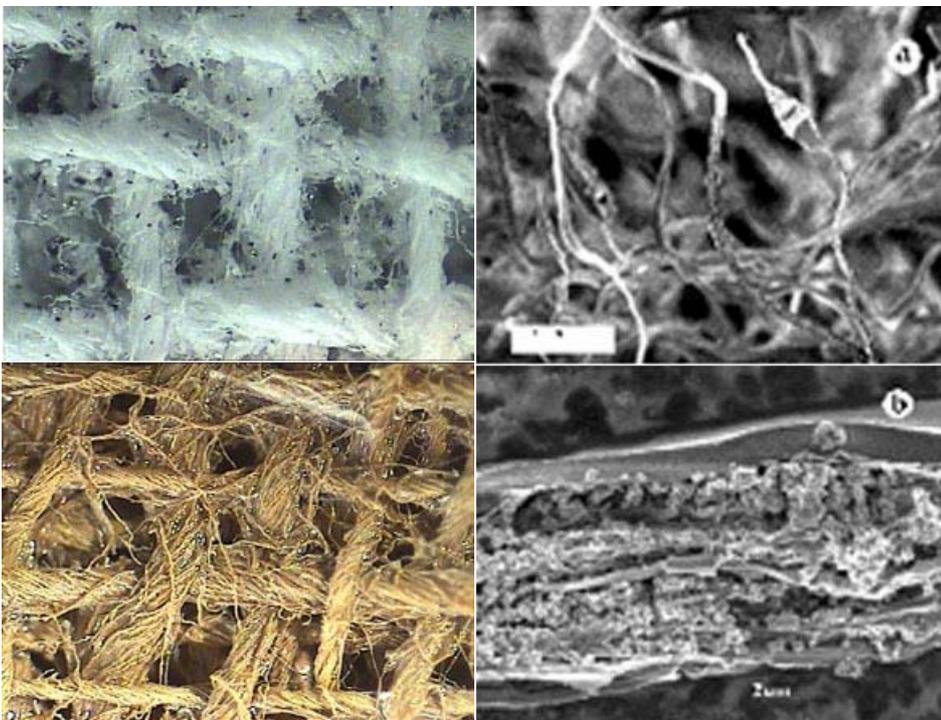


SOLARCHEMIE / WASSERSTOFF

Überblicksbericht zum Forschungsprogramm 2002

Armin Reller

armin.reller@physik.uni-augsburg.de



Strukturiertes Titanoxidgewebe als formbeständiger Katalysator für photoelektrochemische Reaktionen

Mit neuartigen Synthesemethoden gelingt es, Funktionsmaterialien direkt in gewünschten makroskopischen Formen herzustellen, wobei mikroskopische und nanoskopische Eigenschaften beibehalten werden. Die Licht- (links) und Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (rechts) zeigen reines (farblos) und mit Eisen dotiertes (gelb) Titanoxidgewebe zur photokatalytischen Spaltung von Wasser oder zur Detoxifikation von Wasser mittels Solarstrahlung.

Programmschwerpunkte und anvisierte Ziele

Das Programm *Solarchemie / Wasserstoff* gliedert sich in drei Schwerpunkte: Wasserstofftechnologie, solare Prozesswärme und unterstützende Technologien. Im **Schwerpunkt Wasserstofftechnologie** wird angestrebt, solare Strahlungsenergie unterschiedlicher Konzentration mittels optischer, thermischer, mechanischer und photokatalytischer Prozesse möglichst effizient zu sammeln und in Nutzenergie oder speicherbare Energieträger, insbesondere Wasserstoff, umzuwandeln. Der sekundäre Energieträger Wasserstoff weist ein grosses Zukunftspotential auf. Es wurden deshalb zusätzliche, regenerative und technisch realisierbare Herstellungsweisen erforscht und entwickelt, insbesondere die elektrolytische, die photokatalytische sowie die solar-thermische Spaltung von Wasser. Es wurde auch abgeklärt, inwiefern Wasserstoff aus Biomasse oder aus der Dekarbonisierung fossiler Energieträger gewonnen werden kann. Neben der Herstellung wurde vor allem auch die sichere chemische und physikalische Speicherung von Wasserstoff untersucht. Diese Grundvoraussetzung für die Verbreitung der Wasserstofftechnologie erfordert die Bereitstellung von geeigneten Materialien, Prozessen und technischen Systemen. Synergien zwischen Erforschung, Entwicklung und technisch-industrieller Implementierung der Wasserstofftechnologie werden durch das im Vorjahr gegründete, nun operative schweizerische Wasserstoff-Kompetenzzentrum *HYDROPOLE* angestrebt. Diese BfE-Tochter soll als Koordinationsstelle und Informationsplattform für die Wasserstofftechnologie, und damit für den Aufbau einer Wasserstoffwirtschaft agieren.

Als zweiter Schwerpunkt wurde die **Bereitstellung von solarer Prozesswärme** in unterschiedlichen Temperaturbereichen und entsprechend unterschiedlichen Nutzungspotentialen vorangetrieben. Für effiziente Absorbersysteme bis in den Mitteltemperaturbereich wurden schichtartig aufgebaute Materialien mit selektiven Absorptionseigenschaften entwickelt. Im Hochtemperaturbereich wurde neben den obengenannten Prozessen zur Herstellung von Wasserstoff das Brennen von Kalk sowie das Verglasen, d.h. das Immobilisieren, von Schwermetallen und anderen toxischen Reststoffen in einer kostengünstigen und chemisch inerten Keramikmatrix untersucht. Diese solaren Hochtemperaturprozesse sollen für die Reduktion von Kohlendioxidemissionen sowie für die immer bedeutender werdende Kreislaufwirtschaft von Materialien einen entscheidenden Beitrag leisten. Die Bereitstellung massgeschneiderter Funktionsmaterialien für regenerative Energietechnologien sollen insgesamt verstärkt werden, d.h. es soll vermehrt versucht werden, den untersuchten Energiesystemen innovative und ökonomisch sowie ökologisch effiziente Materialkonzepte bzw. Materialanwendungen zugrunde zu legen.

