

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2007

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- * Schreiben des Anmelders 2007/A(Ch)/d/1-8
- * Dokument 1 2007/A(Ch)/d/9

SCHREIBEN DES ANMELDERS

H. Too Ltd.

Wir sind ein kleines Unternehmen, das im Bereich der neuen Energieformen tätig ist. Dabei betreiben wir Forschungen zu unterschiedlichen Energieformen wie Windenergie, Solarenergie und Brennstoffzellen. In letzter Zeit wurde Wasserstoff in mehreren Presseartikeln als die Energiequelle der Zukunft dargestellt. Obwohl wir diese Aussage für etwas übertrieben halten, ist Wasserstoff doch ein viel versprechender Energieträger. Bevor Wasserstoff allerdings in großem Stil genutzt werden kann, müssen noch viele Herausforderungen bewältigt werden.

Wasserstoff kann direkt verbrannt oder aber in einer Brennstoffzelle in Elektrizität umgewandelt werden. Da es sich bei Wasserstoff um ein hochentzündliches Gas handelt, ist seine sichere Speicherung schwierig. Wasserstoff kann unter hohem Druck in flüssiger Form gespeichert werden. Auf Grund des notwendigen hohen Drucks eignet sich diese Methode jedoch nicht sehr gut für den Verbrauchermarkt, zum Beispiel zur Anwendung in Kraftfahrzeugen. Eine andere Lösung besteht darin, den Wasserstoff erst bei Bedarf zu produzieren. Solche Systeme funktionieren gut, sind jedoch sehr störanfällig. Auch bei diesen Systemen muss aber für die Ingangsetzung und als Reserve eine gewisse Menge Wasserstoff gespeichert werden. Die sichere Speicherung von Wasserstoff ist daher eine wichtige Hürde, die vor der Anwendung in großem Maßstab noch genommen werden muss.

Wasserstoff lässt sich auch in Festkörpern speichern. Die vielversprechendsten Materialien hierfür sind bestimmte Arten von Legierungen. Wie Ihnen sicher bekannt ist, sind Legierungen metallische Verbindungen oder metallische Gemische, die sich aus zwei oder mehr Komponenten zusammensetzen, von denen mindestens eine ein Metall ist. Im Stand der Technik wurden schon viele verschiedene Legierungen untersucht. Keine der bekannten Legierungen weist jedoch Wasserstoffspeichereigenschaften auf, die für eine praktische Anwendung ausreichend wären. Bei den Wasserstoffspeichermaterialien des Stands der Technik kommt es häufig zu den im Folgenden aufgeführten Problemen.

Die Legierungen des Standes der Technik sind schwer zu aktivieren. Um die Absorption auszulösen, bedarf es gewöhnlich hoher Temperaturen. Außerdem sind die Absorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten meist niedrig. Die Absorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten sind die Geschwindigkeiten, mit denen die Legierung Wasserstoff aufnimmt (absorbiert) bzw. abgibt (desorbiert). Ein weiteres Problem besteht darin, dass diese Legierungen nur über eine geringe Wasserstoffspeicherkapazität verfügen. So absorbieren sie in der Regel 1 bis 2 Gewichtsprozent Wasserstoff. Um große Mengen Wasserstoff zu speichern, wird also eine große Masse der Legierung benötigt. Eine weitere, häufig auftretende Schwierigkeit ist die Hysterese, d. h. eine Abweichung der Desorptionskurve von der Absorptionskurve. Dies bedeutet, dass bei den betroffenen Materialien in der Desorptionsphase nicht der gesamte Wasserstoff freigesetzt wird, der in der Absorptionsphase aufgenommen wurde.

Problematisch ist ferner, dass die Absorptionskurve häufig sehr steil verläuft. Die Absorptionskurve gibt die pro Einheit der Legierung im Verhältnis zum Wasserstoffdruck absorbierte Wasserstoffmenge an; bei einer steilen Absorptionskurve muss also der Wasserstoffdruck erheblich erhöht werden, damit die Legierung zusätzlichen Wasserstoff absorbieren kann. Wünschenswert ist eine Kurve, die möglichst lange möglichst flach bleibt. Dann reichen geringe Druckerhöhungen aus, um zusätzlichen Wasserstoff zu absorbieren. Der flache Teil der Kurve wird gewöhnlich als Plateaubereich bezeichnet, auch wenn die Kurve nicht völlig horizontal verläuft.

