



(10) **DE 10 2014 225 400 B4** 2022.02.17

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 225 400.0**

(22) Anmeldetag: **10.12.2014**

(43) Offenlegungstag: **25.06.2015**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **17.02.2022**

(51) Int Cl.: **C01B 3/08** (2006.01)

C25C 3/06 (2006.01)

C01F 7/42 (2022.01)

C01F 7/44 (2022.01)

C01F 7/14 (2022.01)

Innerhalb von neun 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:

10-2013-0160456 20.12.2013 KR

(73) Patentinhaber:

**Hyundai Motor Company, Seoul, KR; The Industry
& Academic Cooperation in Chungnam National
University (IAC), Daejeon, KR**

(74) Vertreter:

**HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte
PartmbB, 81925 München, DE**

(72) Erfinder:

**Kim, Chang Ho, Yongin-si, Gyeonggi-do, KR;
Hwang, Inchul, Seoul, KR; Kim, Hyung Ki, Seoul,
KR; Cho, Seong Seock, Daejeon, KR; Lee, Jong**

**Hyeon, Daejeon, KR; Han, Moon Hee, Daejeon,
KR; Ryu, Hong Youl, Jecheon-si,
Chungcheongbuk-do, KR; Kim, Dae-Young,
Sejong-si, KR**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

FR	2 041 750	A1
US	2009 / 0 252 671	A1
WO	02/ 083 989	A1

(54) Bezeichnung: **Regenerationsverfahren von Rohmaterialien für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Regeneration eines Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

Umsetzung von Aluminium und einem Metallhydroxid in einem Wasserstoffversorgungssystem der Brennstoffzelle, um Wasserstoff zu produzieren;

Rückgewinnung einer Aluminiumverbindung, die gleichzeitig mit dem Wasserstoff im Umsetzungsschritt erhalten wurde;

Erhalten von Aluminiumhydroxid aus der gleichzeitig mit Wasserstoff produzierten Aluminiumverbindung;

Wärmebehandlung des Aluminiumhydroxids, um ein Aluminiumoxid zu erhalten;

Reduzieren des Aluminiumoxids, um Aluminium zu erhalten; und

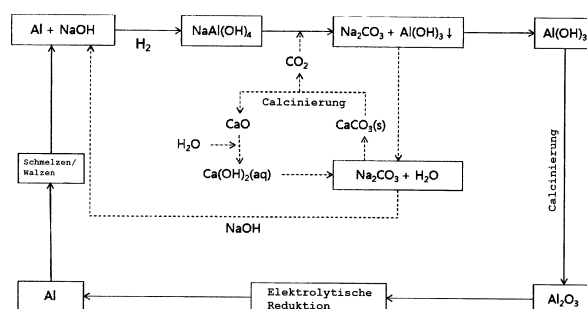
erneutes Zuführen des erhaltenen Aluminiums als Rohmaterial zur Herstellung von Wasserstoff im Umsetzungsschritt;

worin der Umsetzungsschritt weiterhin umfasst:

Zugabe von Aluminium in eine wässrige Lösung von Metallhydroxid,

worin die Konzentration der wässrigen Lösung des Metall-

hydroxids, die mit Aluminium versetzt wird, im Bereich von 20 % bis 35 % liegt und worin 3,3 bis 7,5 Molteile des Metallhydroxids mit 3 Molteilchen des Aluminiums umgesetzt wird.



Beschreibung

QUERVERWEIS AUF EINE VERWANDTE ANMELDUNG

[0001] Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der koreanischen Patentanmeldung Nr. 10-2013-0160456, die beim koreanischen Amt für geistiges Eigentum am 20. Dezember 2013 eingereicht wurde und zieht Nutzen aus ihr, und ihr gesamter Inhalt ist hier unter Bezugnahme aufgenommen.

TECHNISCHES GEBIET

[0002] Die vorliegende Anmeldung offenbart ein Regenerationsverfahren von Rohmaterial für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle.

HINTERGRUND

[0003] Das Brennstoffzellensystem, das in einem BrennstoffzellenFahrzeug montiert ist, schließt ein Wasserstoffversorgungssystem ein, um einen Brennstoffzellenstapel mit Wasserstoff (Brennstoff) zu versorgen. Ein Luftversorgungssystem versorgt den Brennstoffzellenstapel mit Sauerstoff aus der Luft als Oxidationsmittel, das für die elektrochemische Reaktion erforderlich ist. Ein Brennstoffzellstapel erzeugt Elektrizität durch die elektrochemische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff. Ein Wärme- und Wassersteuersystem steuert die Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstapels, während es gleichzeitig die Wärme der elektrochemischen Reaktion des Brennstoffzellenstapels entfernt.

[0004] Das Wasserstoffversorgungssystem kann beispielsweise einen Mechanismus zur Herstellung von Wasserstoff durch eine chemische Reaktion von Aluminium und einer wässrigen Metallhydroxidlösung einsetzen. In diesem Fall wird die Aluminiumverbindung in eine flüssige Phase freigesetzt, während gleichzeitig in der Reaktion Wasserstoff hergestellt wird. Weiterhin wird Aluminium kontinuierlich hinzugefügt, um Wasserstoff herzustellen.

[0005] Daher muss das Wasserstoffversorgungssystem den Abfall auf ökonomische Weise behandeln und kontinuierlich das Aluminium-Rohmaterial zuführen.

[0006] Druckschrift US 2009/252671 A1 befasst sich mit einem Aluminium-Alkalihydroxid recyclebaren Wasserstoffgenerator, der eine Aluminiumquelle, eine Hydroxid-Quelle, eine Wasserquelle und eine Reaktionskammer umfasst, und der bei Bedarf die Erzeugung von Wasserstoff für eine verbrauchende Vorrichtung ermöglicht.

[0007] Druckschrift FR 2 041 750 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidhydrat einer bestimmten Teilchengröße, die durch Ausfällung aus einer Aluminatlauge kontrolliert werden kann sowie ein Verfahren zur Herstellung von prädefinierten Aluminiumoxid-Samen und die Verwendung solcher Samen zur Fällung von Aluminiumoxidhydrat.

[0008] Druckschrift WO 02/083989 A1 befasst sich mit einem Verfahren zur elektrolytischen Reduktion eines Metalloxids (wie Aluminium- und Magnesiumoxid) zur Herstellung eines Metalls in einer Elektrolysezelle. Das Verfahren umfasst das elektrolytische Reduzieren des Metalloxids in einer Elektrolysezelle, die einen Pool aus geschmolzenem Metall enthält, wobei das Metall das Metall des zu reduzierenden Metalloxids ist und der Schmelzmetallpool eine Kathode der Zelle bildet.

ZUSAMMENFASSUNG

[0009] Die vorliegende Anmeldung stellt ein Verfahren zum Regenerieren eines Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle auf ökonomische und umweltfreundliche Weise bereit.