In einem dritten Schwerpunkt wurden - meistens im Rahmen von P+D-Projekten - **unterstützende und innovative Technologien** konzipiert und getestet. Zu diesen Vorhaben gehören die Optimierung von Flüssig-Lichtleitern, die katalytische Synthese organischer Grundchemikalien in überkritischem Kohlendioxid, sowie die vielversprechende Entwicklung von Druckluft-Energiespeichersystemen. Diese Aktivitäten verfolgen das Ziel, neue Trends und Potentiale für regenerative Energietechnologien frühzeitig aufzugreifen und hinsichtlich ihrer Realisierbarkeit zu prüfen.

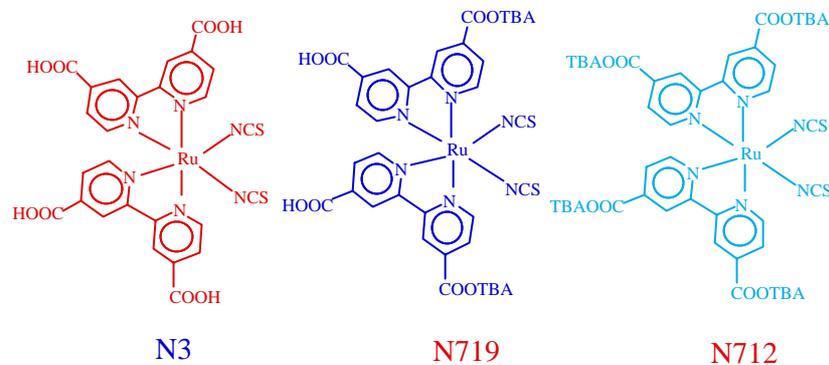
Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse 2002

WASSERSTOFFTECHNOLOGIE

Photokatalytische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff

Die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff bei Umgebungstemperaturen mit Hilfe von Photokatalysatoren gehört zu den attraktiven und seit geraumer Zeit im Programm intensiv und erfolgreich entwickelten Energieumwandlungen. Um einen möglichst hohen Anteil der (nicht konzentrierten) Sonnenstrahlung nutzen zu können, bedarf es optimierter, wellenlängenselektiver Elektrodenmaterialien und möglichst aktiver Katalysatoren. Im Forschungsverbund zwischen der Universität Bern, der EPFL Lausanne und der Université de Genève werden in den Projekten *Photochemische und photoelektrochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie* [1], *Generation of Hydrogen by Water Splitting with Visible Light* [2] und *La photolyse de l'eau et la production d'hydrogène et d'oxygène au moyen de l'énergie solaire* [3] derartige Photoelektroden-Materialien erforscht und zu funktionstüchtigen Systemen vereinigt. Bezüglich Effizienz, Selektivität und chemischer Inertheit, d.h. Alterungsbeständigkeit, wurden erhebliche Fortschritte erzielt. So gelang es im erstgenannten Projekt, die Eigenschaften einer Silberchlorid/Silberionen-Photoanode zur Oxidation von Sauerstoff weiter zu verbessern, indem auf einem aufgerauten (sandgestrahlten) leitenden Zinnoxidglas zuerst eine Nanoschicht Gold und darauf die Silberchlorid-Schicht abgeschieden werden. Die über mehrere Jahre zusammengetragene Materialkompetenz erlaubte es auch, die Entwicklung von photovoltaischen Dünnschichtzellen erfolgreich weiter zu führen. Dieses System basiert auf im molekularen Bereich optimal abgestimmten Funktionsmaterialien: organische, molekulare Photosensibilisatoren, die in einer Zeolithmatrix dank optimaler Orientierung auf einem Halbleitersubstrat solare Strahlung effizient in elektrischen Strom umzuwandeln vermögen. Die Qualität der bisher den beiden anderen Projekten eingesetzten Wolframoxid-, Titanoxid- und Eisenoxid-Elektrodenmaterialien konnte vor allem in Bezug auf die notwendige Herstellung

von dünnen Filmen verbessert werden (mit Eisenoxid als Photoanode konnten Ströme von 4 – 6 mA/cm² erzeugt werden). Dies gelang durch die Verwendung ausgewählter Vorläuferverbindungen der entsprechenden Metalloxide und durch die kontrollierte thermische Umwandlung in die Anodenphasen. Die Palette der als Photosensibilisatoren auf den Titanoxid-elektroden aufgetragenen Rutheniumkomplexe konnte durch die gezielte Variation der Bibyridyl-Liganden erweitert werden (Figur 1). Diese neuen Funktionsmaterialien zeigen stark verbesserte Absorptionseigenschaften.



Figur 1: Von neu entwickelten Rutheniumkomplexen, die dank selektivem Absorptionsverhalten solare Strahlungsenergie effizient umwandeln, werden Elektronenpotentiale direkt zu den über chemische Bindungen gekoppelten Titanoxid-Halbleiterkristalliten transferiert.

Die drei Forschungsgruppen verfügen über international anerkanntes Fachwissen und Erfahrung. Gerade für die Einschätzung des weiteren Entwicklungspotentials sowie des zu erwartenden technischen Stellenwerts der photokatalytischen Wasserstoffherzeugung sind diese Kompetenzen ausschlaggebend.

Solarthermische Herstellung von Wasserstoff oder Synthesegas aus fossilen Rohstoffen

Die Reduktion des CO₂-Ausstosses ist eines der wichtigsten Ziele der Energieforschung. Eine kohlenstoff-freie Energiewirtschaft ist deshalb erstrebenswert, kann aber aufgrund wirtschaftlicher und technischer Kriterien nur längerfristig realisiert werden. Prozesse, die den Wasserstoffanteil im Energieträger stark erhöhen und gleichzeitig den Kohlendioxidausstoß verringern, erfüllen die Forderung an Übergangslösungen vom fossilen zum regenerativen Energiesystem in optimaler Weise. Die solare Kohlevergasung mit Wasserdampf stellt einen Prozess mit grossem Kohlendioxid-Einssparpotential dar. Im Projekt **Solar Decarbonization of Fossil Fuels – Clean Energy Technology for CO₂ Mitigation** [4] wurde im Experiment und mit Modellrechnungen gezeigt, dass die solarthermische Vergasung von Kohle mit Wasserdampf erfolgreich zur Produktion sogenannter solarer Brennstoffe eingesetzt werden kann. Die Kinetik und die Mechanismen, sowie die verfahrenstechnischen Parameter der dieser Vergasung zu Grunde liegenden Prozesse wurden bestimmt und optimiert. Die Entwicklung eines auf den empirischen Daten basierenden numerischen Modells wurde für diesen vielversprechenden Prozess in Angriff genommen.

