

Auner, Norbert

**Working Paper**

## Silicium als Bindeglied zwischen Erneuerbaren Energien und Wasserstoff

Research Notes, No. 11

**Provided in Cooperation with:**

Deutsche Bank Research, Frankfurt am Main

*Suggested Citation:* Auner, Norbert (2004) : Silicium als Bindeglied zwischen Erneuerbaren Energien und Wasserstoff, Research Notes, No. 11, Deutsche Bank Research, Frankfurt a. M.

This Version is available at:

<https://hdl.handle.net/10419/21872>

**Standard-Nutzungsbedingungen:**

Die Dokumente auf EconStor dürfen zu eigenen wissenschaftlichen Zwecken und zum Privatgebrauch gespeichert und kopiert werden.

Sie dürfen die Dokumente nicht für öffentliche oder kommerzielle Zwecke vervielfältigen, öffentlich ausstellen, öffentlich zugänglich machen, vertreiben oder anderweitig nutzen.

Sofern die Verfasser die Dokumente unter Open-Content-Lizenzen (insbesondere CC-Lizenzen) zur Verfügung gestellt haben sollten, gelten abweichend von diesen Nutzungsbedingungen die in der dort genannten Lizenz gewährten Nutzungsrechte.

**Terms of use:**

*Documents in EconStor may be saved and copied for your personal and scholarly purposes.*

*You are not to copy documents for public or commercial purposes, to exhibit the documents publicly, to make them publicly available on the internet, or to distribute or otherwise use the documents in public.*

*If the documents have been made available under an Open Content Licence (especially Creative Commons Licences), you may exercise further usage rights as specified in the indicated licence.*



30. April 2004

Nr. 11

# Research Notes

## Working Paper Series

### Silicium als Bindeglied zwischen Erneuerbaren Energien und Wasserstoff

- Weltweit nehmen Kohle-, Öl- und Erdgasvorräte ab, der Energiebedarf dagegen steigt dramatisch an. Regenerative Energien mindern zwar die steigenden Klimagefahren, können aber unseren zukünftigen Energiebedarf in Ballungszentren kaum decken. Nach Einschätzung zahlreicher Experten gehört dem Wasserstoff die Zukunft. Er wird aber derzeit nahezu ausschließlich aus fossilen Brennstoffen gewonnen; damit bleibt auch diese Ressource endlich - ganz zu schweigen von ihrem hohen Gefährdungspotenzial.
- Das neuartige Energiekonzept einer solaren und damit kohlenstoffunabhängigen Wasserstoffwirtschaft bedarf zur technischen Realisierung eines Zwischenspeichers für regenerative Energien. Dieser zukünftige Energieträger sollte synthetisch einfach erzeugbar sein, in unbegrenztem Maß zur Verfügung stehen oder zumindest recycelbar sein, die Energie permanent speichern und gefahrlos transportierbar sein, eine hohe Energiedichte aufweisen und kein Kohlendioxid oder andere (Klima-) Schadstoffe freisetzen.
- Das Element Silicium kann zu einem maßgeschneiderten Bindeglied zur An-koppelung dezentraler regenerativer Energieerzeugung an eine ebenso dezentrale Wasserstoffwirtschaft an jedem beliebigen Ort werden. Der Transport und die Speicherung von Silicium sind - im Gegensatz zu Öl oder besonders zu Wasserstoff - ohne Gefährdungspotenzial und/oder hohe Energieverluste möglich und erfordern nur eine technische Infrastruktur, wie sie auch für Kohle benötigt wird.

Norbert Auner

Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main

*Nicht erneuerbare Energien werden knapp. Luft und Wasser, also Umwelt, sind knapp und werden ohne Energie- und Umweltpolitik bedrohlich knapp. Eine Wasserstoffwirtschaft auf der Basis solarer Energie stellt einen denkbaren Beitrag zur Lösung dieser Probleme dar. Mit dem hier wiedergegebenen Beitrag will Deutsche Bank Research zugleich Plattform und Mahner bei einer Debatte sein, die nicht wirklich stattfindet. Professor Auner sei Dank für seine engagierte Forschungsarbeit auf einem sehr wichtigen Gebiet und für seine Absicht, seine Erkenntnisse möglichst so zu nutzen, dass der Segen nicht vor allem auf die heutigen Energiebesitzer beschränkt bleibt.*

Norbert Walter

**Advisory Committee**Dr. Peter Cornelius,  
Shell InternationalProf. Soumitra Dutta  
INSEADProf. Dr. Michael Frenkel,  
WHU KoblenzProf. Dr. Helmut Reisen,  
OECD Development CentreProf. Dr. Norbert Walter  
Deutsche Bank Research

Deutsche Bank Research  
Frankfurt am Main  
Deutschland  
**Internet:** [www.dbresearch.de](http://www.dbresearch.de)  
**E-mail:** [marketing.dbr@db.com](mailto:marketing.dbr@db.com)  
**Fax:** +49 69 910-31877

**DB Research Management**  
Norbert Walter

# **Silicium als Bindeglied zwischen Erneuerbaren Ener- gien und Wasserstoff**

Prof. Dr. Norbert Auner  
Institut für Anorganische Chemie der  
Universität Frankfurt  
Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt  
am Main

Weltweit nehmen Kohle-, Öl- und Erdgasvorkommen drastisch ab, der Energiebedarf dagegen steigt dramatisch an. Die Energieerzeugung aus der Kernkraft steht möglicherweise vor dem Aus und regenerative Energien können unseren zukünftigen Energiebedarf in Ballungszentren nicht decken. Dem Wasserstoff gehört die Zukunft. Er wird aber nahezu ausschließlich aus fossilen Brennstoffen gewonnen, damit bleibt auch diese Ressource endlich – ganz zu schweigen von seinem hohen Gefährdungspotenzial. Wo ist ein neuer Ansatz zur Problemlösung? Silicium statt Kohle und Öl, ist das die Antwort?

## **Die gegenwärtige Situation: Moti- vation zur Erarbeitung des vorlie- genden Konzeptes**

Unsere derzeitige Energieerzeugung basiert im Wesentlichen auf dem Kohlenstoff (Kohle, Erdöl, Erdgas) als Rohstoffquelle;<sup>1</sup> der energieliefernde Prozess erzeugt konsequenterweise das Klimagas Kohlendioxid, CO<sub>2</sub>. Berechnungen zeigen, dass sich unsere natürlichen Kohlenstoff-Ressourcen dramatisch erschöpfen: “Die Menschheit verbraucht pro Tag mehr Energie auf Kohlenstoffbasis, als sich in tausend Jahren Erdgeschichte gebildet haben“. Und es wird erwartet, dass sich der Energieverbrauch in den nächsten vierzig Jahren verdoppeln wird.<sup>2a</sup> Dieser Sachverhalt wird ursächlich auf den weltweit

erwarteten Anstieg der Bevölkerungszahl (derzeit gut 6 Mrd., Prognose für 2060 ca. 10 Mrd. Menschen), auf den Nachholbedarf der Dritten Welt und die technologischen Entwicklungen besonders in Asien zurückgeführt. Unsere Erdölreserven reichen noch etwa 42, das Erdgas etwa 60 und die Kohle noch ca. 250 Jahre.<sup>1,3</sup> Kurzum: Die Ressourcen sind endlich, Öl und Gas als Energierohstoffe werden immer rarer und damit teurer.

Berücksichtigt man auch die weltweit mahnend geführten Diskussionen einer dringend erforderlichen CO<sub>2</sub>-Emissions-Reduzierung, so wird deutlich, dass die Suche und Erforschung alternativer Energiequellen zwingend notwendig wird.