[0010] Eine Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung stellt ein Verfahren zum Regenerieren eines Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle bereit. Das Verfahren schließt die Umsetzung von 3 Molteilen Aluminium mit 3,3 bis 7,5 Molteilen eines Metallhydroxids zur Bildung von Wasserstoff; und die Rückgewinnung einer Aluminiumverbindung, die gleichzeitig mit dem Wasserstoff in der Reaktion gebildet wird, ein. Dabei handelt es sich um eine wässrige Lösung von Metallhydroxid, die eine Konzentration im Bereich von 20 % bis 35 % aufweist. Aluminiumhydroxid wird aus der Aluminiumverbindung gleichzeitig mit Wasserstoff hergestellt. Das Aluminiumhydroxid wird wärmebehandelt, um ein Aluminiumoxid

zu erhalten; und das Aluminiumoxid wird reduziert, um Aluminium zu erhalten. Das erhaltene Aluminium wird als Rohmaterial für die Herstellung von Wasserstoff erneut zugeführt.

[0011] Der Schritt der Umsetzung von Aluminium und Metallhydroxid, um Wasserstoff herzustellen, kann speziell im Wasserstoffversorgungssystem im Brennstoffzellenfahrzeug durchgeführt werden.

[0012] Das Metallhydroxid kann Natriumhydroxid sein.

[0013] Die hergestellte Aluminiumverbindung kann Natriumaluminiumhydroxid sein.

[0014] Der Schritt des Erhaltens eines Aluminiumhydroxids aus der Aluminiumverbindung kann speziell die Zugabe von Kohlendioxid zum Natriumaluminiumhydroxid einschließen, um ein Aluminiumhydroxid zu erhalten.

[0015] Speziell kann das Verfahren zur Regeneration eines Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle weiterhin das Erhalten eines Natriumcarbonats gleichzeitig mit dem Erhalten des Aluminiumhydroxids durch Zugabe von Kohlendioxid zum Natriumaluminiumhydroxid und Erhalten eines Natriumhydroxids aus dem Natriumcarbonat einschließen. Das Natriumhydroxid wird als Rohmaterial der Brennstoffzelle erneut zugeführt.

[0016] Im Schritt der Wärmebehandlung des Aluminiumhydroxids, um ein Aluminiumoxid zu erhalten, kann die Wärmebehandlung bei 600°C bis 800°C durchgeführt werden.

[0017] Im Schritt der Wärmebehandlung des Aluminiumhydroxids, um ein Aluminiumoxid zu erhalten, kann die Wärmebehandlung über 5 bis 15 Stunden durchgeführt werden.

[0018] Der Schritt der Reduktion des Aluminiumoxids, um Aluminium zu erhalten, kann durch eine elektrolytische Reduktion von Aluminiumoxid unter Verwendung von Ca-Ionen durchgeführt werden.

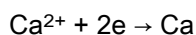
[0019] Die elektrolytische Reduktion von Aluminiumoxid unter Verwendung von Ca-Ionen kann einen Elektrolyten einsetzen, der CaO einschließt.

[0020] Im Elektrolyten kann CaO eine Konzentration von 0,1 bis 1 Masse% haben.

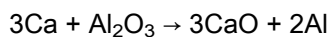
[0021] Die elektrolytische Reduktion von Aluminiumoxid unter Verwendung von Ca-Ionen kann durch die folgenden Reaktionsschemata dargestellt werden:

[Reaktion an der negativen Elektrode]

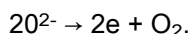
Primär:



Sekundär:



[Reaktion an der positiven Elektrode]



[0022] Die elektrolytische Reduktion von Aluminiumoxid unter Verwendung von Ca-Ionen kann bei 400°C bis 600°C durchgeführt werden.

[0023] In der elektrolytischen Reduktion von Aluminiumoxid unter Verwendung von Ca-Ionen kann die Reduktion durch Aufbringen des Aluminiumoxids auf eine Aluminiumoberfläche durchgeführt werden.

[0024] Der Schritt der Umsetzung von Aluminium und Metallhydroxid, um Wasserstoff herzustellen, schließt die Zugabe von Aluminium in eine wässrige Metallhydroxidlösung ein. In diesem Fall weist die Metallhydroxidlösung, die mit Aluminium versetzt wird, eine Konzentration von 20 % bis 35 % auf.

[0025] Im Schritt der Umsetzung von Aluminium und Metallhydroxid, um Wasserstoff herzustellen, werden 3,3 bis 7,5 Molteile an Metallhydroxid mit 3 Molteilen des Aluminiums umgesetzt.

[0026] Beschrieben wird ein Regenerationssystem für Rohmaterial eines Wasserstoffversorgungssystems einer Brennstoffzelle bereit. Das System schießt ein Wasserstoffversorgungselement eines Brennstoffzellenfahrzeugs ein, in dem 3 Molteile Aluminium mit 3,3 bis 7,5 Molteilen eines Metallhydroxids umgesetzt werden, um Wasserstoff und eine Aluminiumverbindung herzustellen. Ein Regenerationselement ist bereitgestellt, in dem die im Wasserstoffversorgungselement hergestellte Aluminiumverbindung zurückgewonnen wird, um die Aluminiumverbindung zu Aluminiummetall zu regenerieren. Das regenerierte Aluminiummetall wird dem Wasserstoffversorgungselement des Brennstoffzellenfahrzeugs erneut als Rohmaterial zugeführt.

[0027] Das Regenerationselement kann außerhalb des Brennstoffzellenfahrzeugs montiert sein.

[0028] Das Regenerationselement führt die chemische Reaktion zum Regenerieren der Aluminiumverbindung zu Aluminiummetall durch. Die chemische Reaktion kann einschließen: Erhalten eines Aluminiumhydroxids aus der Aluminiumverbindung; Wärmebehandeln des Aluminiumhydroxids, um ein Aluminiumoxid zu erhalten; und Reduktion des Aluminiumoxids, um Aluminium zu erhalten.

[0029] Die Reduktion des Aluminiumoxids, um Aluminium zu erhalten, kann speziell durch eine elektrolytische Reduktion von Aluminiumoxid unter Verwendung von Ca-Ionen durchgeführt werden.

[0030] Die elektrolytische Reduktion von Aluminiumoxid unter Verwendung von Ca-Ionen kann einen Elektrolyten einsetzen, der CaO mit einer Konzentration von 0,1 bis 1 Masse% einschließt.

[0031] In der elektrolytischen Reduktion von Aluminiumoxid unter Verwendung von Ca-Ionen kann die Reduktion durch Aufbringen des Aluminiumoxids auf die Aluminiumoberfläche durchgeführt werden.

[0032] Das Wasserstoffversorgungselement eines Brennstoffzellenfahrzeugs wird eingesetzt, um Wasserstoff und eine Aluminiumverbindung durch die Reaktion von Aluminium und eines Metallhydroxids herzustellen, und es werden 3,3 bis 7,5 Molteile des Metallhydroxids mit 3 Molteilen des Aluminiums umgesetzt.

[0033] Andere Ausführungsformen der vorliegenden Anmeldung sind in der folgenden detaillierten Beschreibung eingeschlossen. Weitere Vorteile und neue Merkmale werden teilweise in der folgenden Beschreibung dargestellt und werden teilweise bei Betrachtung des Folgenden und der begleitenden Zeichnungen für den Fachmann ersichtlich, oder können durch Herstellung oder Betrieb der Beispiele erschlossen werden. Die Vorteile der vorliegenden Lehre können durch Ausübung oder Verwendung verschiedener Aspekte der Methoden, Instrumente und Kombinationen verwirklicht und erreicht werden, die in den unten diskutierten detaillierten Beispielen dargestellt sind.