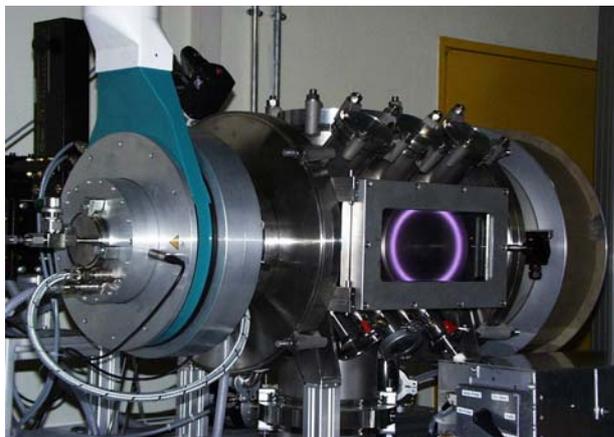
Solarthermische Spaltung von Wasserstoff

Die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff mittels mehrstufiger, reversibler Metall/Metalloxid-Redoxzyklen, gehört zu der über viele Jahre aufgebauten Kernkompetenz des Programms. Um überhaupt möglichst effiziente, technisch realisierbare Prozesse durchführen zu können, bedarf es möglichst konzentrierter Strahlungsenergie, des optimalen Metall/Metalloxid-Systems sowie einer optimalen Prozessführung. An diesen drei Problemstellungen wurden im Berichtsjahr wichtige Resultate erzielt: Im kurz vor dem Abschluss stehenden Projekt: **Solar thermal production of zinc** [5] konnten die chemischen und thermodynamischen Bedingungen für die effiziente solarthermische Produktion von Wasserstoff mit dem Zink / Zinkoxidzyklus bestimmt werden. Die optimalen verfahrenstechnischen Parameter, d.h. die Abtrennung des Zinkdampfes von den restlichen Gasen am Ausgang der Solarreaktoren, wurden im begleitenden Projekt **Auf dem Weg zu solareren Brennstoffen – Physikalisch-chemische Beiträge zur Entwicklung von Solarreaktoren** [6] erarbeitet. Ausgehend von den bisher erarbeiteten Erfahrungen wurde in Betracht gezogen, nicht nur oxidische, sondern auch sulfidische Mineralien solarthermisch zu reduzieren. Dieser Ansatz ist deshalb bedeutend, weil in der Metallindustrie sehr oft von Sulfidmineralien ausgegangen wird, wobei während der Verhüttung der Rohstoffe grosse Mengen an Schwefeldioxid entstehen. Sollte die am Zinksulfid begonnenen Untersuchungen gezeigt werden können, dass die Herstellung von Zinkmetall mittels konzentrierter Solarstrahlung gelingt und technisch realisierbar ist, so wäre das eine sehr bedeutende Alternative zur konventionellen Herstellung dieses und anderer Metalle. Zur Beantwortung der wichtigen Frage, in welcher Form Zinkoxid bzw. Zinkdampf in der Gasphase vorliegt, wurden im Projekt **Darstellung und Spektroskopie von ZnO bzw. Zn_xO_y in der Gas-**

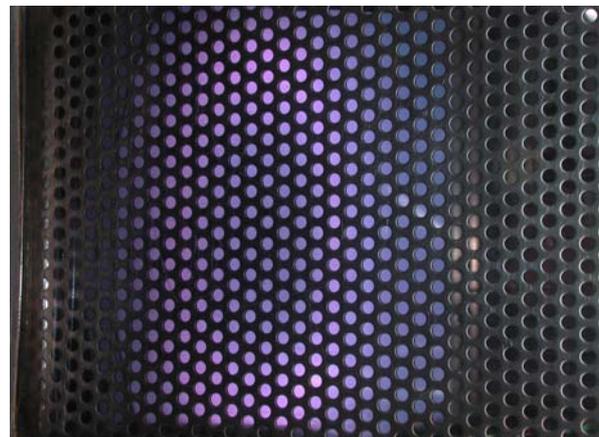
phase [7] mittels massenspektrometrischer und ausgewählter spektroskopischer Methoden erste Aussagen über die Art und Grösse der gasförmigen Spezies getroffen werden. Insgesamt lässt sich feststellen, dass dieser seit einigen Jahren intensiv untersuchte solarthermische Prozess die vergleichsweise besten Aussichten hat, technisch realisiert werden zu können. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass andere Forschungsinstitute diesen Prozess ebenfalls aufgegriffen haben und in Abstimmung mit den PSI-Aktivitäten untersuchen.