Das ideale Material zur Wasserstoffabsorption hätte daher folgende Eigenschaften: eine leichte Aktivierbarkeit, eine große Wasserstoffspeicherkapazität, eine Absorptions- und Desorptionskurve mit einem langen und außergewöhnlich flachen Plateaubereich, eine geringe Hysterese und eine hohe Absorptions-Desorptions-Geschwindigkeit. Der wichtigste dieser Faktoren ist die große Wasserstoffspeicherkapazität.

Wir haben die Festkörper, die Wasserstoff speichern können, gründlich erforscht und glauben, nun ein Material vorweisen zu können, das die meisten bekannten Probleme bei der Wasserstoffspeicherung löst.

Den Schwerpunkt unserer Forschungen haben wir auf bestimmte Legierungen des Typs AB_2 gelegt, nämlich Legierungen der Formel $Ti_aZr_{(1-a)}M_2$. (Ti und Zr bilden hier die A-Komponente der AB_2 -Legierung.) Diese Legierungen wurden im Stand der Technik häufig beschrieben (siehe Dokument D1, das wir für Sie beigelegt haben). Wie Sie diesem Dokument entnehmen können, ist in der obigen Formel das Metall M (d. h. die B-Komponente der AB_2 -Legierung in der oben genannten Formel) mindestens ein aus der Gruppe Mn, Cr, V, Fe, Co und Mo ausgewähltes Element. Die in D1 genannten Legierungen weisen jedoch ebenfalls die oben beschriebenen allgemeinen Probleme auf. (Ich habe übrigens vergessen zu erwähnen, dass der Parameter „a“ in der obigen Formel jeden Wert von 0 bis 1 annehmen kann; ist a gleich 0, enthält die Legierung kein Ti, ist a gleich 1, enthält die Legierung kein Zr, liegt a zwischen 0 und 1, enthält die Legierung sowohl Ti als auch Zr)

Wir haben nun herausgefunden, dass sich durch Zufügen kleiner Mengen bestimmter nichtmetallischer Elemente zur Legierung die meisten Probleme der Wasserstoffspeicherlegierungen lösen lassen. Insbesondere können Hystereseerscheinungen fast vollständig verhindert werden. Wir haben eingehende Versuche mit allen nichtmetallischen Elementen durchgeführt, um festzustellen, welche davon sich für unsere Zwecke eignen. Diese Versuche haben ergeben, dass nur die in den vorliegenden Beispielen genannten nichtmetallischen Elemente eine positive Wirkung auf die Legierung haben. Die Beimischung anderer nichtmetallischer Elemente beeinträchtigt die Leistung der Legierungen und sollte vermieden werden. Die in den vorliegenden Beispielen genannten nichtmetallischen Elemente müssen in der Legierung jedoch in einer Gesamtkonzentration von mindestens 0,01 Atomprozent vorliegen, damit eine messbare Wirkung erzielt wird. Demnach haben die Spuren nichtmetallischer Elemente, die in den Metallen zur Bildung der Legierungen oder in den entsprechenden Legierungen des Stands der Technik gewöhnlich als Verunreinigungen enthalten sind, keine positiven Auswirkungen.

Unter "Gesamtkonzentration" ist die Summe aller Konzentrationen dieser nichtmetallischen Elemente zu verstehen. Werden 1 Atomprozent Schwefel und 1 Atomprozent Selen verwendet, so beträgt die Gesamtkonzentration dieser nichtmetallischen Elemente 2 Atomprozent.

Durch das Zufügen solcher nichtmetallischer Elemente bis zu einer bestimmten Konzentration werden die Flachheit und die Länge des Plateaubereichs erhöht.