[0034] Das Verfahren zum Regenerieren eines Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle gemäß einer Ausführungsform können ein Wasserstoffversorgungssystem für eine Brennstoffzelle in ökonomischer und umweltfreundlicher Weise bereitstellen.

Figurenliste

Fig. 1 ist eine schematische Ansicht, die ein Verfahren zum Regenerieren eines Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle gemäß einer Ausführungsform zeigt.

Fig. 2 ist eine Ansicht, die ein Verfahren zum Reduzieren von Aluminiumoxid gemäß einer Ausführungsform zeigt.

Fig. 3 ist eine Cyclovoltammetriekurve einer elektrolytischen Reduktion von Aluminiumoxid gemäß einer Ausführungsform.

Fig. 4 ist eine Rasterelektronenmikroskop (REM)-Fotografie, die nach Aufbringen eines Aluminiumoxids auf eine Aluminiumoberfläche gemäß einer Ausführungsform aufgenommen wurde.

Fig. 5 zeigt die Energie-Dispersionsspektrophotometrie (EDS)-Ergebnisse von **Fig. 4**.

Fig. 6 ist eine Spannungskurve einer positiven Elektrode und einer negativen Elektrode für die elektrolytische Reduktion von Aluminiumoxid gemäß der Beispiele.

Fig. 7 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Fotografie von Aluminium, das nach Durchführung der Reduktion von Aluminiumoxid erhalten wurde, sowie die Ergebnisse der EDS-Analyse.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0035] Im Folgenden werden die Ausführungsformen der vorliegenden Anmeldung im Detail beschrieben. Allerdings sind diese Ausführungsformen beispielhaft, und diese Offenbarung ist nicht darauf beschränkt.

[0036] Das Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle kann beispielsweise einen Mechanismus zur Herstellung von Wasserstoff durch eine chemische Reaktion von Aluminium und einem Metallhydroxid einschließen. In diesem Fall wird die Aluminiumverbindung als Abfallprodukt abgeführt, während gleichzeitig Wasserstoff hergestellt wird, und muss daher behandelt werden. Da weiterhin das Aluminium-Rohmaterial im Wasserstoffversorgungssystem der Brennstoffzelle verbraucht wird, muss das Aluminium-Rohmaterial kontinuierlich zugeführt werden.

Daher stellt eine Ausführungsform ein Verfahren zum Recycling des Abfalls aus Aluminiumverbindung zu einem Aluminium-Rohmaterial bereit. Dadurch kann ein ökonomisches und umweltfreundliches Wasserstoffversorgungssystem eines Brennstoffzellenfahrzeugs bereitgestellt werden.

[0037] Eine Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung stellt ein Verfahren zum Regenerieren eines Rohmaterials bereit, das folgendes einschließt: Umsetzen von Aluminium und einem Metallhydroxid, um Wasserstoff herzustellen; und Rückgewinnung einer Aluminiumverbindung, die gleichzeitig mit Wasserstoff in der Reaktion hergestellt wird. Aluminiumhydroxid wird aus der Aluminiumverbindung gleichzeitig mit dem hergestellten Wasserstoff erhalten. Das Aluminiumhydroxid wird wärmebehandelt, um Aluminiumoxid bereitzustellen. Das Aluminiumoxid wird reduziert um Aluminium zu liefern. Das erhaltene Aluminium wird erneut als Rohmaterial zur Herstellung von Wasserstoff zugeführt.

[0038] **Fig. 1** zeigt schematisch ein Verfahren zum Regenerieren des Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle gemäß einer Ausführungsform.

[0039] Der Schritt der Umsetzung von Aluminium und Metallhydroxid, um Wasserstoff herzustellen, kann im Brennstoffzellenfahrzeug durchgeführt werden. Mit anderen Worten kann das Wasserstoffversorgungssystem im Brennstoffzellenfahrzeug vorhanden sein. Die Regeneration der zurückgewonnenen Aluminiumverbindung zu Aluminium kann außerhalb des Fahrzeugs durchgeführt werden. Das Verfahren des erneuten Zuführens des regenerierten Aluminiums zu einem Brennstoffzellenfahrzeug, um Wasserstoff herzustellen, kann wiederholt werden.

[0040] Mit anderen Worten kann das Verfahren zur Regeneration eines Rohmaterials gemäß einer Ausführungsform ein Verfahren sein, in dem ein Rohmaterial für ein Wasserstoffversorgungssystem eines Brennstoffzellenfahrzeugs regeneriert wird, speziell ein Verfahren zur Regeneration eines Aluminium-Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem eines Brennstoffzellenfahrzeugs.

[0041] Speziell stellt eine Ausführungsform ein Verfahren zum Regenerieren eines Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem eines Brennstoffzellenfahrzeugs bereit, das folgendes einschließt: Umsetzung von Aluminium und einem Metallhydroxid in einem Wasserstoffversorgungssystem eines Brennstoffzellenfahrzeugs, um Wasserstoff herzustellen; und Rückgewinnung einer Aluminiumverbindung, die gleichzeitig mit Wasserstoff in der Reaktion hergestellt wird. Ein Aluminiumhydroxid wird aus der Aluminiumverbindung, die gleichzeitig mit Wasserstoff hergestellt wird, erhalten. Das Aluminiumhydroxid wird wärmebehandelt, um ein Aluminiumoxid zu erhalten. Das Aluminiumoxid wird reduziert, um Aluminium zu erhalten. Das erhaltene Aluminium wird erneut als Rohmaterial für ein Wasserstoffversorgungselement eines Brennstoffzellenfahrzeugs zugeführt.

[0042] Ein Metallhydroxid, das ein Reaktant im Schritt der Herstellung von Wasserstoff ist, kann beispielsweise Natriumhydroxid (NaOH) sein. In diesem Fall wird Wasserstoff mittels Durchführung der Reaktion wie in Reaktionsschema 1 erzeugt und gleichzeitig kann ein Natriumaluminiumhydroxid hergestellt werden.



[0043] Das Aluminium kann in Form von $\text{Al}(\text{OH})_3$ neben $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ hergestellt werden. Mit anderen Worten wird eine Natriumaluminiumhydroxidflüssigkeit durch die Reaktion hergestellt, und festes $\text{Al}(\text{OH})_3$ kann

abhängig von den Bedingungen ausgefällt werden. Dementsprechend kann die gleichzeitig mit Wasserstoff hergestellte Aluminiumverbindung NaAl(OH)_4 , Al(OH)_3 oder eine Kombination davon sein.

[0044] Nach Rückgewinnung der Aluminiumverbindung, die gleichzeitig mit Wasserstoff hergestellt wird, muss das Natriumaluminiumhydroxid in Aluminiumhydroxid umgewandelt werden. Beispielsweise wird Kohlendioxid zum Natriumaluminiumhydroxid zugegeben, um Aluminiumhydroxid zu erhalten.

[0045] Speziell kann eine wässrige Na_2CO_3 -Lösung und ein Al(OH)_3 -Präzipitat mittels Durchleiten von CO_2 durch eine wässrige NaAl(OH)_4 -Lösung erhalten werden.

[0046] Andererseits wird das erhaltene Natriumcarbonat (Na_2CO_3) mit Wasser umgesetzt, um zu NaOH umgewandelt zu werden, und das NaOH kann als Rohmaterial (Metallhydroxid) bei der Herstellung des Wasserstoffs recycelt werden.