Speicherung von Wasserstoff

Die Speicherung von Wasserstoff ist ein zentrales Thema einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft. Unter den drei gegenwärtig untersuchten Speicherverfahren wurden im Programm nur die Optionen Druckspeicherung und Metallhydridspeicherung erforscht. Die Kryospeicherung, also Wasserstoff in flüssiger Form bei extrem tiefen Temperaturen zu speichern, wurde aufgrund wirtschaftlicher und technischer Kriterien nicht bearbeitet. Die Druckspeicherung von Wasserstoff wird seit einigen Jahren in internationalen Programmen zur technischen Reife entwickelt. Neben der Bereitstellung von Kohlefaser-Kompositttanks mit Aluminium- oder HDP-Liner mit einem Fülldruck bis 700 bar werden vor allem auch die Sicherheitsaspekte dieser Wasserstoffspeicher geprüft. Um die Diffusion von Wasserstoff durch die Gefässwände zu minimieren, wurden im Projekt *HYDROBAR* [8] einerseits Plasmabeschichtungen von Polymeroberflächen (siehe Figur 2a und 2b) vorgenommen, andererseits eine Apparatur zur Messung der Permeation von Wasserstoff durch unterschiedliche Materialien aufgebaut. Als Schichtmaterialien wurden Metalle und Metalloxide abgeschieden. Die nun zur Verfügung stehende Technologie eröffnet eine Vielzahl von Anwendungen, die nicht nur auf die genannte Hochdruck-Speicherung von Wasserstoff beschränkt ist: chemisch reaktive, katalytisch wirkende oder aber inerte nanoskopische Funktionsmaterialien können in unterschiedliche, schichtartig aufgebaute Energiesysteme implementiert werden.



Figur 2a: HV-Plasmakammer an der EIG Genève, in der Metall- oder Metalloxidschichte auf unterschiedlichen Substraten aufgebracht werden können



Figur 2b: DC-Magnetron Entladung: Von einem Target (z.B. Titanoxid) lassen sich unter den gegebenen Bedingungen dünne Schichten aufbauen

Die Optimierung von Metallhydrid-Speichermaterialien wurde experimentell und mittels Modellrechnungen im Projekt *Destabilisation of metal hydride complexes and theoretical modelling* [9] verfolgt. Es wurden Speicherlegierungen möglichst leichter Metalle hinsichtlich grosser Speicherkapazität aber auch hinsichtlich vergleichsweise tiefer Desorptionstemperaturen untersucht. Metallhydride wie Lithiumborhydrid (LiBH_4) oder weitere Mischmetallhydride wurden getestet und optimiert. Die Metallhydride der leichten Elemente desorbieren den Wasserstoff erst bei technisch ungünstig hohen Temperaturen. Die bekannten Hydride der Seltenerd- und Übergangsmetalle lassen sich durch gezielten Einbau von Fremdmetallen thermisch destabilisieren. Die Modellrechnungen erlauben die Identifikation neuer Metallegierungen sowie die Voraussage deren Kristallstrukturen. So konnten vier neue Phasen: LaNi_2Mn_3 , LaMg_2Ni , LaMgNi_4 und NdMgNi_4 mit interessanten Sorptionseigenschaften gefunden werden, d.h. mit Wasserstoff bilden sich die entsprechenden Hydride $\text{LaNi}_2\text{Mn}_3\text{H}_4$, $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$, $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ und $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$. Die Sorption / Desorption ist reversibel, wobei vor allem die Desorptionstemperatur von 100°C bei 1 bar Umgebungsdruck interessant ist. Auch die Kapazität von 2.8 Gewichtsprozent Wasserstoff ist bemerkenswert. Trotz dieser vielversprechenden Befunde konnten noch keine den industriellen Produkten gleichwertige oder gar überlegene Speichermaterialien identifiziert werden.

Nutzung von Wasserstoff

Da zur Zeit noch keine ausgebaute Infrastruktur für eine flächendeckende Wasserstoffversorgung existiert und deren Errichtung sehr kapitalintensiv ist und somit langsam voranschreitet, werden grosse Anstrengungen auf das Finden von Nischenanwendungen gelegt. Diese Aktivitäten beschränken sich bei uns vorerst auf die Industriebetriebe *Djévahirdijan SA* und *Giovanola SA* (beide in Monthey, VS) sowie *Ammonia Casale* (Lugano, TI) und einige chemische Industrien im Raum Basel. In keinem dieser Unternehmen wird Wasserstoff als Energieträger, sondern – wie weltweit üblich – als wichtige Grundchemikalie eingesetzt. Durch die Aktivitäten von *HYDROPOLE* [10] soll das Netzwerk der Wasserstoffnutzer und damit die Basis für den breiteren Einsatz der Wasserstofftechnologie markant erweitert werden. Ein erster angepeilter Schritt könnte bestehen darin, Wasserstoff-Erdgas-Gemische als Energieträger für Automobile anzubieten. Diese von der Gasindustrie verfolgte Strategie könnte einem schrittweisen Übergang von kohlenstoffhaltigen, flüssigen (Benzin, Diesel, Kerosin) zu gasförmigen Energieträgern (Erdgas) und schliesslich zu reinem Wasserstoff den Weg bereiten. Dabei könnten die notwendigen infrastrukturellen Anpassungen bzw. Neuinstallationen in einem wirtschaftlich tragbaren Mass erfolgen.

KOMPLEMENTÄRE ENERGIETECHNOLOGIEN UND PROZESSE

Neben der direkten Umwandlung von konzentrierter solarer Strahlung mit Hilfe der beschriebenen Metalloxidzyklen kommt der Umwandlung in Prozessenergie unterschiedlicher Temperatur grosse Bedeutung zu. Im Projekt *Materialien für nachhaltige Technologien in der Energieumwandlung und Energieeinsparung* [11] wurde im Berichtsjahr die Abscheidung von Schichtsystemen für die Anwendung als farbige Abdeckgläser von Sonnenkollektoren fortgesetzt. Die Infrastruktur für die Schichtabscheidung wurde durch ein neues Magnetron mit zwei konzentrischen Targets ergänzt. Diese Quelle erlaubt die simultane Abscheidung von zwei Materialien, wobei das Konzentrationsverhältnis über die elektrische Ansteuerung eingestellt werden kann. Erste Tests haben gezeigt, dass gegenüber den bisher verwendeten Magnetrons, dank einer verbesserten Kühlung, die doppelte Sputterrate erreicht werden kann. Eine neu gebaute optische Apparatur erlaubt eine detaillierte spektrale und winkelabhängige Charakterisierung von Komponenten von Gebäudefenstern (Gläser, Beschichtungen, Folien, u.s.w.) und von ganzen Fenstern. Diese Apparatur konnte erfolgreich getestet werden. Die Zielsetzung dieses Projekts ist die genaue Bestimmung der optischen Eigenschaften der heute eingesetzten Fenster, um das Potential der Energieeinsparung durch optimierte Transmissions- und Reflexionseigenschaften abzuklären. Zudem sollen die Daten für die dynamische thermische Modellierung von Gebäuden eingesetzt werden. Der sommerliche Wärmeschutz ist dabei von besonderem Interesse.

