

FORSCHUNGSPROGRAMM

SOLARCHEMIE / WASSERSTOFF

JAHRESBERICHT 2002



BUNDESAMT FÜR ENERGIE

BERN

2003

INHALTSVERZEICHNIS

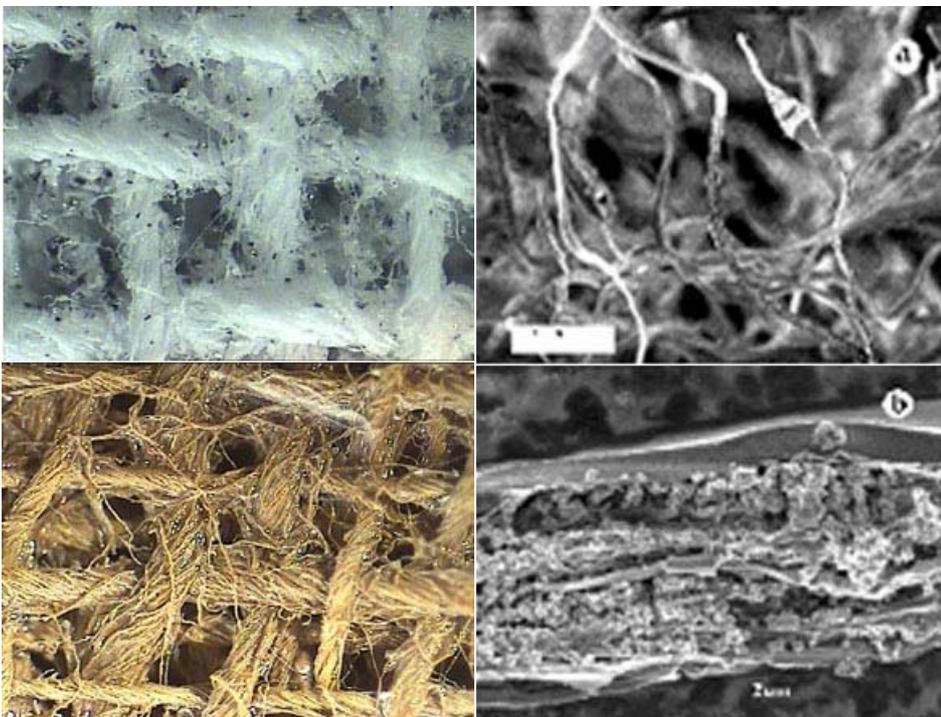
A. Reller: Überblicksbericht zum Forschungsprogramm 2002	3
G. Calzaferri, A. Currao: Photochemische, Photoelektrochemische und Photovoltaische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie	13
M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel: Generation of Hydrogen by Water Splitting With Visible Light	21
J. Augustynski, M. Ulmann: La photolyse de l'eau et la production d'hydrogène et d'oxygène au moyen de l'énergie solaire.....	29
R. Palumbo, A. Steinfeld : The Solar Production of Zinc.....	39
M. Sturzenegger, I. Alxneit, M. Musella, H. R. Tschudi: Solarchemische Beiträge Zur Reduktion des CO ₂ -Ausstosses	81
E. M. Moser: Diffusionssperrschichten für H ₂ -Hochdrucktanks.....	97
K. Yvon: Destabilisation of Metal Hybride Complexes and Theoretical Modelling	109
J. Boudaden, S.-C. Ho, D. Kohler, P. Oelhafen, G. Reber, R. Steiner, I. Videnovic: Materialien für nachhaltige Technologien in der Energieumwandlung und Energieeinsparung.....	115
A. Baiker, M. Caravatti, J.-D. Grundwaldt, M. Ramin, M. Rohr, L. Schmid: Katalytische Synthesen ausgehend von Kohlendioxid.....	135
A. Luzzi: Organisation und Management von IEA-H2 Annex-14	147
S. Biollaz, M. Sturzenegger, S. Stucki: Redox-Kreisprozess zur Produktion von Reinem Wasserstoff aus dem Rohgas eines Holzvergasers	151
A. Meier, E. Bonaldi: Solare Herstellung von Kalk	159
I. Cyphelly, L. Brenets, Ph. Brückmann: Druckluft - Ein Energiespeicher der Zukunft. 173	

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.

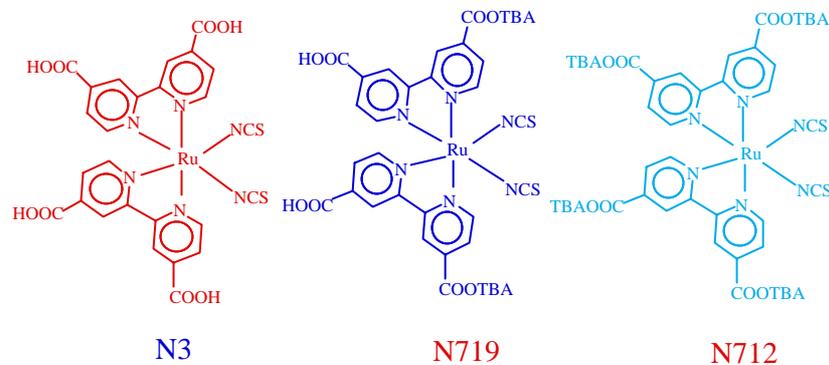
Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse 2002

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.

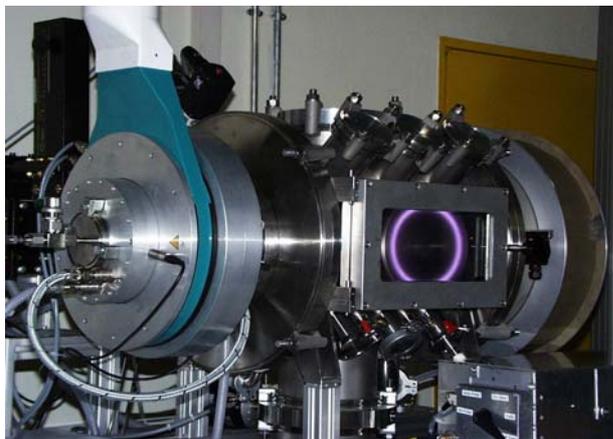
Solarthermische Spaltung von Wasserstoff

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_xOy in der Gas-**

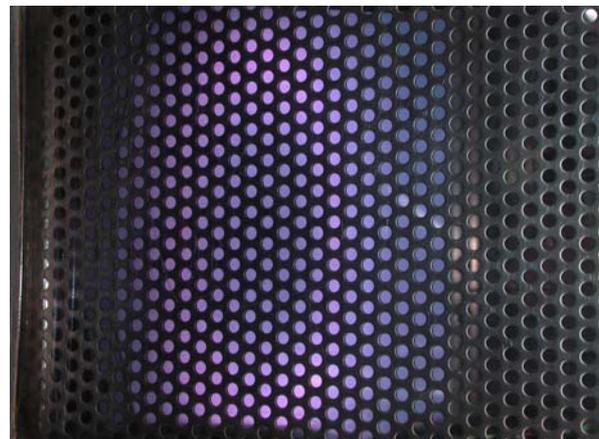
phase [7] mittels massenspektrometrischer und ausgewählter spektroskopischer Methoden erste Aussagen über die Art und Grösse der gasförmigen Spezies getroffen werden. Insgesamt lässt sich feststellen, dass dieser seit einigen Jahren intensiv untersuchte solarthermische Prozess die vergleichsweise besten 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-Kompositstanks 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
- ◆ Boreskov 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

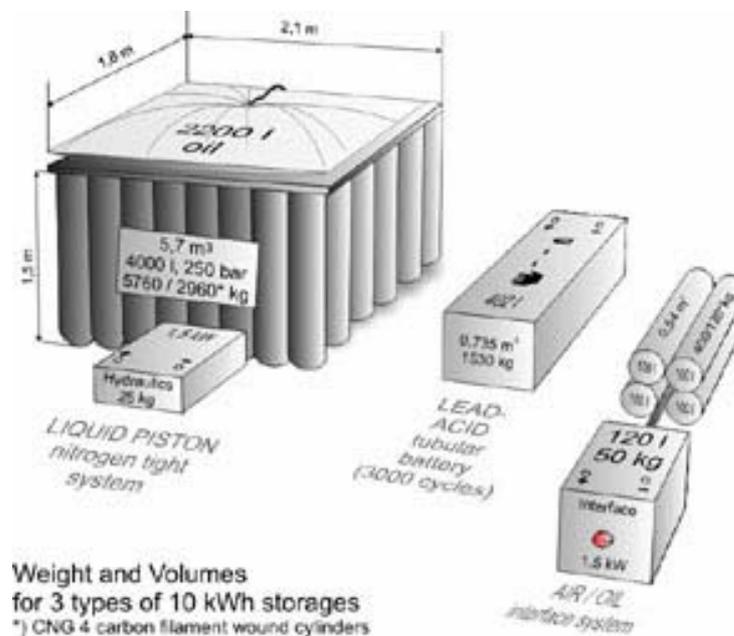
Reinen Wasserstoff über solar betriebene Prozesse zu gewinnen, wird im **Solar Ammonia Project** [15] auch an der Australian National University angestrebt. Im Berichtsjahr wurde die katalytische Ammoniak-Dissoziation zur Herstellung von reinem Wasserstoff für PEM-Brennstoffzellen im Kleinmassstab zu 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.

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

Photochemische, Photoelektrochemische und Photovoltaische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie

Autor und Koautoren	Gion Calzaferri, Antonio Currao
Beauftragte Institution	Universität Bern, Departement für Chemie und Biochemie
Adresse	Freiestrasse 3, 3012 Bern
Telefon, Fax	031-631 42 36, 031-631 39 94
E-mail, Internetadresse	gion.calzaferri@iac.unibe.ch, www.dcb.unibe.ch/groups/calzaferri/
BFE Projekt- / Vertrag-Nummer	36846 / 76645
Dauer des Projekts (von – bis)	Januar 2000 – Dezember 2002

ZUSAMMENFASSUNG

AgCl Schichten, die auf einem Glassupport elektrochemisch hergestellt werden, können in Gegenwart von Ag^+ als Photokatalysator für die Oxidation von Wasser in Sauerstoff benutzt werden. Dabei entstehen Silbercluster auf der AgCl Schicht, die durch Anlegen einer Polarisationsspannung quantitativ wieder zu Ag^+ oxidiert werden. Diese Silbercluster sind auch für die Eigensensibilisierung verantwortlich, die es dem System erlaubt auch Licht im sichtbarem Wellenlängenbereich zu absorbieren. Um die Absorptivität der AgCl Photoanode zu erhöhen, und somit auch die produzierte O_2 Menge, wurden erste Versuche mit AgBr sensibilisierten AgCl Elektroden durchgeführt. Der gewählte Weg ist vielversprechend und sollte deshalb weiter untersucht werden. Als Photokatode dienten im laufenden Projekt vor allem platinierter Siliziumsolarzellen und platinierter p-GaInP_2 . Mit beiden Halbleitern konnte Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werden. Das System muss vorläufig noch mit einer kleinen Polarisationsspannung betrieben werden.

Farbstoffgefüllte Zeolith-Minikristalle zum Abfangen und Einspeisen von Lichtenergie werden für die Entwicklung einer leistungsfähigeren Generation von Dünnschicht-Solarzellen eingesetzt. Wir konnten vielversprechende Ergebnisse zu unseren photonischen Antennen erzielen: Als Lichtfänger dienen Moleküle von stark fluoreszierenden Farbstoffen, die in die linearen Kanäle winziger poröser Zeolith-Kristalle eingeführt werden und die den ganzen sichtbaren Spektralbereich abdecken. Wird der Fluoreszenz-Farbstoff mit Licht bestrahlt, nehmen die Moleküle Lichtquanten auf. Mit Hilfe dieser "Energiepakete" können ihre Elektronen in einen angeregten Zustand versetzt werden. Sind die Farbstoff-Moleküle nun in die Kanäle einsortiert, die Mini-Kristalle parallel zu deren Längsachse durchziehen, liegen sie fein säuberlich ausgerichtet dicht bei dicht. Dadurch können sie ihre Energiepakete strahlungslos von Molekül zu Molekül weiterreichen. Nun der besondere Trick: Die Öffnungen der Kanäle verschließen wir mit einer zweiten Sorte von Fluoreszenz-Molekülen wie mit einem Pfropf. Dabei sind die verschiedenen Molekülarten genau aufeinander abgestimmt: Die Pfropfen können die Energiepakete für eine Elektronenanregung zwar entgegen nehmen, aber nicht mehr an die "Absender" ins Kristallinnere zurück geben. Ihre Energie geben sie an den Deckflächen der Kristalle nach außen ab wo sie abgefangen und strahlungslos auf ein entsprechendes Halbleitersubstrat weitergegeben wird. Letzteres funktioniert wie eine konventionelle Dünnschicht-Solarzelle.

Projektziele

Die Projektziele sind

Photokatalytische Wasserspaltung mit Ag/AgCl als Photoanode und einer Halbleiter Photokatode

bzw.

Entwicklung einer Dünnschicht-Antennen-Solarzelle basierend auf Farbstoff-Zeolith L Antennen eingebettet z.B. in Plastik-Substrat oder auf einem sehr dünnen Silizium-Substrat

zu brauchbaren Vorrichtungen für die Speicherung von Sonnenenergie in Form von Wasserstoff, bzw. für den Einsatz als neue Generation von photovoltaischen (Festkörper-)Solarzellen zu entwickeln.

Der Forschungsplan der photokatalytischen Wasserspaltung verfolgt zwei Wege. Einerseits wird daran gearbeitet die Effizienz der Photoanode durch Sensibilisierung und andere Herstellungsverfahren zu erhöhen, und andererseits wird mit geeigneten Halbleitern als Photokatode die photokatalytische Wasserspaltung mit AgCl als Photoanode realisiert.

Farbstoffgefüllte Zeolith-Minikristalle zum Abfangen und Einspeisen von Lichtenergie werden für die Entwicklung einer neuen, leistungsfähigeren Generation von farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt. Dabei verfolgen wir drei Strategien: (i) Plastik Solarzellen mit Hilfe von bipolaren Antennen, (ii) Dünnschicht-Solarzelle auf Basis einer sehr dünnen Silizium Schicht als Substrat und (iii) langfristig die Entwicklung einer Dünnschicht Tandemsolarzelle.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Photokatalytische Wasserspaltung

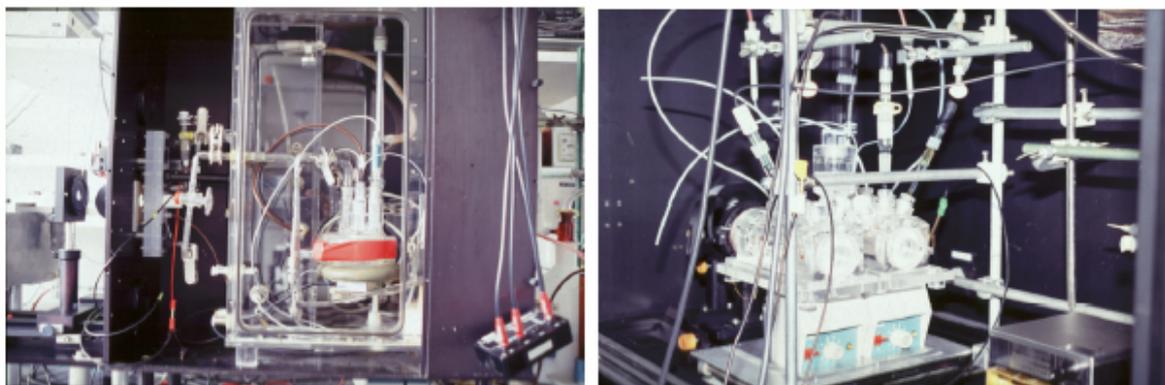
Eine umfangreiche Publikation zu den vorhandenen Forschungsergebnissen ist soeben im *The Journal of Physical Chemistry B* erschienen [1]. Diese Publikation wird als Bestandteil des Berichts betrachtet und kann als pdf-File auf unserer Homepage heruntergeladen werden (www.dcb.unibe.ch/groups/calzaferri/). Die wichtigsten Ergebnisse werden nun kurz zusammengefasst.

AgCl Schichten, die auf einem Glassupport elektrochemisch hergestellt werden, können in Gegenwart von Ag^+ als Photokatalysator für die Oxidation von Wasser in Sauerstoff benutzt werden. Dabei entstehen Silbercluster auf der AgCl Schicht, die durch Anlegen einer Polarisationsspannung quantitativ wieder zu Ag^+ oxidiert werden. Diese Silbercluster sind auch für die Eigensensibilisierung verantwortlich, die es dem System erlaubt auch Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich zu absorbieren.

Die Ag/AgCl Photoanode wurde in unserem Labor entwickelt und im Rahmen des laufenden Projektes und in der Doktorarbeit von David Schürch genauer untersucht und weiterentwickelt. Die photoaktiven Schichten werden auf die folgende Weise hergestellt. Der Glassupport wird durch Sandstrahlung uneben und rau gemacht. Auf eine leitende $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht auf dem Support kann verzichtet werden, wie im laufenden Projekt gezeigt werden konnte. Zuerst wird eine dünne Goldschicht aufgedampft (ca. 10 – 50 nm). Auf dieser gut leitenden Goldschicht wird eine Silberschicht, wieder durch aufdampfen, aufgetragen (ca. 50 – 150 nm). Die Silberschicht wird dann in einer chloridhaltigen Lösung (0.2 M KCl,

pH = 2) elektrochemisch oxidiert, so dass eine nanokristalline AgCl-Schicht entsteht. Auf rauem Support sind die AgCl Schichten mechanisch stabiler und haben eine andere Morphologie.

