solch ein Wärmetransfermedium wird in Kanälen getrennt von der Kammer, welche das Wasserstoffspeichermaterial beinhaltet, zugeführt. Daher kann, wenn Wasserstofffreisetzung gewünscht wird, heißes Fluid in einem Wärmeaustauschverhältnis mit dem Speichermaterial durch die Kanäle zirkuliert werden, um die Freisetzung des Wasserstoffs zu erleichtern. Um das Speichermedium wieder aufzuladen, kann Wasserstoff in die Kammer und durch das Speichermaterial gepumpt werden, während das Wärmetransfermedium Wärme abführt, um so das Aufladen oder den Hydrierungsprozess zu erleichtern. Ein beispielhaftes Wasserstoffspeichermaterial und -speichergerät, das daran angepasst ist, eine geeignete Wärmetransferoberfläche und ein Wärmetransfermedium zum Temperaturmanagement zu liefern, ist in dem US Patent Nr. 6 015 041 A erläutert.

[0005] Derzeit ist die Auswahl von relativ leichtgewichtigem Wasserstoffspeichermaterial im Wesentlichen auf Magnesium und auf Magnesium basierende Legierungen beschränkt, welche eine Wasserstoffspeicherkapazität von mehreren Gewichtsprozent bieten und im Wesentlichen das am besten bekannte konventionelle Speichermaterial mit etwas reversiblen Verhalten sind. Allerdings besteht eine dahingehende Beschränkung, dass solche auf Magnesium basierende Materialien Wasserstoff bei einer sehr hohen Temperatur und bei hohem Wasserstoffdruck aufnehmen. Des Weiteren wird die Hydrierung des Speichermaterials typischerweise durch Oberflächenoxidation des Magnesiums behindert. Andere Beispiele, wie LaNi_5 und TiFe , welche reversibel sind, haben eine relativ geringe gravimetrische Wasserstoffspeicherdichte, weil diese sehr schwer sind.

[0006] In der WO 03/037784 A2 wird ein Verfahren zur reversiblen Wasserstoffspeicherung beschrieben, bei dem Li_mNH_n , worin $2 < m < 3$, $0 < n < 1$ und $m + n = 3$ ist, mit Wasserstoff unter Bildung von Lithiumamid und Lithiumhydrid reagiert wird.

[0007] Daher stellt die vorliegende Erfindung als Antwort auf den Wunsch nach einem verbesserten Wasserstoffspeichermedium eine verbesserte Wasserstoffspeicherzusammensetzung, deren Verwendung als Speichermedium und ein Verfahren zum Bilden solcher Materialien bereit.

Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Gemäß einem Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine Wasserstoffspeicherzusammensetzung mit einem hydrierten Zustand und einem dehydrierten Zustand bereit. In dem hydrierten Zustand enthält eine solche Zusammensetzung ein Amid sowie ein Hydrid. Das Amid wird vorzugsweise durch die allgemeine Formel $\text{MI}^d(\text{NH}_2)_d^{-1}$ wiedergegeben und das Hydrid wird vorzugsweise durch die allgemeine Formel MI^fH_f wiedergegeben, worin MI bzw. MII kationische Spezies oder eine Mischung von kationischen Spezies anders als Wasserstoff bedeuten und d bzw. f der durchschnittliche Valenzzustand sind.

[0009] In einem dehydrierten Zustand enthält die Zusammensetzung ein Imid, das durch die Formel $\text{M}^c(\text{NH})_{c/2}^{-2}$ wiedergegeben ist, worin M wenigstens eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon ist und c der durchschnittliche Valenzzustand von M ist. Folglich bedeutet M ein Kation oder eine Mischung von kationischen Spezies.

[0010] Gemäß einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Imidwasserstoffspeichermaterials wiedergegeben durch die Formel $\text{M}^c(\text{NH})_{c/2}^{-2}$, worin M wenigstens

eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon bedeutet und c der durchschnittliche Valenzzustand von M ist, in einem Verfahren zum Speichern und Freisetzen von Wasserstoff umfassend: periodisches Kontaktieren von gasförmigem Wasserstoff mit dem Imid, wobei das Imid bei der Reaktion mit dem Wasserstoff wenigstens zwei unterschiedliche, von dem Imid verschiedene Verbindungen, welche ein Amid und ein Hydrid umfassen, bildet, und Freisetzen von Wasserstoff durch Reagieren des Amids und des Hydrids unter Bildung des Imids.

[0011] Während das Imid Wasserstoff zum Speichern darin aufnimmt, wird Wärme freigesetzt und das vorgenannte Amid und Hydrid werden gebildet. Folglich ist das Imid ein exothermer Wasserstoffabsorber. Das heißt, Wasserstoff wird durch das Imid eingebracht oder aufgenommen und Wärme wird freigesetzt. Bei der umgekehrten Reaktion setzen, bei gegenseitiger Anwesenheit, das Amid und das Hydrid angetrieben durch die Wärme Wasserstoff frei und das Imid wird gebildet. Dementsprechend wird Wärme eingesetzt, um das Amid und das Hydrid zu veranlassen, Wasserstoff zu desorbieren oder freizusetzen und diese Reaktion ist endotherm.

[0012] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Bilden eines Imid-Wasserstoffspeichermaterials bereitgestellt, welches Reagieren des Amids in der Gegenwart von Hydrid umfasst, um das Imid-Speichermaterial zu bilden. Gemäß einem anderen Verfahren zum Herstellen des Imid-Materials wird ein Nitrid mit einem Amid reagiert, um das Imid zu bilden. Gemäß einem noch anderen Verfahren zum Herstellen eines Imid-Wasserstoffspeichermaterials wird ein Amid für eine ausreichende Zeit und Temperatur erwärmt, um ein Imid-Reaktionsprodukt herzustellen und Ammoniak als Nebenprodukt freizusetzen. Das Ammoniak wird von dem auf Imid basierenden Reaktionsprodukt getrennt, um dadurch ein geeignetes Speichermaterial zu liefern.