Ein immer noch unterschätztes Potential für die Reduktion von Kohlendioxid ist dessen Verwendung als Rohstoff für die Synthese von wertschöpfenden Kohlenstoffverbindungen oder als Lösungsmittel bzw. Reaktionsmedium. Im seit etlichen Jahren erfolgreich bearbeiteten Projekt *Katalytische Synthesen ausgehend von mineralischen Kohlendioxid-Quellen* [12] zeigte eine innovative Erweiterung vielversprechende Resultate: Kohlendioxid wird im überkritischen Zustand als Reaktionspartner und Reaktionsmedium eingesetzt. Unter diesen Bedingungen lassen sich katalytische Synthesen z.B. zu Aminen und anderen organischen Verbindungen wie Carbamaten, Formamiden oder zyklischen Carbonaten durchführen. Diese Produkte sind industriell wichtige Grund- und Feinchemikalien. Die bisherigen, international stark beachteten Arbeiten zeigen auf, dass diese unkonventionellen Synthesewege nicht nur energetisch, und ökonomisch, sondern auch ökologisch effiziente Alternativen zu gängigen Synthesen darstellen.

Nationale Zusammenarbeit

Durch die Schwerpunktbildung, vor allem durch die Konzentration der Aktivitäten auf die Herstellung und Speicherung des sekundären Energieträgers bzw. Rohstoffs Wasserstoff, konnte die Zusammenarbeit zwischen betroffenen Forschungsteams, aber auch die aktive Kooperation mit der Industrie verbessert werden. Da nun die Institution *HYDROPOLE* als vorerst virtuelles Wasserstoffkompetenzzentrum der Schweiz aktiv wurde, konnten zumindest die Kenntnisse über den Stand der Forschung, Entwicklung und der industriellen Bedeutung von Wasserstoff bzw. der Wasserstofftechnologie erfasst werden. Es zeigte sich, dass in der Schweiz zum Thema Wasserstofftechnologie wissenschaftliche und technische Fachkompetenzen vorhanden sind: drei auf regenerativen Energien beruhende Herstellungsweisen - die photokatalytische Spaltung von Wasser, die Hochdruck-Elektrolyse und die solarthermische Spaltung von Wasser - werden kompetent betrieben, so dass deren Zukunfts- und spezifisches Einsatzpotential durch den Austausch der unterschiedlichen Erfahrungen verlässlich abgeklärt werden können. Mit *Hydropole* und auch mit den P+D Projekten wurden neue Partnerschaften zwischen Industriebetrieben und Hochschulinstitutionen initiiert.

Die Koordination des Programms *Wasserstoff / Solarchemie* mit den Programmen *Brennstoffzellen* und *Verbrennung* wurde verstärkt. Einerseits waren dafür der Wasserstoff als ein für die genannten Programme wichtiger Energieträger und andererseits das Themenfeld *Funktionsmaterialien für regenerative Energiesysteme* ausschlaggebende Faktoren. Durch den

intensiver gewordenen Austausch mit der Industrie konnte das letztgenannte, für den Technologiestandort Schweiz bedeutende Thema verstärkt werden.

Internationale Zusammenarbeit

Die internationale Zusammenarbeit wurde auf ganz unterschiedlichen Ebenen gepflegt und weiter verstärkt. Neben fachspezifischen Kooperationen zwischen in- und ausländischen Projektnehmern - so z.B. zwischen dem STL am PSI und der Australian National University, Canberra, Australien, oder mit der italienischen Firma *QualiCal* - halfen vor allem zwei internationale Anlässe, die Themen Solarchemie und Wasserstoff in übergreifenden Zusammenhängen darzustellen und zu diskutieren:

Das **11th International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies** vom September 2002 in Zürich muss an erster Stelle genannt werden. Die von der ETH, dem BFE und dem PSI organisierte und durchgeführte Konferenz verlief sehr erfolgreich. Die Teilnehmerzahl war noch nie so hoch, und die Qualität der Beiträge auf durchwegs hohem Niveau. An diesem Anlass konnten sehr gute Kontakte aufgebaut werden, die sich für die weitere Entwicklung der schweizerischen solarchemischen Forschungsarbeiten sicher positiv auswirken werden.

An der **14th World Hydrogen Conference (WHEC 2002)** vom Juni 2002 in Montréal, Canada, wurden die schweizerischen F+E Aktivitäten auf dem Gebiet der Wasserstofftechnologie vorgestellt. Darüber hinaus wurde eine Bewerbung für die Ausrichtung der WHEC 2006 eingereicht. Der Zuschlag ging jedoch an die französische Wasserstoffgesellschaft *AFH₂ (Association Française de l'Hydrogène)*. Diese Gesellschaft wird auch die **1st European Hydrogen Energy Conference (EHEC 2003)** in Grenoble durchführen. In Paris fanden koordinierende Gespräche zwischen dem Vorstand von *HYDROPOLE* und dem Vorstand von *AFH₂* statt. Dabei wurde eine enge Zusammenarbeit für die Ausrichtung beider Konferenzen vereinbart.