Für alle photoelektrochemischen Experimente mit Ag/AgCl-Schichten werden zwei Versuchsanordnungen benutzt (siehe Figur 1). Die Versuchsanordnung 1 wurde im Rahmen eines früheren Projekts geplant und entwickelt. Die Hauptkomponenten sind eine Zelle für die Ag/AgCl Photoanode und ein Reservoir mit Elektrolyten. Eine peristaltische Pumpe ist für einen konstanten Durchfluss durch die Zelle verantwortlich (Für weitere, detailliertere Angaben siehe [1] – [4]). An der Versuchsanordnung 1 wurden auch in situ UV/Vis Messungen von Ag/AgCl Schichten mit einem Spektrometer durchgeführt, das mit einer Faseroptik als Sensor ausgestattet ist. Die diffuse Reflektion der Ag/AgCl Schicht wird damit erfasst und ausgewertet. Der Sensor befindet sich auf einem beweglichen Roboterarm, der jederzeit in Position gefahren werden kann um eine Messung durchzuführen.

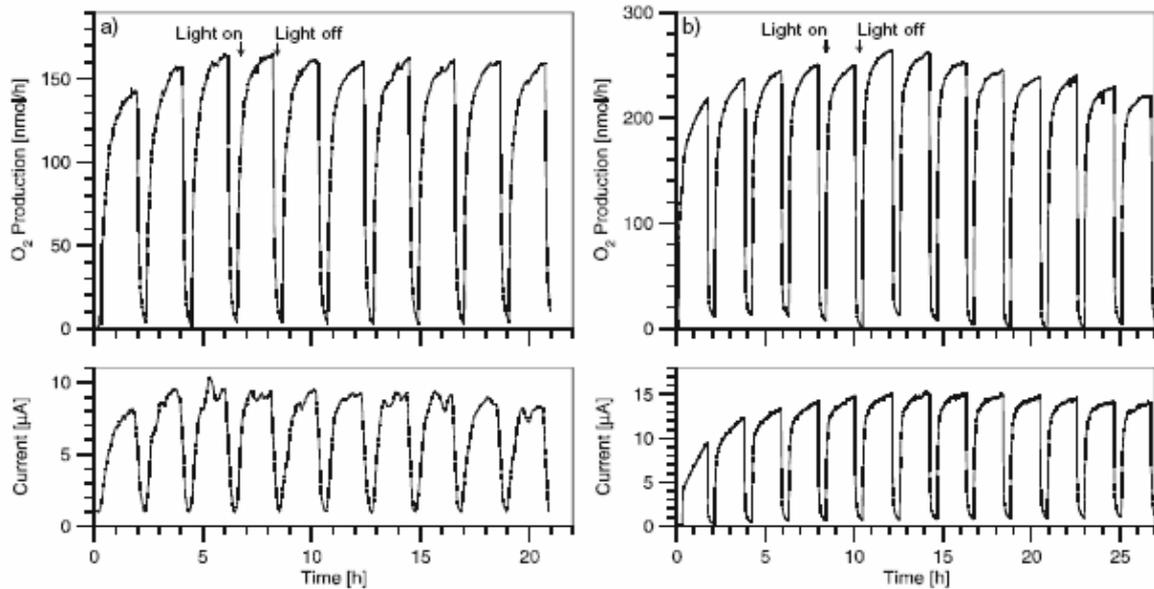


Figur 1: Photos der Versuchsanordnungen 1 (links) und 2 (rechts).

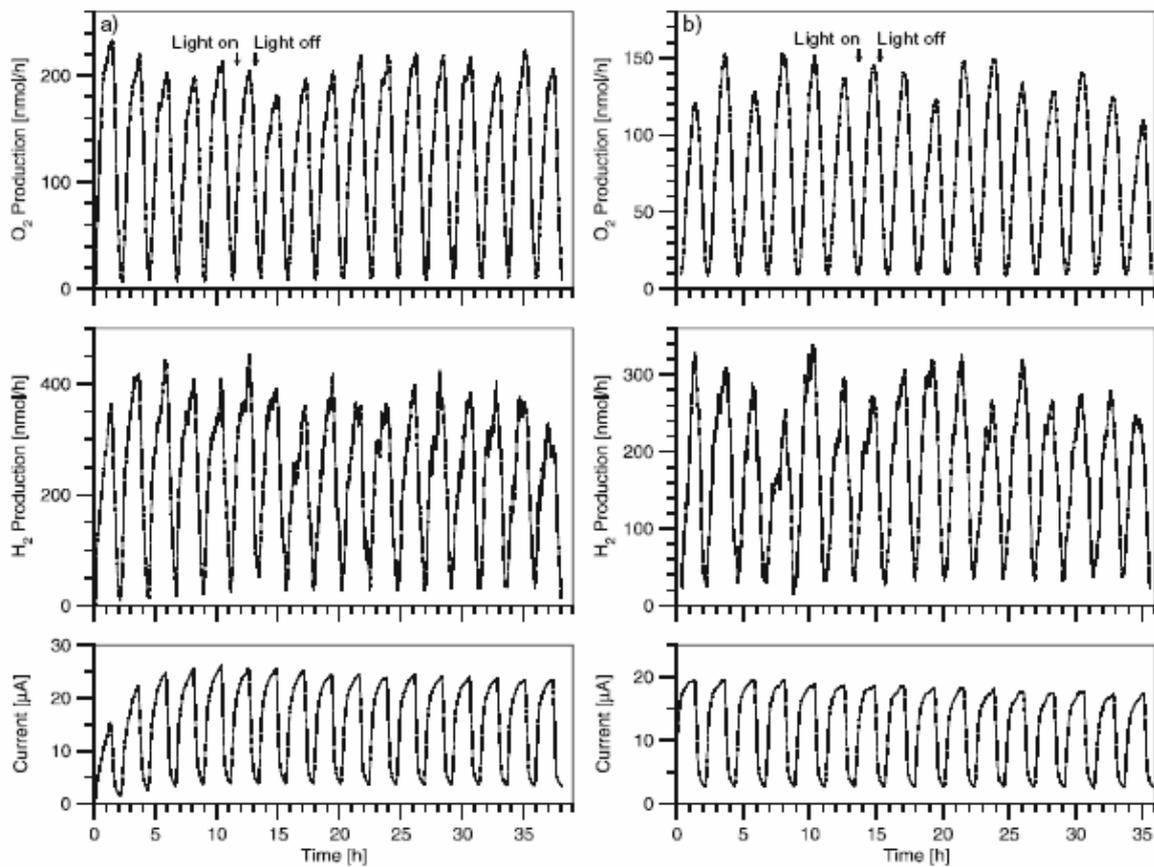
Um die Absorptivität der AgCl Photoanode zu erhöhen, und somit auch die produzierte O₂ Menge, wurden erste Versuche mit AgBr sensibilisierten AgCl Elektroden durchgeführt. Der Vergleich von experimentellen Ergebnisse in Figur 2 zeigt, dass der gewählte Weg vielversprechend ist und deshalb weiter untersucht wird.

Die Versuchsanordnung 2 besteht aus zwei getrennten Halbzellen die über eine Salzbrücke miteinander verbunden sind. Die eine Halbzelle wird für die Photoanode, die andere für die Photokatode verwendet. Die vorhandenen Bohrungen werden für den O₂- und H₂-Sensor, pH-Elektroden, Argon Ein- und Auslass, Dosimateneinlass für die pH-Einstellung und die zwei Referenzelektroden benutzt. Als Lichtquelle wird eine Xenonlampe verwendet. Mit Hilfe von Linsen, Teilerspiegel und Spiegel werden die beiden Zellen nebeneinander gleichzeitig beleuchtet. Die Photoanode wird für die Oxidation von Wasser in Sauerstoff, die Photokatode für die Reduktion von Wasser in Wasserstoff benutzt. Als Photokatode dienen im laufenden Projekt vor allem platinierter Siliziumsolarzellen und platinierter p-GaInP₂. Mit beiden Halbleitern konnte in Versuchsanordnung 2 Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werden (siehe Figur 3). Das System muss vorläufig noch mit einer kleinen Polarisationsspannung betrieben werden.

Ein besseres theoretisches Verständnis des Ag/AgCl Systems ist wichtig, wenn unsere Photoanode zusammen mit einer geeigneten Photokatode für die Anwendung in einer wasserspaltenden Anordnung erfolgreich benutzt werden soll. Dies hat uns motiviert theoretische Untersuchungen durchzuführen, insbesondere die elektronische Struktur von AgCl Clustern und den Einfluss von Silber-Ionen oder Silber-Cluster adsorbiert auf deren Oberfläche ganuer zu studieren (siehe [3], [5] und [6]).



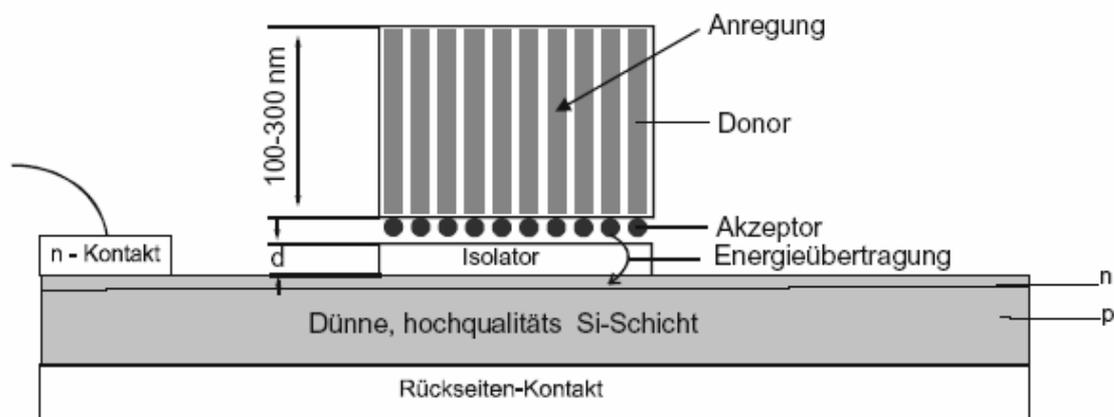
Figur 2: O₂ Produktion und Photostrom von Ag/AgCl Photoanoden. (a) nicht sensibilisiert; (b) mit wenig AgBr sensibilisiert.



Figur 3: O₂ und H₂ Produktion zusammen mit dem Photostrom für Ag/AgCl Photoanoden in Kombination mit (a) platinierter Solarzelle und (b) platinierter p-GaInP₂ als Photokathode.

Dünnschicht Antennen-Solarzelle

Farbstoffgefüllte Zeolith-Minikristalle zum Abfangen und Einspeisen von Lichtenergie werden für die Entwicklung einer neuen, leistungsfähigeren Generation von Dünnschicht-Solarzellen eingesetzt. Wir konnten vielversprechende Ergebnisse zu unseren photonischen Antenne erzielen: Als Lichtfänger dienen Moleküle stark fluoreszierender Farbstoffe, die in die linearen Kanäle winziger poröser Zeolith-Kristalle eingeführt werden. Wird der Fluoreszenz-Farbstoff mit Licht bestrahlt, nehmen die Moleküle Lichtquanten auf. Mit Hilfe dieser "Energiepakete" können ihre Elektronen in einen angeregten Zustand versetzt werden. Nach kurzer Zeit fällt das Elektron in den ursprünglichen Zustand zurück. Ein kleiner Teil der dabei frei werdenden Energie verteilt sich in Form von Schwingung im ganzen Molekül. Der restliche Teil wird wieder in Form eines Lichtquants abgestrahlt. Da es weniger Energie als das aufgenommene hat, ist die Farbe des abgestrahlten Lichtes anders. Dieses Phänomen wird als Fluoreszenz bezeichnet. Sind die Farbstoff-Moleküle nun in die Kanäle einsortiert, die Mini-Kristalle parallel zu deren Längsachse durchziehen, liegen sie fein säuberlich ausgerichtet dicht bei dicht. Dadurch können sie ihre Energiepakete auch direkt - ohne Umwandlung in Licht - von Molekül zu Molekül weiterreichen. Nun der besondere Trick: Die Öffnungen der Kanäle verschließen wir mit einer zweiten Sorte von Fluoreszenz-Molekülen wie mit einem Pfropf. Dabei sind die Molekülararten genau auf einander abgestimmt: Die Pfropfen können die Energiepakete für eine Elektronenanregung zwar ebenfalls entgegen nehmen, aber nicht mehr an die "Absender" ins Kristallinnere zurück geben. Ihre Energie geben die Pfropfen an den Deckflächen der Kristalle nach außen ab wo sie abgefangen und strahlungslos auf ein entsprechendes Halbleitersubstrat weitergegeben wird. Letzteres funktioniert wie eine konventionelle Dünnschicht-Solarzelle. Das Prinzip einer solchen Dünnschicht-Antennen-Solarzelle ist in Figur 4 dargestellt.



Figur 4: Prinzip einer Festkörper Dünnschicht-Antennen-Solarzelle.

Allgemeinverständliche Beschreibungen unserer Arbeiten sind in Ausgabe des NRP-47 Newsletters vom 2. Juni 2002 Seite 3, in einer Pressemitteilung des Verlags Chemie VCH im Juli 2002 und in der Technischen Rundschau 21 (2002) Seite 58 – 61 erschienen.

Wissenschaftliche Darstellungen unserer Ergebnisse sind in diesem Jahr in den Referenzen [7] – [13] zu finden. Es werden keine Publikationen beigelegt. Wir sind aber gerne bereit, diese nachzureichen.

Bemerkung

Aktuelle Informationen zu Forschungsprojekten und Publikationen der Gruppe von Prof. G. Calzaferri stehen im Internet auf der folgenden Seite zur Verfügung: www.dcb.unibe.ch/groups/calzaferri/

Glossar

Photonische Antennen: Eine organisierte Multikomponenten-Anordnung, in der verschiedene Chromophore (Farbträger) das einfallende Licht absorbieren und die Anregungsenergie zu einer gemeinsamen Empfängerkomponente kanalisieren.

Klassische Zeolithe: Natürliche oder synthetisierte kristalline und hydratisierte Alumosilikate mit Hohlraumstruktur. Der Schwede Baron Axel Cronstedt entdeckte 1756, dass das Mineral beim Erhitzen zu brodeln anfängt, deshalb der Name Zeolith, vom griechischen Wort ζειν = zein (sieden) und λιθος = lithos (Stein). Künstliche Zeolithe kommen heute als molekulare Siebe in verschiedenen Bereichen zum Einsatz.

Zusammenarbeit

Wir pflegen regen Austausch mit verschiedenen Forschungsgruppen in der Schweiz und im Ausland. Siehe insbesondere auch das EU Projekt "Nanochannel" (barolo.ipc.uni-tuebingen.de/nanochannel/). Zu erwähnen sind auch:

- Prof. Ken'ichi Kuge : Department of Information and Imaging Sciences, Chiba University, Chiba, Japan
- Prof. Gary Hodes : Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel
- Prof. Roald Hoffmann : Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University, Ithaca, USA
- Prof. Tjeerd Schaafsma : Laboratory of Biophysics, Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands
- Prof. Peter Würfel : Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe, Deutschland
- Prof. F. C. De Schryver : Department of Chemistry, K. U. Leuven, Belgium
- Dr. Robert Pansu : PPSM, Ecole Normale Supérieure de Cachan, Cachan, Frankreich
- Dr. Stefan Glutz : Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, Deutschland
- Dr. Edmond Amouyal : Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud, Orsay, Frankreich

Bewertung 2002 und Ausblick 2003

Wir verweisen dazu auf das am 24. Juli 2002 beim BFE eingereichte Gesuch für Finanzbeitrag mit dem Titel "*Photochemische, Photoelektrochemische und Photovoltaische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie*". Versuche, die wir seit Einreichung unseres Gesuchs angestellt haben, zeigen, dass die darin beschriebenen Ziele und Wege tragfähig und erfolgsversprechend sind.