Das nichtmetallische Element kann/Die nichtmetallischen Elemente können auf verschiedene Weisen zugefügt werden. Die Legierung kann durch Verschmelzen der metallischen und nichtmetallischen Elemente gewonnen werden. Vorzugsweise wird jedes der nichtmetallischen Elemente als chemische Verbindung zugefügt, die nur dieses nichtmetallische Element und eines der Metalle der Legierung enthält. Schwefel könnte so zum Beispiel in Form von Titansulfid zugefügt werden. Die Gesamtkonzentration dieser nichtmetallischen Elemente darf 5 Atomprozent nicht übersteigen. Bei Überschreitung dieses Werts lösen sich die nichtmetallischen Elemente (oder ihre durch Reaktion mit einem Metall entstandenen chemischen Verbindungen) nicht vollständig in der Legierung auf, und die Legierung eignet sich für keine denkbare Anwendung. Das Zufügen einer derart geringen Konzentration dieser nichtmetallischen Elemente hat keine Auswirkung auf die metallischen Eigenschaften, so dass das Endprodukt immer noch eine Legierung ist. Für unsere Zwecke beträgt die Gesamtkonzentration der enthaltenen nichtmetallischen Elemente idealerweise bis zu 2 Atomprozent. Zwei Atomprozent nichtmetallischer Elemente bedeutet, dass 2 % der Atome der Legierung nichtmetallische Atome sind. Wird dieser Wert überschritten, nimmt die effektive Wasserstofftransferkapazität ab. Außerdem wird die Legierung bei höheren Konzentrationen nichtmetallischer Elemente spröder. Dies hängt vermutlich mit leichten Verzerrungen im Kristallgitter zusammen. Die besten Ergebnisse werden mit Gesamtkonzentrationen zwischen 0,5 und 1 Atomprozent der nichtmetallischen Elemente erreicht. Äußerst wichtig bei der Herstellung der Legierung ist, dass die Verschmelzung der Komponenten der Legierung in einem Ofen mit Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird. Die Komponenten können z. B. in einem Lichtbogenschmelzofen unter Argonatmosphäre verschmolzen werden.

Wir glauben, dass die oben beschriebene positive Wirkung nicht nur für die oben genannten AB₂-Legierungen erzielt wird. Vielmehr zeigen unsere jüngsten Laborversuche, dass diese Wirkung (d. h. eine hohe effektive Wasserstofftransferkapazität) für alle Legierungen des Typs AB₂ mit Ti und/oder Zr als A-Komponente erreicht werden kann. Wir sind daher an einem möglichst breiten Patentschutz für unsere Erfindung interessiert.

Ein besonderes Problem bei AB₂-Legierungen mit Ti und/oder Zr als A-Komponente, die eines oder mehrere der genannten nichtmetallischen Elemente enthalten, liegt darin, dass sich die Kristallgitter des Wasserstoffspeichers bei der Wasserstoffabsorption und -desorption ausdehnen und zusammenziehen (zu unserer Überraschung haben wir festgestellt, dass dieses Phänomen bei AB₂-Legierungen mit Ti und/oder Zr als A-Komponente, die die nichtmetallischen Elemente unserer Legierungen nicht enthalten, ausbleibt). Die Volumenänderungen können in Größenordnungen von 10 bis 25 % auftreten. Im Laufe von vielen Absorptions- und Desorptionszyklen entstehen Risse in der Legierung. Als solche sind diese Legierungen somit nahezu unbrauchbar, weil sich ihre Struktur während des Gebrauchs zu stark verändert.

Um dieses zusätzliche Problem zu lösen, haben wir einige weitere Versuche durchgeführt. So haben wir nun herausgefunden, dass Risse in der Legierung verringert werden, wenn ein extrem feines Pulver (d. h. mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von weniger als 100 nm; 1 nm = 10⁻⁹ m) als Wasserstoffspeicher verwendet wird. Anscheinend treten Risse in der Legierung tatsächlich umso weniger auf, je kleiner die Partikel sind. Unsere Forschungen haben gezeigt, dass Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter 50 nm eine gute Partikelstabilität aufweisen. Besonders gut eignen sich Partikel, deren durchschnittlicher Durchmesser unter 20 nm liegt. Diese Partikel verfügen zudem auf Grund ihrer großen Oberfläche pro Gramm Material über eine verbesserte Wasserstoffabsorption. Wir haben auch Legierungen untersucht, die keine nichtmetallischen Elemente enthalten. Überraschenderweise stellten wir fest, dass bei solchen Legierungen die extrem feine Pulverisierung keine Verbesserung der Wasserstoffabsorption bewirkt.

Zur Herstellung der ultrafeinen Partikel kann jedes beliebige Verfahren eingesetzt werden, sofern es gut reproduzierbar ist. Eine sehr gute Methode zur Erzeugung solcher Partikel ist die Gasphasenabscheidung. Dabei wird das Wasserstoffspeichermaterial verdampft; aus der Gasphase lagern sich die kleinen Partikel auf einer Oberfläche ab und können von dieser entfernt und eingesammelt werden.

Um das erfindungsgemäße Wasserstoffspeichermaterial herzustellen, muss zunächst die Legierung mit dem nichtmetallischen Element gewonnen werden. Aus dieser Legierung werden dann die kleinen Partikel erzeugt.