Einen möglichen Ansatz zur Problemlösung bietet die Nutzung regenerativer Energien. Biomasse, Wind- und Wasserkraft sowie die Sonnenenergie werden sicherlich dort zur Energieerzeugung genutzt werden können, wo die geographischen und klimatischen Voraussetzungen günstig sind. Unglücklicherweise sind jedoch genau dies nicht die Regionen, in denen ein Höchstmaß an Energie benötigt wird, wie beispielsweise in Industrienationen mit einer hohen Bevölkerungsdichte. Darüber hinaus vermisst man gerade in solchen Gegenden, die zur Erzeugung großer Mengen regenerativer Energie geeignet sind, weitgehend eine für die Speicherung oder einen Weitertransport notwendige wirtschaftliche und technische Infrastruktur.<sup>4,5</sup> Damit stellt sich konsequenterweise die Frage nach einer effizienten Energiespeicherung in einem geeigneten Energieträger, da der direkte Transport von primär erzeugter elektrischer Energie durch Hochspannungsleitungen über große Entfernungen auch mit erheblichen Verlusten verbunden ist. Darüber hinaus ist eine „Lagerung“

elektrischer Energie überaus problematisch – sie muss dann verbraucht werden, wenn sie erzeugt wird! Nach Einschätzung zahlreicher Experten kann dieses Träger- und Speichermaterial nur der Wasserstoff sein, der als Produkt der energieliefernden Verbrennung Wasser ergibt – und das mit hoher Effizienz.<sup>2,6</sup> Dennoch steht, trotz Milliarden-Investitionen, das Energiekonzept auf Wasserstoff-Grundlage (zu recht) noch auf einer unsicheren Basis:

- (i) Die heute übliche Wasserstoffherzeugung basiert auf Erdöl oder Erdgas als Wasserstoffquelle:<sup>7</sup> Ohne Erdöl/Gas gibt es auch keinen Wasserstoff!
- (ii) Als alternative Wasserstoffquelle steht Wasser zur Verfügung. Mit beträchtlichem Energieaufwand wird dieses in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten, um daraus wieder Wasser und Energie zu gewinnen – möglicherweise unter der Voraussetzung eines teureren und gefährlichen Transportes des energietragenden Gases und einer aufwändigen Speicherung. Außerdem stellt sich das Problem, dass große Teile unseres Globus' unter Wassermangel leiden! Andere Wasserstoffträger, wie beispielsweise Metallhydridspeicher, sind weniger effizient.
- (iii) Der Energieaufwand, um Wasserstoff aus Wasser zu gewinnen, ist beträchtlich (286 kJ/mol; der Vergleichswert für Erdgas (Methan): 37,5 kJ/mol). Die Trägersubstanz zur energieeffizientesten Wasserstoffherzeugung ist Ammoniak; um diesen in Wasserstoff und Stickstoff aufzuspalten, sind 30,8 kJ/mol und damit nur ca. 10% der Energie notwendig, die für eine Wasserzerlegung benötigt werden.<sup>7,8</sup> Aber auch in diesem

Fall stellt sich ein Problem: Nach dem Haber-Bosch-Verfahren erfolgt die Synthese von Ammoniak sehr energieaufwändig und in nur knapp 20% Ausbeute aus Wasserstoff und Stickstoff,<sup>7</sup> wobei der Wasserstoff wieder aus Kohlenwasserstoffen gewonnen wird. Eine derartige Prozessroute macht eine Verwendung von Ammoniak als Wasserstoffträgersubstanz zukünftig unrealistisch, da sie kohlenstoffabhängig ist.

- (iv) Die Lagerung und der Transport von flüssigem oder gasförmigem Wasserstoff ist mit enormem Energieaufwand verbunden (zu seiner Verflüssigung wird ca. 1/5 der Verbrennungswärme benötigt) und das Diffusionsverhalten ist nur schwer kontrollierbar, was das Gefährdungspotenzial zusätzlich erhöht. Viele Experten halten deshalb ein Zeitalter des Wasserstoffs aufgrund des enormen Kostenaufwandes für problematisch, es sei denn, dieses energietragende Gas wird vor Ort aus einem Trägermedium effizient generiert und direkt zur Energieerzeugung eingesetzt ("dezentrale Energieversorgung").

Zur technischen Realisierung einer großmaßstäblichen Wasserstoffwirtschaft ist daher ein Zwischenspeicher für regenerative Energien erforderlich. Dieser zukünftige Energieträger, den die Natur nicht mehr wie fossile Brennstoffe zur Verfügung stellt, muss gezielten Anforderungen genügen. Er sollte:

- (i) synthetisch einfach erzeugbar sein, nach Möglichkeit unter Nutzung regenerativer Energien,

- (ii) in unbegrenztem Maß zur Verfügung stehen oder zumindest recycelbar sein,
- (iii) gefahrlos transportierbar sein und die Energie permanent speichern,
- (iv) eine hohe Energiedichte aufweisen,
- (v) in hochtechnisierten Ballungszentren kein Kohlendioxid freisetzen und
- (vi) nach Möglichkeit verwertbare Verbrennungsprodukte liefern.

Mit anderen Worten: Gesucht ist ein Medium, aus dem sich unter Nutzung vorhandener Ressourcen dezentral Ammoniak oder Wasserstoff frei von Kohle und Kohlendioxid erzeugen lassen.

Diese Voraussetzungen erfüllen drei Grundstoffe: Silicium, Wasser und Luft, wobei Silicium der Energieträger ist.

### **Silicium: Verfügbarkeit, Darstellung und Reaktivität**

Rund 75% der uns zugänglichen Erdkruste bestehen aus Siliciumdioxid,  $\text{SiO}_2$  (Si: 26,3%,  $\text{O}_2$ : 48,9%).<sup>7,9</sup>

Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) wird heute im Megatonnenmaßstab (1,2 Mio. t Si im Jahr 2000) durch Reduktion mit Kohle im elektrischen Lichtbogenverfahren ( $T \sim 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in metallurgisches Silicium überführt, wobei erhebliche Energiemengen (ca. 12000 kWh/t Silicium; technisch realisierte Energieeffizienz: 84%) benötigt und erhebliche Mengen an  $\text{CO}_2$  freigesetzt werden: Auf der Basis fossiler Reduktionsmedien sind dies 4,3 t  $\text{CO}_2$ /t Silicium; dieser Wert reduziert sich auf 1,8 t  $\text{CO}_2$  bei Verwendung von biologischen Kohlequellen (Holzkohle). Die zur Aufheizung benötigte elektrische Energie gewinnt man hierbei aus der Wasser- oder Kernkraft. Durch alternative Nutzung von Erdgas oder Erdöl zur Erzeugung der Elektrizität steigt

die Gesamt- $\text{CO}_2$ -Emission auf 10,6 bzw. 17,7 t  $\text{CO}_2$ /t Silicium an.<sup>10,11</sup>

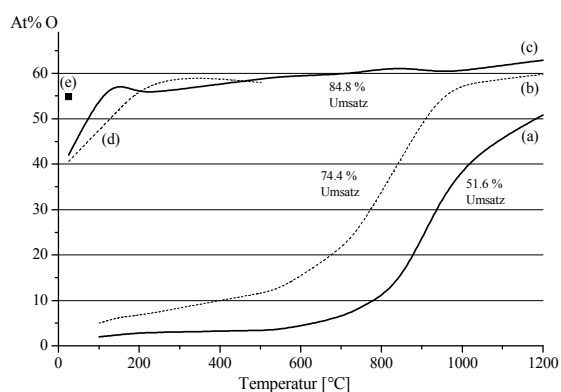
Eine kohlenstoff- und damit auch  $\text{CO}_2$ -ärmere elektrochemische Produktion unter Elektrolysebedingungen ist in Pilotprojekten verifiziert, wird großtechnisch aus Wirtschaftlichkeitsgründen jedoch noch nicht durchgeführt.<sup>10</sup>

Ein chemisches Verfahren zur völlig kohlenstoffunabhängigen Silicium-Darstellung nutzt neben der Ressource "Sand" kostengünstige Überschussenergie – im Idealfall erneuerbare Energieformen – zur Siliciumerzeugung und damit zur Energiespeicherung: Ausgehend von konventionellen Wüsten- oder Seesanden, die etwa 80 – 90%  $\alpha$ -Quarz enthalten, wird Silicium mittels technologisch wohl etablierter Großprozesse und ohne Bildung von Nebenprodukten in hoher Reinheit als Pulver erhalten.<sup>12</sup>