[0047] Das erhaltene Aluminiumhydroxid (Al(OH)_3) wird zu Aluminiumoxid (Al_2O_3) durch Wärmebehandlung umgewandelt.

[0048] Die Wärmebehandlung kann bei 600°C bis 800°C , speziell bei 650°C bis 800°C , 600°C bis 750°C oder 650°C bis 750°C durchgeführt werden. In diesem Fall kann Aluminiumoxid in hoher Ausbeute erhalten werden.

[0049] Weiterhin kann die Wärmebehandlung für 5 bis 15 Stunden, speziell 6 bis 14 Stunden oder 7 bis 13 Stunden durchgeführt werden. In diesem Fall kann Aluminiumoxid wirksam gebildet werden.

[0050] Das Reduzieren des Aluminiumoxids, um Aluminium zu erhalten, kann speziell mittels einer elektrolytischen Reduktion von Aluminiumoxid unter Verwendung von Ca-Ionen durchgeführt werden. Die elektrolytische Reduktion ist ein Verfahren zum Reduzieren von Al_2O_3 zu Al durch elektrisches Abscheiden von Ca. **Fig. 2** ist eine Ansicht, die ein Verfahren zur Reduktion von Aluminiumoxid gemäß einer Ausführungsform zeigt.

[0051] Bezogen auf **Fig. 2** kann die Reduktion einen Elektrolyten einsetzen, der CaO als Elektrolyt einschließt, und kann speziell einen Elektrolyten einsetzen, der LiCl , CaCl_2 und CaO einschließt.

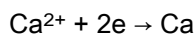
[0052] Beispielsweise kann die Reduktion einen Elektrolyten einsetzen, in dem 0,1 bis 1 Masse% CaO in die LiCl-CaCl_2 -Prozesszusammensetzung zugesetzt sind. Das CaO kann eine Konzentration von speziell 0,2 bis 0,9 Masse%, 0,3 bis 0,8 Masse% oder beispielsweise 0,5 Gew.% haben.

[0053] In **Fig. 2** ist die Referenzelektrode ein Pt-Draht, die Reduktionselektrode ein Mo-Draht und die Oxidationselektrode ist Pt. In diesem Fall kann die Reduktions-Prozesstemperatur im Bereich von 400°C bis 600°C liegen.

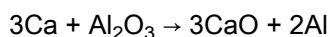
[0054] Die elektrolytische Reduktion von Aluminiumoxid unter Verwendung von Ca-Ionen kann durch das folgende Reaktionsschema der negativen Elektrode und das folgende Reaktionsschema der positiven Elektrode dargestellt werden.

[Reaktion an der negativen Elektrode]

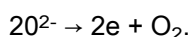
Primär:



Sekundär:



[Reaktion an der positiven Elektrode]



[0055] Das in der negativen Elektrode oxidierte CaO wird im Elektrolyten aufgelöst.

[0056] In der elektrolytischen Reaktion unter Einsatz von Ca-Ionen ist das Redox-Potential der Ca-Ionen im Elektrolyten am wichtigsten. Um dieses zu evaluieren wird bestätigt, dass das Redox-Potential -2,35 V relativ zur Pt-Referenzelektrode ist, unter Verwendung der Gegenelektrode aus Pt und der Arbeitselektrode aus Mo-Draht durch Cyclovoltammetrie. **Fig. 3** zeigt eine Cyclovoltammetriekurve gemäß dieses Verfahrens.

[0057] Weiterhin ist es für den Fall der elektrolytischen Reduktion wichtig, die elektrische Leitfähigkeit von Aluminiumoxid, das ein Nicht-Leiter ist, sicherzustellen. Herkömmlicherweise wird die elektrische Leitfähigkeit beispielsweise durch Einbringen eines Aluminiumoxidrohrs in einen Niobkorb sichergestellt, um die Reaktion nur an der Kontaktgrenzfläche zu induzieren, wo der Niobkorb und das Aluminiumoxid in Kontakt stehen.

[0058] Gemäß einer Ausführungsform kann zum Sicherstellen der Leitfähigkeit des Aluminiumoxids die Reduktionsreaktion durch Aufbringen von Aluminiumoxid auf die Oberfläche von Aluminium durchgeführt werden. In diesem Fall kann das reduzierte Aluminium in hoher Ausbeute und hoher Geschwindigkeit erhalten werden.

[0059] Andererseits kann die Umsetzung mit Metallhydroxid zur Herstellung von Wasserstoff speziell das Hinzufügen von Aluminium in eine wässrige Metallhydroxidlösung einschließen.

[0060] Wie oben erwähnt, können gemäß Reaktionsschema 1 Al, NaOH und H₂O umgesetzt werden, um NaAl(OH)₄ und H₂O herzustellen. Allerdings kann Al(OH)₃ anstelle von NaAl(OH)₄ in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen erzeugt werden. Das feste Al(OH)₃ kann im Inneren des Reaktors verbleiben, wenn Treibstoff nach Betrieb des Brennstoffzellensystems erneut injiziert wird, wodurch ein Problem verursacht wird, oder es kann als Inhibitor durch Verstopfen eines Abflusses fungieren.

[0061] Eine Ausführungsform stellt ein geeignetes Konzentrationsverhältnis von Aluminium und Metallhydroxid bereit, um das Ausfällen von Al(OH)₃ zu unterdrücken und nur NaAl(OH)₄-Flüssigkeit bereitzustellen, um das Injizieren eines Rohmaterials und Erschöpfen eines Reaktanten zu erleichtern.

[0062] Speziell liegt die Konzentration der Metallhydroxidlösung, zu der Aluminium zugegeben wird, im Bereich von 20 % bis 35 %. Speziell kann die Konzentration im Bereich von 20 % bis 30 % oder 25 % bis 30 % liegen. In diesem Fall ist die Geschwindigkeit der Wasserstofferzeugung schneller, und das Präzipitat tritt nicht auf.

[0063] Weiterhin wird das Metallhydroxid zu 3,3 bis 7,5 Molteilen relativ zu 3 Molteilen des Aluminiums umgesetzt. Speziell kann das Molverhältnis des Metallhydroxids relativ zu 3 Molteilen des Aluminiums im Bereich von 3,3 bis 7 Molteilen, 3,3 bis 6,5 Molteilen oder von 3,3 bis 6 Molteilen liegen. In diesem Fall ist die Geschwindigkeit der Wasserstoffproduktion am schnellsten, und das Präzipitat wird nicht erzeugt.

[0064] Außerdem wird ein System zum Regenerieren von Rohmaterial für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle gemäß des Verfahrens zum Regenerieren eines Rohmaterials beschrieben.

[0065] Beschrieben wird ein System zum Regenerieren eines Rohmaterials, das ein Wasserstoffversorgungselement eines Brennstoffzellenfahrzeugs zum Umsetzen von Aluminium und eines Metallhydroxids, um Wasserstoff und eine Aluminiumverbindung herzustellen, einschließt. Ein Regenerationselement regeneriert die Aluminiumverbindung zu Aluminiummetall durch Rückgewinnung der im Wasserstoffversorgungselement hergestellten Aluminiumverbindung. Das regenerierte Aluminiummetall wird als Rohmaterial erneut dem Wasserstoffversorgungselement des Brennstoffzellenfahrzeugs zugeführt.