Ein Grossteil der Programmaktivitäten ist in internationale Forschungsprogramme integriert. Folgende Programme wurden mit Mitteln des Programms *Solarchemie / Wasserstoff* gefördert:

- ◆ Leitung des IEA-Programms **Solar PACES (Solar Power and Chemical Energy Systems)** [13]
- ◆ Leitung des IEA-Projekts **Photoproduction of Hydrogen and Case Studies of Integrated Systems** [14]

Wissenschaftliche Zusammenarbeiten erfolgten mit einer grösseren Anzahl von Partnerinstitutionen. Als wichtigste sind zu nennen:

- ◆ Australian National University, Canberra
- ◆ Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR), Köln
- ◆ Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg, Deutschland
- ◆ Solarforschungszentrum Odeillo, Frankreich
- ◆ Solar Energy Research Center, The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel
- ◆ Borekov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russland
- ◆ Plataforma Solar de Almeria, Tabernas, Spanien
- ◆ AG Solar, Nordrhein-Westfalen, Deutschland
- ◆ TÜV Saarland, Deutschland

Eine weitere Hauptaktivität auf internationaler Ebene galt dem Aufbau eines Netzwerks von materialwissenschaftlichen Kompetenzen. Wie erwähnt werden Funktionsmaterialien immer wichtiger und sind teilweise entscheidend für neue Entwicklungen, wie für Elektroden- und Membranmaterialien für Brennstoffzellen. Diesem Sachverhalt wurde insofern Rechnung getragen, als die Zusammenarbeiten mit dem Anwenderzentrum für Material- und Umweltwissenschaften, dem Wissenschaftszentrum Umwelt und dem Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg, mit dem TÜV Saarland und mit dem European Joint Research Centre in Petten (NL) intensiviert wurden.

Pilot- und Demonstrationsprojekte

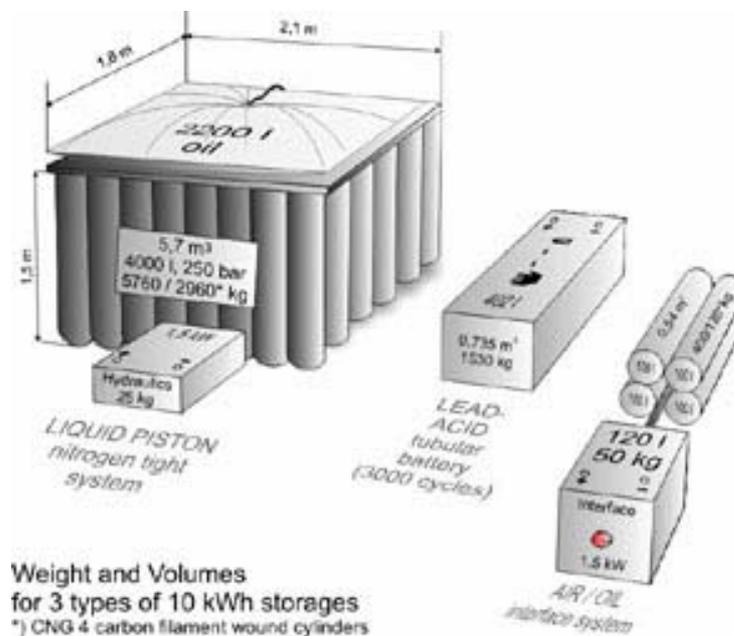
Reinen Wasserstoff über solar betriebene Prozesse zu gewinnen, wird im **Solar Ammonia Project** [15] auch an der Australian National University angestrebt. Im Berichtsjahr wurde die katalytische Ammoniak-Dissoziation zur Herstellung von reinem Wasserstoff für PEM-Brennstoffzellen im Kleinmassstab zu untersuchen. Mit Hilfe einer LifeCycleAnalysis (LCA) soll versucht werden, die Leistungsfähigkeit dieser Lösung in Hinblick auf technische Machbarkeit und Ökoeffizienz zu charakterisieren.

Im Projekt *Redox-Kreisprozess zur Produktion von reinem Wasserstoff aus dem Rohgas eines Holzvergasers* [16] wird versucht, möglichst effizient Synthesegas zu erzeugen, welches entweder direkt für die Stromproduktion genutzt oder in chemischen Prozessen zu Treibstoffen umgesetzt werden kann. Um den Prozess möglichst effizient zu gestalten und gleichzeitig der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie Teeren oder Methan entgegenzuwirken, werden katalytische redoxaktive Materialien auf der Basis von Eisennickeloxid oder von Olivin (Eisen-Magnesiumsilikat) erprobt. Die experimentellen Arbeiten an Eisenmischoxiden wurden im Berichtsjahr abgeschlossen. Fazit: der Einsatz von Eisennickeloxiden mit Spinellstruktur bietet einen interessanten Ansatz für die Umsetzung von teer- und schwefel-belasteten Gasen zu reinem Wasserstoff. Olivin ist für den Sauerstofftransfer sehr gut geeignet, d.h. durch die Wirkung dieses reaktiven Bettmaterials konnte der Teer- und Methangehalt beim Vergasen signifikant gesenkt und damit die Aufwendungen für die Gasaufbereitung vermindert werden.

Die im Projekt *Solare Herstellung von Kalk* [17] erzielten Resultate sind vielversprechend und zeigen realisierbare technische Lösungen auf. In Anbetracht der Kohlendioxid-Problematik wäre die solare Herstellung von Kalk oder Keramiken sehr effizient bei der Einsparung von fossilen Brennstoffen. Der Entscheid, ob grosse oder kleine Anlagen günstiger sind, ist vom jeweiligen Standort abhängig. Wirtschaftlich betrachtet sind kleine, dezentral gelegene Anlagen attraktiver. Insgesamt sind aber die Fixkosten dieser Technologie noch zu hoch.

Die Arbeiten am Projekt *Solarthermische Methoden in der Kreislaufwirtschaft* [18] wurden abgeschlossen. Eine Anzahl von technischen Prozessen, die in solarthermischen Reaktoren effizient und CO₂-sparend eingesetzt werden können, wie thermische Zersetzungen von organischen Abfällen und Reststoffen, Schmelzen von Schrotten, Vitrifizierung von toxischen Metallen und Metallverbindungen, etc. wurden identifiziert. Die Wirtschaftlichkeit ist wegen der hohen Fixkosten noch nicht gegeben. Die Besteuerung von Kohlendioxid oder die in Kürze greifenden Emission-Trading-Systeme dürften diese Situation massiv verändern, so dass eine nochmalige Prüfung der Wirtschaftlichkeit angedacht werden muss.