Referenzen

- [1] D. Schürch, A. Currao, S. Sarkar, G. Hodes, G. Calzaferri, *The Silver Chloride Photoanode in Photoelectrochemical Water Splitting*, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12764 – 12775.
- [2] M. Lanz, D. Schürch, G. Calzaferri, *Photocatalytic Oxidation of Water to O₂ on AgCl-Coated Electrodes*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, *120*, 105 – 117.
- [3] G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Glaus, D. Schürch, A. Currao, C. Leiggenger, *Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silver Sulfide Clusters*, *J. Imaging Sci. Technol.* **2001**, *45*, 331 – 339.
- [4] D. Schürch, *The AgCl Photoanode for Photoelectrochemical Water Splitting*, Universität Bern, 2002.
- [5] S. Glaus, G. Calzaferri, *Silver Chloride Clusters and Surface States*, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5622 – 5630.
- [6] S. Glaus, G. Calzaferri, R. Hoffmann, *Electronic Properties of the Silver-Silver Chloride Cluster Interface*, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1785 – 1794.
- [7] G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, T. Schaafsma, *Photonic Antenna System for Light Harvesting, Transport and Trapping*, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1 – 13, and cover page.
- [8] G. Calzaferri, H. Maas, M. Pauchard, M. Pfenniger, S. Megelski, A. Devaux, *Supramolecularly Organized Dye Molecules in the Channels of Zeolite L*, in *Advances in Photochemistry*, Eds. D. C. Neckers, G. von Büнау, W. S. Jenks, Wiley-VCH, **2002**, Vol. 27, 1 – 50.
- [9] H. Maas, G. Calzaferri, *Trapping Energy from and Injecting Energy into Dye-Zeolite Nanoantennae*, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2389 – 2392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2284 – 2288.
- [10] G. Calzaferri, *Dye Loaded Zeolite Material*, International Patent, Publication Number: WO 02/36490 A1, May 10, 2002.
- [11] A. Khatyr, H. Maas, G. Calzaferri, *Attachement of Labels with Linker Arms to Head for Dye-Zeolite Materials*, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6705 – 6710.
- [12] H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, M. Pfenniger, M. Meyer, G. Calzaferri, *Organic-Inorganic Composites as Photonic Antenna*, in *Molecular and Supramolecular Photochemistry, Photochemistry of Organic Molecules in Isotropic and Anisotropic Media*, Eds. V. Ramamurthy and K. S. Schanze; Marcel Dekker, New York, **2003**, Vol. 9, 309 – 351.
- [13] H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, *Encapsulated Lanthanides as Luminescent Materials*, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2607 – 2608; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2495 – 2497.

Generation of Hydrogen by Water Splitting with Visible Light

Laboratory for Photonics and Interfaces, Institute of Physical Chemistry

Swiss Federal Institute of Technology, CH-1015 Lausanne, Switzerland

The major goals that were realised in 2002 are:

1. New techniques were developed for deposition and standardisation of Fe_2O_3 films in collaboration with professor Schoonman from the Delft University of Technology, The Netherlands (see July and December 2002 reports).
2. Novel redox mediators based on Co(II)/Co(III) polypyridyl complexes were synthesised and tested in dye sensitized solar cell, which show higher open-circuit potential compared to the standard iodide/triiodide redox couple while maintaining excellent photocurrents. The new redox system reduces the risk of corrosion of the silver-based current collectors that have to be employed in practical water splitting devices where the size of the cells exceeds a few square centimeters (see July 2002 report).
3. Investigated sensitizer $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell (Table 1)
4. Novel functionalized tetradentate ligands and its ruthenium complexes were synthesised and characterised (see Figure 7).

1) Introduction, state of the art of the research

The research carried out jointly with the groups of Prof. Augustynski and Prof. Calzaferri from the University of Geneva and Bern, respectively focuses on the development of a water photolysis device combining two mesoscopic semiconductor oxide films [1, 2]. In order to optimize the performance and efficiency of the device, it is desirable that the optical responses of the two oxides in the visible wavelength range are complementary. Nanocrystalline tungsten trioxide capturing photons from the blue part of the solar emission serves as photo-anode in the system. The role of the photo-anode is to generate oxygen from water directly, i.e. without resorting to an additional electrode or redox catalyst. The oxidation process is initiated by light induced electron-hole pair separation in the tungsten trioxide (eq.1), followed by reaction of valence band holes with water (eq. 2).



The present embodiment of our water photolysis system employs a translucent WO_3 film, which is superimposed on the nanocrystalline dye injection solar cell. The dye solar cell absorbs the light in the green and red spectral region, which is transmitted by the tungsten trioxide [3]. The solar cell serves as a photo-driven bias increasing the electrochemical potential of the photoelectrons produced by band gap excitation of the WO_3 to render reduction of water to hydrogen feasible:



However, the WO_3 film employed in the present configuration is limited by the light harvesting of the material, which is restricted to wavelengths below 475 nm. The optimal conversion efficiency with tandem devices requires band gaps of 1.4 eV for the dye solar cell, and 1.8 eV for the photo-anode. The spectral onset of the black dye that is used in the dye sensitized solar cell corresponds to 1.4 eV, that of the WO_3 is at 2.6 eV. Hence, the band gap of WO_3 is too high to allow for optimal operation of the tandem cell. To overcome this problem we looked at promising alternate material such as Fe_2O_3

2) Experiments and Results

2.1) Modification and standardisation of spraying methods for Fe₂O₃ films

In year 2002, we have explored different methods for Fe₂O₃ films such as spray pyrolysis, chemical vapour deposition (CVD), sputtering, thermal oxidation and Electrostatic spray deposition (ESD) (see July 2002 report for details). Deposition of hematite films using by CVD were performed in collaboration with Kay Cesar, group of professor Schoonman from the Delft University of Technology, Netherlands. The limits of hematite films made by such technique have been identified.

2.2) Chemical vapour deposition technique (CVD)

CVD technique is supposed to give very dense and clean films with homogeneous doping compared to spray pyrolysis method, which gave less dense films with lot of impurities. Mott schottky studies have been performed on titanium doped hematite films deposited by CVD method (see Figure1). The plot exhibited a break around 0.8V vs RHE. This break has already been observed in the literature [4] for un-doped pellet of ceramic Fe₂O₃ made by solid state method that is due to an interband surface state. These plots also show a great dispersion with the frequency; which can be an indication for the presence of inter-band surface states. A SEM picture of typical hematite films deposited by CVD method has been shown in the July 2002 report, which are smooth and dense. We believe that this kind of morphology is necessary to improve the charge separation in the films and consequently the solar to chemical energy conversion efficiency.

Raman data were obtained on films deposited by spray pyrolysis and by CVD to try to understand the difference in current potential graph. The Raman spectra show that in both samples Fe₃O₄ phase is present in almost equal proportion. This phase is known to be detrimental to the photo response of the Fe₂O₃ photo anode, which is a centre of recombination [5]. The reasons why this crystallographic phase is present in films deposited using both the methods are not conceived. However, at present we are trying to correlate the deposition parameters with the quantity of Fe₃O₄ in Fe₂O₃ films.

2.3) Electrostatic spray deposition (ESD)

As explained in the July 2002 report that this deposition method gives highly crystalline and dense films, which were carried out in collaboration with Kay Cesar from the Prof. Schoonman group, Delft university of technology, The Netherlands. Different parameters have been examined:

- Precursors: FeCl₃, Fe(NO₃)₃ and Fe(acac)₃
- Solvent: a mixture of butyl carbitol (high boiling point solvent) and ethanol in different ratios.
- Acetic acid have been tested as an additive
- Deposition time: 2.5 and 5min
- Temperature of the substrate: 200, 280 and 360°C
- Post thermal treatment: different annealing temperature and time have been tested.

The following parameters were established:

- Spray nozzle to substrate distance: 20mm
- Flow rate of precursor solution: 2ml/hr
- Concentration of precursor in solution: 5mM
- The potential between nozzle and substrate was tuned to have a good spraying mode i.e., cone jet mode.

The main conclusions from this preliminary data are:

(1). The film morphology depends on several parameters:

- Solvent composition: the iron oxide film density increases going from 10:10:0 to 10:6:4 and then to 10:4:6 ml ethanol : butyl carbitol : acid acetic. The acetic acid seems to increase the density of Fe₂O₃ films.
- Precursors: the density of the films increases going from FeCl₃ to Fe(NO₃)₃ precursor.
- Deposition temperature: The density of the films decreases and the size of the particles increase with increasing of deposition temperature.
- (2). The growth of the films is estimated to be 90 nm/min with a substrate temperature of 280°C and a solution precursor made with 5mM FeCl₃ in 1:1 mixture of ethanol and butyl carbitol.
- (3). The crystalline structure of the films was studied by Raman spectroscopy before and after annealing. The film before annealing is amorphous (no peaks) and after annealing exhibits a spectra, which are similar to the spectra

of the films deposited by CVD and spray pyrolysis (the characteristic peaks of hematite are at 226, 245, 294 and 412 cm^{-1}). Nevertheless there is an important difference on the Fe_3O_4 peak (662 cm^{-1}), which is more in sample deposited by ESD. It seems that the annealing step introduces this phase that needs to be confirmed by further studies.

2.4) Spray pyrolysis (SP)

A new set-up was installed. The main advantage of this set-up compared to the old one is that it allows to spray onto the substrate only when the substrate temperature is equal to the target temperature $\pm 5^\circ\text{C}$ (see Figure 4 for schematic drawing). Moreover, the films deposited with this set up are more reproducible and photo active than the films deposited with the former one. Systematic studies were done to check how the annealing parameter can influence the photo electrochemical performance of the Fe_2O_3 films and found that the cooling step is critical [6]. Three different experiments were accomplished following this procedure:

1. Deposition of a Fe_2O_3 film at 200 $^\circ\text{C}$ using FeCl_3 in ethanol (0.1M) as precursor solution
2. Annealing at 400 $^\circ\text{C}$ for one hour
3. Slow cooling to room temperature under different conditions: air, nitrogen and argon.

The current vs. potential curves of these films were measured in 1M NaOH under 1.5 AM that show that the films cooled under argon is better than the films cooled under air (Figure 5). This is due to the appearance of more surface states when the cooling step is done under air, which needs to be explored more.

2.5) Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell

The interaction between N3, N719 and N712 (see Figure 6 for structures) sensitizers with nanocrystalline TiO_2 film was investigated by ATR-FTIR spectroscopy. The data show that these complexes are being anchored onto the TiO_2 surface as bridging coordination mode using two out of its four carboxylic acid groups, which are trans to the NCS ligand. The effect of protons on both the short circuit photocurrent and the open circuit photo-voltage of dye sensitized nanocrystalline solar cells were scrutinised [8]. Solar cells containing mono protonated form of the N3 dye exhibited superior power conversion efficiency under AM 1.5 sun compared to the four, two and zero proton sensitizers (Table 1). The monoprotonated dye was prepared using the following procedure: N-719 was dispersed in 5 ml of water in a 20 ml flask. The initial pH of this solution is around 4.8 - 4.5. To this solution was added slowly tetrabutylammonium hydroxide solution with stirring. Then the solution was evaporated and dried. The resulting solid was again dissolved in few drops of ethanol and precipitated with diethyl ether, which was dried under vacuum at room temperature for 15 hours.

Solution preparation: The typical concentration is 5×10^{-4} in 5% ethanol and 95% tert-butanol. The electrodes were plunged into this solution and left for 20 hours. We have used 1376 electrolyte, which consists of 0.6 M BMII; 0.05 M I $_2$; 0.1 M LiI; 0.5 M tert-butyl pyridine in 1:1 acetonitrile + valeronitrile.

Table 1. Performance Characteristics of Photovoltaic cells based on Nanocrystalline TiO_2 films sensitized by N3 with different degrees of protons.

Sensitizer	Number of protons	Solvent for dye adsorption	Current mA/cm^2	Potential (mV)	Fill Factor	Efficiency at 1.5 AM
N3	4	1:1 $\text{CH}_3\text{CN} + \text{tert-BuOH}$	19 ± 0.5	600 ± 30	0.65 ± 0.05	7.4
N719	2	1:1 $\text{CH}_3\text{CN} + \text{tert-BuOH}$	17 ± 0.5	730 ± 30	0.68 ± 0.05	8.4
N712	0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	13 ± 0.5	900 ± 30	0.7 ± 0.05	8.2
N3[TBA] $_3$	1	5:95 $\text{CH}_3\text{CN} + \text{tert-BuOH}$	16.8 ± 0.5	770 ± 20	0.72 ± 0.05	9.3
N3[TBA]	3	1:1 $\text{CH}_3\text{CN} + \text{tert-BuOH}$	17 ± 0.5	700 ± 20	0.65 ± 0.05	7.7

2.6) Novel functionalized tetradentate ligands and its ruthenium complexes

The optimal sensitizer for the dye sensitized solar cell should be panchromatic, i.e. absorb visible light of all colours. Ideally, all photons below a threshold wavelength of about 920 nm should be harvested and converted to electric current. In order to absorb the light below 920 nm, the redox level (energy levels) of the sensitizer needs to be tuned. The metal-to-ligand charge-transfer transitions can be tuned to lower energy in two ways. Firstly, by introducing a ligand with a low lying π^* molecular orbital and secondly by the destabilization of the metal t_{2g} orbitals with a strong donor ligand. In an effort to integrate the concepts of donor and acceptor in a single complex we have engineered at a molecular level and synthesized functionalized hybrid tetradentate ligands and their ruthenium complexes (Figure 7), which are expected to show thermal and photo stability [9]. The donor units of the tetradentate ligand (*alkyl substituted*-pyridine) tune the metal t_{2g} orbital energies and the acceptor units (4,4'-methoxycarbonyl-2,2'-bipyridine) tune the π^* molecular orbitals. The axial coordination sites are used further to fine-tune the spectral and redox properties and to stabilise the hole that is being generated on the metal, after having injected an electron into the conduction band.

3) Collaboration with other groups

This is a joint project involving apart from our group the teams of Dr. Augustynski and Prof. Calzaferri at the Universities of Geneva and Bern, respectively.

4) References

- [1] The artificial leaf, bio-mimetic photocatalysis" M. Grätzel, CATTECH, Vol. 3, No. 1, p 4, 1999.
- [2] PV meeting on "Future Generation of Photovoltaic Technologies" M.Grätzel, Denver, Co, USA, March 24 - 26, 1997.
- [3] Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂ Based Solar Cells, Md. K. Nazeeruddin, Peter Péchy, Thierry. Renouard, Shaik M. Zakeeruddin, Robin Humphry-Baker, Pascal Comte, Paul Liska, Le Cevey, Emiliana Costa, Valery Shklover, Leone Spiccia, Glen B. Deacon, Carlo A. Bignozzi, and Michael Grätzel, J. Am. Chem. Soc., 123, 1613 (2001).
- [4] G.E. J.H. Kennedy, K.W. Frese, J. electrochem Soc., 125, 1978, 723-726.
- [5] A. J. Bosman and H. J. Van Daal, Adv. Phys., 19, 1970, 1.
- [6] M. Strasik, thesis : « Photoelectrochemical and photocatalytic investigation of semi-conductor iron oxide for solar energy conversion », Portland State University, 1983
- [7] Co(II)(bip)₂+ Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, H. Nusbaumer, J. - E. Moser, S. M. Zakeeruddin, Md. K. Nazeeruddin and M. Graetzel, J. Phys. Chem. B (2001), 105 (43), 10461-10464.
- [8] Electron injection kinetics for the nanocrystalline TiO₂ flms Sensitized with the dye sensitised with the dye (Bu₄N)₂ Ru (dcbpyH)₂(NCS)₂, Y. Tachibana, Md. K. Nazeeruddin, M. Greatzel, D. R. Klug, J. R. Durrant. Chemical Physics, 2002, 285, 127 -132.
- [9] Novel Ruthenium Complexes Containing Functionalized Hybrid Tetradentate Ligands: Synthesis, Characterization and INDO/S Analysis, T. Renouard, R.-A. Fallahpour, Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, and M. Gra1tzel, Inorg. Chem., 2002, 41, 367-378.