[0013] Weitere Anwendungsfelder der vorliegenden Erfindung werden durch die nachfolgende detaillierte Beschreibung offensichtlich. Es sollte verstanden werden, dass die detaillierte Beschreibung und die spezifischen Beispiele lediglich zu Illustrationszwecken gedacht sind und die bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung angeben und nicht dazu gedacht sind, den Schutzbereich der Erfindung zu beschränken.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0014] Die vorliegende Erfindung wird besser verstanden durch die nachfolgende detaillierte Beschreibung und die begleitenden Zeichnungen, wobei:

[0015] **Fig. 1** die Wasserstoffabsorption und Desorption von Wasserstoff in einer kugelmahlenden Mischung von $\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$ zeigt und

[0016] **Fig. 2** die Gewichtsänderung gegenüber der Zeit für die kugelmahlende Mischung $\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$ zeigt.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0017] Die nachfolgende Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen) ist lediglich exemplarischer Natur und in keiner Weise dazu angedacht, die vorliegende Erfindung, deren Anwendung oder Verwendungen zu beschränken.

[0018] Gemäß einem Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine Wasserstoffspeicherzusammensetzung mit einem hydrierten Zustand und einem dehydrierten Zustand bereit, dadurch liefernd zwei unterschiedliche physikalische Zustände, in denen Wasserstoff gespeichert und anschließend freigesetzt werden kann. In dem hydrierten Zustand enthält eine solche Zusammensetzung ein Amid und ein Hydrid, von denen jedes ein Feststoff ist. Das Amid wird vorzugsweise durch die allgemeine Formel $\text{MI}^d(\text{NH}_2)_d^{-1}$ wiedergegeben und das Hydrid wird vorzugsweise durch die allgemeine Formel $\text{MI}^f \text{H}_f$ wiedergegeben, worin MI bzw. MII kationische Spezies oder eine Mischung von kationischen Spezies anders als Wasserstoff bedeuten und d bzw. f die durchschnittlichen Valenzzustände bedeuten.

[0019] In einem dehydrierten Zustand enthält die Zusammensetzung ein Imid, welches ein Feststoff ist und durch die Formel $\text{M}^c(\text{NH})_{c/2}^{-2}$ wiedergegeben ist, worin M wenigstens eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon bedeutet und c der durchschnittliche Valenzzustand von M ist.

[0020] In dem Verfahren zum Speichern von Wasserstoff gemäß der vorliegenden Erfindung wird gasförmiger Wasserstoff mit einem Imid mit solch einem oder mehreren Kationen außer Wasserstoff kontaktiert und bei Aufnahme von Wasserstoff werden wenigstens zwei unterschiedliche, von dem Imid verschiedene Verbindungen, nämlich das Amid und das Hydrid, gebildet. Dies entspricht dem hydrierten Zustand des Speichermaterials.

[0021] Ein bevorzugtes Imid ist Lithiumimid wiedergegeben durch die Formel Li_2NH , worin die Kationen-Art Lithium ist und die bevorzugten, bei Wasserstoffaufnahme gebildeten unterschiedlichen Verbindungen das durch die Formel LiNH_2 wiedergegebene Amid und das durch die Formel LiH wiedergegebene Hydrid sind.

[0022] Es sollte verstanden werden, dass in der vorliegenden Erfindung M, MI und MII jeweils eine kationische Spezies oder Mischung von kationischen Spezies anders als Wasserstoff sind. Erfindungsgemäß bedeutet M wenigstens eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon. Beispiele für andere Spezies sind Metallkationen, Nichtmetallkationen, wie Bor, sowie Nichtmetallkationen, welche organisch sind, wie CH_3 . Elemente, welche die bevorzugten Amide, Imide, Hydrid-Nitride sowie Mischungen von Kationen in der Art von Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung bilden, sind folgende. Für Amide umfassen die kationischen Spezies: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Ni, Rb, Sr, In, Cs, Ba, La, Sm, Eu sowie Yb. Für Imide umfassen die kationischen Spezies: Li, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Eu und Th. Für Hydrid-Nitrid umfassen die kationischen Spezies: Si, Ca, Ti, Sr, Zr, Ba und Th. Für gemischtes Amid/Imid umfassen die kationischen Spezies: Li, Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, In, Sn, Cs, Ba, La, Pb, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd sowie Yb. Für andere verwandte Materialien, wie NH enthaltende Materialien vom Koordinationstyp, umfassen die kationischen Spezies: Li, Be, B, Na, K, Ca, Ni, Cu, As, Se, Sr, In, Sb, La, W, Eu sowie Th. Eine Evaluierung der vorgenannten bekannten Spezies ergibt durch Analogie außer den zuvor beschriebenen die folgenden zusätzlichen kationischen Spezies, von denen geglaubt wird, dass diese geeignet sind, dies aber bis jetzt noch nicht demonstriert wurde, einschließlich Fe, Sc, Ge, Ce, Hf, Hg, Tl sowie Pr. Im Hinblick auf das Vorstehende umfassen die kationischen Spezies grundsätzlich: Aluminium (Al), Arsen (As), Bor (B), Barium (Ba), Beryllium (Be), Calcium (Ca), Cadmium (Cd), Cer (Ce), Cäsium (Cs), Kupfer (Cu), Europium (Eu), Eisen (Fe), Gallium (Ga), Gadolinium (Gd), Germanium (Ge), Hafnium (Hf), Quecksilber (Hg), Indium (In), Kalium (K), Lanthan (La), Lithium (Li), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Natrium (Na), Neodym (Nd), Nickel (Ni), Blei (Pb), Praseodym (Pr), Rubidium (Rb), Antimon (Sb), Scandium (Sc), Selen (Se), Silicium (Si), Samarium (Sm), Zinn (Sn), Strontium (Sr), Thorium (Th), Titan (Ti), Thallium (Tl), Wolfram (W), Yttrium (Y), Ytterbium (Yb), Zink (Zn) und Zirconium (Zr).