[0066] Das Versorgungselement kann im Brennstoffzellenfahrzeug montiert sein, und das Reduktionselement kann außerhalb des Brennstoffzellenfahrzeugs montiert sein.

[0067] Im Versorgungselement ist die Reaktion der Herstellung von Wasserstoff und der Aluminiumverbindung durch Reaktion von Aluminium und Metallhydroxid die gleiche wie oben, so dass die detaillierte Beschreibung entbehrlich ist.

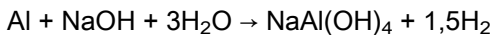
[0068] Das Regenerationselement führt die chemische Reaktion der Regeneration der Aluminiumverbindung zu Aluminiummetall durch. Die chemische Reaktion kann folgendes einschließen: Erhalten eines Aluminiumhydroxids aus der Aluminiumverbindung; Wärmebehandlung des Aluminiumhydroxids, um ein Aluminiumoxid erhalten; und Reduktion des Aluminiumoxids, um Aluminium bereitzustellen.

[0069] Die Erklärung für jeden Schritt ist die gleiche wie oben, so dass die Details nicht wiederholt werden.

[0070] Mit dem System zur Regeneration des Rohmaterials, wie oben beschrieben, kann, weil der Abfall aus Aluminiumverbindung, der im Wasserstoffversorgungselement des Brennstoffzellenfahrzeugs erzeugt wird, einfach zurückgewonnen werden, und die gesamte Menge des Abfalls als Rohmaterial regeneriert wird, das Wasserstoffversorgungssystem eines Brennstoffzellenfahrzeugs ökonomisch betrieben werden, und das Aluminium-Rohmaterial kann einfach bereitgestellt werden.

BEISPIEL

[0071] Eine NaAl(OH)_4 -Lösung wurde durch Zugabe von 61 g Al in 500 ml einer 26-masse%igen wässrigen NaOH-Lösung gemäß Reaktionsschema 1 hergestellt.



[Reaktionsschema
1]

[0072] CO_2 wurde hindurchgeleitet, und eine wässrige Na_2CO_3 -Lösung und ein Al(OH)_3 -Präzipitat wurden separiert. Das präzipitierte Al(OH)_3 wurde durch einen Filter abgetrennt und 3-mal unter Verwendung von destilliertem Wasser gewaschen.

[0073] Das gewaschene Al(OH)_3 wurde bei 700°C über 10 Stunden erwärmt, um Al_2O_3 zu liefern.

[0074] Das Al_2O_3 wurde mittels elektrolytischer Reduktion unter Verwendung eines Elektrolyten, der mit 0,5 Gew.% CaO in der LiCl-CaCl_2 -Prozesszusammensetzung versetzt war, reduziert. Der Prozess wurde bei einer Temperatur von 500°C durchgeführt.

[0075] Beim Reduzieren des Al_2O_3 wurde Al_2O_3 auf die Oberfläche von Al aufgebracht, um die Leitfähigkeit des Al_2O_3 sicherzustellen.

[0076] Fig. 4 ist eine Rasterelektronenmikroskop-(REM)-Fotografie nach dem Aufbringen. Fig. 5 zeigt die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) davon. Wie in Fig. 4 und Fig. 5 gezeigt, wurde bestätigt, dass Al_2O_3 auf die Oberfläche von Al mit einer Dicke von beispielsweise 18 bis $20\text{ }\mu\text{m}$ aufgebracht wurde.

[0077] Das Muster, in dem Al_2O_3 auf Al aufgebracht wurde, wurde an einer negativen Elektrode angebracht und eine Pt-Wicklung wurde an einer positiven Elektrode montiert, und mit 25 mA über 20 Minuten versorgt.

[0078] Fig. 6 ist eine Spannungskurve der positiven Elektrode und der negativen Elektrode. In Bezug auf Fig. 6 wird gezeigt, dass die Spannung der negativen Elektrode 0 V relativ zur Pt-Referenzelektrode der positiven Elektrode war, und dass die der negativen Elektrode graduell auf -2,5 V erhöht wurde.

[0079] Fig. 7 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Fotografie, die nach der Beendigung der Reduktion aufgenommen wurde, und die EDS-Analyseergebnisse. In Bezug auf Fig. 7 wird bestätigt, dass alle Al_2O_3 -Regionen auf der Oberfläche des Al zu Al umgewandelt wurden, und es wurde ein Teil von O detektiert. Dadurch wird bestätigt, dass das Al_2O_3 durch Ca zu Al reduziert wurde.

[0080] Andererseits wurde die Reaktionszeit in Abhängigkeit von einem Molverhältnis und einer Konzentration (Wasserstofferzeugungszeit) von Al, NaOH und H_2O sowie die Präzipitaterzeugung gemessen, und die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

Test Nr.	Konzentration (%)	Al:NaOH:H ₂ O (Molverhältnis)	Reaktionszeit	Weißes Präzipitat
1	15	3 : 3,00 : 37,33	vollständig X	gebildet

Test Nr.	Konzentration (%)	Al:NaOH:H ₂ O (Molverhältnis)	Reaktionszeit	Weißes Präzipitat
2	20	3 : 3,00 : 26,66	vollständig X	gebildet
3		3 : 3,60 : 32,00	vollständig X	gebildet
4		3 : 3,75 : 33,33	35 Minuten	Spurenmenge
5		3 : 3,90 : 34,66	30 Minuten	keines
6		3 : 4,20 : 37,33	30 Minuten	keines
7	25	3 : 2,66 : 17,77	vollständig X	gebildet
8		3 : 3,58 : 23,88	53 Minuten	keines
9	26,3	3 : 4,28 : 22,22	60 Minuten	keines
10	26	3 : 4,20 : 26,66	30 Minuten	keines
11	35,7	3 : 6,66 : 26,66	30 Minuten	keines
12	30	3 : 3,00 : 15,55	4 Stunden	keines
13		3 : 5,14 : 26,66	35 Minuten	keines
14	35	3 : 3,23 : 13,33	vollständig X	gebildet
15		3 : 3,76 : 15,55	100 Minuten	keines
16		3 : 5,11 : 21,11	53 Minuten	keines
17		3 : 5,25 : 21,66	50 Minuten	keines
18		3 : 5,78 : 23,88	40 Minuten	keines
19		3 : 6,25 : 26,66	30 Minuten	keines
20	40	3 : 8,00 : 26,66	17 Minuten	gebildet
21		3 : 8,40 : 28,00		
22		3 : 9,60 : 32,00		
23		3 : 12,00 : 40,00		
24	60	3 : 18,00 : 26,66	vollständig X	gebildet

[0081] In Bezug auf Tabelle 1 versteht sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Konzentration von 20 bis 35 % schneller war, und das Präzipitat wurde selten gebildet. Weiterhin wird bestätigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit am schnellsten war, und das Präzipitat nicht gebildet wurde, wenn 3,3 bis 7,5 Molteile NaOH relativ zu 3 Molteilen Al hinzugefügt wurden.