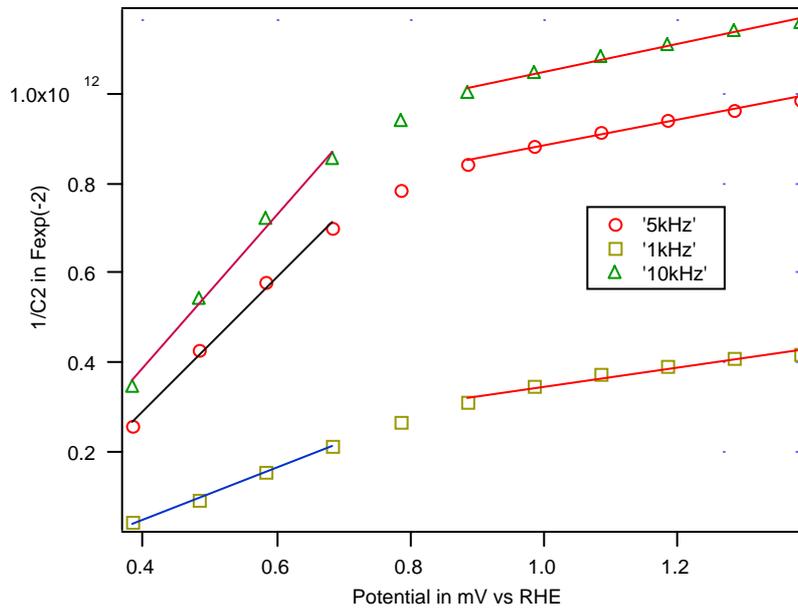


Fig. 1 Mott schottky of a titanium doped sample made in NaOH 1M at different frequencies

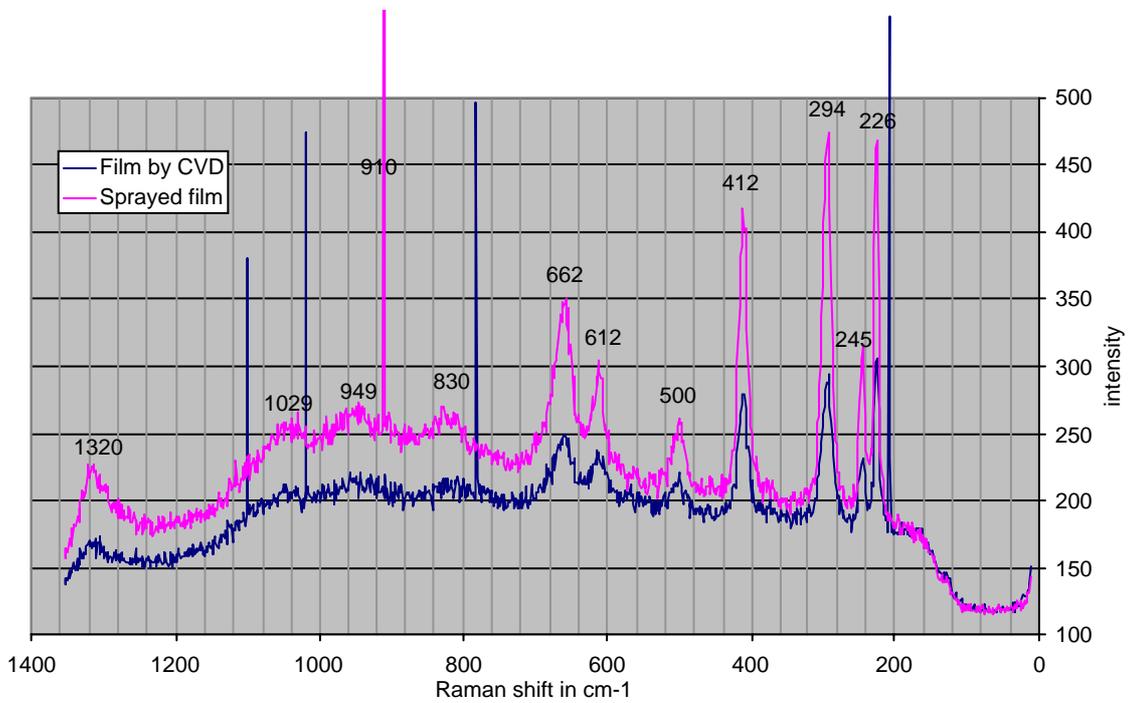


Fig. 2 Raman spectra of iron oxide films made by CVD and spray pyrolysis

Raman spectra of ironoxide films prepared by CVD, spray pyrolysis and ESD (ESD as deposited and annealed)

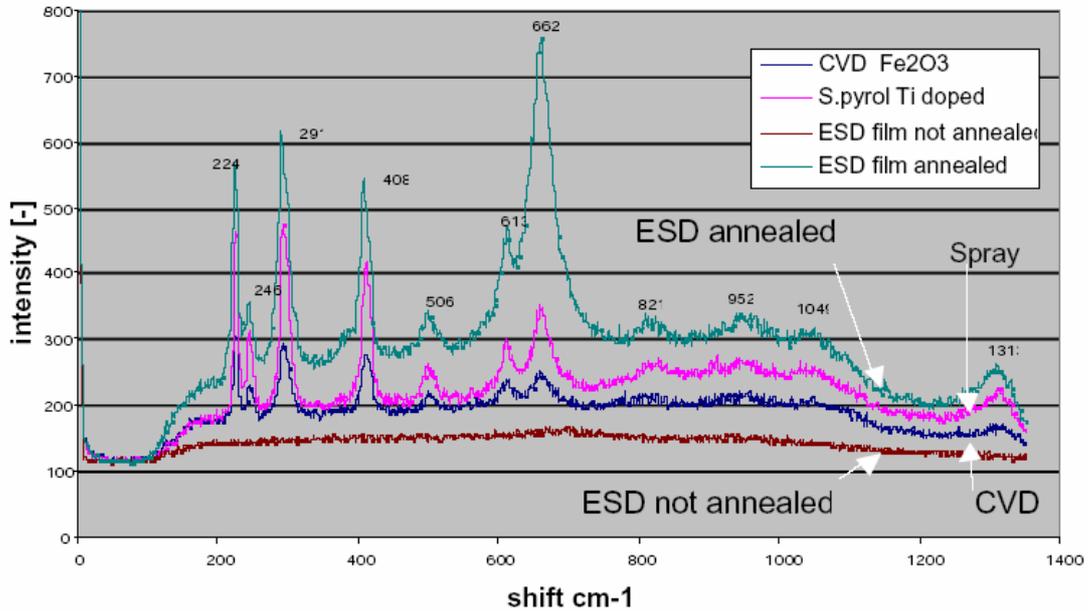


Fig. 3 Raman spectra of iron oxide films made by ESD, CVD and spray pyrolysis

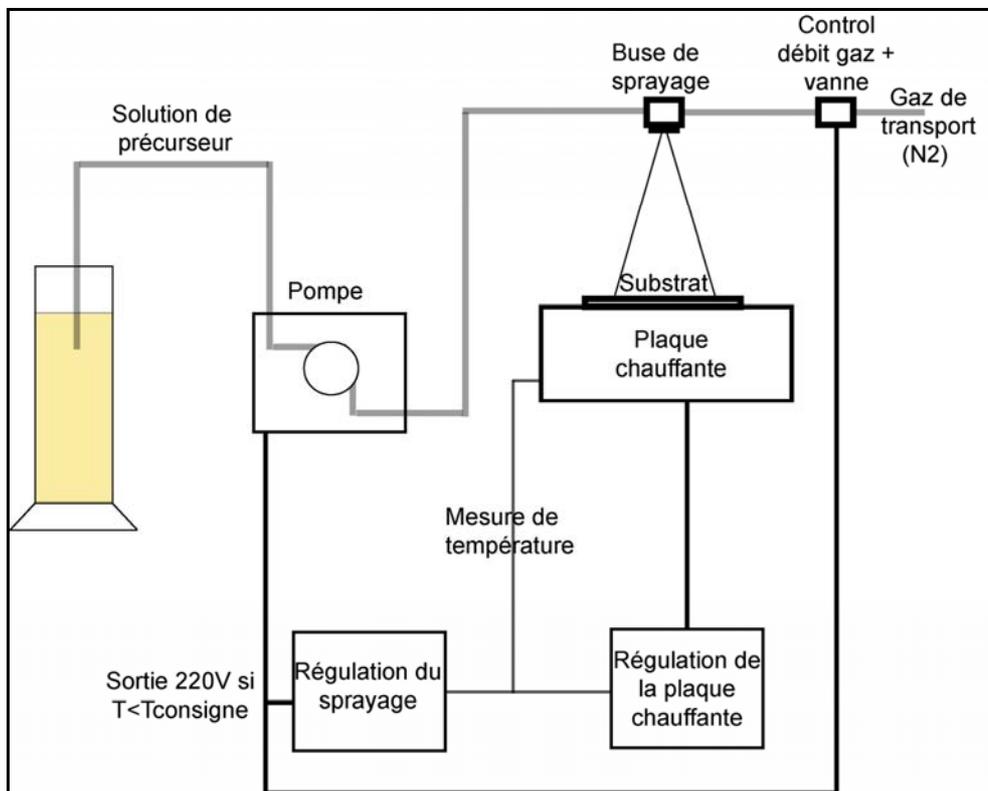


Fig. 4 Schematic drawing of the new spray pyrolysis set up

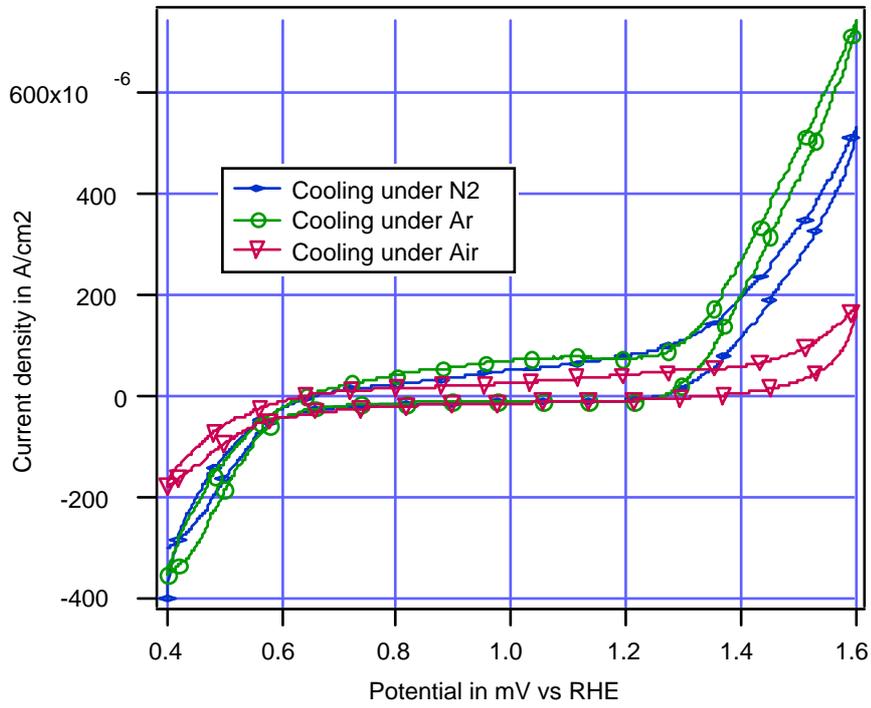


Figure 5. Current vs potential curves measured in 1M NaOH under 1.5AM for different films

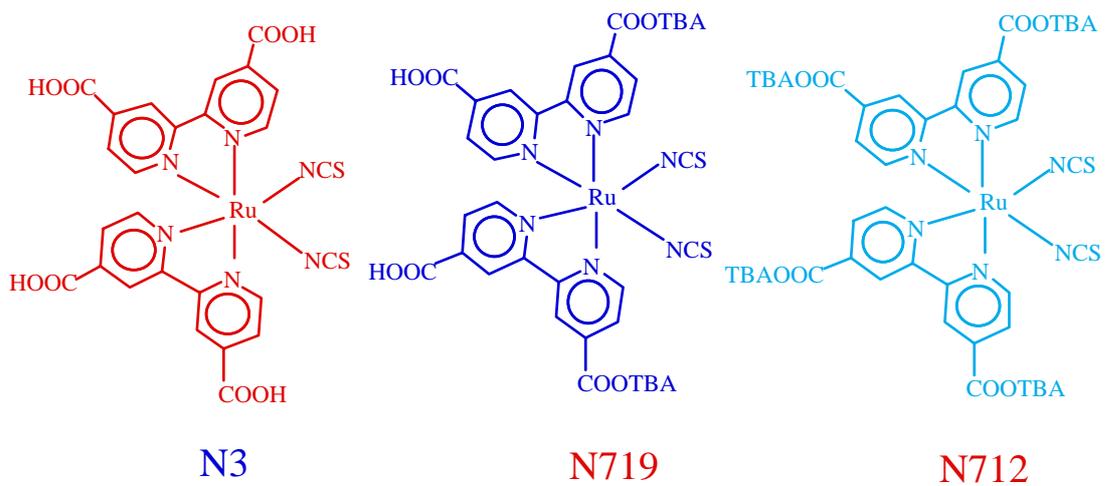


Figure 6. Molecular structures of the three complexes N3, 719 and 712.

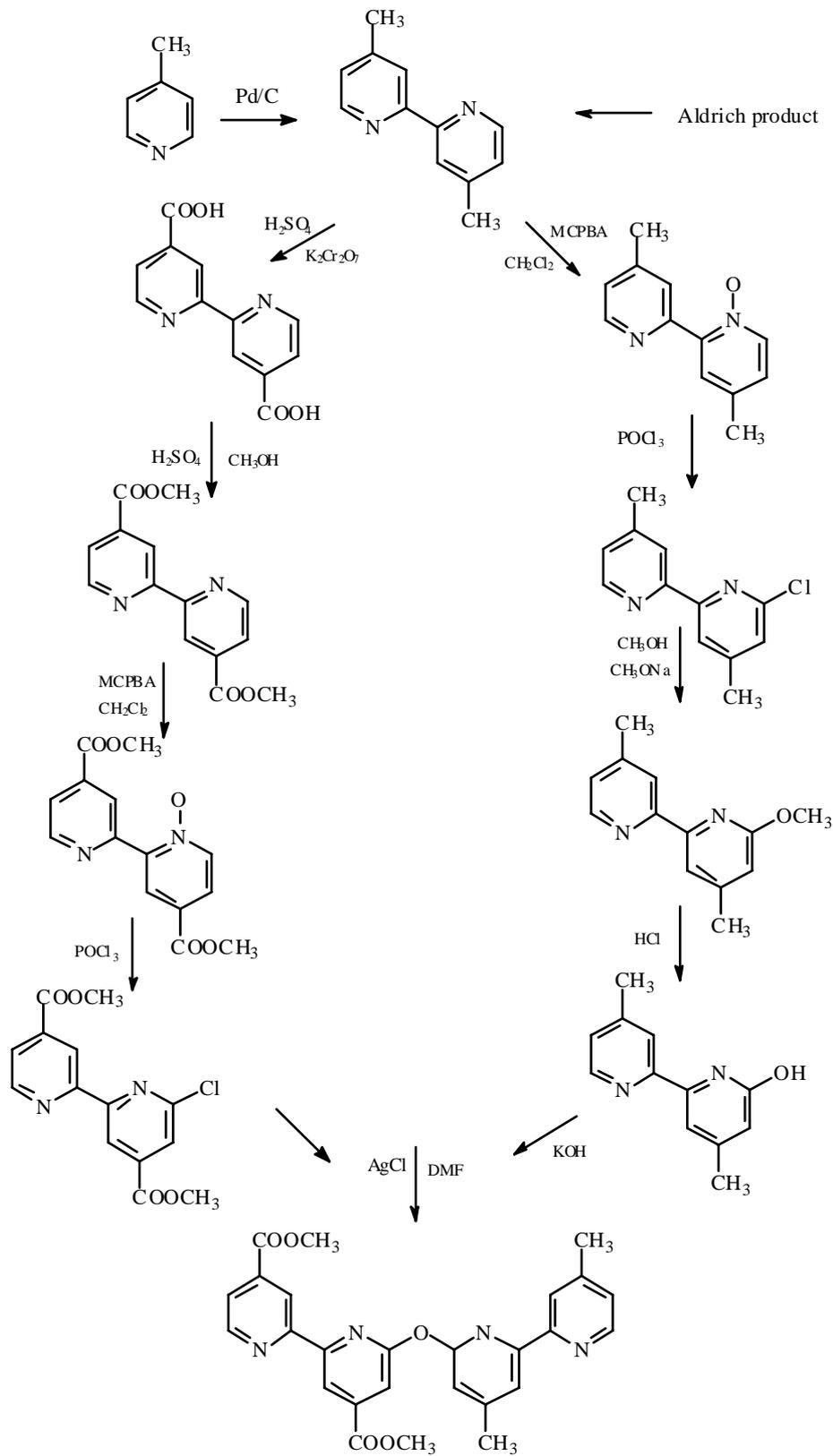


Figure 7. Synthetic scheme applied for synthesis of 4,4'-dimethyl-4'',4'''-dimethoxycarbonyl-2,2';6',2'';6'',2'''-quaterpyridine.

OFFICE FEDERAL DE L'ENERGIE

3003 BERNE

RAPPORT ANNUEL 2002

Pour les travaux de recherche définis dans le projet No 36826

No de contrat 85434

Titre du projet : La photolyse de l'eau et la production d'hydrogène et d'oxygène au moyen de l'énergie solaire

Résumé :

Nos recherches ont été axé plus particulièrement sur :

- 1) L'élaboration par pyrolyse-spray d'électrodes transparentes et photosensibles en oxyde de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hémattite). Ces photo-anodes produisent des courants de photo-électrolyse de l'eau de l'ordre de 4 à 6 mA/cm². Les améliorations qui ont conduit à ces résultats ont été possibles grâce à la maîtrise des paramètres suivants : température de pyrolyse, refroidissement des échantillons et compréhension des problèmes liés aux différentes qualités de verre conducteur. Des réponses spectrales sont présentées pour les deux types de précurseurs utilisés.
- 2) L'étude approfondie de la morphologie des films obtenus a été réalisée par spectroscopie Raman et par diffraction de rayons-X.
- 3) Le développement d'un nouveau concept de 3 électrodes "en ligne" conduisant à une augmentation significative de la quantité de lumière incidente absorbée.
- 4) La réalisation d'électrodes de tailles nettement supérieures (scaling-up) de 10 cm x 10 cm dans le cadre d'un projet de démonstration.

Durée du projet : 1 an
Mandataire : J. Augustynski
Rapporteurs : C. Jorand Sartoretti, M. Ulmann , B. Alexander
Adresse : Université de Genève
Chimie Minérale, Analytique et Appliquée
Sciences II ; 30 quai E. Ansermet
1211 Genève 4
Téléphone : 022 702 64 13

1-2 Goals, developments and results

I IMPROVEMENTS IN THE PREPARATION OF FERRIC OXIDE, α - Fe_2O_3 , FILMS.

This report describes new developments in the deposition of iron oxide thin films on conducting glass substrates using the spray-pyrolysis method. These coatings should not only be photoactive, but also transparent in view of their application in a tandem photoelectrolysis cell.