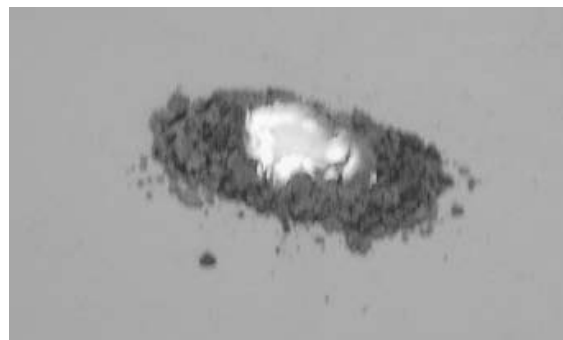
Dieser Prozess versteht sich nicht als Konkurrent der heutigen Siliciumproduktion im Lichtbogenofen, er könnte sich jedoch zu einer attraktiven Alternative zur kostengünstigsten Darstellung von hochreinem (Elektronik-) Silicium entwickeln und steht als Ersatz in einer Zukunft fehlender Kohlenstoffreserven zur Verfügung. Der Kreislauf bleibt völlig C/ $\text{CO}_2$ -frei und es ergeben sich auch keine Nebenprodukte. Der einzige benötigte Rohstoff ist Sand, welcher – im Unterschied zur heutigen Technologie – auch in minderer Qualität verwendet werden kann. Ergänzendes Ergebnis unserer Grundlagenforschung ist ein zweiter technischer Prozess, welcher letztendlich Siliciumtetrahalogenide durch Gasphasen-Abscheidung thermisch in Silicium überführt.<sup>13,14</sup> Dies vereinfacht die Siliciumdarstellung zu einem Analogon des Siemens-Prozesses, der heute zur Produktion von Elektronik-Silicium aus chlorierten Silicium-Verbindungen

eingesetzt wird.<sup>15</sup> Damit ist es im Labormaßstab gelungen, den Sekundär-Energieträger Silicium mit Sonnenenergie in einem Zweistufenprozess direkt aus Wüstensand zu generieren. Selbstverständlich müssen jetzt Studien zur Übertragung in großtechnische Prozesse erfolgen.

Beeinflusst durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen zur Silicium-Darstellung kann die Reaktivität des Metalls anwendungsspezifisch eingestellt werden: Harte Metallstücke geringer Reaktivität (d.h. hoher Transport- und Lagerstabilität) sind ebenso darstellbar wie auch schwarze, pulverartige Materialien mit hoher Oberfläche, die über eine z.T. hohe Reaktivität verfügen. Dies zeigt sich beispielsweise in der Überführung eines schwarzen, pulverartigen Materials in amorphe Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) durch einfache Luftoxidation bei Raumtemperatur. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, ist die Oxidation von Silicium temperaturabhängig. Dies wird für vier verschiedene Siliciumproben dargestellt und korreliert eindrucksvoll mit Abb. 2, in der eine hochreaktive Siliciumprobe gezeigt wird, die sich an Luft spontan entzündet.



**Abb. 1:** Oxidation verschiedener Si-Proben durch Luft als  $f(T)$ : (a) metall. Silicium, Partikelgröße 0-70  $\mu\text{m}$ ; (b) amorphes Silicium, erzeugt durch Reduktion von  $\text{SiO}_2$  mit Mg bei hohen Temperaturen; (c) bis (e) verschiedene, amorphe Si-Proben, wobei Probe (d) nach 5 Tagen bei Raumtemperatur fast vollständig oxidiert ist.



**Abb. 2:** Hochreaktives Silicium-Pulver, das sich an Luft spontan entzündet.

Die Energie, die zur Überführung des Sandes in Silicium benötigt wird, ist zum großen Teil in dem nun erzeugten Energieträger enthalten, der alle vorlaufend angesprochenen Kriterien erfüllt: Er speichert die Energie permanent, er kann auf konventionelle Weise umweltfreundlich transportiert werden (natürlich wird dazu die beschriebene hohe Reaktivität von amorphem Silicium durch Oberflächenbelegung oder thermisch vollzogene Kristallisation gezielt herabgesetzt) und er gibt die Energie durch einfache Oxidationsreaktionen unter vergleichbar milden Bedingungen wieder ab.

## Silicium als Energieträger – Verbrennung zu wertvollen Produkten

Der Reduktionsprozess Sand  $\rightarrow$  Silicium erzeugt einen permanenten Sekundärenergieträger, dessen Energiedichte und -inhalt mit derjenigen des Kohlenstoff vergleichbar ist: Silicium ist genauso gut wie Kohle, jedoch sind seine Reserven unbegrenzt (Tabelle 1).<sup>16</sup>

	Kohlenstoff	Silicium
Energieinhalt [kJ/g]	32,8	32,6
Energiedichte [kJ/cm <sup>3</sup> ]	74,2	75,9

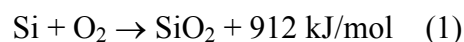
**Tab. 1:** Vergleich zwischen den Energieträgern Kohlenstoff und Silicium

Es ist bekannt, dass konventionelles, metallisches Silicium erst oberhalb sehr hoher Temperaturen ( $T > 1500^\circ\text{C}$ , vgl. Abb. 1) mit Sauerstoff vollständig zum Siliciumdioxid unter Wärmeabgabe abreagiert; diesen exothermen Prozess gibt Gl. (1) wider. Dabei beträgt die freigesetzte thermische Energie ca.  $9 \text{ kWh/kg Si}$ ,<sup>10,16</sup> die dann über konventionelle Prozessrouten in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Unter Berücksichtigung der Energie, die zur Silicium-Produktion benötigt wird ( $\sim 12 \text{ kWh/kg Si}$ ),<sup>10</sup> beträgt der Speicherwirkungsgrad nahezu 30% elektrischer Energie und ist damit demjenigen für das System

Wasser  $\rightarrow$  Wasserstoff (Elektrolyse)  $\rightarrow$  Wasser

vergleichbar, vorausgesetzt, man benutzt den gleichen Konversionswert von 0.391 für die Umwandlung von thermischer in elektrische Energie in Industriekraftwerken.<sup>17</sup>

Das Silicium kann aber noch mehr als der Kohlenstoff: Es verbrennt auch unter Stickstoffatmosphäre zum Siliciumnitrid [Gl. (2)] anstelle des Dioxids, das sich mit Sauerstoff bildet. Diese Reaktion nutzt man, um bei Temperaturen oberhalb von  $1100^\circ\text{C}$  und am Eisenkatalysator  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , einen hochkarätigen und widerstandsfähigen Werkstoff, darzustellen. Auf der Grundlage der Gln. (1) und (2) würde Luft ( $\sim 80\% \text{ N}_2$ ,  $20\% \text{ O}_2$ ) zum idealen Reaktionspartner, um mit Silicium unter Abgabe größerer Wärmemengen abzureagieren – und dabei bilden sich vielfach verwertbare keramische Materialien hoher wirtschaftlicher Wertschöpfung als feste Verbrennungsprodukte! Es stellt sich also konkret die Frage nach einem Aktivator für die folgenden Reaktionen nach Gleichungen (1) und (2):



Und die Antwort auf diese Frage ist bereits bekannt!<sup>18</sup> Mit Kupferoxid als Katalysator reagiert metallisches Siliciumpulver selbst mit Stickstoff schon unter vergleichsweise milden Bedingungen ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ) zum Siliciumnitrid ab.