[0082] Wie oben gezeigt, wird das Injizieren eines Rohmaterials in ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle einfacher und das Abführen der Reaktanten wird einfacher, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit schneller ist und das Präzipitat nicht gebildet wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regeneration eines Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
 Umsetzung von Aluminium und einem Metallhydroxid in einem Wasserstoffversorgungssystem der Brennstoffzelle, um Wasserstoff zu produzieren;
 Rückgewinnung einer Aluminiumverbindung, die gleichzeitig mit dem Wasserstoff im Umsetzungsschritt erhalten wurde;
 Erhalten von Aluminiumhydroxid aus der gleichzeitig mit Wasserstoff produzierten Aluminiumverbindung;
 Wärmebehandlung des Aluminiumhydroxids, um ein Aluminiumoxid zu erhalten;
 Reduzieren des Aluminiumoxids, um Aluminium zu erhalten; und
 erneutes Zuführen des erhaltenen Aluminiums als Rohmaterial zur Herstellung von Wasserstoff im Umsetzungsschritt;

worin der Umsetzungsschritt weiterhin umfasst:

Zugabe von Aluminium in eine wässrige Lösung von Metallhydroxid, worin die Konzentration der wässrigen Lösung des Metallhydroxids, die mit Aluminium versetzt wird, im Bereich von 20 % bis 35 % liegt und worin 3,3 bis 7,5 Molteile des Metallhydroxids mit 3 Molteilchen des Aluminiums umgesetzt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der Schritt der Umsetzung von Aluminium und Metallhydroxid, um Wasserstoff herzustellen, in einem Wasserstoffversorgungssystem eines Brennstoffzellenfahrzeugs durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, worin das Metallhydroxid ein Natriumhydroxid ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, worin die gleichzeitig mit Wasserstoff produzierte Aluminiumverbindung Natriumaluminiumhydroxid ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, worin der Schritt des Erhaltens von Aluminiumhydroxid folgendes umfasst:

Zugabe von Kohlendioxid zum Natriumaluminiumhydroxid, um Aluminiumhydroxid zu erhalten.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, das weiterhin umfasst:

gleichzeitiges Erhalten von Natriumcarbonat im Schritt der Zugabe von Kohlendioxid zum Natriumaluminiumhydroxid, um ein Aluminiumhydroxid zu erhalten;

Erhalten von Natriumhydroxid aus dem Natriumcarbonat; und

erneutes Zuführen des Natriumhydroxids als Rohmaterial für die Herstellung von Wasserstoff.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, worin der Wärmebehandlungsschritt bei 600°C bis 800°C durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, worin der Wärmebehandlungsschritt über 5 bis 15 Stunden durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, worin der Reduktionsschritt durch eine elektrolytische Reduktion des Aluminiumoxids durch Zugabe von Ca-Ionen durchgeführt wird.

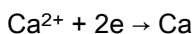
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, worin die elektrolytische Reduktion des Aluminiumoxids mit Ca-Ionen einen Elektrolyten einsetzt, der CaO einschließt.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, worin das CaO im Elektrolyten eine Konzentration von 0,1 bis 1 Masse% hat.

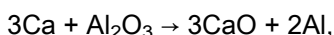
12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, worin die elektrolytische Reduktion des Aluminiumoxids mit Ca-Ionen durch die folgenden Reaktionsschemata dargestellt wird:

Reaktion an der negativen Elektrode:

Primär:

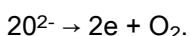


Sekundär:



und

Reaktion an der positiven Elektrode:



13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, worin die elektrolytische Reduktion von Aluminiumoxid mit Ca-Ionen bei 400°C bis 600°C durchgeführt wird.

14. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13, worin in der elektrolytischen Reduktion von Aluminiumoxid mit Ca-Ionen die elektrolytische Reduktion durch Aufbringen des Aluminiumoxids auf eine Oberfläche von Aluminium durchgeführt wird.

15. Verfahren zur Regeneration eines Rohmaterials für ein Wasserstoffversorgungssystem einer Brennstoffzelle, worin das Verfahren die Schritte umfasst:

Umsetzung von Al und einer wässrigen NaOH-Lösung, um H_2 in einem Wasserstoffversorgungssystem der Brennstoffzelle herzustellen;

Rückgewinnung einer $NaAl(OH)_4$ -Flüssigkeit, die gleichzeitig mit H_2 im Umsetzungsschritt gebildet wird;

Präzipitieren von $Al(OH)_3$ aus der rückgewonnenen $NaAl(OH)_4$ -Flüssigkeit;

Wärmebehandlung des präzipitierten $Al(OH)_3$, um Al_2O_3 zu erhalten;

Reduktion des Al_2O_3 mittels einer elektrolytischen Reduktion, um Al zu erhalten, dessen Oberfläche mit Al_2O_3 beschichtet ist; und

erneutes Zuführen des erhaltenen Al als Rohmaterial zur Herstellung von H_2 im Umsetzungsschritt;

worin der Umsetzungsschritt weiterhin umfasst:

Zugabe von Aluminium in eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid,

worin die Konzentration der wässrigen Lösung von Natriumhydroxid, die dem Aluminium zugesetzt wird, im Bereich von 20 % bis 35 % liegt, und

worin 3,3 bis 7,5 Molteile des Natriumhydroxids mit 3 Molteilchen des Aluminiums umgesetzt wird.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, worin der Wärmebehandlungsschritt über 5 bis 15 Stunden bei 600 bis 800°C durchgeführt wird.

17. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 15 oder 16, worin die Reduktion des Al_2O_3 mittels elektrolytischer Reduktion die Bereitstellung von Ca-Ionen aus einem CaO-Elektrolyten einschließt.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