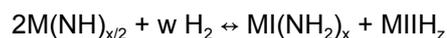
[0023] Eine Analyse des Verhaltens und der Kristallographie der vorgenannten Amide, Imide, Hydride/Nitride, des gemischten Amids/Imids und den anderen verwandten Materialien, wie NH enthaltende Materialien vom Koordinationstyp, zeigen, dass einige der vorgenannten Verbindungen, wie Lithium, eine relativ einfache Chemie des Amids und des Imids zeigen. Andere Materialien, insbesondere Hydrid/Nitrid-Verbindungen einschließlich Calcium und relativ schwerere Kationelemente, bilden basierend auf dem durch die Imide und Amide gezeigten, systematischen Verhalten und gemäß der Literatur verwandte Phasen. Solche verwandten Materialien werden nicht notwendigerweise als ein Amid oder ein

Imid charakterisiert und fallen grundsätzlich in die Kategorie des vorher angegebenen Hydrid/Nitrids. Solche Materialien schließen Wasserstoff und Stickstoff ein und enthalten kationische Spezies mit daran komplexiertem Ammoniak, so dass diese Ammoniak enthaltende Materialien, aber keine Amide oder Imide sind. Solche Salze vom komplexeren Typ schließen die zuvor genannten Kationen mit einer, verglichen mit den Amid- und Imid-, höheren Anzahl an diese umgebenden Stickstoff ein. Beispielsweise hat einfaches Lithiumamid ein mit einem NH_2 koordiniertes Li. Dahingegen haben die komplexeren Verbindungen das Lithium mit mehr als einer NH_3 -Gruppe koordiniert. Die vorliegende Erfindung fasst ebenfalls Zwischenprodukte ins Auge, welche während einer Reihe von Reaktionen in den Gas- und Festphasen verbunden mit den Wasserstoffspeichermedien auftreten.

[0024] Es sollte beachtet werden, dass M, MI und MII unabhängig voneinander ausgewählt werden und jedes unterschiedlich sein kann oder jede zwei oder mehr dieselben kationischen Spezies sein können. Vorzugsweise sind M, MI sowie MII jeweils eines oder eine Mischung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Magnesium, Natrium, Bor, Aluminium, Beryllium und Zink, wobei M wenigstens eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon bedeutet. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind alle M, MI und MII Lithium oder ein gemischtes Metall enthaltend Lithium, wie beispielsweise LiNa.

[0025] Eine andere geeignete Zusammensetzung zum reversiblen periodischen Durchlaufen oder Speichern von Wasserstoff wird beispielsweise durch das Imid MgNH veranschaulicht, welches nach Aufnahme von Wasserstoff ein Amid wiedergegeben durch die Formel $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ und ein Hydrid wiedergeben durch die Formel MgH_2 bildet.

[0026] Gemäß einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Speichern und Freisetzen von Wasserstoff enthaltend periodisches Durchlaufen von Wasserstoff gemäß dem allgemeinen Mechanismus bereit:



worin x und z ausgewählt sind, um Ladungsneutralität aufrecht zu erhalten; MI, MII und M jeweils ein oder mehrere Kationen wiedergeben und $2w = x + z$ ist.

[0027] Während das Imid Wasserstoff zum Speichern darin aufnimmt, wird Wärme freigesetzt und das vorgenannte Amid und Hydrid werden gebildet. Folglich ist das Imid ein exothermer Wasserstoffabsorber. Bei der umgekehrten Reaktion setzen das Amid und

Hydrid, bei gegenseitiger Anwesenheit, angetrieben durch die Wärme Wasserstoff frei und das Iimid wird gebildet. Dementsprechend wird Wärme verwendet, um das Amid und das Hydrid zu veranlassen, zu desorbieren oder Wasserstoff freizusetzen.

[0028] Bevorzugte Temperatur- und Druckbedingungen zum Laden des Wasserstoffs in das Speichermedium sind ein Temperaturbereich von ungefähr Raumtemperatur bis ungefähr 380°C und Drücke von ungefähr 0 (Vakuum) bis ungefähr 1.000 kPa (10 atm). Bei ungefähr 380°C und weniger als 1.000 kPa (10 Atmosphären) wird Wasserstoff dazu tendieren, freigesetzt zu werden. Bei geringeren Temperaturen ist der Druck zum Freisetzen entsprechend geringer.

[0029] Es sollte beachtet werden, dass sich das System in einer Weise verhält, dass bei jeder Temperatur ein Schwellenwert-Druck existiert, oberhalb dem Wasserstoff absorbiert und unterhalb dem Wasserstoff desorbiert wird. Beispielsweise beträgt der Druck bei 125°C, um zu desorbieren, vorzugsweise weniger als 10 kPa. Es ist möglich, bei Temperaturen oberhalb von ungefähr 340°C bei bis zu 1000 kPa zu desorbieren. Als weiteres Beispiel beträgt der Druck zum Freisetzen von Wasserstoff bei Raumtemperatur nahezu 0, Vakuum. Bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 380°C wird Wasserstoff freigesetzt, bis der Druck oberhalb von ungefähr 1.000 kPa (10 atm) liegt. Dann wird bei solch erhöhtem Druck Wasserstoff aufgenommen.