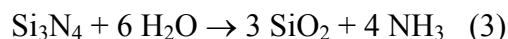
Die Produkte dieser äußerst effizienten Verbrennung nach Gln. (1) und (2) sind pyrogene oder hochdisperse Kieselsäure ("Sand") und Siliciumnitrid. Diese können weiteren Verwendungen zugeführt werden: Synthetische Kieselsäuren finden u.a. Verwendung als Basissubstanzen zur Herstellung und Veredlung von Isolier- und Baumaterialien, als Verstärkerfüllstoffe in Kautschuken, als Träger für Pflanzenschutzmittel, als Rieselhilfen und als Füllmaterialien.<sup>19</sup> Wegen seiner Temperaturwechselbeständigkeit, Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit dient das Siliciumnitrid als Hartstoff für Gaseleitungsrohre (z.B. Chlor), Gießdüsen, Kokilleneinsätze, Pumpenteile, Schneidkeramiken, Turbinenbauteile u.a.<sup>19</sup>

Aus Siliciumnitrid lässt sich mit Wasserdampf oder Laugen Ammoniak freisetzen.<sup>20</sup> Daneben entstehen außer "Sand" auch Metall-Silikate, die u.a. zur Produktion von Gläsern einsetzbar sind. Ammoniak selbst kann direkt als Grundstoff für die Düngemittelindustrie (Produktion: 120 Mio. t/Jahr),<sup>7</sup> als Brennstoff oder als energieeffizienter Wasserstofflieferant Verwendung finden.

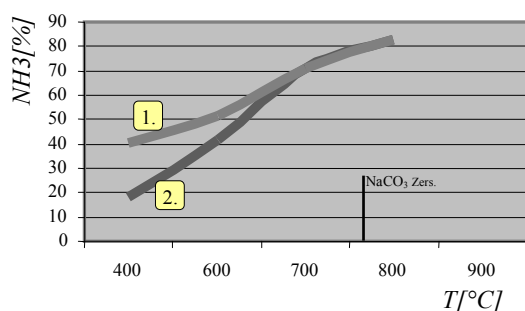
Dies bedeutet: Man erzeugt aus Silicium, Wasser und Luft Energie, die verschiedenartig genutzt werden kann, Werkstoffe und Düngemittel, Ammoniak und Wasserstoff.

## Silicium als Energieträger – eine sichere Quelle für Wasserstoff

In chemisch einfachen Prozessfolgen reagiert Siliciumnitrid mit Basen bei ca. 350°C und bei hohen Reaktionstemperaturen (~ 1000°C) sogar mit Wasser zu Silikaten bzw. unter Sandbildung ab. Dabei entsteht Ammoniak [(Gl. (3)), Abb. 3].<sup>20</sup>



Diese Verbindung ist das thermodynamisch günstigste Trägermaterial zur Freisetzung von Wasserstoff (neben Stickstoff; retro Haber-Bosch-Prozess):<sup>15</sup> Während zur Abspaltung von 1 g Wasserstoff aus Methan 18,75 kJ benötigt werden, beträgt der Vergleichswert für Wasser und Ammoniak 143 bzw. 15,4 kJ.<sup>7,8</sup> Demnach ist das Verhältnis des relativen Energieaufwandes zur Freisetzung von Wasserstoff aus Wasser und Ammoniak etwa 9,3/1.

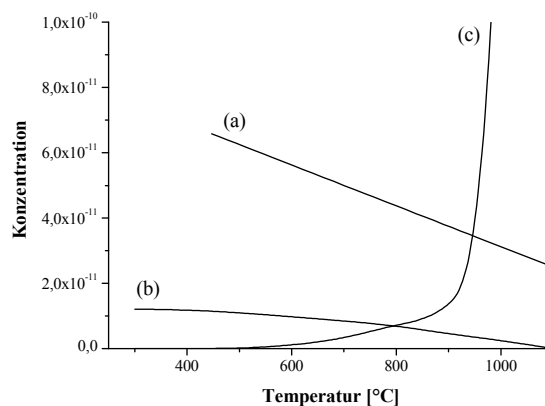


**Abb. 3:** Freisetzung von  $\text{NH}_3$  aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : 1. niedrige Konzentrationen an  $\text{Si}_3\text{N}_4$  2. hohe Konzentrationen an  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Abb. 3 beschreibt die Freisetzung von Ammoniak durch die Reaktion von Siliciumnitrid mit Wasser als f(T) über Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) als Trägesubstanz für das Nitrid. Oberhalb von 770°C beginnt sich Soda unter Natriumoxidbildung zu zersetzen. Daraus bildet sich mit überschüssigem Wasser offensichtlich Natronlauge, die

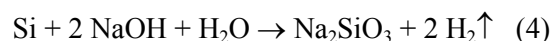
letztendlich für die quantitative Ammoniakbildung bei hohen Reaktionstemperaturen verantwortlich sein kann.<sup>20</sup>

In Abb. 4a-c wird die thermische Bildung von Wasserstoff aus Ammoniak ohne Zusatz eines Katalysators dargestellt. Kurve 4(a) zeigt die zunehmende Zersetzung des  $\text{NH}_3$  als Folge steigender Temperaturen. Dabei bildet sich zunächst Hydrazin (b), das sich oberhalb 1000°C in Stickstoff und Wasserstoff (c) aufspaltet.<sup>21</sup> Durch Einsatz wirksamer Übergangsmetallkatalysatoren lassen sich die Zersetzungstemperaturen deutlich um ca. 300-400° C absenken.<sup>22</sup>



**Abb. 4:** Temperaturabhängige Bildung von Wasserstoff aus Ammoniak: (a) Thermische Zersetzung von Ammoniak mit ansteigender Temperatur; (b) Bildung und Zersetzung von Hydrazin aus Ammoniak mit ansteigenden Temperaturen; (c) Temperaturabhängige Bildung von Wasserstoff aus Ammoniak.

Ausgehend von Silicium ist der Umweg über Ammoniak nicht notwendig, wenn die Herstellung von Wasserstoff beabsichtigt ist. In einer literaturbekannten Prozessfolge wird metallisches Silicium unter basischen Bedingungen, z.B. in Gegenwart von Natronlauge, direkt mit Wasser zu Silikaten und Wasserstoff umgesetzt [Gl. (4)].<sup>23</sup>





Dies ist keinesfalls ungewöhnlich, denn alle Metalle und Metallhydride der I – IV. Hauptgruppe des Periodensystems der chemischen Elemente sind dazu befähigt. Jedoch sollten für eine technische Anwendung zur chemischen Wasserstoffherzeugung folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Das Metallgewicht muss, bezogen auf die erzeugte Wasserstoffmenge, möglichst gering sein.
- Der Verbrauch von Zusatzstoffen muss sich insgesamt auf Wasser beschränken, und
- als Endprodukt muss neben Wasserstoff ein möglichst wasserfreies Metalloxid entstehen.

Nachstehende Tab. 2 vergleicht die theoretischen Energiedichten von Metallen und Metallhydriden, die in wässriger Lösung Wasserstoff freisetzen, bezogen auf

den unteren Heizwert des freigesetzten Wasserstoffs – und dies bei vollständigem Stoffumsatz.<sup>24</sup>

Aus der Auflistung der Energiedichtewerte und den chemischen Eigenschaften dieser Wasserstoffquellen oder –träger lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Trotz z.T. hoher Energiedichten werden Alkalimetalle und/oder deren Hydride in der Technik nicht zur Wasserstoffherzeugung genutzt, da sie luftdicht gelagert und transportiert werden müssen und die Metalle eine z.T. nur sehr geringe Häufigkeit am Elementaufkommen haben.<sup>25</sup> Das Erdalkalimetall Beryllium erscheint zwar für eine Wasserstoffgewinnung ideal, jedoch ist es hochtoxisch und äußerst selten, was eine Massenanwendung ausschließt.<sup>26</sup> Bezüglich seines Vorkommens,

Ausgangsstoff	Reaktionsgleichung für die Wasserstoffherzeugung	Energiedichte bezogen auf		
		Ausgangsstoff [MJ/kg]	Endprodukt [MJ/kg]	Mittelgewicht [MJ/kg]
Li	$\text{Li} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	17,1	5,0	11,0
Na	$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	5,2	3,0	4,1
Be	$\text{Be} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	26,7	5,6	16,1
Mg	$\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	9,9	4,1	7,0
Ca	$\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	6,0	3,2	4,6
Al	$\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \frac{3}{2} \text{H}_2$	13,3	4,6	9,0
<b>Si</b>	<b><math>\text{Si} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2</math></b>	<b>17,1</b>	<b>8,0</b>	<b>12,6</b>
Fe	$\text{Fe} + \frac{4}{3} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{4}{3} \text{H}_2$	5,7	4,2	4,9
Zn	$\text{Zn} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4 + 2 \text{H}_2$	7,3	3,6	5,5
LiH	$\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$	30,4	10,0	20,0
NaH	$\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$	10,0	6,0	8,0
CaH <sub>2</sub>	$\text{CaH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2$	11,4	6,5	9,0
NaBH <sub>4</sub>	$\text{NaBH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_2 + \text{NaBO}_2$	25,4	14,6	20,0
NaAlH <sub>4</sub>	$\text{NaAlH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 4 \text{H}_2$	17,8	8,1	13,0