Beispiele:

Beispiel 1:

Es wird eine AB₂-Legierung mit Ti und/oder Zr als A-Komponente und Mn, Cr und V als B-Komponente hergestellt. Zum Einbau von Schwefel wird ein Teil des Titans in Form von Titansulfid (TiS₂) zugefügt. Die Menge des Titansulfids wird so bemessen, dass die Legierung schließlich 0,5 Atomprozent Schwefel enthält. Alle Komponenten werden in einem Lichtbogenschmelzofen unter Argonatmosphäre verschmolzen.

Diese schwefelhaltige Legierung wird durch Gasphasenabscheidung in ultrafeine Partikel zerlegt. Bei Betrachtung im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) zeigt sich, dass die meisten Partikel einen Partikeldurchmesser zwischen 5 und 10 nm aufweisen. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser liegt bei 8 nm.

Die ultrafeinen Partikel werden in Versuchen zur Wasserstoffabsorption eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiele 2 bis 5:

Für diese Beispiele wird dieselbe Legierung wie in Beispiel 1 verwendet. Der einzige Unterschied besteht im zugefügten nichtmetallischen Element. In diesen Beispielen werden Stickstoff, Selen, Kohlenstoff bzw. Bor zugefügt, und zwar wie in Beispiel 1 in Konzentrationen von jeweils 0,5 Atomprozent. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 dargestellt.

Vergleichsbeispiel:

Für das Vergleichsbeispiel wird dieselbe Legierung verwendet, allerdings ohne Zusatz nichtmetallischer Elemente.

Tabelle 1: Zugabe von 0,5 Atomprozent eines nichtmetallischen Elements zu einer Legierung, die Ti, Zr, Mn, Cr und V enthält.

	<i>zugefügtes Element</i>	Wasserstoffaufnahme (Gewichts-%)	Verbesserung
<i>Beispiel 1</i>	Schwefel	1,81 %	13,1 %
<i>Beispiel 2</i>	Stickstoff	1,77 %	10,6 %
<i>Beispiel 3</i>	Selen	1,79 %	11,9 %
<i>Beispiel 4</i>	Kohlenstoff	1,76 %	10,0 %
<i>Beispiel 5</i>	Bor	1,73 %	8,1 %
<i>Vergleichsbeispiel 1</i>	Keines	1,60 %	Keine

Beispiel 6:

In diesem Beispiel wird die Konzentration des Schwefels in der Legierung variiert. Dazu wird dieselbe Legierung wie in Beispiel 1 verwendet. Der Schwefel wird in Konzentrationen von 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 und 5,0 Atomprozent zugefügt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Auswirkung verschiedener Schwefelkonzentrationen auf die Wasserstoffaufnahme-fähigkeit von Legierungen, die Ti, Zr, Mn, Cr und V enthalten.

Schwefel in Atom-%	0,1 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	5,0 %
Verbesserung	12,2 %	13,1 %	13,6 %	13,5 %	11,0 %

Beispiel 7:

In diesem Beispiel wird die Auswirkung des Partikeldurchmessers untersucht. Das Wasserstoffspeichermaterial aus Beispiel 1 wird in verschiedenen Partikeldurchmessern hergestellt. Dies wird durch Veränderung der Bedingungen in der Gasphasenabscheideanlage erreicht. Diese Variationsmöglichkeiten sind dem Fachmann bekannt. Der Partikeldurchmesser wird mit Hilfe eines Transmissions-Elektronenmikroskops (TEM) bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Auswirkung des Partikeldurchmessers auf die Wasserstoffaufnahme-fähigkeit von Legierungen, die Ti, Zr, Mn, Cr und V sowie 0,5 Atomprozent Schwefel enthalten.

Partikeldurch-Messer	1 nm	8 nm	20 nm	50 nm	100 nm
Verbesserung	13,3 %	13,1 %	13,0 %	12,1 %	9,7 %

DOKUMENT D1

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Wasserstoffspeicherlegierung zur reversiblen Wasserstoffabsorption und -desorption, die als wirksames Material zur
5 Nutzung von Energie aus Wasserstoff eingesetzt werden kann.

Wir haben festgestellt, dass gewisse AB_2 -Legierungen hervorragende Wasserstoffspeichermaterialien sind. Diese Legierungen können durch die Formel $Ti_aZr_{(1-a)}M_2$ ausgedrückt werden, wobei M mindestens ein aus der Gruppe Mn, Cr, V, Fe,
10 Co und Mo ausgewähltes Element und $0 \leq a \leq 1$ ist.

Die Legierungen können einfach durch Verschmelzen der Bestandteile, z. B. in einem Schmelzofen unter Schutzgasatmosphäre, hergestellt werden.