[0030] Die Partikelgröße des Speichermediums ist mit dessen Leistung verbunden. Partikel, die zu grobkörnig sind, verlängern bei einer gegebenen Temperatur die Zeit zur Absorption/Desorption. Es wurde herausgefunden, dass ein für eine bis 10 Stunden kugelmahlendes Ausgangsmaterial mit einer Partikelgröße in dem Bereich von 500 µm (1/2 mm) ein geeignetes Material bildet. Dies resultiert in einer Partikelgröße in dem Bereich von weniger als ungefähr 10 µm.

[0031] Gemäß einem noch weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Bilden eines imidbasierten Wasserstoffspeichermediums bereitgestellt, welches Reagieren des Amids in der Gegenwart von Hydrid umfasst, um das Iimid-Speichermedium zu bilden. Hier werden das Amid und Hydrid zusammen in Partikel-Form vermischt und erwärmt, um Wasserstoff freizusetzen und das Iimid-Produkt zu bilden.

[0032] Gemäß einem anderen Verfahren zum Herstellen des imidbasierten Materials wird ein Nitrid, vorzugsweise wiedergegeben durch die Formel $M^{III}N_{3/g}$, mit einem Amid, vorzugsweise wiedergegeben durch die Formel $M^I(NH_2)_d^{-1}$, reagiert, um das Iimid zu bilden. Die Nitrid- und Amidkomponenten in

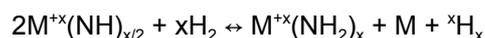
Partikel-Form werden zusammen vermischt und erwärmt, um das Iimid herzustellen. Im Einklang mit der vorstehenden Beschreibung bedeutet MIII andere bzw. verschiedene kationische Spezies als Wasserstoff und g bedeutet den durchschnittlichen Valenzzustand von MIII.

[0033] In noch einem anderen Verfahren zum Herstellen von imidbasiertem Wasserstoffspeichermedium wird ein Amid für eine ausreichende Zeit und Temperatur erwärmt, um das imidbasierte Reaktionsprodukt herzustellen und Ammoniak als Nebenprodukt freizusetzen. Das Ammoniak wird von dem imidbasierten Reaktionsprodukt getrennt, um dadurch ein geeignetes Speichermedium bereitzustellen.

[0034] Ein bevorzugtes Wasserstoffspeichermedium umfasst Lithiumimid, das nach Aufnahme von Wasserstoff das Lithiumamid und Lithiumhydrid bildet. Solches Lithiumimid wird vorzugsweise durch eines der vorgenannten Verfahren gebildet einschließlich: (1) Reagieren von Lithiumamid mit Lithiumhydrid, um Wasserstoff freizusetzen und das Lithiumimid zu bilden, (2) Reagieren von Lithiumnitrid mit Lithiumamid, um das Lithiumimid zu bilden sowie (3) Erwärmen von Lithiumamid unter ausreichenden Bedingungen, um Ammoniak freizusetzen, und dann Abtrennen des Ammoniaks beispielsweise in Gas-Form, um das Lithiumimidspeicherprodukt bereitzustellen.

[0035] Das vorhergehende Lithiumspeichersystem basiert darauf, dass das Iimid bei einer Temperatur von vorzugsweise größer als oder gleich 145 Grad Celsius und Wasserstoffdrücken von so wenig wie 5 kPa, aber vorzugsweise größer als oder gleich 15 kPa Wasserstoff absorbiert. In einem bevorzugtem System setzen die Amid- und Hydridkomponenten Wasserstoff frei oder desorbieren Wasserstoff bei einer Temperatur von größer als oder gleich 125 Grad Celsius und bei einem Wasserstoffdruck, welcher kleiner als oder gleich 10 kPa ist, um dadurch die Iimid-Komponente wie zuvor beschrieben zu bilden.

[0036] Das Wasserstoffspeichersystem wird ebenfalls veranschaulicht durch:



worin M ein Metall oder eine Mischung von Metallen wie zuvor definiert und vorzugsweise Li basierend ist. Hier ist x der Valenzzustand des Metalls oder der durchschnittliche Valenzzustand der Metallmischung, N ist Stickstoff und H ist Wasserstoff. Das wesentliche Material ist entweder das Metallimid wiedergegeben durch $2M^{+x}(NH)_{x/2}$ oder eine Mischung des Metallamids und Metallhydrids wiedergegeben durch $M^{+x}(NH_2)_x$ und $M^{+x}H_x$. Die Adsorption oder Desorption von Wasserstoff wird durch die Temperatur und den Wasserstoffdruck des Speichermediums be-

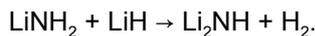
stimmt/gesteuert. Das heißt, die Wasserstoffadsorption durch die imidbasierten Materialien tritt ein, wenn die Imidtemperatur abfällt, d. h., Wärme wird freigesetzt und die Reaktion ist exotherm. Umgekehrt erleichtert Wärme die Reaktion von Amid und Hydrid, um Wasserstoff freizusetzen, und die Reaktion ist endotherm.

Beispiele

[0037] Dieses Beispiel demonstriert ein Wasserstoffspeichermedium, bei dem das Kation in dem System Lithium ist: $\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{LiNH}_2 + \text{LiH}$.