**Tab. 2:** Energiedichten von Metallen und Metallhydriden, die in wässriger Lösung Wasserstoff freisetzen (100 % Stoffumsatz).

der Reaktivität und seiner Energiedichte ist Magnesium zur Wasserstoffherzeugung interessant, jedoch sprechen vergleichbare Werte eher für eine Verwendung von Aluminium,<sup>27</sup> Zink<sup>28</sup> und Silicium. Besondere Beachtung verdienen auch Alkaliborane<sup>29</sup> und Alkalialanate,<sup>29</sup> die zwar in der Technik auf verschiedene Anwendungen hin untersucht werden, sich aber aufgrund ihres Synthesaufwandes und der damit verbundenen hohen Kosten einer Massen-anwendung entziehen; spezielle Anwendungsgebiete, wie z.B. in der Raumfahrt oder zur militärischen Nutzung, erscheinen jedoch durchaus attraktiv.

Vergleicht man das Silicium mit anderen Wasserstoffspeichern und -erzeugungsverfahren, so stellt es den besten Kompromiss aus Erzeugerkosten und Handhabung dar; dabei wird die weltweit leichte Verfügbarkeit aus Sand nicht berücksichtigt. Diese Zusammenhänge sind in Abb. 5 und Abb. 6 dargestellt.<sup>24</sup> Während die Darstellung in Abb. 6 auf element-spezifischen und damit fixen Daten beruht, geht in Abb. 5 der Silicium-Erzeugerpreis mit ein: Silicium ist im Handhabungs- und Energiedichtevergleich bzgl. der Wasserstoffspeicherung und -erzeugung optimal! Dagegen wird der über die Route  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{Elektrizität}$  ermittelte Strompreis (in € / kWh) umso geringer, je kostengünstiger Silicium hergestellt wird. Für einen solarthermisch aus konventionellem Sand erzeugten Energieträger erwarten wir auch hier zukünftig einen optimalen Wert für das Silicium!

Wie in Gl. (4) beschrieben, reagiert Silicium mit Wasser unter basischen Bedingungen zum Silikat und Wasserstoff ab. In einer sehr langsamen Reaktion kann die dafür eingesetzte Natronlauge wieder aus dem Silikat zurückgewonnen werden [(Gl. (5)).

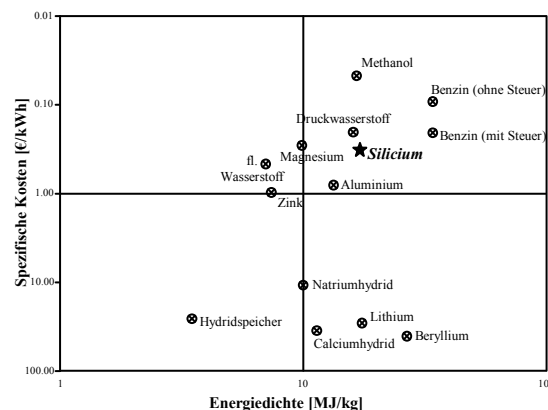


Abb. 5: Energieträger zur Wasserstoffspeicherung und -erzeugung (doppeltlogarithmisch, Preis 09/2002)

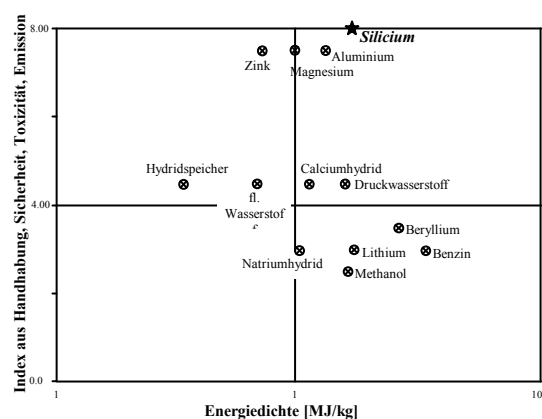


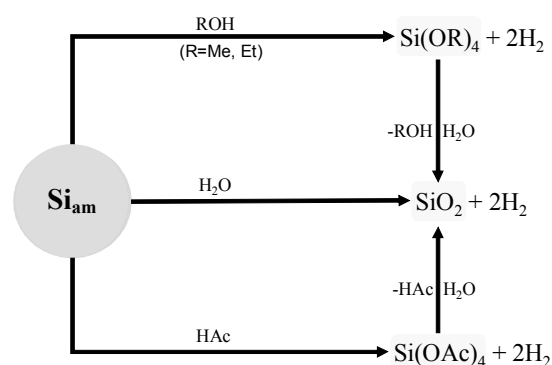
Abb. 6: Energieträger zur Wasserstoffspeicherung und -erzeugung (einfachlogarithmisch)

Zur Reaktionsbeschleunigung wird Ca-Hydroxid zugesetzt, aus dem sich Ca-Silikat bildet.<sup>30</sup> Der Nachteil dieser Prozessroute ist der hohe Verbrauch an Lauge, Wasser und Kalk; darüber hinaus erfordert die Zersetzung von Ca-Carbonat thermische Energie und setzt  $\text{CO}_2$  frei: Zur Überwindung dieser Problematik wurde der Prozess nach Gl. (6) optimiert, der Wasserstoff wird dort in einem Reformersystem unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck erzeugt.<sup>31</sup>



Trotz allem wäre eine selektive Reaktion von Silicium mit nur einem Partner ohne Zusatz weiterer Stoffe zur Bildung von

Wasserstoff unter moderaten Bedingungen, wünschenswert. Und auch dies ist möglich! Wird hochreaktives – aber nicht selbstentzündliches – amorphes Silicium, erzeugt über die vorstehend beschriebene Halogen-Silan-Route, direkt mit Wasser ( $T \sim 20-100^\circ\text{C}$ ) umgesetzt, bilden sich daraus hochwertiger “Sand“ und Wasserstoff – und das quantitativ. In einer möglicherweise noch eindrucksvolleren Reaktion reagiert dieses Silicium sogar mit Alkoholen oder mit Carbonsäuren unter Bildung von Wasserstoff und wirtschaftlich interessanten silicium-funktionellen Grundchemikalien, die eine Verwendung in der chemischen Industrie finden.<sup>32</sup> Ähnliches gilt auch für höhere Alkohole. Die unterschiedlichen Darstellungsweisen für Wasserstoff aus amorphem Silicium sind in Schema 1 dargestellt.



**Schema 1:** Amorphes Silicium als Wasserstoffquelle

Falls erforderlich, können die derart erzeugten siliciumfunktionellen Stoffe durch einfache Hydrolysereaktion unter Bildung von “Sand“ und Freisetzung des ursprünglich eingesetzten Alkohols bzw. der Carbonsäure wieder recycelt werden.

## Silicium als Energieträger – das Gesamtkonzept

Die vorstehenden Ausführungen beschreiben eine kohlenstoff-/kohlendioxidfreie Konzeption zur Erzeugung von Ammo-

niak, dem Grundstoff für die Düngemittelindustrie und möglicherweise auch ein Ersatzstoff für Erdgas in Verbrennungsvorgängen oder zur Versorgung von Konvertern in Brennstoffzellen. Andererseits kann Ammoniak selbst als Wasserstoffquelle dienen. Alternativ dazu – und dies erscheint vor dem Hintergrund einer derzeit volkswirtschaftlich praktisch nicht finanzierbaren flächendeckenden Wasserstoff-Infrastruktur das noch größere konzeptionelle Potential - lässt sich Wasserstoff am Ort der Wahl direkt aus Silicium erzeugen und derart unter Umgehung der Transport- und Speicherproblematik sowohl für konventionelle Kraftwerke als auch für Brennstoffzellen in stationären und mobilen Systemen verwenden (Schema 1); selbstverständlich lässt sich der Wasserstoff auch direkt mit Stickstoff im Haber-Bosch-Verfahren zu Ammoniak umsetzen.