Die Speicherung von Energie in Druckluft wird zwar in der Industrie in hohem Masse genutzt, aber das Potential scheint noch lange nicht ausgeschöpft zu sein. Im Projekt *Druckluft - Ein Energiespeicher der Zukunft* [19] wurde eine Vergleichsstudie erstellt, die klar belegt, dass ein effizienter Druckluftspeicher gegenüber chemischen Speichersystemen wie z.B. Bleibatterien grosse Vorteile aufweist: hohe Wirkungsgrade und eine enorme Anpassungsfähigkeit an unterschiedlichste Speise- und Lastkollektive. Der sekundäre Energieträger Druckluft eröffnet deshalb neue Möglichkeiten für Energieketten mit einer sehr schnellen und praktisch beliebig oft wiederholbaren Aufladung, einer beliebigen Aufteilung der gespeicherten Energie, einer genauen Erfassung des Ladezustands und eines vernachlässigbaren chemischen Risikos. Der Vergleich zwischen unterschiedlichen Speichermethoden zeigt, dass Druckluftsysteme sehr attraktiv sind (Figur 3).



Figur 3: Vergleich von Volumen und Gewicht zwischen den 10 kWh Energiespeichern Bleiakкумуляtor und den Druckluftsystemen auf sogenannter Liquid-Piston-Basis bzw. auf Interface-Basis (siehe auch [21]).

In einem gemeinsamen Projekt der Firma BSR, Lörrach, und der Abteilung Festkörperchemie der Universität Augsburg wurden *Optimierte Flüssigkeitslichtleiter zum Transport von hochkonzentriertem Sonnenlicht* [20] charakterisiert und

optimiert. Diese Technologie erlaubt es, mittels Parabolspiegel fokussiertes Sonnenlicht über Distanzen von bis zu 50 Metern zu transportieren. Die Transmission bzw. die Effizienz der Lichtleitung wird dabei direkt vom flüssigen Medium und von den Materialeigenschaften des Kunststoffschlauchs beeinflusst. In einer breit angelegten Versuchsreihe wurden diese Einflussgrößen derart optimiert, dass wenige Prototypen unter Praxisbedingungen erprobt werden konnten.

Bewertung 2002 und Ausblick 2003

Im Berichtsjahr konnten für das Programm *Solarchemie / Wasserstoff* die gesteckten Ziele grösstenteils erreicht werden. Die meisten Projekte zeigten, dass der Verfügbarkeit optimierter Funktionsmaterialien bzw. **verfahrenstechnischen Wissens** ein immer bedeutenderer Stellenwert zugebilligt werden muss. Diese Feststellung verdeutlicht, dass moderne und zukünftige Energiesysteme auf der Verfügbarkeit und Kontrollierbarkeit von entsprechenden Materialsystemen beruhen. Dies gilt insbesondere für die Nutzung gasförmiger Energieträger, in extremem Mass für die Wasserstofftechnologie. In dieser Situation kann der Technologiestandort Schweiz über die Energieforschung wichtige Beiträge leisten, denn durch die langjährige Beschäftigung mit Materialbearbeitung (z.B. in der Maschinenindustrie), mit effizienter Prozessführung (z.B. Zementindustrie, chemische Industrie) und durch ein immer noch hochstehendes Ausbildungs- und Forschungsnetzwerk lassen sich hierzulande Energietransformatoren physikalisch-chemischer Art entwickeln, mit denen ausgehend von regenerativen, ökologisch verantwortbaren Energiequellen neue sekundäre Energieträger bereitgestellt werden können.

Herauszuheben sind die Fortschritte, die bei der **Entwicklung von selektiven Absorber- und Elektrodenmaterialien** erzielt wurden. Für die Weiterentwicklung der photoelektrokatalytisch arbeitenden Tandemzelle wird sich die Frage nach einem festen Elektrolyten und nach neuen, preiswerten und reversibel arbeitenden Metalllegierungen bzw. Metallhydrid-Wasserstoffspeichermaterialien aufdrängen. Kurzfristig können keine Patentlösungen erwartet werden, aber es existiert eine wissenschaftliche, technische und industrielle Infrastruktur, die erfolgreich an der tiefgreifenden Veränderung unseres Energiesystems arbeitet. Die Vernetzung mit anderen Energieforschungsprogrammen sollte zu verhindern vermögen, dass man sich allzu früh auf eine Strategie, eine Energieform festlegt, welche die hohen Anforderungen ungenügend abdeckt. Im Rahmen der öffentlichen Verleihung des Hans Moppert-Preises unter der Ägide der Bank Sarasin (Basel) wurde unter anderen das vom BFE geförderte Projekt **Druckluft als Energiespeicher** [21] ausgezeichnet.

Die **Zielsetzungen für das Jahr 2003** sind klar. Für die Herstellung von Wasserstoff sollen die Techniken bezüglich Effizienz und Einsatzpotential optimiert werden. Während die Hochdruckelektrolyse schon in industriellem Massstab eingesetzt wird, aber noch weitere Einsatzmöglichkeiten gefunden werden sollen, gilt es für die solaren Methoden, Entwicklungsschritte mit dem Ziel der Realisierung von Prototypanlagen zu vollziehen. Die Aktivitäten der BFE-Projekte zur Entwicklung, Prüfung und Homologisierung von Speichersystemen für gasförmige Energieträger - neben Wasserstoff auch Erdgas - sollen national (Erdgasvereinigung, EMPA) und international (TÜV Deutschland) koordiniert werden. Eine Charakterisierung der in den Projekten der Programme *Solarchemie / Wasserstoff*, *Brennstoffzellen* und *Verbrennung* notwendigen bzw. eingesetzten Funktionsmaterialien ist unerlässlich. Dazu wird ein Servicesystem aufgebaut, das entsprechende Messungen durchführt oder an kompetente Stellen weitervermittelt. Dem Trend hin zu mikro- und nanoskopischen Materialsystemen einerseits und zu gasförmigen (sekundären) Energieträgern andererseits, soll mit der Bereitstellung entsprechender Fertigungs-, Untersuchungs- und Prüfmethode Rechnung getragen werden. Eine wichtige Funktion muss in diesem Zusammenhang **HYDROPOLE** beim Zusammenbringen, Verwalten und Kommunizieren des notwendigen Fachwissens erfüllen.