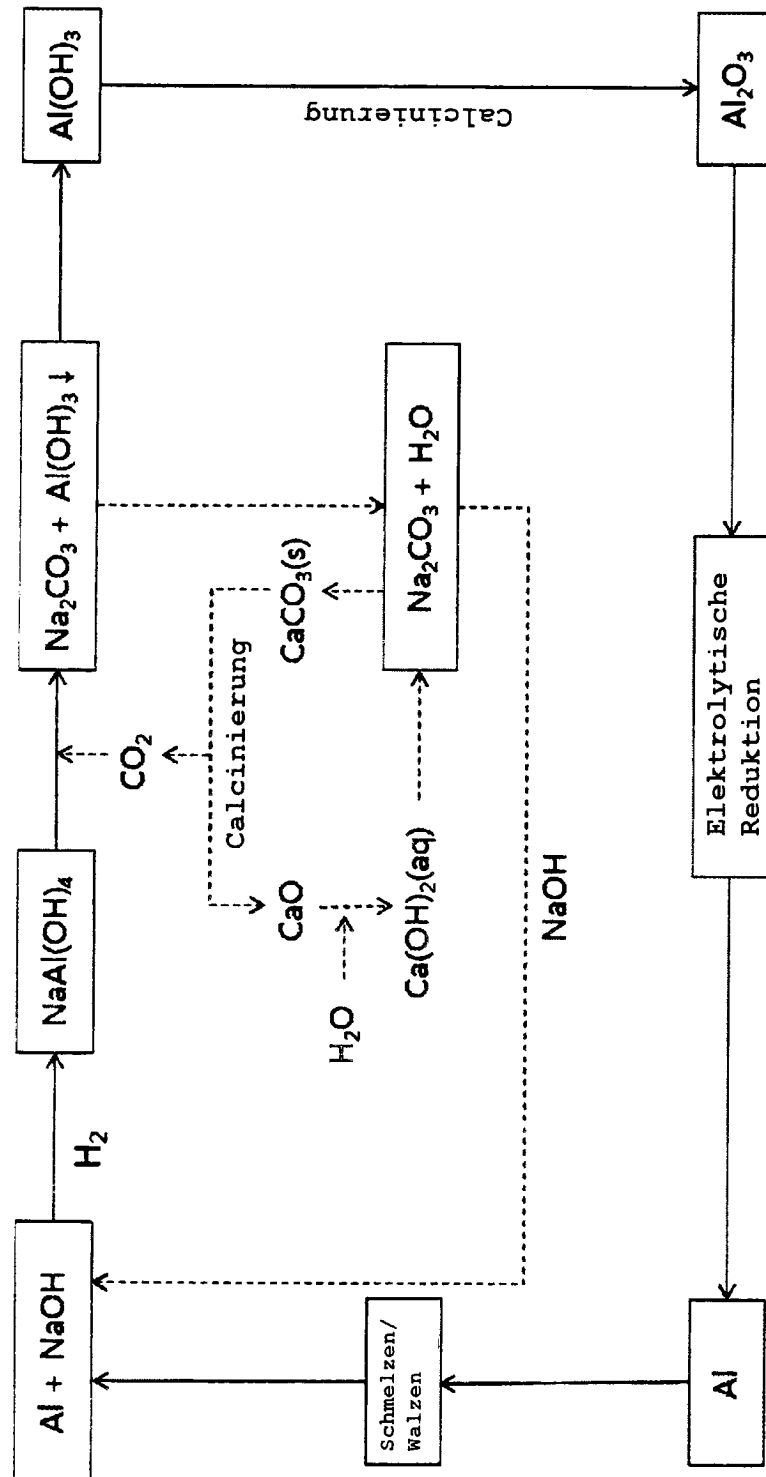


FIG. 2

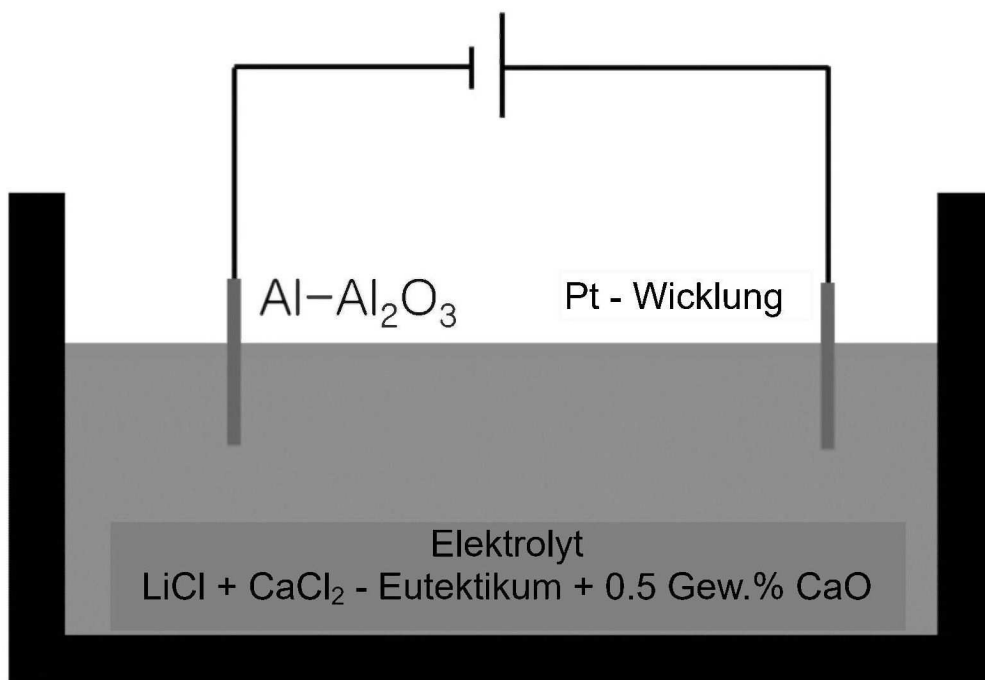


FIG. 3

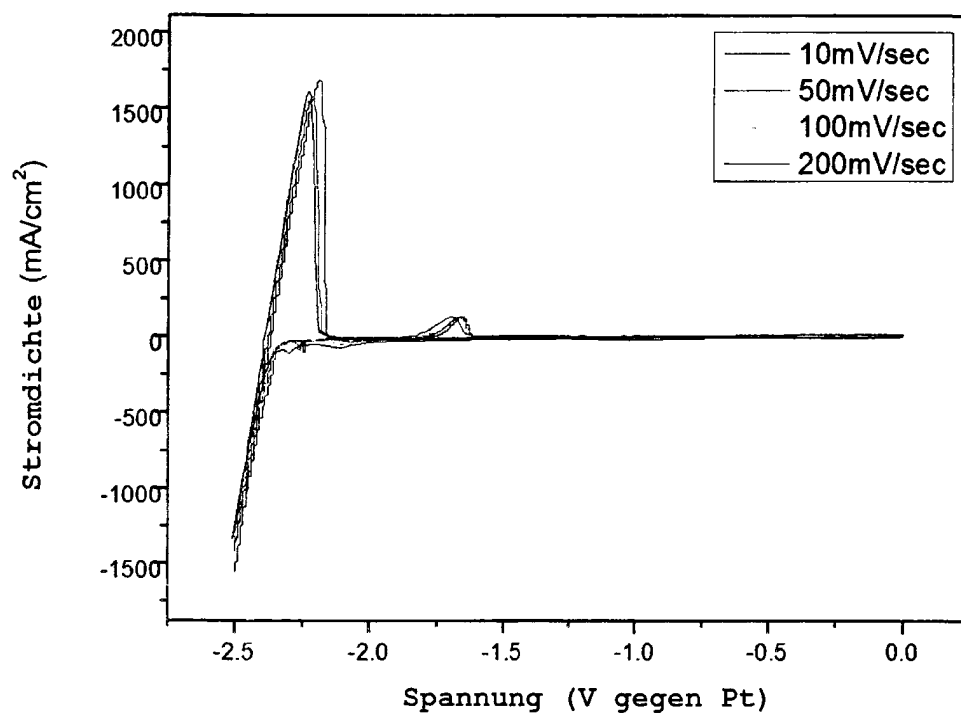


FIG. 4

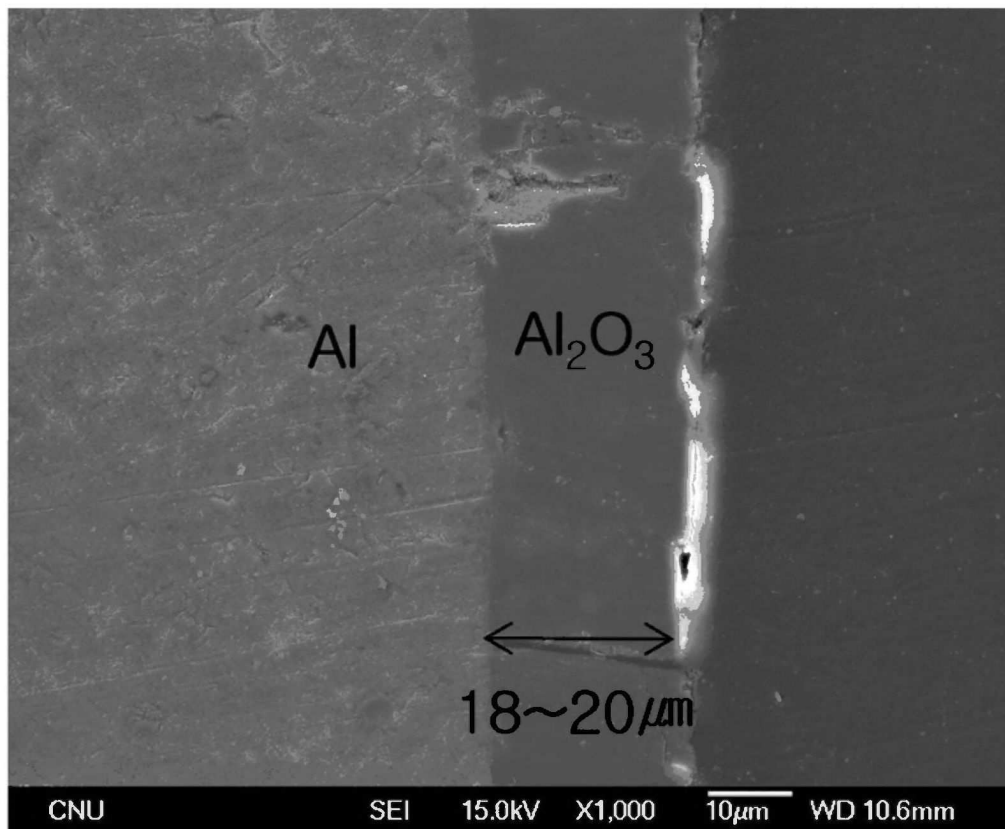
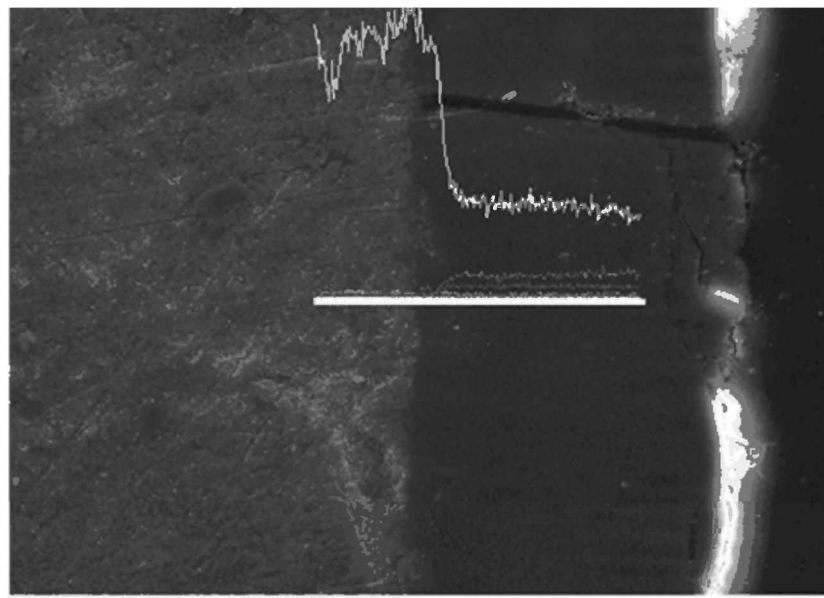