Damit wird Silicium zu einem maßgeschneiderten Bindeglied zur Ankopplung dezentraler regenerativer Energieerzeugung an eine ebenso dezentrale Wasserstoffwirtschaft an jedem beliebigen Ort der Wahl.

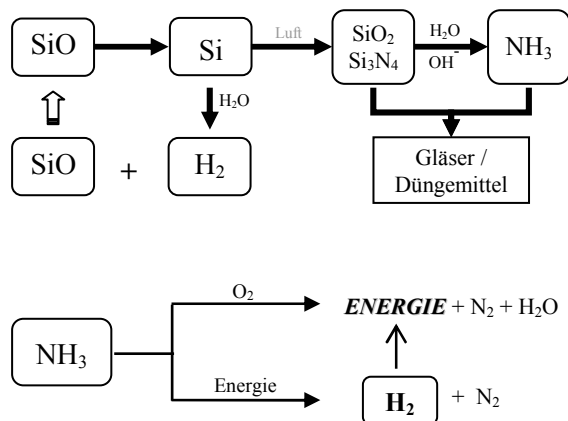
## ZUSAMMENFASSUNG

Vor dem Hintergrund abnehmender Reserven an fossilen Primärenergieträgern und der Tatsache, dass die noch bestehenden Reserven sinnvollerweise besser zur Erzeugung wertvoller Produkte anstelle von Kohlendioxid verwendet werden sollten, beschreibt das vorstehende Konzept eine praktikable Möglichkeit, den zukünftigen Bedarf an Ammoniak und an Wasserstoff für die verschiedensten Anwendungen kohlenstoffunabhängig sicherzustellen.

Darüber hinaus fallen mit dem Grundstoff der Düngemittelindustrie, mit Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) und mit Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), Materialien weitreichender Verwertbarkeit

an.

Dies bedeutet, dass das Konzept nicht nur mit "Energie" versorgt, es versorgt auch mit wertvollen und unüblichen Verbrennungsprodukten – anstelle von  $\text{CO}_2$ ! (Schema 2).



**Schema 2:** Silicium als Energieträger – das Gesamtkonzept

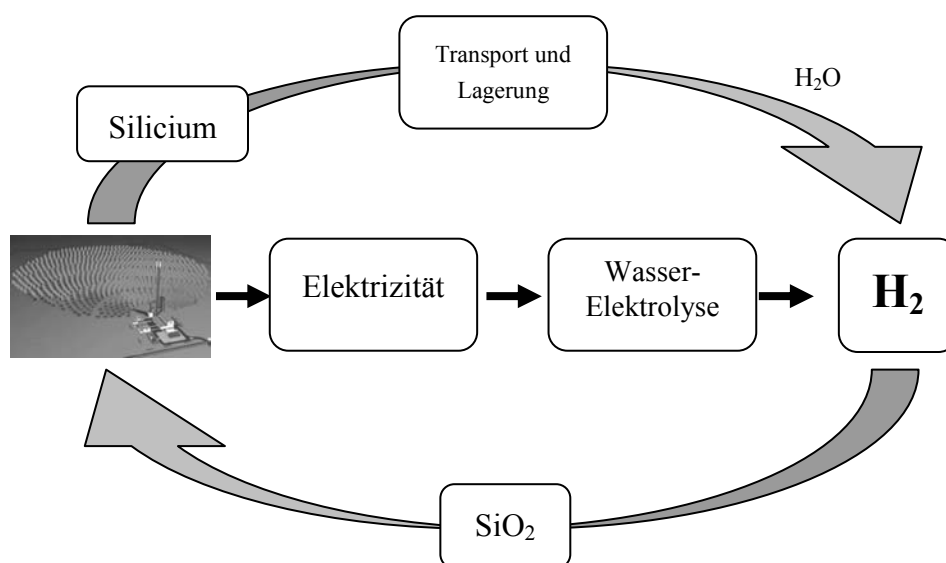
Wasserstoff, der über die Route

Sand  $\rightarrow$  Silicium  $\rightarrow$  Siliciumnitrid  $\rightarrow$   
Ammoniak  $\rightarrow$  Wasserstoff

oder direkt aus Silicium und Wasser oder Alkoholen erzeugt wird, ist wirklich "sauber".

Der Transport und die Speicherung von Silicium sind – im Gegensatz zu Öl oder besonders zu Wasserstoff – ohne Gefährdungspotenzial und erfordern nur eine technische Infrastruktur, wie sie auch für Kohle benötigt wird. Während letztere letztendlich in Kohlendioxid überführt wird, bildet sich aus Silicium wieder Sand, der erneut zur Siliciumproduktion eingesetzt werden kann! Mit der Vorstellung dieses Konzepts für eine zukünftige wasserstoffbasierte Energieversorgung lässt sich die einleitend dargestellte Vision Rifkins<sup>6</sup> tatsächlich realisieren: die dreistufige solarthermische Erzeugung von Wasserstoff aus Sand! In nachstehendem Schema 3 ist Rifkins Vorstellung einer Wasserstoffproduktion mittelachsig noch einmal nachgezeichnet. Vor dem Hintergrund der Effizienzverluste durch Umwandlung thermischer Energie in Elektrizität sowie der Transport- und Lagerungsproblematik des Wasserstoffs bietet sich das Element Silicium als Problemlösung an.

Eine Übertragung der im Labor erarbeitenden Ergebnisse in eine Technikums-



**Schema 3:** J. Rifkins Vorstellung einer zukünftigen Energieversorgung und -wirtschaft: Silicium als Energieträger löst die damit verbundenen Probleme

bzw. Pilotanlage und weitere Optimierungsschritte mit der Zielsetzung einer großtechnischen Umsetzung wird zeigen, ob der Energieträger Silicium unsere zukünftig zu erwartenden Energieprobleme lösen kann.

## DANK

Mein Dank gilt allen meinen Mitarbeitern für ihren nimmermüden Einsatz zur Lösung einer komplexen Fragestellung. Meiner Familie und Freunden danke ich für ihre stetige Ermunterung, auch bei experimentellen Fehlschlägen tatkräftig am vorliegenden Konzept weiterzuarbeiten.

Der Johann Wolfgang Goethe-Universität danke ich für die Bereitstellung von Laborflächen und die Freiheit, meinen Forschungsinteressen nachgehen zu können. Den Firmen Dow Corning Corporation (Midland, USA) und Wacker-Chemie GmbH danke ich für fachlichen Rat und finanzielle Unterstützung zur Durchführung unserer Arbeiten.