Following our previous experiments, we decided to continue the development using two different precursors in alcoholic solutions:

- 1) Chloride (type C) : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 2) Acetylacetonate (type A) : $\text{Fe}(\text{acac})_3$

We previously reported that the temperature of spray-pyrolysis for the type C electrodes ranged between 400 to 440 °C. In the case of acetylacetonate, thermal decomposition has been studied by thermogravimetric analysis (TGA) in air, showing that above 365 °C, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ starts to decompose to iron oxide. We deposited the films at 370 °C, in the same way as for chloride precursor and then continued the decomposition by raising the temperature of the films up to 550 °C for 30 min to 1 hour depending on the number of layers. At the end of the spray-pyrolysis, the samples are cooled under nitrogen atmosphere during 5 to 10 min.

To induce the alpha form during crystallisation of the iron oxide films (α - Fe_2O_3), we tried the addition of (α - Al_2O_3), which is isomorphous to the structure of hematite, into the spraying mixture, but did not obtain any significant improvement in the photocurrents.

Tin has also been tried as doping agent of the iron oxide films (introduced as 1 to 5% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), but the measured photocurrents were lower than those obtained with titanium dopant. Experiments are currently continuing to determine if a mixture of tin with other doping agents (Ti, Al, ...) could improve the efficiency of the iron oxide films.

IA PHOTOELECTROCHEMICAL RESULTS

UV-visible light

A xenon lamp (150 W, uv-visible wavelengths) has been used to measure the photocurrent-voltage characteristics of iron oxide thin films obtained using both kinds of precursors (type A and C).

The photocurrents listed below have been recorded at a potential of 0.6 V vs. NHE in a 1M sodium hydroxide solution.

The best electrodes of type C without added dopant were obtained for a small number of individual layers, e.g. 3, giving a photocurrent lower than 2 mA/cm². The adjunction of titanium(IV), as previously reported, raises the photocurrents up to more than 5 mA/cm². Different mixtures of Ti and Al have been tried showing that the amount of aluminium should not exceed 1% to maintain large photocurrents.

In the case of the precursor A, we observe a different trend. Apparently, dopants play a minor role and the number of applied layers can be much higher without affecting significantly the transparency of the film, which is not the case for the electrodes of type C.

The corresponding photocurrents are comparable with those for the electrodes obtained using the chloride precursor reaching more than 6 mA/cm² for the best electrodes.

Precursor	Dopant	Number of layers	Photocurrent measured at 0.6 V vs. NHE (mA/cm ²)
Chloride 42	No	3	1.78
Chloride 46	Ti(1%)	6	5.22
Chloride 141	Ti(5%)	6	5.40
Chloride 166T	Ti(5%)+Al(1%)	6	6.40
Chloride 104	Ti(5%)+Al(5%)	6	3.87
Acetylacetonate 170T	No	15	6.11
Acetylacetonate 177T	No	6	5.07
Acetylacetonate 116T	Ti(5%)	18	6.17
Acetylacetonate 111T	Ti(5%)+Al(5%)	23	4.15

Table 1

Spectral responses

The spectral photoresponses recorded for both kinds of electrodes (obtained using precursors A and C) have a similar shape. An important feature is that for C (chloride) type films, we still observe a photoconversion of 3.7 % at a wavelength of 550 nm and 1.07% at 600 nm. In the case of the acetylacetonate precursor, we measured 1.44 % at 550 nm and less than 1 % at 600 nm.

Fig. 1 shows the photocurrent efficiency versus wavelength curves for three films (measured at 0.7 V vs. NHE):

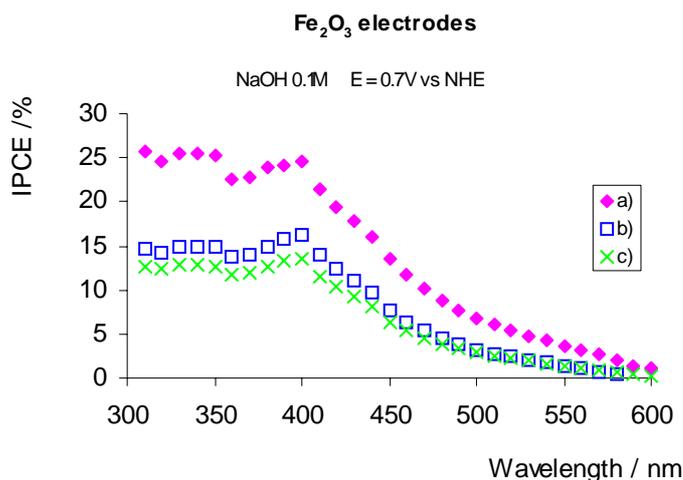


Fig. 1 Incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) % measured at 0.7 V vs. NHE in 0.1M NaOH for a) type C, doped with Ti 5% and Al 1%, 6 layers, b) type A, undoped, 12 layers c) type A, undoped, 6 layers

The quantum yield (IPCE) observed for the films of type A (acetylacetonate precursor) is enhanced with increasing the number of layers, as was previously observed for chloride type films, but it still remains lower than that for the C type films.

Morphological studies

Raman Analysis.

The crystalline composition of the samples can be readily obtained from Raman microscopy measurements. Spectra were recorded using a LabRam I Raman microscope, equipped with a CCD camera, operating in confocal mode, i.e. by closing the confocal pinhole to 200 μm . Employing this size of aperture with a 100 \times sampling objective, ensured an estimated sampling depth of 3 μm . The irradiation source was a frequency doubled Nd:YAG laser (532.0 nm) and spectra were recorded from a number of positions on the surface and were found to be highly reproducible. Figure 2 details the Raman spectra obtained for thin films prepared by the spray-pyrolysis from different precursors. These spectra are typical of those obtained from thin films formed with each of the given precursors.

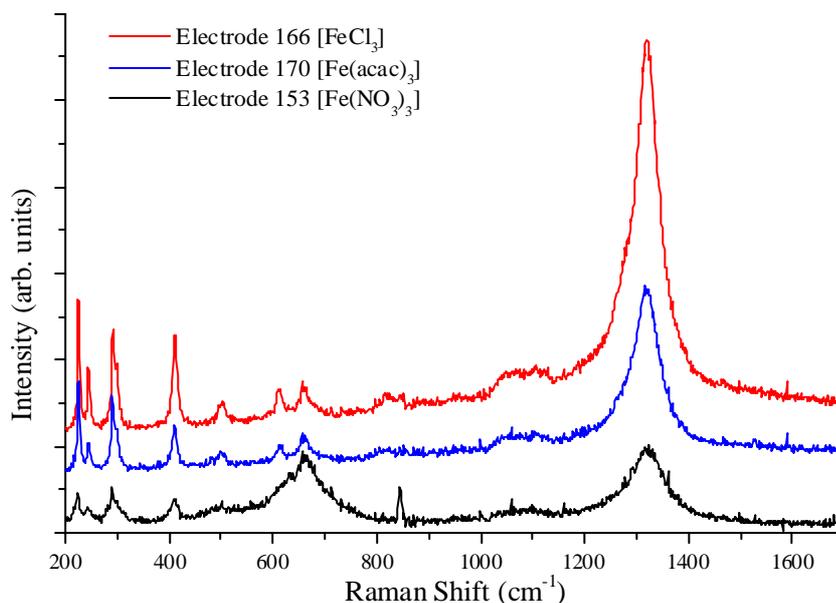


Fig. 2. Raman spectra of thin films of iron oxide prepared using different precursors.

Comparison with both our library spectra of pure iron oxide powders and literature data for iron oxide minerals¹ shows that the bands within the 200-625 cm^{-1} region can be readily assigned to hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The strong broad band centred *ca.* 1320 cm^{-1} is considered to arise from second order magnon resonance Raman scattering² and is present in the spectra of both our pure powders and of natural hematite minerals.

Table 2. Typical sample Raman peaks compared to minerals and powders.

Sample	Band positions (cm^{-1})							
Electrode 166	225.0	244.3	292.3	411.1	503.4	610.0	660.6	1321.0
Electrode 170	226.6	244.3	290.7	409.6	500.3	611.6	662.1	1316.8
Electrode 153	225.0	244.3	290.7	411.1	500.3	616.2	662.1	1321.0
Hematite (powder)	223.5	242.8	289.2	408.1	497.3	610.1		
Magnetite (powder)						540.7	665.2	
Maghemite (powder)							666.7	718.4
Hematite (mineral) ¹	226.7	245.7	292.5	410.9	497.1	611.9		1322
Magnetite (mineral) ¹						533.6	662.7	
Wüstite (mineral) ¹							652.0	

As can be observed from table 2, most of the bands that appear in the spectra can be assigned to hematite phonons with the exception of the band at *ca.* 660 cm^{-1} . Upon comparison with the Raman spectra of our powders (figure 3) and literature¹, this band can confidently assigned to magnetite, Fe_3O_4 . It is possible that this band could be due to other iron oxide species, most likely maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, or wüstite, FeO , however, both of these possibilities can be ruled out.

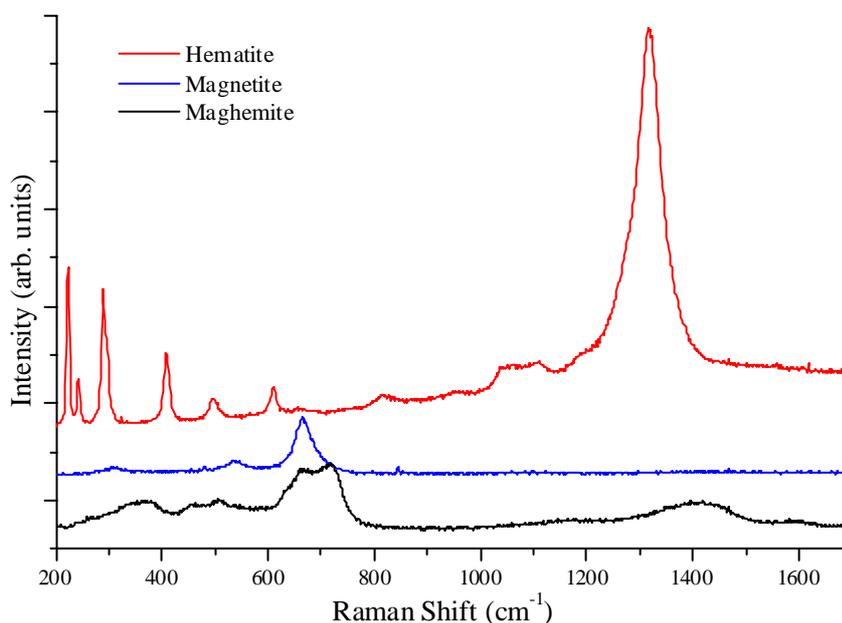


Fig. 3. Sample of library of Raman spectra of iron oxide powders.

As can be seen from figure 3, maghemite presents an unresolved doublet between 650 and 725 cm^{-1} , with the stronger band centred at 718 cm^{-1} . Wüstite has been reported to give a band at 652 cm^{-1} . It is also reported to be thermally unstable^{1,3,4} and thus may be unlikely to be present after the film preparation process. However, further investigation is needed to truly discount the presence of wüstite in the iron oxide films. The spectra in figure 2 do not show any evidence of hydrated forms of iron oxide, although this may be due to the relative scattering cross sections when compared to hematite. Determination of the size of the surface features from the low-frequency region is not possible due to the cut-off of the notch filter used. Furthermore, it has already been shown to be impossible to determine the size of Fe_2O_3 nanoparticles from the low-frequency region⁵.

The most striking feature of figure 2 is the notable difference in the spectra of the films prepared using FeCl_3 and $\text{Fe}(\text{acac})_3$ compared to those obtained using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ precursors. It is quite clear that the content of hematite is drastically reduced in the films prepared using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and that although the spectrum is dominated by the strong second order magnon scattering band of hematite, the magnetite band at 655 cm^{-1} is of equal intensity.

Given that the cross section of the band at 665 cm^{-1} of magnetite is *ca.* 7 times that of the second order magnon band, as shown in figure 3, it follows therefore that there is considerably less hematite present in electrode 153 compared to electrodes 166 and 170. Based on the spectra shown in figure 2, it is estimated that electrode 153 contains roughly 85 % magnetite (or possibly wüstite) and 15 % hematite. Samples prepared using FeCl_3 and $\text{Fe}(\text{acac})_3$ precursors should be expected to contain around 70 % hematite. It should be stressed that these numbers are estimates: an attempt to accurately quantify the relative concentrations of each component through modelling the spectrum of a thin film using a basis set of component spectra is underway. However, it has been suggested that using traditional dispersive spectrometers, the limit of detection of, say, magnetite in a binary mixture of hematite may be as high as 30 %³. It is hoped that this could be overcome using a confocal Raman microscope.

Given that the crystallinity and also the structure of the films are expected to be crucial to their performance it is notable that the composition, as determined by Raman spectroscopy can qualitatively follow the photoactivity of the electrodes. For example, figure 4 shows the Raman spectra of two electrodes prepared using a FeCl_3 precursor.

Here, the band at 661 cm^{-1} in the Raman spectrum of electrode 71 is more intense than the band at 410 cm^{-1} , which is assigned to hematite. Electrode 71 was found to afford poor photocatalysis, whereas electrode 166 gave good photoactivity. From figure 4, it can be seen that the band at 661 cm^{-1} has less than half the intensity of the hematite band at 411 cm^{-1} . This evidence, along with the photoactivity and composition of the Raman spectra of the $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -prepared electrodes indicate

that Raman microscopy is an extremely useful technique for probing the surface structure, furthermore, it is possible to gain qualitative information regarding the performance of the iron oxide films.

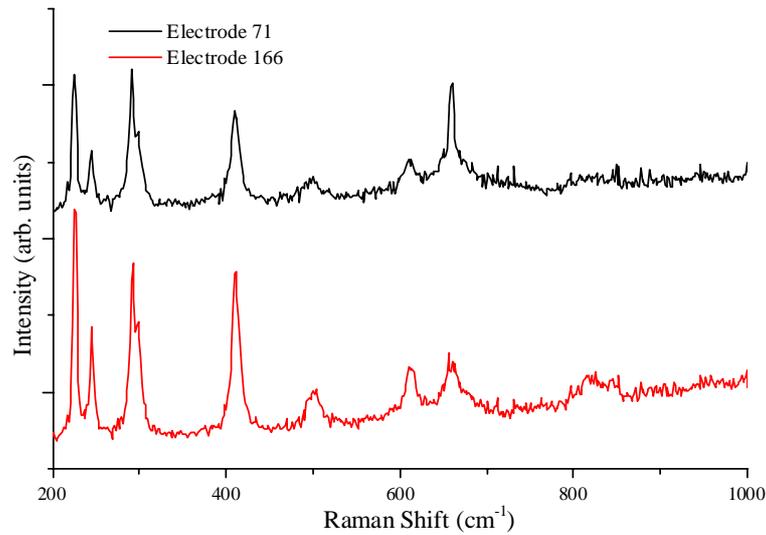


Fig. 4. Raman spectra of two FeCl₃-prepared electrodes.

X-ray diffraction (RX)

THE X-RAY DIFFRACTION MEASUREMENTS HAVE BEEN PERFORMED ON A BRAGG-BRENTANO-FOCUSSING, PLANAR GOEBEL-MIRROR DIFFRACTOMETER WITH GRAZING INCIDENCE, USING CR-K α RADIATION AND PSE DETECTOR.

The intense and sharp peaks observed in fig. 5 (indicated by blue lines) can be attributed to the SnO₂ overlayer on glass, crystallised as cassiterite, syn-SnO₂. The sharpness of these bands reflects high crystallinity of this species. In comparison, the α -hematite present in the film seems partly amorphous, but the presence of a well-crystallised fraction can be observed (indicated by the red lines) upon comparison with the X-ray diffraction pattern of pure hematite. Experiments are ongoing in an attempt to find a more precise correlation between the measured photocurrents and the characteristics of X-ray diffraction patterns observed for our electrodes.

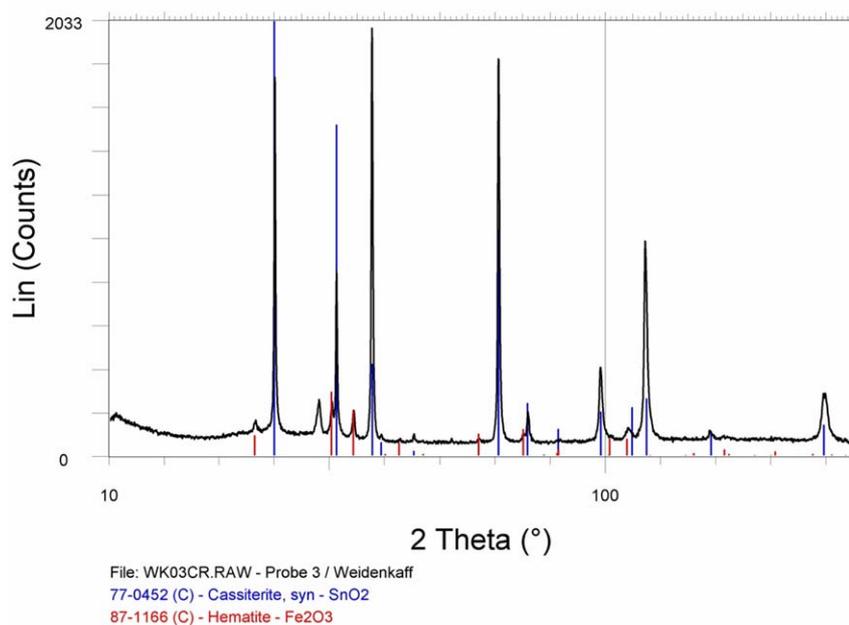


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of an iron oxide thin film (type C) deposited on conducting glass (bearing a SnO₂ overlayer) Triple photoelectrolysis cell.