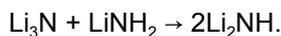
[0038] Das System wurde aus einer großen Vielzahl von Ausgangsmaterialien unter Einsatz der nachfolgenden erörterten Herstellungstechniken gebildet:

1. Vermischen eines äquimolaren Verhältnisses von Lithiumamid (LiNH_2) und Lithiumhydrid (LiH) bildet das Wasserstoffspeichermediumssystem, das Wasserstoff gemäß der nachfolgenden Reaktion freisetzen kann, um das Imid Li_2NH wie folgt zu bilden:

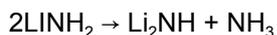


Verfahren (1) wurde im Labor demonstriert und das Vermischen wurde unter Einsatz von Standardkugelmühlen-Techniken bei Raumtemperatur unter Argongas für 10 Stunden erreicht. Das Erwärmen wurde bei einer Temperatur von 230°C und bei einem Druck von 130 kPa unter Heliumatmosphäre in einem Hochdruck-Thermogravimetrie-Analysegerät durchgeführt, um Wasserstoff freizusetzen. Es sollte verstanden werden, dass das Amid und Hydrid zusammen das Wasserstoffspeichersystem bilden. Folglich benötigt das Bilden des Wasserstoffspeichersystems kein Erwärmen. Allerdings benötigt das Freisetzen und Reabsorbieren von Wasserstoff Wärme.

2. Kugelmahlen eines äquimolaren Verhältnisses von Lithiumnitrid (Li_3N) und Lithiumamid (LiNH_2), um gemäß der nachfolgenden Gleichung das Imid Li_2NH zu bilden:

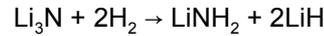


Verfahren (2) wurde im Labor nachgewiesen und Vermischen wurde durch Einsatz der zuvor genannten Standardkugelmühlen-Techniken erreicht. Wiederum wird kein Erwärmen benötigt, um das Wasserstoffspeichersystem zu bilden. Erwärmen ist notwendig für den Absorptions- und Desorptionsprozess zum Betreiben des Systems. 3. Entwickeln von Ammoniak (NH_3) aus Lithiumamid (LiNH_2) durch Erwärmen gemäß der nachfolgenden Reaktion:



Verfahren (3) wurde im Labor durch Erhitzen auf wenigstens 150 Grad Celsius unter strömenden Helium- und/oder Vakuumbedingungen nachgewiesen. Höhere Temperaturen verursachen eine größere Reaktionsrate und größer als 300 Grad Celsius ist geeignet. Über 600 Grad ist nicht wünschenswert.

4. Hydrogenieren von Lithiumnitrid (Li_3N) gemäß der folgenden Reaktion:



[0039] Dieses wurde im Labor nachgewiesen, aber die Stöchiometrie der Reaktion liefert in Relation zu dem hergestellten Amid überschüssiges Lithiumhydrid, was die Wasserstoffspeicherkapazität des Systems erniedrigt. Dieses Verfahren wurde durch Erhitzen von Li_3N auf 159 Grad Celsius und Aussetzen desselben zu Wasserstoff bei Drucken bis zu 85 bar (8500 kPa) durchgeführt.

[0040] In Verfahren 4 wurde beobachtet, dass es neben dem Nachteil des Erzeugens von überschüssigem todgewichtigem LiH nicht möglich ist, derartiges LiH von dem gewünschten Amidprodukt abzutrennen. Des Weiteren haben empirische Beobachtungen gezeigt, dass die Umkehrung der Reaktion unter den hier untersuchten Temperatur- und Druckbedingungen nicht eintritt (d. h. irreversible Reaktion). Es verbleibt die Spekulation bezüglich möglicher Reversibilität bei wesentlich höheren und inpraktikablen Temperaturen. Eindeutig resultiert beim Ausgehen von Lithiumnitrid überschüssiges Lithiumhydrid, welches nicht zu einer reversiblen Wasserstoffspeicherung beiträgt. Daher eliminieren die neuen Synthesewege 1, 2 und 3 das überschüssige Lithiumhydrid.

[0041] Es wurde vorgeschlagen, dass Lithiumnitrid (Li_3N) Wasserstoff unter Bildung von Lithiumamid (LiNH_2) und Lithiumhydrid (LiH) absorbiert, und spekuliert, dass die Reaktion reversibel ist. In im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung durchgeführten Tests wurde gezeigt, dass die Reaktion bei den hier untersuchten Temperaturen und Drücken nicht reversibel ist.

[0042] Gemäß der vorliegenden Erfindung desorbieren das Hydrid und Amid Wasserstoff, um Lithiumimid (Li_2NH) zu bilden. Das Imid des wie zuvor (Verfahren 1, 2 und 3) hergestellten Lithiumsystems absorbiert Wasserstoff bei Temperaturen von 125°C bis 340°C und Wasserstoffdrücken von ungefähr 5 bis ungefähr 15 kPa bei 125°C bis zu ungefähr 1000 kPa bei ungefähr 340°C und desorbiert bei Temperaturen von 125°C bis 340°C und Wasserstoffdrücken von weniger als oder gleich ungefähr 10 kPa bei 125°C bis zu weniger als oder gleich ungefähr 1000 kPa bei 340°C. Zum Beispiel beträgt der Druck bei 125°C, um zu desorbieren, vorzugsweise weniger als 10 kPa. Es

ist möglich, bei Temperaturen von höher als ungefähr 340°C bis zu ungefähr 1000 kPa zu desorbieren.

[0043] Reversible Wasserstoffspeicherung wurde erfolgreich in dem System Lithiumimid (Li_2NH), Lithiumamid (LiNH_2), Lithiumhydrid (LiH) gemäß den in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) gezeigten Daten nachgewiesen.

[0044] [Fig. 1](#) zeigt die Wasserstoffabsorption und Desorption von Wasserstoff in einer kugelmahlenden Mischung von LiNH_2 plus LiH . Die Mischung wurde zunächst auf ungefähr 225°C erwärmt, um LiNH_2 + LiH zu der Imidphase Li_2NH zu konvertieren, während Wasserstoffgas aus der Probenkammer herausgepumpt wurde. Wasserstoff wird, wie durch volumetrische Experimente gemessen, absorbiert, indem der Wasserstoffgasdruck erhöht wird und dann nachfolgend desorbiert, indem der Wasserstoffgasdruck bei einer Temperatur von 225°C erniedrigt wird.