## LITERATUR

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie: *Energiedaten 2000 – Nationale und Internationale Entwicklung*. 1. Aufl., Juli 2000.
- [2] International Hydrogen Energy Forum 2000 (HYFORUM 2000), 11.-15. September, München, Deutschland: *Eine Aussage von Green Peace.*<sup>a)</sup>
- [3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: *Erneuerbare Energien und Nachhaltige Entwicklung*, 3. Aufl., August 2000.
- [4] Überschlagsrechnungen zeigen, dass etwa 1% der Fläche der Sahara genügt, um durch solarthermische Nutzung den Weltenergiebedarf in allen Bereichen zu decken: H. Klaiß, F. Staiß (Hrsg.): *Solarthermische Kraftwerke für den Mittelmeerraum*, Band 1: Gesamtübersicht, Marktpotential und CO<sub>2</sub>-Reduktion, Springer-Verlag, Berlin 1992.
- [5] J. Gretz: *Wasserstoff als Energieträger eines sauberen Energiebereitstellungssystems mit direkter und indirekter Sonnenenergie, Konzept eines Pilotprojektes*. In: Dechema-Monographien, Band 106. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1986. V.U. Hoffmann: *Wasserstoff – Energie mit Zukunft*. 2. Auflage. Stuttgart: Teubner Verlag, 1994.
- [6] In seinem Vortrag anlässlich des Medienforums Deutscher Wasserstofftag, 1. Oktober 2003, München: *The Hydrogen Revolution, Plädoyer für eine Wasserstoff-Gesellschaft* bot der Bestsellerautor und Umweltaktivist Jeremy Rifkin (Washington D.C.) folgenden Lösungsansatz zur weltweiten Energieversorgung an: Erneuerbare Energien werden in elektrischen Strom verwandelt, der zur Wasserelektrolyse genutzt wird. Der resultierende Wasserstoff wird, gasförmig oder verflüssigt, an Orte mit Energiebedarf transportiert, gelagert und zur Energieversorgung genutzt. Dies zeigt nachstehende Sequenz:  
Erneuerbare Energien → Elektrizität → Wasserelektrolyse → Wasserstoff.  
Die mit dieser – im Grunde richtigen – Sequenz verbundenen Probleme versucht der Autor in seiner einleitenden Beschreibung der gegenwärtigen Situation als Hintergrund zur Erstellung des vorliegenden Ansatzes zur Problemlösung aufzuzeigen.

- [7] A.F. Hollemann, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Berlin/New York: de Gruyter Verlag, 1995.
- [8] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> Ed, D.R. Lide, editor, Boca Raton/Ann Arbor /London/Tokyo: CRC Press, 1992-1993.
- [9] Dieser Wert beinhaltet auch verschiedene Formen von Biomasse in Form von Pflanzen (z.B. Verbrennungsrückstände von Reispflanzen, die im asiatischen Raum in großem Maßstab anfallen) oder Diatomeen (im Meerwasser), Gesteine und vieles mehr. Das Element Silicium ist – nach dem Sauerstoff – das zweithäufigste chemische Element und damit so häufig wie alle anderen Elemente zusammen.<sup>7</sup>
- [10] A. Schei, J.K. Tuset, H. Tveit: *Production of high silicon alloys*, Trondheim, Tapir Verlag, 1998.
- [11] Auf der Basis dieser kostenbestimmenden Faktoren ergibt sich ein Preis von derzeit etwa 1200 USD für 1 Tonne Silicium; für Ferrosilicium, eine Mischung aus z.B. 75% Si und 25% Fe, halbiert sich der Preis auf ca. 600 USD.
- [12] N. Auner, S. Holl: *Silicium als Energieträger – Fakten und Perspektiven*, Praxis der Naturwissenschaften, Chemie in der Schule 52(8), 2003, 2-7; N. Auner, ECOS 2003, June 30 – July 2, 2003, Copenhagen (Denmark), Abt. Energy Management by Energy Storage, Abstracts p. 601 – 608: *Silicon als Energy Carrier – Facts and Perspectives*.
- [13] Die Durchführung chemischer Reaktionen mit Hilfe von Solarthermik erscheint in Regionen hohen Sandvorkommens und intensiver Sonnenlichteinstrahlung (z.B. in einer Wüste) besonders angeraten. Durch die spezielle Anordnung von großtechnisch bereits zugänglichen Reflektoranlagen wird Sonnenenergie dazu genutzt, fokussiert hohe Temperaturen (bis ca. 2500°C) und/oder effizient elektrischen Strom (Wirkungsgrade ca. 30 – 40%) herzustellen.<sup>14</sup> In dem von uns entwickelten Prozess wird Sand bei Temperaturen zwischen 20 und ca. 1000°C thermisch in Siliciumtetrahalogenide überführt. Dabei ist die Reaktionstemperatur von der Art der eingesetzten Halogenverbindung abhängig. Diese Tetrahalogenide werden – wiederum in einem thermischen Prozess bei ca. 1000°C – zu elementarem Silicium zersetzt. Die ursprünglich eingesetzte Halogenverbindung bildet sich bei diesem Vorgang wieder zurück, sie wird also nicht verbraucht, sondern im Kreislauf geführt; dies macht diese Art der Siliciumdarstellung äußerst effizient und attraktiv.
- [14] M. Romero, R. Bruch, J.E. Pachew: *An update on Solar Central Receiver Systems, Projects, and Technologies*, J. of Solar Energy Engineering, 124, 2002 98-108.
- [15] Winnacker/Küchler: *Chemische Technologie*, H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker (Hrsgb.) 4. Aufl, München/Wien: Carl Hanser-Verlag, 1981-1986.
- [16] N. Auner dankt dem *Paul Scherrer-Institut*, Villigen (Schweiz), für die Überlassung von elektrochemischen und thermodynamischen Daten (z.T. experimentell ermittelt).
- [17] J.K. Tuset: *The Carbothermic Silicon Process-Possible Improvements?* In: *Silicon for the Chemical Industry V*,

- Tromsø, Norway, May 29 – June 2, 2000; Abstracts p. 9-22. Editors: H.A. Øye, H.M. Rong, L. Nygaard, G. Schüssler, J.K. Tuset, Trondheim: Tapir Trykkeri, 2000.
- [18] G. Tamme, L. Rösch, W. Kalchauer: *Silicon Cyclone Dust and Copper Oxide in the Direct Process: A dangerous Mixture?* In: *Silicon for the Chemical Industry V*, Tromsø, Norway, May 29 – June 2, 2000; Abstracts p. 407-414. Editors: H.A. Øye, H.M. Rong, L. Nygaard, G. Schüssler, J.K. Tuset, Trondheim: Tapir Trykkeri, 2000.
- [19] Römpp Lexikon *Chemie*, Herausgeber J. Falbe und. M. Regitz, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1998.
- [20] N. Auner, S. Holl, F. Maysamy Tmar: *unveröffentlicht*; siehe auch: H. Sainte-Claire Deville, F. Wöhler, Liebigs Ann. Chem. 110, 1859, 248-250.
- [21] N. Auner, J. Elsner: Gasphasen-Erzeugung und Reaktionen hochreaktiver Silicium-Fragmente, J.W.G.-Universität Frankfurt, *Dissertation*, 2004.
- [22] Y. Ohtsuka, C. Xu, D. Kong, N. Tsubouchi: *Decomposition of ammonia with iron and calcium catalysts supported on choal chars*, Fuel 83(6), 2004, 685-692. M. Itoh, M. Masuda, K.-I. Machida: *Hydrogen generation by ammonia cracking with iron metal-rare earth oxide composite catalyst*, Materials Transaction 43(11), 2002, 2763-2767.
- [23] E.R. Weaver: *The Generation of Hydrogen by the Reaction between Ferrosilicon and a Solution of Sodium Hydroxide*. The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 12, 1920, 232- 40.
- [24] D. Herbst: *Untersuchung der Eignung eines neuartigen Verfahrens zur Erzeugung von Wasserstoff mit Hilfe von Silicium für den Einsatz in Kraftfahrzeugen*, Institut für Maschinen-Konstruktionslehre und Kraftfahrzeugbau, Universität Karlsruhe (TH), Dissertation 2003.
- [25] Lange Zeit wurde Lithiumhydrid, das von allen Alkalimetallhydriden die höchste Energiedichte zur Wasserstoff-erzeugung besitzt, zur technischen Wasserstoffherstellung verwendet. Einem Masseneinsatz stehen jedoch seine hohe Brennbarkeit, das geringe Vorkommen und die damit verbundenen hohen Kosten entgegen. Wesentlich kostengünstiger ist Natriumhydrid, allerdings hat es gegenüber der Lithiumverbindung eine wesentlich höhere Reaktivität, was umfangreiche Schutzmaßnahmen für die Lagerung bedeutet und eine kontrollierbare Wasserstoffentwicklung erschwert. Die Verwendung von Calciumhydrid zur Wasserstoff-erzeugung ist als "Hydrolith-Verfahren" bekannt [E.D. Arderly: *Wasserstoff für militärische Zwecke*. Chemiker-Zeitung 40, 1916, 928)]. Der Vorteil dieses Erdalkalihydrides liegt in einer vergleichsweise hohen Reaktionsträgheit, die eine gefahrlose Handhabung an Luft und auch eine geregelte Wasserstoff-erzeugung erlaubt.
- [26] Das Element Beryllium hat von allen Metallen die höchste Energiedichte. Durch Passivierung der Oberfläche mit einer Oxidschicht ist es nahezu unbegrenzt haltbar und transportfähig. Durch Umsetzung mit verdünnter Lauge wird Wasserstoff freigesetzt. Jedoch ist Beryllium sehr teuer, da der Anteil des Metalls an der Erdoberfläche lediglich ca. 4 – 6 ppm beträgt (Preis: ca. 620