Due to the presence of a short hole diffusion length in ferric oxide along with its relatively high resistivity, an increase of the film thickness above *ca.* 1 μm leads usually to a decrease in the photocurrents obtained under moderate anodic bias. However, such small film thickness imposes a severe limitation with regard to the portion of visible light absorbed by the semiconductor especially in the 450-550 nm range of wavelengths close to the band edge (under such conditions the penetration depth of incident light exceeds significantly the film thickness). In an attempt to overcome this difficulty, a photoelectrolysis cell has been constructed in which three thin film Fe_2O_3 electrodes were placed one behind another and connected electrically in parallel (*cf.* scheme 1). These electrodes were prepared using ferric acetylacetonate solution (precursor type A) since the corresponding films exhibit superior transparency to the wavelengths longer than 550 nm and are thus compatible with an application in a tandem PEC cell. Fig. 6 shows photocurrent-voltage curves recorded for each electrode separately and for the three electrodes connected together. In particular, the presence of a second electrode results in a significant improvement in the generated photocurrent.

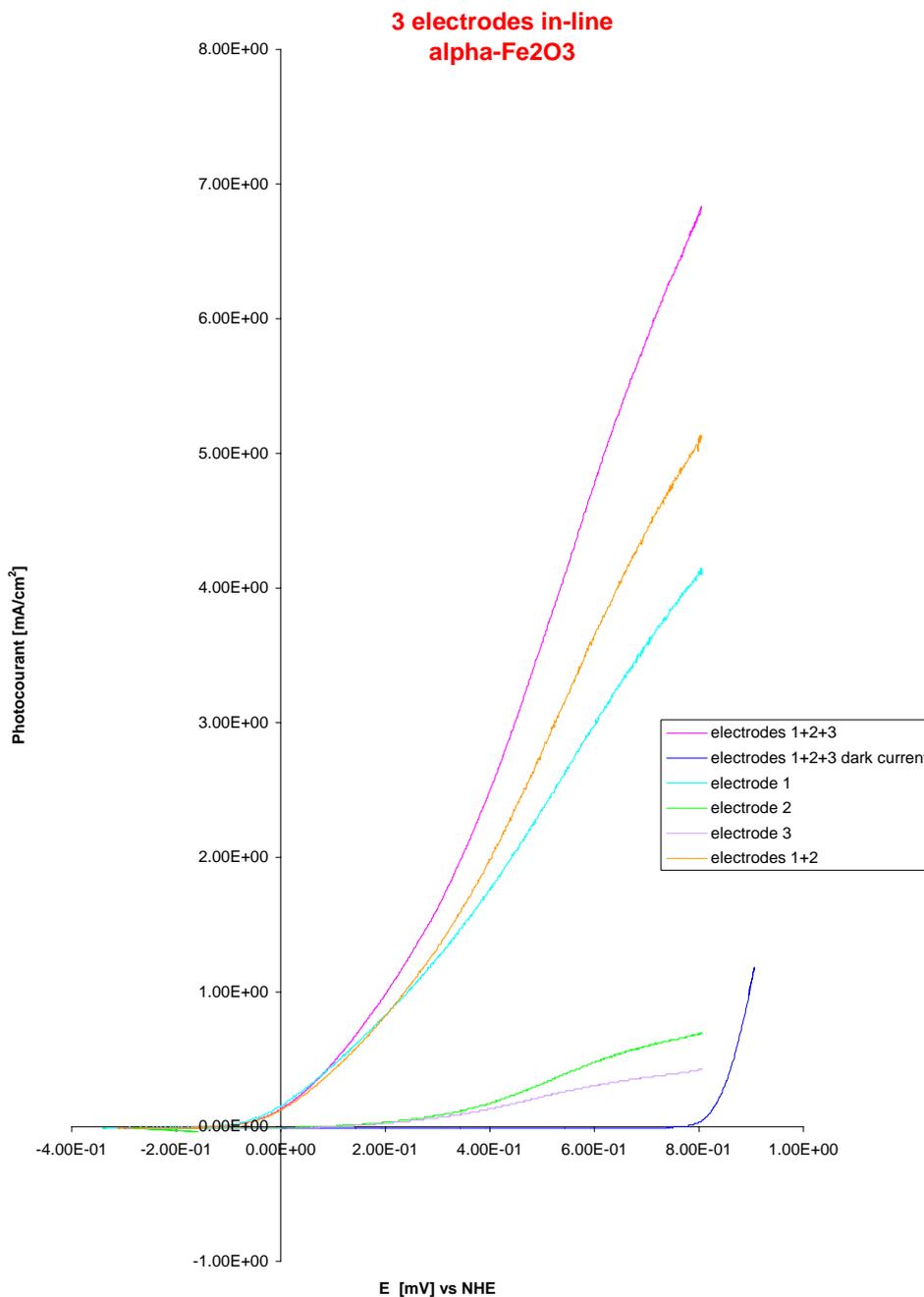


Fig. 6 Photocurrent-voltage curves for a three-photoanodes cell (using undoped electrodes of type A, 6 layers). Electrolyte NaOH 0.1 M, Xe lamp 150 W.

Scaling-up

At this stage of the project, an important objective pursued was the scaling-up of the photoelectrodes towards a size compatible with a tandem photoelectrolytic cell (PEC) demonstration device for water splitting. It is to be mentioned in this connection that studying of engineering solutions and building of demonstration systems are among the key goals of the proposed extension program of The Hydrogen Implementing IEA Agreement Annex-14. Until last summer, the ferric oxide photoelectrodes prepared and tested in our laboratory had the surface area not exceeding 1 cm². At the time of writing of the present report, the 10 x 10 cm electrodes are being tested in association with a liquid-junction photovoltaic (TiO₂-dye) cell of a similar size built by Solaronix (Aubonne). This scaling-up has required a reinvestigation of the spray-pyrolysis parameters in order to avoid temperature gradients along the sprayed conducting glass plates and to obtain the Fe₂O₃ films of homogeneous thickness and density. To minimize the ohmic losses along the substrate, the conducting glass plates covered with a series of thin silver lines (spaced *ca.* 1 cm apart) were employed. In a final version, the silver lines were covered with a fritted glass deposit in order to avoid the attack of silver by the sprayed precursor solution.

The 10 x 10 cm photoelectrodes were prepared using our standard FeCl₃ alcoholic solution containing 5% of Ti(IV) (added as titanium ethoxide). In fact, the exact control of the spraying temperature is less critical for the latter precursor than in the case of ferric acetylacetonate solution.

3 Collaborations

Collaboration avec le "National Institute of Materials and Chemical Research", groupe du Dr H. Arakawa, à Tsukuba (Japan).

La collaboration s'est également poursuivie avec nos partenaires américains de l'Annexe 14 IEA; soit le Dr John Turner au NREL -National Renewable Energy Laboratory- (Colorado) et avec le Dr Clovis Linkous à Florida Solar Energy Center.

Anke Weidenkaff, Université d'Augsburg (Allemagne)

Dr Georges Yasemides, CERAM (Angleterre)

4 PUBLICATIONS

Crystallographically Oriented Mesoporous WO₃ Films: Synthesis, Characterization, and Applications

Clara Santato, Marek Odziemkowski, Martine Ulmann, and Jan Augustynski
J. Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 10639-10649

Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Tungsten Trioxide Films

Clara Santato, Martine Ulmann, and Jan Augustynski
J. Phys. Chem. B **2001**, *105*, 936-940

Enhanced Visible Light Conversion Efficiency Using Nanocrystalline WO₃ Films

Clara Santato, Martine Ulmann, and Jan Augustynski
Adv. Mater. **2001**, *13* (7), 511-514

5 CITATIONS

- (1) De Faria, D. L. A.; Silva, S. V.; De Oliveira, M. T. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873-878.
- (2) Martin, T. P.; Merlin, R.; Huffman, D. R.; Cardona, M. *Solid State Commun.* **1977**, *22*, 565-7.
- (3) Thibeau, R. J.; Brown, C. W.; Heidersbach, R. H. *Applied Spectroscopy* **1978**, *32*, 532-535 .
- (4) Mellor, J. W. *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Longmans-Green: London, 1956; Vol. XIII.
- (5) Cataliotti, R. S.; Compagnini, G.; Crisafulli, C.; Minico, S.; Pignataro, B.; Sassi, P.; Scire, S. *Surface Science* **2001**, *494*, 75-82.

Schlussbericht Juli 2003

Projekt

The Solar Production of Zinc

Autoren	Prof. Dr. Robert Palumbo and Prof. Dr. Aldo Steinfeld
beauftragte Institution	Paul Scherrer Institut
Adresse	CH-5232 Villigen PSI
Telefon, E-mail, Internetadresse	056 310 3504. Robert.Palumbo@psi.ch ; aldo.steinfeld@psi.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	36849/76551
Dauer des Projekts (von – bis)	Januar 2000 - Dezember 2002

ZUSAMMENFASSUNG

We developed and tested two 10-kW solar thermochemical reactors (SLOPE and ROCA) for the thermal dissociation of ZnO(s) to its elements at temperatures above 2000 K. Both reactors respect the transitory nature of solar energy: the reaction proceeds with minimal delay when the sun is available and the reactors withstand the thermal shocks that often occur under the severe environment of transient intense solar radiation. The ZnO(s) for both concepts is directly heated by concentrated solar energy. The ROCA reactor concept has been patented and selected for further development.

The SLOPE reactor was used to establish reaction kinetics of the thermal decomposition of ZnO at a nominal N₂ pressure of 1 bar within the temperature range of 1950-2400 K. Flash Assisted Multi-Wavelength pyrometry was used to determine both the hemispherical emissivity of ZnO and its irradiated surface temperature for a given solar flux during the kinetic study. The decomposition rate is described well by the equation $m = 1.4 \times 10^9 \exp[-328,500/(8.314 T)] \text{ g m}^{-2}\text{s}^{-1}$. The uncertainty in the equation depends on temperature, but for temperatures near 2000 K it is $\pm 70\%$ at a 95% confidence interval. The emissivity of ZnO is 0.9 for temperatures above 1900 K. Numerical models that combine the reaction kinetics with heat transfer processes were developed which describe well the decomposition reaction both for a pellet of ZnO(s) and for the ROCA reactor. Initial experimental and numerical studies show that the reverse reaction: Zn + 0.5 O₂ under certain conditions can be described by a numerical model that presumes the reverse reaction is rate limited by the mass transfer rate of the Zn and O₂ to the reactor wall. Good agreement between the model and the experiment exists when the gases move through the reactor in the laminar flow regime and when the wall and gas temperatures are below the decomposition temperature of ZnO(s) but above the condensation temperature of Zn.

We further developed the SynMet process technology for co-producing Zn and syngas by the combined ZnO-reduction and CH₄-reforming. An improved vortex-flow solar reactor was designed, fabricated, and tested at PSI's solar furnace in the temperature range 1380-1676 K and for an input solar power between 3.6 and 5.7 kW. The reactor and peripheral components, including the quartz window at the reactor's aperture, performed trouble-free under approximate steady state conditions. High degree of chemical conversion (maximum conversion of ZnO: 100%; maximum conversion of CH₄: 96%) and reasonable energy efficiencies (maximum thermal efficiency: 22%; maximum exergy efficiency: 7.7%) were obtained.

An economic evaluation of the 2-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions predicts a unit cost of solar H₂ varying in the range 0.11-0.15 \$/kWh, based on its LHV and a heliostat field cost at 50 to 150 \$/m². Thus, the proposed cycle, if realized at an industrial scale, can be competitive with the electrolysis of water using solar-generated electricity.

Projektziele

The goal of this project was to advance the science required for the design of high temperature solar thermal chemical reactors. Of particular concern was developing the know-how required for designing an industrial scale solar reactor that can thermally decompose ZnO into its elements at temperatures near 2300 K. The products, Zn and O₂ are to be separated with a rapid quench.

An industrial reactor respects the transitory nature of solar energy. This constraint implies that the reaction proceeds with minimal delay when the sun is available, and it implies that the reactor withstands the thermal shocks that often occur under the severe environment of transient intense solar radiation. Secondly, the reactor must function reliably, even though the reactants reach temperatures above 2000 K under flux conditions available in a typical solar furnace. Because it is estimated that the heliostat field will represent up to 40% of the capital cost of a solar plant, an industrially interesting reactor must have high exergy efficiency. We define this efficiency as,

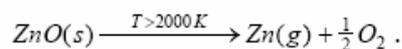
$$\eta = \frac{\dot{m}_{\text{ZnO}} \cdot |\Delta G^0_{\text{rxn}}|}{\dot{q}_{\text{solar}}} \cdot 100\%$$

where ΔG_{rxn} is the Gibbs function for forming ZnO(s) at room temperature from the products leaving the reactor.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Historical Background

The direct solar thermal decomposition of ZnO to its elements has been described as an attractive process for the storage of solar energy [1-9]. In this process, concentrated sunlight provides high-temperature process heat for the endothermic reaction



At temperatures near 2000 K, the reaction proceeds. Solar radiation is thereby directly converted into the chemical energy of Zn and O₂. To avoid their recombination at high temperature, the gaseous products can be separated by gas phase electrolysis or quenched [10-12, 1]. The solar energy stored in the condensed Zn phase may be used as the fuel in a fuel cell or battery. When H₂ is the desired fuel, it has also been suggested that the Zn be used to split water in an exothermic reaction. In either scenario, the ZnO is recycled to the solar furnace. The solar thermochemical cycle for Zn, H₂, and electricity generation is depicted in Figure 1.

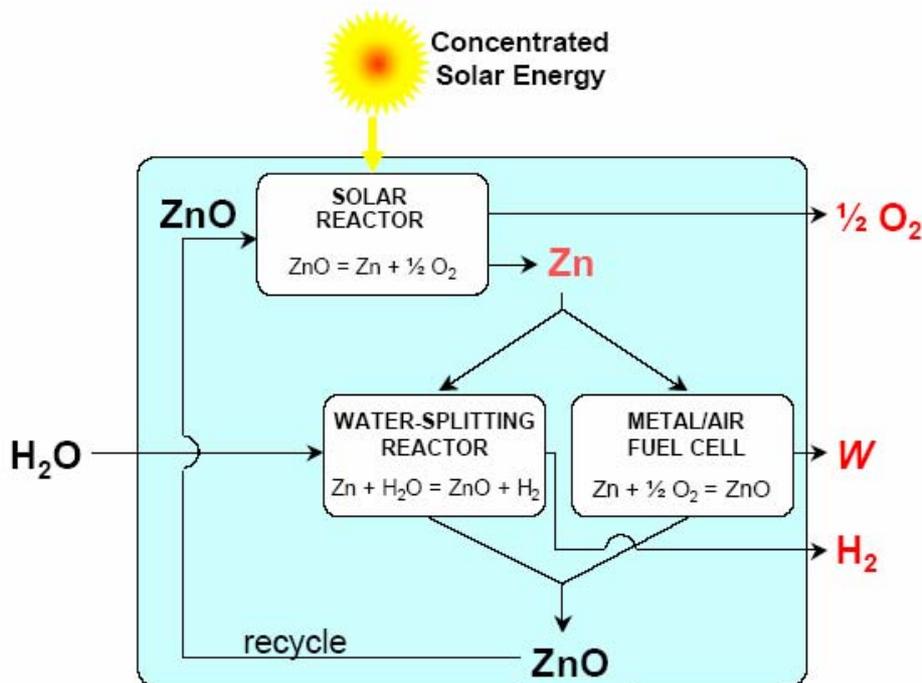


Figure 1: Schematic representation of the thermochemical cycle: In an endothermic, solar step, ZnO is thermally reduced into zinc and oxygen. Concentrated solar radiation is the energy source of the required high-temperature process heat. In an exothermic, non-solar step, zinc can either react with water to produce hydrogen or be used directly in a fuel cell or battery for generating electricity. In either case the resulting chemical product is ZnO, which is solar recycled. The net reaction is $H_2O=H_2+0.5O_2$; H₂ and O₂ are derived in different steps, eliminating the need for high-temperature gas separation.

At the start of this project, all of the work associated with a solar process for the thermal dissociation of ZnO was focused on the scientific frame work for the process: theoretical thermodynamic models of the process revealed the maximum exergy efficiency for decomposing ZnO; laboratory experiments were performed that verified Zn could be obtained at the exit of a solar reactor; numerical models were built to obtain first estimates as to how well the product gas mixture could be quenched. However, no one had reported on a reactor concept for effecting the ZnO decomposition; numerical models did not exist that described the potential performance of such reactors; and nothing was published on the mechanism of the Zn/O₂ recombination reaction. "The solar production of Zn" project was created as a step toward filling these voids.

General Description of Reactor Development Program

We designed, built, and tested two reactor concepts for the thermal dissociation of ZnO. The reactors were tested in PSI's 45 kW solar furnace. They are known as Slope and ROCA. Condensed but specific descriptions of experimental set-ups are included in the results section of this report in order to facilitate the understanding of the results. In this section we describe generally the development of the reactors.