Die Nutzungsmöglichkeiten von solarer Prozesswärme müssen in Zusammenarbeit mit anderen BFE-Programmen klar definiert und praxistauglich gemacht werden. Auch für die Entwicklungen der Biomasseverwertung, des solaren Kalkbrennens und der Immobilisierung von Reststoffen sollen zusammen mit Industrieunternehmen Umsetzungen in die Praxis angestrebt werden. Es ist bekannt, dass die aktuelle Wirtschaftslage nicht günstig ist; trotzdem können die Forschungsarbeiten nur dann weiterverfolgt werden, wenn deren Resultate in absehbarer Zeit technische und ökonomische Relevanz erlangen.

Die im Berichtsjahr intensiv erfolgte **Öffentlichkeitsarbeit** soll im Jahr 2003 nochmals verstärkt werden. Es ist geplant, mit gezielten **HYDROPOLE**-Aktivitäten ein breites Interesse für regenerative Energiesysteme zu wecken. Des weiteren sollen die Arbeiten des Programms mit Vorträgen für die Öffentlichkeit und für das Fachpublikum sowie mit Publikationen in unterschiedlichsten Organen bekannt gemacht werden.

Liste der F+E-Projekte

(JB) Jahresbericht 2002 vorhanden

(SB) Schlussbericht vorhanden

Download der Berichte bei ENET unter www.energieforschung.ch

- [1] G. Calzaferri, (gion.calzaferri@iac.unibe.ch) UNI Bern: *Photochemische und photoelektrochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie* (JB)
- [2] M. K. Nazeeruddin und M. Grätzel, (Michael_Graetzel@icp.dc.epfl.ch) EPF-Lausanne: *Generation of Hydrogen by Water Splitting with Visible Light* (JB)
- [3] J. Augustynski, (Jan.Augustynski@chiam.unige.ch) M. Ulmann, UNI Genève: *La photolyse de l'eau et la production d'hydrogène et d'oxygène au moyen de l'énergie solaire* (JB)
- [4] P. von Zedtwitz (peter.vonzedtwitz@pre.mavt.ethz.ch) und A. Steinfeld, ETH-Zürich: *Solar decarbonization of fossil fuels – clean energy technologies for CO₂ mitigation* (JB)
- [5] R. Palumbo (robert.palumbo@psi.ch) und A. Steinfeld, (aldo.steinfeld@psi.ch) PSI Villigen: *Solar thermal production of zinc* (JB)
- [6] M. Sturzenegger, (m.sturzenegger@psi.ch) I. Alxneit, M. Musella, H. R. Tschudi, PSI Villigen: *Auf dem Weg zu solaren Brennstoffen – Physikalisch-chemische Beiträge zur Entwicklung von Solarreaktoren* (JB)
- [7] D. Cannavò und T. Gerber, (thomas.gerber@psi.ch) PSI Villigen: *Darstellung und Spektroskopie von ZnO bzw. Zn_xO_y in der Gasphase* (JB)
- [8] E.M. Moser, (e.m.moser@eig.ch) Incoat GmbH, Löhningen und Ecole des Ingenieurs, Genève: *Hydrobar – Diffusionsspererschichten für Wasserstoff* (JB)
- [9] K. Yvon, (klaus.yvon@cryst.unige.ch) UNI Genève: *Destabilisation of metal hydride complexes and theoretical modelling* (JB)
- [10] *Hydropole*, (www.hydropole.ch) Schweizerisches Wasserstoff-Kompetenzzentrum, c/o IWA, Winterthur (JB)
- [11] Shui-Ching Ho, G. Reber, D. Kohler, R. Steiner und P. Oelhafen, (peter.oelhafen@unibas.ch) UNI Basel: *Materialien für nachhaltige Technologien in der Energieumwandlung und Energieeinsparung* (JB)
- [12] A. Baiker, (baiker@tech.chem.ethz.ch) ETH-Zürich: *Katalytische Synthesen ausgehend von mineralischen Kohlendioxid-Quellen* (JB)

Liste der P+D-Projekte

- [13] A. Steinfeld, (aldo.steinfeld@psi.ch) ETH Zürich: *Leitung des IEA-Programms SolarPACES* (Solar Power and Chemical Energy Systems) (JB).
- [14] A. Luzzi (girasola@cyberone.com.au) Australian National University, Canberra, Australien: *Leitung des IEA-Programms Photoproduction of Hydrogen and Case Studies of Integrated Systems* (JB).
- [15] O. Becker and A. Luzzi (girasola@cyberone.com.au) Australian National University, Canberra, Australien: *Solar Ammonia Project* (JB).
- [16] S. Biollaz, (serge.biollaz@psi.ch) M. Sturzenegger und S. Stucki, PSI Villigen: *Redox-Kreisprozess zur Produktion von reinem Wasserstoff aus dem Rohgas eines Holzvergasers (Redox-Filter)* (JB)
- [17] A. Meier, (annton.meier@psi.ch) PSI Villigen, und E. Bonaldi, QUALICAL, Bergamo, (I): *Solare Herstellung von Kalk* (SB)
- [18] B. Schaffner, PSI Villigen, W. Hoffelner, RWH Consult GmbH, Oberrohrdorf und A. Steinfeld, (aldo.steinfeld@psi.ch) ETH Zürich: *Solarthermische Prozesse in der Kreislaufwirtschaft* (SB)
- [19] I. Cyphelly, (cmr@ran.es) Les Brenets: *Druckluft - Ein Energiespeicher mit Zukunft* (JB)
- [20] A. Tupin und J. Kleinwächter, BSR, Lörrach (D): *Optimierte Flüssigkeitslichtleiter zum Transport von hochkonzentriertem Sonnenlicht* (SB)

Referenzen

- [21] A. Reller und I. Cyphelly: *Speicherung gasförmiger Energieträger - Eine Bestandsaufnahme*, VDI-Berichte 1734 (2002) 37 – 45.