- USD/kg). Das wohl gravierendste "Knock out"-Argument ist jedoch seine hohe Toxizität, da seine wasserlöslichen Salze vom menschlichen Körper aufgenommen werden [W. Schreiter: *Seltene Metalle* (Band 1). 2. Aufl., Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1963].
- [27] Wegen seiner weitreichenden Verfügbarkeit und der hohen Energiedichte ist Aluminium als Energieträger durchaus interessant, die technische Produktionskapazität liegt hoch. Jedoch wird die Oberfläche des Aluminiums ebenfalls durch eine Oxidschicht passiviert, so dass eine Zersetzung durch Wasser den Zusatz von Amalgam erfordert. Ohne Amalgam zersetzt Al Laugen gemäß  $\text{Al} + \text{NaOH} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 1\frac{1}{2} \text{H}_2$ . Die verbrauchte Lauge wird zwar regeneriert ( $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$ ), jedoch führt dies zu einem hohen Wasserverbrauch und zu einem Endprodukt mit hohem Gewicht. Eine technische Wasserstofferzeugung über Aluminium unter Einsatz von Amalgam ist wegen der Quecksilberdämpfe, die im Wasserstoff enthalten sind und die nur unter extrem hohem Aufwand abgetrennt werden können, nicht geeignet.
- [28] Gegen die Verwendung von Zink zur Wasserstofferzeugung sprechen ähnliche Argumente wie gegen das Aluminium. Von pH-neutralem Wasser wird es nicht angegriffen, da es von einer schützenden Hydroxidschicht umgeben ist. Dagegen zersetzt Zink Laugen zu Wasserstoff ( $\text{Zn} + 2 \text{NaOH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$ ). Aus dem sich dabei bildenden Tetrahydroxozinkat kann die eingesetzte Lauge zwar wieder regeneriert werden, jedoch sind dies vergleichbar aufwendige Prozesse. Auch widerlegt die deutlich geringere Energiedichte einen Einsatz zur  $\text{H}_2$ -Generierung.
- [29] Alkaliboranate und -alanate können sehr hohe Wasserstoffmengen freisetzen. Unter Kostengesichtspunkten sind nur die Natriumsalze  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{NaAlH}_4$  interessant. Während der Reaktion von Natriumborhydrid mit Wasser entsteht Natriummetaborat,  $\text{NaBO}_2$ . Von der US-amerikanischen Firma Millennium Cell werden aktuell Wasserstoffgeneratoren auf der Basis von Natriumboranat für mobile Anwendungen entwickelt [auch: *The British Admiralty Hydrogen Gas Plant: Engineering* 107, 1919, 102]. Natriumboranat hat den Vorteil, dass es mit Wasser erst in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators reagiert [S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M. Saleem Janjua, M.T. Kelly, P.J. Pettilo, M. Binder: *An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalysts*. J. Power Sources 85, 2000, 186 – 189] und damit in Wasser gelöst transportiert und gespeichert werden kann. [S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M. Saleem Janjua, N.C. Spencer, M.T. Kelly, P.J. Pettilo, M. Binder: *A safe, portable hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst*. Int. J. Hydrogen Energy 25, 2000, 969 – 975]. Dagegen hat Natriumalanat einen hohen Wasserverbrauch, weil hydratreiches Natriumaluminiumhydroxid,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ , entsteht, das ein hohes spezifisches Gewicht hat. Im Hinblick auf ein Recycling der Umsetzungsprodukte bedeutet dies den Rücktransport unnötig großer Frachtmassen zum Versorger. Beide Verbindungen,  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{NaAlH}_4$ , sind wasserlöslich, was für einen Transport und eine Lagerung spezielle und z.T. sehr aufwändige Schutzmaßnahmen erfordert.



- [30] A. Sander: *Die Darstellung von Ballongasen*. Zeitschrift für Angewandte Chemie 24, 1911, 195-200.
- [31] D. Herbst, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff*. Deutsche Offenlegungsschrift 1 99 54 513, 1998. D. Herbst: *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff*. Deutsche Offenlegungsschrift 1 01 55 171. D. Herbst: *Wasserstoffspeicherung in Silizium – Alternative als Kraftstoff für Brennstoffzellen*. ATZ, Automobiltechnische Zeitschrift 102 (7/8), 2000, 622-627. D. Herbst: *Silizium für Sekundärenergie*. BWK Brennstoff Wärme Kraft 52 (7/8), 2000; 52-55.
- [32] Eine Wasserstoffherzeugung durch Umsetzung von Silicium mit biologisch erzeugtem Methanol erscheint deshalb äußerst attraktiv, da der auf photosynthetischem Weg erzeugte C<sub>1</sub>-Baustein im vorliegenden Fall nicht wie in herkömmlichen Reformierprozessen in CO<sub>2</sub> umgewandelt wird ( $\text{CH}_3\text{OH} + 0,2 \text{H}_2\text{O} + 0,4 \text{O}_2 \rightarrow 2,2 \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) und damit in Form des klimaschädigenden Gases irreversibel verloren geht, sondern durch Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Hydrolyse wieder recycelt [ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{CH}_3\text{OH}$ ] und damit im Kreislauf geführt werden kann.

Unsere Publikationen finden Sie unentgeltlich auf unserer Internetseite [www.dbresearch.de](http://www.dbresearch.de).  
Dort können Sie sich auch als regelmäßiger Empfänger unserer Publikationen per E-mail eintragen.

© 2004. Deutsche Bank AG, DB Research, D-60325 Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland (Selbstverlag). Alle Rechte vorbehalten. Bei Zitaten wird um Quellenangabe „Deutsche Bank Research“ gebeten.

Die in dieser Veröffentlichung enthaltenen Informationen beruhen auf öffentlich zugänglichen Quellen, die wir für zuverlässig halten. Eine Garantie für die Richtigkeit oder Vollständigkeit der Angaben können wir nicht übernehmen, und keine Aussage in diesem Bericht ist als solche Garantie zu verstehen. Alle Meinungsäußerungen geben die aktuelle Einschätzung des Verfassers/der Verfasser wieder und stellen nicht notwendigerweise die Meinung der Deutsche Bank AG oder ihrer assoziierten Unternehmen dar. Die in dieser Publikation zum Ausdruck gebrachten Meinungen können sich ohne vorherige Ankündigung ändern. Weder die Deutsche Bank AG noch ihre assoziierten Unternehmen übernehmen irgendeine Art von Haftung für die Verwendung dieser Publikation oder deren Inhalt. Die Deutsche Banc Alex Brown Inc. hat unter Anwendung der gültigen Vorschriften die Verantwortung für die Verteilung dieses Berichts in den Vereinigten Staaten übernommen. Die Deutsche Bank AG London, die mit ihren Handelsaktivitäten im Vereinigten Königreich der Aufsicht durch die Securities and Futures Authority untersteht, hat unter Anwendung der gültigen Vorschriften die Verantwortung für die Verteilung dieses Berichts im Vereinigten Königreich übernommen. Die Deutsche Bank AG, Filiale Sydney, hat unter Anwendung der gültigen Vorschriften die Verantwortung für die Verteilung dieses Berichts in Australien übernommen.

Druck: HST Offsetdruck Schadt & Tetzlaff GbR, Dieburg.

Print: ISSN 1610-1502 / Internet: ISSN 1610-1499 / E-mail: ISSN 1610-1480