The Slope Reactor

Besides wanting a reactor with features of one scaleable to an industrial level, we wanted a reactor flexible enough for testing how best to keep the window clean of condensed products, we wanted a concept for establishing the decomposition kinetics of ZnO, and we wanted a concept for exploring how best to quench the product gases. In other words, we looked to develop a reactor

that is as much industrial in nature as it is an experimental research tool for our 45 kW solar furnace.

A schematic of the reactor that met these conditions is shown below (Figure 2). The reactor chamber (1) is partly filled with pressed ZnO powder forming a slope (2) with an inclination of approximately 45 degrees. The surface of the slope is directly irradiated by concentrated solar radiation entering through a quartz window (3). The uppermost ZnO layers are dissociated, whereas the non-reacted ZnO bed serves as insulation to protect the reactor walls directly in line with the concentrated sunlight. The walls are made from inconel. Those walls above and in front of the ZnO are lined with zirconia or alumina insulation. These surfaces receive the less intense emitted radiation from the ZnO surface. At the lower end of the slope (4), the non-reacted ZnO overflow is collected and recycled. The reactor can be operated both in batch and continuous modes with respect to the ZnO. In the latter case, solid zinc oxide particles are continuously fed into the reactor (5) and ripple down the slope, thus avoiding the need for a carrier gas. The transparent window is kept clean by several inert gas streams (6) which prevent zinc vapor from condensing on the quartz window. The gaseous reaction products and the inert gas flow continuously through the reactor to a chimney (7) and out to the quench unit.

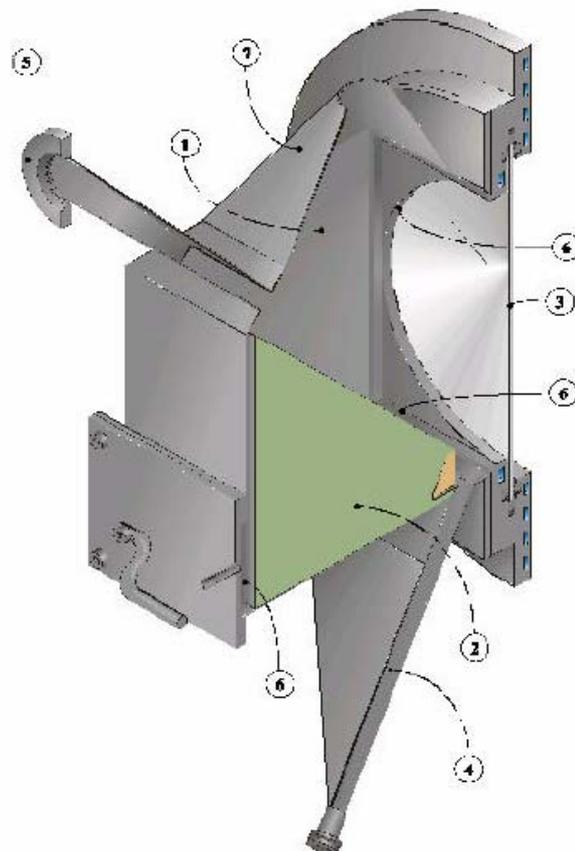


Figure 2: Schematic of a solar chemical reactor for the thermal decomposition of ZnO (SLOPE).

The ROCA Reactor

Figure 3 is a detailed schematic of the ROCA configuration. The main component is a rotating conical cavity-receiver (#1) made of Inconel steel that contains the aperture (#2) for access of concentrated solar radiation through a quartz window (#3). The solar flux concentration may be further augmented by incorporating a CPC (#4) in front of the aperture. Both the copper-made

window mount and the aluminum-made CPC are water-cooled and integrated into a concentric (non-rotating) conical shell (#5). The reactants are ZnO particles, which are fed continuously along the axis into the rotating cavity by means of a screw powder feeder located at the rear of the reactor (#6). The centripetal acceleration forces the ZnO powder to the wall where it forms a thick layer of ZnO (#7) that insulates and reduces the thermal load on the inner cavity walls. The gaseous products Zn and O₂ are swept out of the chamber by a continuous flow of inert gas that enters the cavity-receiver tangentially at the front (#8) and exits via an outlet port (#9) to a quench device (#10). The purge gas also keeps the window cool and clear of particles or condensable gases. With this arrangement, concentrated sunlight impinges directly on the top surface of the ZnO layer. This efficient heating condition leads to a system with a low thermal inertia and excellent thermal shock resistance. The ZnO serves simultaneously as radiation absorber, thermal insulator, and chemical reactant.

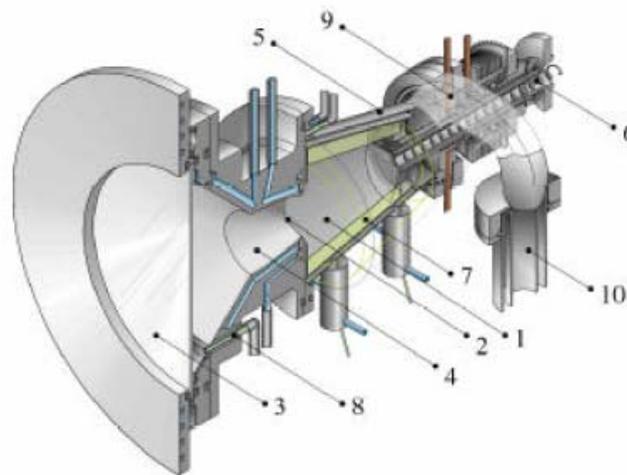


Figure 3: Schematic of a solar chemical reactor for the thermal decomposition of ZnO. 1= rotating cavity-receiver, 2 = aperture, 3 = quartz window, 4 = CPC, 5 = outside conical shell, 6 = reactant feeder, 7 = ZnO layer, 8 = purge-gas inlet, 9 = product outlet port, 10 = quench device.

Results

The Decomposition Kinetics of ZnO and First Steps toward a Heat Transfer Model

The Slope Reactor was modified slightly from Figure 2 during kinetic experiments. It was changed so that a ZnO pressed pellet could be located within the reactor at the focal point of PSI's 45 kW solar furnace. Section numbered (2) in figure 2 was replaced by a block of stabilized ZrO₂ insulation. In the center of the insulation, at the focal point of the solar furnace, a receptacle within the insulation block accepted the nominative 30 mm diameter 150 gram pre-sintered ZnO cylinder pellet. The front face of the cylinder was parallel to the reactor window. The experimental situation approached that of one-dimensional heat transfer along the pellet's axial direction.

The front surface temperature of the pellet was measured with the Flash Assisted Multi-wavelength Pyrometer developed in the Physical Science Group. The device also established the hemispherical emissivity of the ZnO. The mass of the ZnO pellet was measured before and after an experiment. The change in mass over the course of the reaction time divided by the irradiated surface area of the pellet determined the mass flux. The temperature measurement along with the mass flux rates were used to establish a quantitative expression for the decomposition rate of ZnO. In determining the rate expression, we assumed that the decomposition reaction took place on the irradiated surface of the ZnO.

We found that the decomposition rate is described well by the equation [13],

$$\dot{m} = 1.4 \times 10^9 \exp\left(\frac{-328,500}{8.314 T}\right) \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

The uncertainty in the equation depends on temperature, but for temperatures near 2000 K it is $\pm 70\%$ at a 95% confidence interval. Details of the uncertainty analysis are found in Appendix A. The emissivity is 0.9 for temperatures above 1900 K.

Our kinetic expression differed from that of one published in the literature by Hirschwald [14]. As we expected, the major change between our kinetic expression and that found by Hirschwald was with regard to the pre-exponential term. Also as expected and in agreement with Hirschwald, we have an activation energy that is about 67% of the oxide's enthalpy of vaporization. Figure 4 shows the agreement between the experimentally measured decomposition rates and the calculated ones with the new kinetic expression. Also shown in this figure are the calculated rates using the kinetics described by Hirschwald.

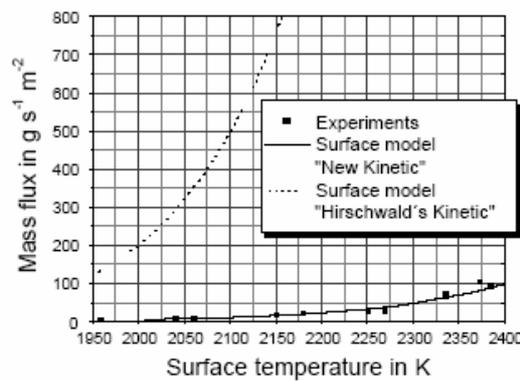


Figure 4: Comparison of measured and calculated mass flux as a function of temperature [13].

Furthermore, a one-dimensional unsteady and steady state heat transfer model that includes the physical processes radiation, conduction, and chemical decomposition was developed using the above expression for the reaction rate. The model predicts the measured steady state ZnO surface temperatures and the time to reach steady state. Figure 5 illustrates remarkable agreement between measured and calculated temperature profiles within and on the surface of the ZnO as a function of time [13]. (See Appendix B for Model description).

In summary, this aspect of work done with "Slope" enabled us to obtain a good understanding of the physical-chemical properties of ZnO. We are now in a position to use this understanding to predict the performance of our ZnO reactors and compare our predictions with our experimental results.

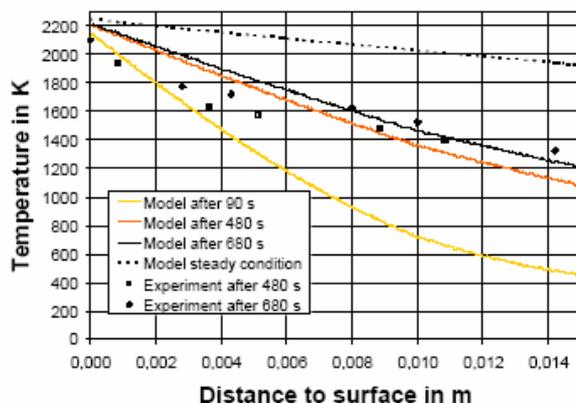


Figure 5: Measured and calculated temperatures vs. distance within ZnO solid for a solar flux of 170 W cm^{-2} [13].

The SLOPE Reactor as an Industrial Device for Producing Zn

This reactor was designed so that the reactants are directly heated by solar radiation. It was used in our solar furnace to decompose ZnO to its elements at temperatures ranging from 2000 K to 2400 K. The effective thermal inertial of the system is low: The ZnO surface temperature increased from 300 K to over 2200 K in a matter of seconds. The inconel reactor walls stayed well below their upper usable temperature limit of 1300 K. We thus conclude that the reactor concept adequately deals with the transitory nature of sunlight.

The direct heating condition introduced the challenging design requirement of keeping the window clean. We addressed the problem by developing a protective curtain of inert gas on the window. Finding the appropriate flow patterns and rates was determined experimentally. The details can be found in ref. [15].

Figure 6, however, gives some of the detail as to how the flow patterns were developed on the window. The manifold showing flows 1-3 is located at the bottom of the reactor and along the length of the window. The flow rates and orientations 1-3 were varied between experimental campaigns.

We learned that keeping the window clean requires controlling buoyancy driven flows near the window, avoiding flow induced pressure sinks near the window, and minimizing the pressure drop for flow through the reactor's chimney. Furthermore we were able to keep the window functionally clean for more than one hour of operation.

The qualitative fluid mechanics experimental studies led us to a solution for keeping the window clean for this particular reactor. The work, however, does not lead us to general definitive statements of how to keep windows clean for any reactor geometry, size, or chemically reacting system. More basic work is needed in the field of computational and experimental fluid mechanics before one could achieve such generality.

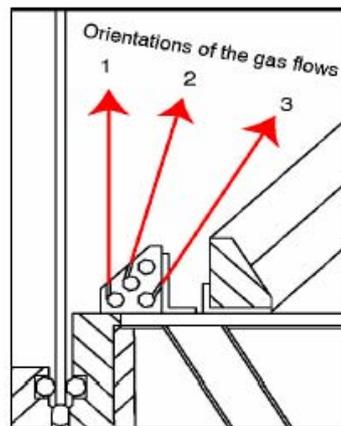


Figure 6: Orientation of gas flow in the SLOPE reactor. [15]

The ROCA Reactor as an Industrial Device for Producing Zn

A number of experiments were conducted with this reactor. Figure 7 is indicative of the reactor's thermal response [16].

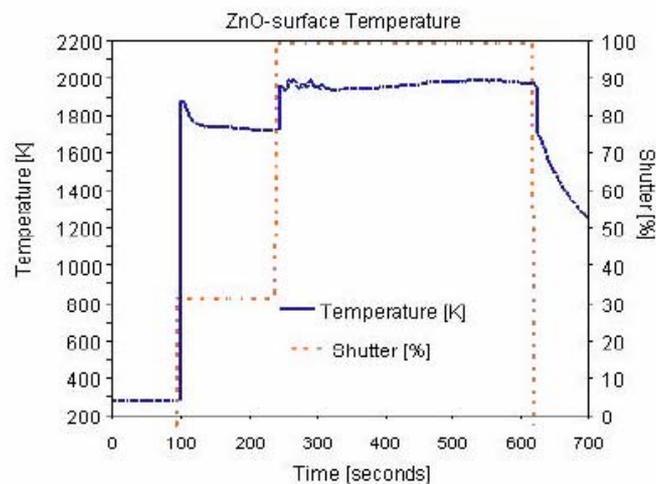


Figure 7: Solar cavity-receiver temperature during high flux solar irradiation. Solar input power was 6.3 kW with an average solar flux of 2228 kW m² over the aperture. Also plotted is the shutter position of the furnace. (100% = full power).

It is clear from the profile that the reactor has little effective thermal inertia: as soon as the furnace shutter is opened to 33%, the ZnO surface temperature increases at a rate greater than 1000 K s⁻¹. We also observed the immediate start of the reaction when the shutter was fully

opened, and the temperature at the conical shell did not exceed 900 K, corroborating that ZnO acts to some extent as a thermal insulator. In short, the reactor respects the transitory nature of sunlight and is constructed from conventional materials.

As mentioned above, our research effort with the slope reactor led us to a quantitative expression of the ZnO decomposition kinetics. Because the SLOPE reactor is not a cavity receiver, we carried out a number of experiments with a ROCA reactor in order to establish if the rate expression would hold under the geometric conditions of ROCA. In these experiments, pellets of ZnO with known starting mass and surface area were placed into a specific position within the ROCA cavity. The temperature was measured with a solar blind pyrometer. The mass changes on the pellets were established at the end of the experiment. The experimental reaction rate, the change in mass divided by the time of the run at the reaction temperature, was compared to calculated values using equation 1. Table 1 shows that the difference between the experimental and calculated values is within the uncertainty interval of the rate equation.

Experiment	Surface area ZnO sample in m ²	Reaction Temperature K	Reaction Time in seconds	Experimentally Measured Mass Change in grams	Calculated Mass Change in grams
March 2002 6 th	7.00 *10 ⁻³	1900	600	10.0	5.46
March 2002 8 th	2.42*10 ⁻³	2125	1580	44.0	44.0
March 2002 11 th	2.90*10 ⁻³	1790	1170	1.13	1.24
March 2002 25 th	1.62*10 ⁻³	1950	1800	17.8	13.0
March 2002 27 th	1.44*10 ⁻³	1890	1200	3.38	2.02
March 2002 28 th	1.18*10 ⁻³	1980	1200	7.33	4.30

Table 1: Comparison between experimentally measured ZnO(s) mass change and the calculated mass change.

Because of this good agreement, we began the process of building a numerical model that linked the heat transfer processes to the chemical kinetics of the decomposition reaction for predicting reactor cavity temperatures and the exergy efficiency of the reactor for given solar flux inputs.

The details of the model can be found in ref. [17]. Here we present only a visual schematic (Figure 8) of how the model was built and the numerical results. Firstly the geometry of the reactor is defined with the inner portion of the reactor divided into a number of surfaces. Secondly, the model has two modules that interact with each other in an iterative manner. The module on the right establishes how the radiation is distributed within the cavity. The module on the left establishes how the absorbed radiation interacts with the cavity surfaces. Some surfaces may be reactants as is the case with the ZnO reactor described above. In this case, a portion of the energy is used to effect the ZnO decomposition reaction. Another part is conducted through the surface and out into the environment surrounding the cavity, a portion is convected away from the surface by any carrier gas that may be flowing through the reactor, and finally some of the absorbed energy is emitted from the surface as IR radiation. Because the energy distribution behind the surface and the radiation distribution on the surfaces are dependant on the unknown surface temperatures, the numerical solution to the energy distribution begins with a guess of the surface temperatures. Through an iterative process involving both modules which forces an overall energy balance on all surfaces, the cavity temperatures can be established for a given solar input.