[0045] [Fig. 2](#) zeigt die Gewichtsänderung gegenüber der Zeit für die kugelmahlende Mischung LiNH_2 + LiH . Die Mischung wurde zunächst von strömendem Heliumgas auf ungefähr 240°C bei 10°C/Min. in 130 kPa erwärmt, um LiNH_2 + LiH zu der Imidphase Li_2NH umzusetzen, während Wasserstoffgas desorbierte. In der [Fig. 2](#) beginnt das Erwärmen bei der Zeit $t = 0$ und die Probe erreicht bei $t = 23$ Min. 240°C. Die Probe desorbierte 4,0 Gew.-% Wasserstoff. Die Probe wurde wieder zu Raumtemperatur abgekühlt und strömendes Wasserstoffgas wurde bei 130 kPa (die Daten während dieses Intervalls wurden aus Klarheitsgründen weggelassen) eingeführt. Die Probe wurde beginnend bei $t = 215$ Min. auf 230°C erwärmt und erreichte bei $t = 236$ Min. 230°C. Die Gewichtszunahme zeigte die Reabsorption von Wasserstoff durch das Imidmaterial.

[0046] Gemäß den vorstehenden Experimenten wurden für jeweils 30,91240 Gramm einer äquimolaren Mischung aus LiNH_2 sowie LiH 2,0158 Gramm H_2 freigesetzt. Dies entspricht basierend auf dem Gewicht der Ausgangsmaterialien 6,52 Gew.-% freigesetztem H_2 .

[0047] Folglich liefern die Wasserstoffspeichermaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung eine reversible Festphasenwasserstoffspeicherung, welche insbesondere in Brennstoffzellenanwendungen vorteilhaft ist. Die Reversibilität der Speicherung wird leicht durch Temperatur, Druck und Wasserstoffkonzentrationen geregelt.

[0048] Die Beschreibung der vorliegenden Erfindung ist lediglich exemplarischer Natur und folglich ist beabsichtigt, dass Abweichungen, welche nicht von dem Geist der Erfindung abrücken, in den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung fallen. Solche Abweichungen sind nicht anzusehen als Ab-

kehr von dem Geist und Schutzbereich der Erfindung.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Imidwasserstoffspeichermaterials wiedergegeben durch die Formel $\text{M}^c(\text{NH})_{c/2}^{-2}$, worin M wenigstens eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon bedeutet und c der durchschnittliche Valenzzustand von M ist, in einem Verfahren zum Speichern und Freisetzen von Wasserstoff umfassend: periodisches Kontaktieren von gasförmigem Wasserstoff mit dem Imid, wobei das Imid bei der Reaktion mit dem Wasserstoff wenigstens zwei unterschiedliche, von dem Imid verschiedene Verbindungen, welche ein Amid und ein Hydrid umfassen, bildet, und Freisetzen von Wasserstoff durch Reagieren des Amids und des Hydrids unter Bildung des Imids.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Freisetzen von Wasserstoff unter Wärme durchgeführt wird.

3. Verwendung nach Anspruch 2, wobei die wenigstens zwei unterschiedlichen Verbindungen eine erste, durch $\text{MI}^d(\text{NH}_2)_d^{-1}$ (Amid) wiedergegebene Verbindung sowie eine zweite, durch MII^fH_f (Hydrid) wiedergegebene Verbindung enthalten, worin MI bzw. MII andere kationische Spezies als Wasserstoff bedeuten und wenigstens eines von MI und MII die als M ausgewählte kationische Spezies umfasst und d der durchschnittliche Valenzzustand von MI ist und f der durchschnittliche Valenzzustand von MII ist.

4. Verwendung nach Anspruch 3, wobei das Imid Lithiumimid wiedergegeben durch Li_2NH ist und die unterschiedlichen Verbindungen eine erste, durch LiNH_2 wiedergegebene Verbindung sowie eine zweite, durch LiH wiedergegebene Verbindung umfassen.

5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, Be und Mischungen hiervon umfasst.

6. Verwendung nach Anspruch 3, wobei das Imid durch die Formel MgNH wiedergegeben wird, das Amid durch die Formel $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ wiedergegeben wird und das Hydrid durch die Formel MgH_2 wiedergegeben wird.

7. Verwendung nach Anspruch 3, wobei das M, MI und MII jeweils unabhängig voneinander ausgewählte Elemente sind.

8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei wenigstens eines von MI und MII die als M ausgewählte kationische Spezies umfasst und optional MI und MII ein weiteres Element jeweils unabhängig voneinander

ausgewählt aus der aus Al, Ba, Be, Ca, Ce, Cs, Eu, Ga, Gd, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Pb, Rb, Si, Sm, Sn, Sr, Th, Ti, Y, Yb, Zn, Zr sowie Mischungen hiervon bestehenden Gruppe umfassen.

9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei wenigstens eines von MI und MII die als M ausgewählte kationische Spezies umfasst und optional MI und MII ein weiteres Element jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der aus Ba, Ca, Eu, La, Li, Mg, Si, Sr, Th, Ti, Zr und Mischungen hiervon bestehenden Gruppe umfassen.

10. Verwendung nach Anspruch 8, wobei M, MI und MII jeweils unabhängig voneinander aus der aus Be, Mg, Li, Na sowie Mischungen hiervon bestehenden Gruppe ausgewählte Elemente sind.

11. Verwendung nach Anspruch 1, wobei vor dem Kontaktieren die wenigstens zwei unterschiedlichen Verbindungen miteinander vermischt werden, um das Imid zu bilden, und dann das Imid in dem Kontaktierungsschritt in einem reversiblen Verfahren mit dem H_2 reagiert wird.