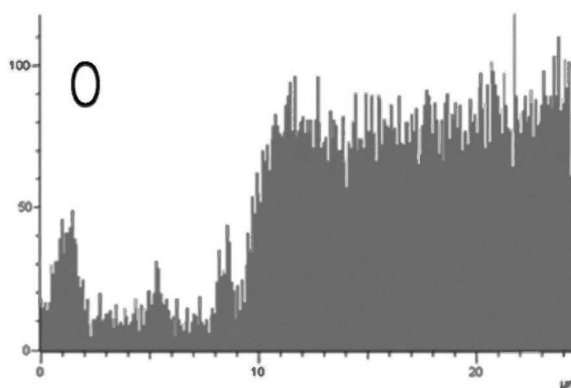
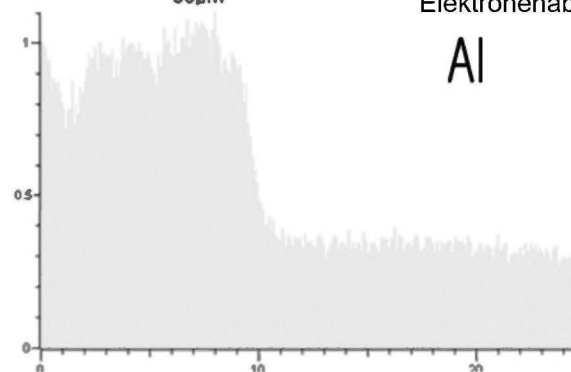


FIG. 5



30μm Elektronenabbildung 1

Al



Sauerstoff Ka1

FIG. 6

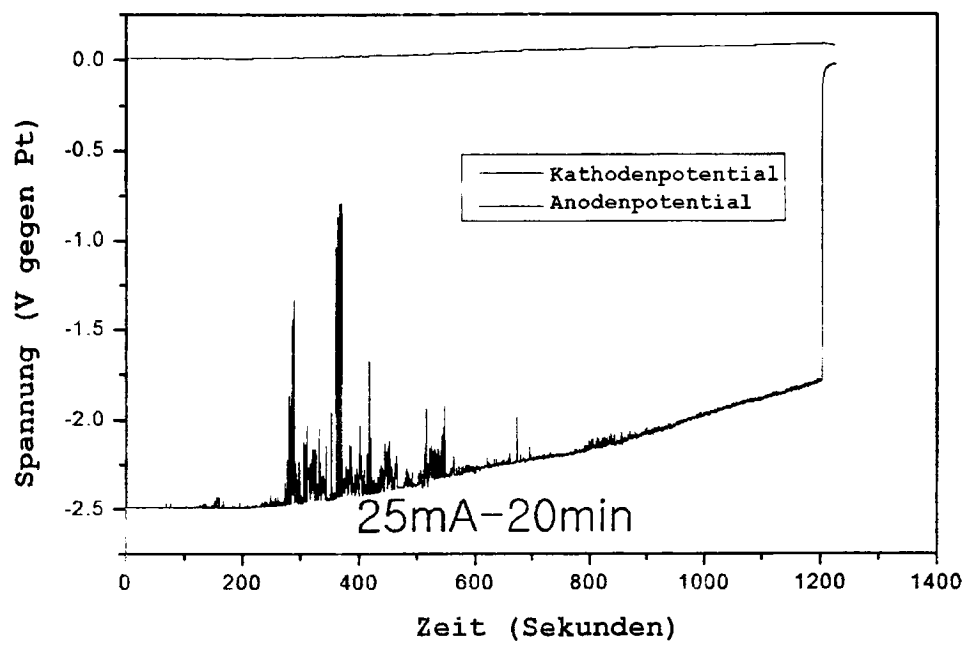


FIG. 7