12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei die Verbindungen miteinander durch Mahlen vermischt werden.

13. Verfahren zum Herstellen eines Imidwasserstoffspeichermaterials, welches reversibel Wasserstoff speichert, wiedergegeben durch die Formel $M^c(NH)_{c/2}^{-2}$ umfassend: Reagieren eines Amids $MI^d(NH_2)_d^{-1}$ mit einem Hydrid MII^fH_f , worin M eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon bedeutet, MI und MII andere kationische Spezies als Wasserstoff bedeuten und wenigstens eines von MI und MII die als M ausgewählte kationische Spezies umfasst und c, d bzw. f die durchschnittlichen Valenzzustände von jeweils M, MI und MII bedeuten.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Amid Lithiumamid ist, das Hydrid Lithiumhydrid ist und das Imid Lithiumimid ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei M, MI und MII jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden.

16. Verfahren zum Herstellen eines Imidwasserstoffspeichermaterials wiedergegeben durch die Formel $M^c(NH)_{c/2}^{-2}$ umfassend: Reagieren eines Nitrids wiedergegeben durch die Formel $MIII^gN_{3/g}$ mit einem Amid wiedergegeben durch $MI^d(NH_2)_d^{-1}$, worin M eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon bedeutet und wenigstens eines von MI und MIII die als M ausgewählte kationische Spezies

umfasst, wobei MI und MIII andere kationische Spezies als Wasserstoff bedeuten und c, d und g die durchschnittlichen Valenzzustände von jeweils M, MI und MIII sind.

17. Verfahren zum Herstellen eines reversiblen Imidwasserstoffspeichermaterials wiedergegeben durch die Formel $M^c(NH)_{c/2}^{-2}$ umfassend: Erwärmen einer Amidverbindung wiedergegeben durch $MI^d(NH_2)_d^{-1}$ für eine ausreichende Zeit und eine ausreichende Temperatur, um ein Reaktionsprodukt enthaltend das Imidmaterial und Ammoniak (NH_3) herzustellen sowie Abtrennen von wenigstens einem Teil des Ammoniaks von dem Reaktionsprodukt, um das Imidmaterial bereitzustellen, wobei M eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon bedeutet und MI andere kationische Spezies als Wasserstoff bedeutet und die als M ausgewählte kationische Spezies umfasst, und wobei c und d die durchschnittlichen Valenzzustände von jeweils M und MI sind.

18. Wasserstoffspeicherzusammensetzung mit einem hydrierten Zustand und einem dehydrierten Zustand, wobei:

(a) die Zusammensetzung in dem hydrierten Zustand ein Amid und ein Hydrid enthält und

(b) die Zusammensetzung in dem dehydrierten Zustand ein Imid enthält, welches durch die Formel $M^c(NH)_{c/2}^{-2}$ wiedergegeben wird, worin M wenigstens eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon bedeutet und c der durchschnittliche Valenzzustand von M ist.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, wobei das Imid durch die Formel Li_2NH wiedergegeben wird.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 18, wobei das Amid durch die Formel $LiNH_2$ wiedergegeben wird.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 18, wobei das Hydrid durch die Formel LiH wiedergegeben wird.

22. Verwendung eines Imidwasserstoffspeichermaterials wiedergegeben durch die Formel $M^c(NH)_{c/2}^{-2}$, worin M wenigstens eine kationische Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Mg, Na, B, Al, Be, Zn und Mischungen hiervon bedeutet und c der durchschnittliche Valenzzustand von M ist, in einem Verfahren zum Herstellen einer Wasserstoffgasquelle umfassend: Freisetzen von Wasserstoff aus einer hydrierten Zusammensetzung enthaltend ein Amid und ein Hydrid durch Erwärmen der Zusammensetzung auf eine ausreichend erhöhte Temperatur, um Wasserstoffgas daraus zu entwi-

ckeln, um dadurch das dehydrierte Produkt, welches das Irid umfasst, zu bilden, und Regenerieren der hydrierten Zusammensetzung durch Aussetzen des dehydrierten Produkts einem Wasserstoffgas.

23. Verwendung nach Anspruch 22, wobei das Freisetzen von Wasserstoff bei einer erhöhten Temperatur von mehr als ungefähr 125°C durchgeführt wird.

24. Verwendung nach Anspruch 23, wobei das Freisetzen von Wasserstoff bei einer erhöhten Temperatur von mehr als ungefähr 150°C durchgeführt wird.

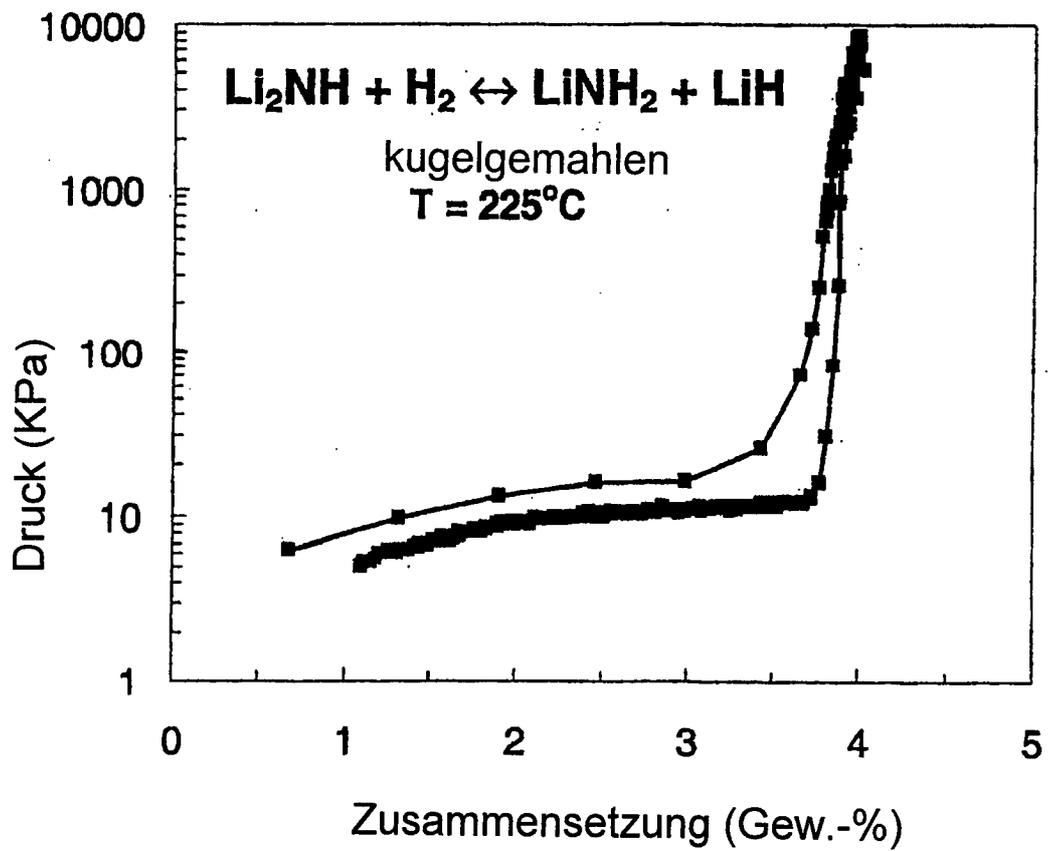
25. Verwendung nach Anspruch 22, wobei das Regenerieren bei einem erhöhten Druck durchgeführt wird.

26. Verwendung nach Anspruch 25, wobei das Regenerieren bei einem erhöhten Druck von mehr als ungefähr 10 kPa durchgeführt wird.

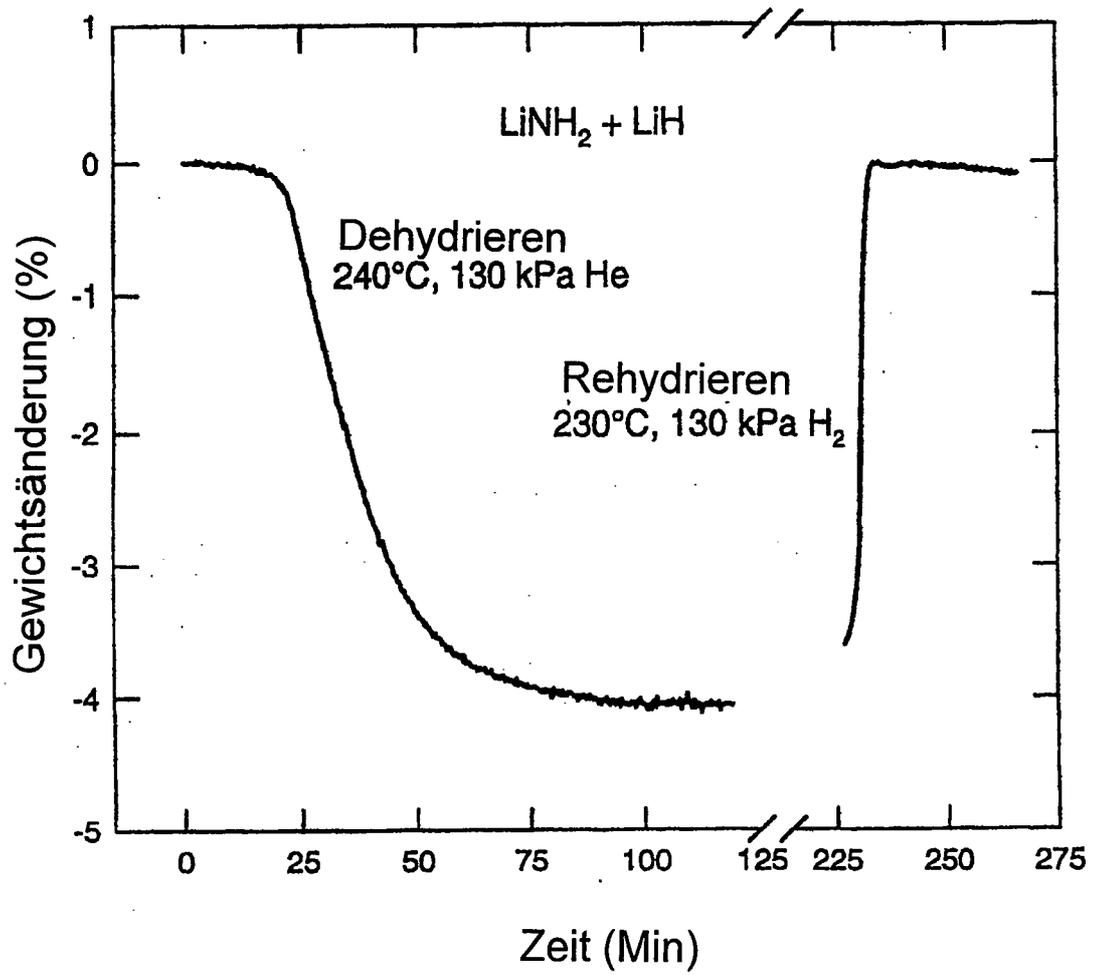
27. Verwendung nach Anspruch 26, wobei das Regenerieren bei einem erhöhten Druck von mehr als ungefähr 200 kPa durchgeführt wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2