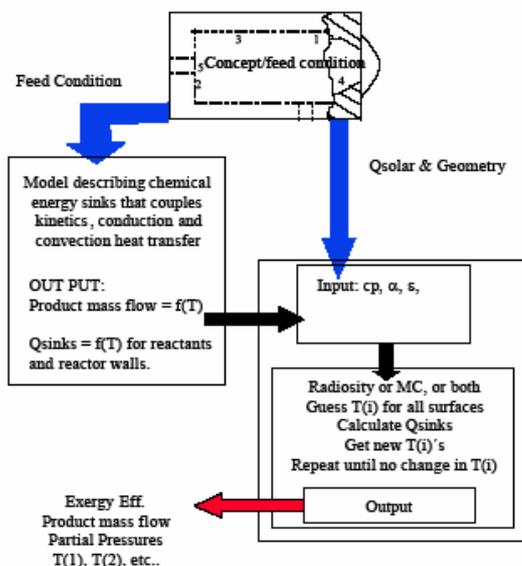


Figure 8: Schematic of the flow diagram for a general numerical model linking heat transfer and chemical kinetics. [17]

In order to make our first numerical estimates of the projected performance of the ROCA reactor, we prescribed an energy heat sink on surface 3 shown below in Figure 9. A finite difference model was used to establish a steady state heat sink as a function of temperature. Surfaces 2, 4, and 5, were presumed to be adiabatic. Surface 1 was given a radiosity value equivalent to the solar flux entering the cavity. The temperature of surface 6 was prescribed as 300 K. The radiosity exchange method with analytically determined and Monte Carlo determined view factors established how the radiation is distributed in the cavity. (This module could have used the Monte Carlo ray tracing method for the complete solution to the heat transfer problem.)

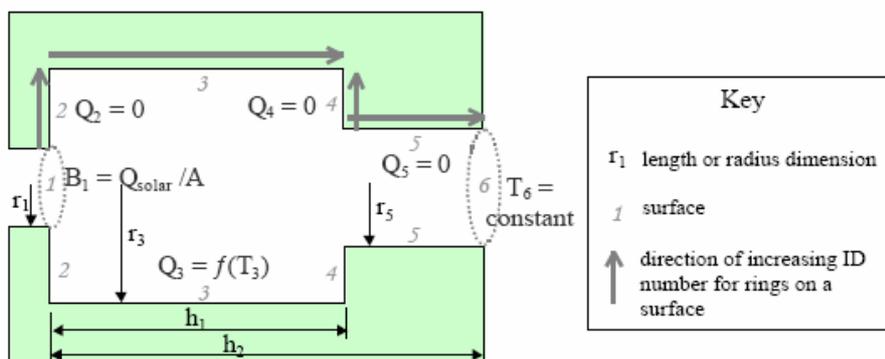


Figure 9: Model of ROCA reactor.

Figure 10 gives a portion of the numerical results for a 6.75 kW solar input through a 60 mm aperture. It is important to note, that they are ideal results in that several surfaces are considered as adiabatic and the heat sink on the reacting surface does not include convective heat transfer to a carrier gas flowing through the cavity. Thus they represent an upper limit on what one might expect for the performance of the ROCA reactor with this specific geometry and concentration ratio. One sees the estimated temperature distribution. The maximum wall temperature is 2020 K and occurs in the front quarter of the reactor. These temperatures lead to a Zn production rate of 0.16 g/sec. Using equation 1, the exergy efficiency is calculated as 11.2 %.

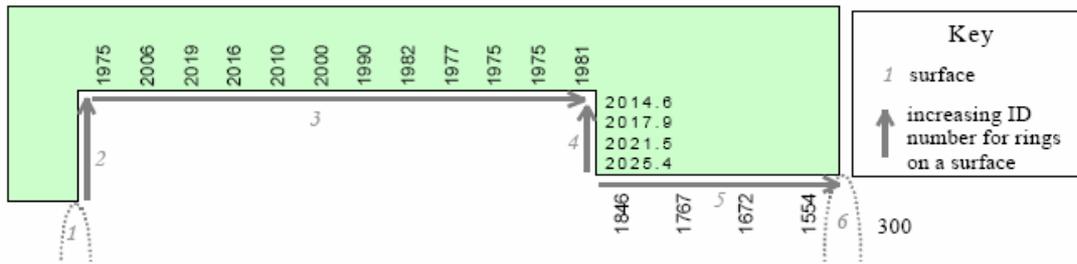


Figure 10: Calculated temperature distribution in ROCA reactor.

More modeling work is needed so that we describe even better the actual physical processes in the ROCA reactor. But one can argue these initial results suggest we have a good reactor concept for effecting the ZnO dissociation reaction: the Zn production rate and temperature distribution are reasonable for 6.75 kW solar input. The exergy efficiency is also reasonable for a small scale device: the average flux concentration ratio in the aperture was only 2400 suns and the hot cavity is exposed to a 300 K sink at the reactor exit where nearly 20% of the heat loss exits. When the concentration ratio is doubled the cavity temperatures increase by about 100 K and the exergy efficiency approaches 30%, an extremely good value for a small scale reactor.

We don't yet have a complete validation of the above model, partly because we continue to improve it. But we conducted an experiment where we estimated the temperature distribution in the ROCA reactor while it was experiencing a similar power input as to that in the model. The following figure is a photograph of ZnO pellets that were placed in the ROCA reactor from the front to the back of the cavity. Pellet one was located at the front of the reactor cavity and number 6 was at the rear of the cavity. It is clear that the temperature could not have been uniform throughout the cavity. The measured temperature of pellet 2 was 1925 K. The temperatures were estimated for the other samples: the reaction kinetics described above was used along with the measured mass changes to estimate the temperatures. The front pellet temperature, which is located nominally at the location where we calculated a temperature of 2020 K, was estimated to be 2083 K. And the back pellet, located nominally where the calculated temperature is 1975 K, was estimated as 1870 K. Thus our first numerical model of ROCA predicts similar, but higher temperatures than experimentally determined ones. Both the experimental and the numerical work predict a temperature gradient within the cavity, but the measured one is steeper than the numerical value, a result that is not surprising given the assumption of an adiabatic wall at the rear of the reactor in the model. Although not a complete validation of our numerical model, these results add credence to the numerical predictions of reactor performance.

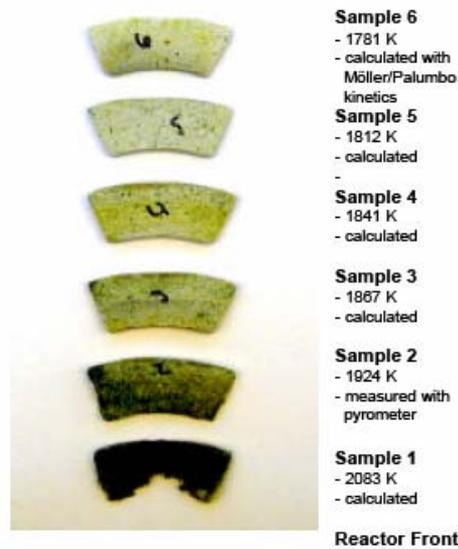


Figure 11: Experimentally determined temperature distribution in ROCA reactor.

It was never possible to experimentally estimate the exergy efficiency of the reactor, because we were unable to establish a good mass balance. We learned that a substantial amount of the gaseous products did not exit the reactor; they diffused into the ZnO(s) layer and into the insulation. This unexpected result has a serious consequence for the reactor concept: It will be necessary to find a material for the inner cavity that is nearly gas tight, on which a thin layer of ZnO(s) can be continually added to the reactor. The ZnO layer must be thin so that the temperature at the interface of the ZnO and the nearly gas tight material is essentially at the decomposition temperature. This requirement prevents the re-oxidation reaction from occurring within the reactor.

We did not develop a reliable system for both rotating the reactor cavity and feeding the ZnO particles continuously. These problems are not of a fundamental nature, but they must be resolved if the reactor is to be practically operational.

The Reverse Reaction

The Zn yield at the exit of a quench device depends on the cooling rate of the gases and the rate at which Zn/O₂ recombine to form ZnO(s): A high Zn yield implies that the products experience a temperature-time history in which they are quickly brought through high temperatures, where the oxidation reaction is important, down to low temperatures, where oxidation is not important, so that one avoids significant loss of Zn. The answer to the pertinent question, "Can a quench lead to high Zn yields?" depends on whether or not nature prescribes a cooling rate that is technologically possible. We thus need to know the rate of the recombination reaction before we can assess the potential of a quench.

In this study, we presumed that the Zn/O₂ reaction takes place heterogeneously. With this assumption, we studied the reaction at temperatures below the decomposition temperature of ZnO but above the condensation temperature of Zn. Thus the available surface on which the reaction could take place was essentially the wall of the reactor.

The Zn+O₂ reaction was studied in the nominal temperature range of 1100 -1275 K by vaporizing Zn(l) to Zn and then mixing the vapor with O₂ entrained in Ar. Figure 12 is a schematic of the set-up. The outer shell of the set-up is a 1 m long 60 mm diameter quartz tube that is mostly enclosed within two electric furnaces. A crucible filled with Zn is moved into the left portion of the quartz tube after the temperatures within the two furnaces are stable at the values desired for an experiment. Two streams of Ar, preheated to a desired operating temperature, enter the Zn vaporizing cham-

ber of the tube. One stream flows directly over Zn(l) and transports Zn to a mixing zone. The other Ar stream flows directly to the mixing zone.

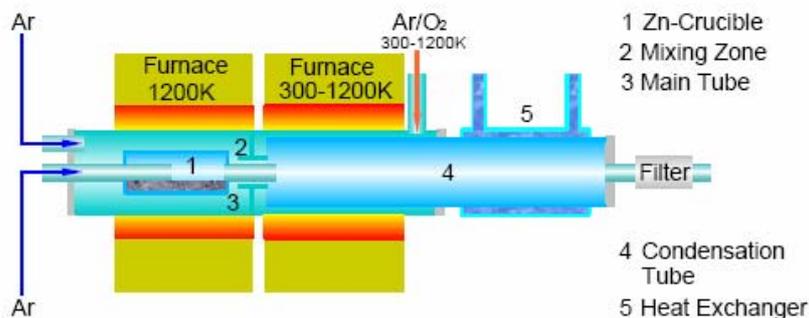


Figure 12: Schematic of the experimental set-up for studying Zn + O₂ reaction.

The mixing zone is located at the front of a second quartz tube, labeled the condenser. It is coaxial with the first tube. This second tube about 0.75 m long and 24 mm diameter extends from the entrance of the second furnace out beyond the furnace's exit. A mixture of Ar and O₂ is preheated as it flows within the annulus between the two tubes to the mixing zone. The second furnace sets the gas temperature for 0.3 meters of the condenser length. For the purpose of this investigation, we call this region the reaction zone. As the hot gas flows through the condenser, ZnO(s) can form on the wall. As the gas leaves the region enclosed by the furnace, it enters a zone where the condenser is cooled. Zn and ZnO(s) can form on the wall or on droplets of Zn or crystals of ZnO(s) carried in the gas. This entrained material is collected in a filter at the exit of the condenser tube.

The primary experimental variables were the molar ratios of Ar to Zn and O₂ to Zn, the total molar flow rate, the temperature of the reaction zone, and the duration of the experiment.

The Ar to Zn molar ratio was varied nominally from 50 to 250. These values were chosen, because we expect to see such ratios in the solar process. The ratio was always high enough to prevent Zn condensation in the reaction zone. The O₂ to Zn molar ratio was near 0.5 in order to best represent the products from the solar dissociation of ZnO(s). The flow rates were chosen so that the Re number within the reaction zone was nominally 50. Such a value served two purposes. Firstly, it enabled the velocity distribution at the entrance to the reaction zone to rapidly develop to the fully developed profile. Having a well-defined velocity profile over much of the reaction zone simplifies a mathematical description of the physical processes within this zone. Secondly, a low Re number flow means the gas in the entrance region has a significant radial velocity component. This flow situation helps insure good mixing of the gases near the center of the tube. The temperature range was bound by the upper limits of our furnaces and our desire to study the oxidation reaction at temperatures above the condensation temperature of Zn. A typical experiment lasted nearly 35 minutes. This timeframe insured that more than 90 % of the experiment occurred with constant and stable Zn flow rates. It also insured that we obtained measurable quantities of ZnO in the reaction zone.

At the start of an experiment, the condenser tube is weighed. At the end of an experiment, after the apparatus cools to room temperature, the tube is again weighed. The mass difference establishes the total amount of products deposited on the tube. The product distribution is also established within the reaction zone. 5 mm sections of the tube are cleaned and the tube is re-weighed after each cleaning, until the entire reaction zone is clean. This mass difference after each cleaning yields the amount of products that formed at a given location within the tube. The uncertainty in the mass measurements is $\pm 2\%$ at a 95% confidence interval. The mass of the products that formed in the cold region of the condenser tube is also determined. These products are subjected to a quantitative X-ray diffraction analysis in order to ascertain the percentage of Zn within these products. The uncertainty in the Zn measurement is $\pm 10\%$.

We hypothesized that the oxidation reaction would occur on the wall of the reaction tube and be limited either by the rate at which Zn and O₂ diffused to the wall or by a chemical reaction rate. We further presumed that the chemical reaction rate is proportional to some power of the Zn and O₂ partial pressures, and is proportional to the wall's surface area. Working with each of these models, we looked to establish which hypothesis, if either, adequately describes the experimental observation.

We found that the formation of ZnO is best described by a model that presumes the rate of the Zn/O₂ is limited by the mass transfer of the two gases to the wall of the reactor.

We developed a model that presumes Zn and O₂ diffuses in the radial direction to the wall of the reaction tube on which the molecules react instantly to form ZnO(s). The bulk flow within the tube is assumed to be fully developed laminar flow. The model further presumes steady state radial mass transfer governed by Fick's Law for which the binary diffusion coefficients of Zn in Ar and O₂ in Ar are presumed to adequately describe the diffusion coefficients.

The physical situation is thus described by the following differential equation:

$$u_x \frac{\partial c_i}{\partial x} - D_{i-Ar} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} \right) = 0,$$

where *i* refers to either Zn or O₂; *D_{i-Ar}* is the binary diffusion coefficient of either Zn or O₂ in Ar; *u_x* is the axial velocity of the bulk gas flow at a given radius. It has the parabolic laminar profile; the values *r* and *x* are the radial and axial positions within the reactor tube: *r*=0 is at the tube centerline, and *x* = 0 corresponds to the axial position where the gases enter the reaction zone. The boundary condition at *x* = 0 and *r* > 0.003 m is *c_i* = 0; at *x* = 0 and *r* ≤ 0.003 m the condition is *c_i* = concentration of Zn or O₂ that existed in an actual experiment. The boundary condition at the wall is set by the assumption that the reaction Zn + 0.5O₂ → ZnO(s) is infinitely fast. This constraint implies that at *r* = R, for at least one of the species, *c_i* |_{*r*=R} = 0, and

$$D_{Zn-Ar} \frac{\partial c_{Zn}}{\partial r} \Big|_{r=R} = 2D_{O_2-Ar} \frac{\partial c_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r=R}$$

The partial differential equation with the prescribed boundary conditions was solved using a finite difference numerical method with a 50 X 24 grid that covered the reaction zone. The number of grid points was increased until the change in the calculated amount of deposited ZnO was more than an order of magnitude lower than the uncertainty in the measurement of the deposited ZnO(s). In the development of the finite difference model, we evaluated the importance of axial diffusion and concluded that differences in our calculated values of deposited ZnO(s) with and without axial diffusion would be lower than the uncertainty in the measured amounts of deposited ZnO(s).

Table 2 shows the comparison between the amount of ZnO(s) recovered in an experiment in the reaction zone compared to the calculated amount based on the mass transfer model.

Experiment	Temp.[K]	n_{Zn}/n_{O_2}	n_{Ar}/n_{Zn}	Tot.ZnO _{exp.} [g]	Tot.ZnO _{mod.} [g]	t[s]
1	1245	1.76	81	0.40	0.84	920
2	1250	1.03	139	0.25	0.49	920
3	1240	3.92	71	0.42	0.45	920
4	1245	1.59	90	0.40	0.62	920
5	1250	2.36	128	0.94	1.16	1920
6	1245	1.91	128	0.77	1.12	1920
7	1245	2.54	118	0.12	0.14	220
8	1160	1.19	252	0.39	0.70	1920
9	1200	3.04	128	0.55	0.92	1920
10	1110	1.46	282	0.41	0.66	1920

Table 2: The amount of ZnO recovered in the reaction zone and the amount predicted from a mass transfer model under various experimental conditions.

One sees good agreement between the calculated and recovered amounts of ZnO(s) for a variety of experimental conditions. Figure 13 also illustrates that the mass transfer model reasonably predicts the distribution of ZnO(s) throughout the reaction zone.

For these reasons we conclude that the re-oxidation reaction can be described as one which is limited by the mass transfer rate of Zn and O₂ to a surface when the gases are at a temperature far from the condensation temperature of Zn and are entrained in Ar and flowing through a reactor in the laminar flow regime. It is interesting to note that the model always over predicts the ZnO(s) deposition rate. We put forward two explanations, but prefer the 2nd because it also explains why the model over predicts the deposition in the first 4 cm of the entrance region of the reaction zone.

The model presumes an infinitely fast reaction, which of course is not possible. So the calculated deposition rate could be higher than the measured values for this reason. The model also does not account for the complex fluid flow condition in the first 4 cm of the reaction zone. Here the flow is a developing laminar flow. The large radial velocity components present in this region would tend to prevent Zn and O₂ from reaching the wall. In every comparison between an experiment and a calculation, we over predict the ZnO deposition rate in the hydrodynamic entry region. To quantitatively argue for one or the other explanation would require further development of the mass transfer model so that it accounts for the radial velocity field in the entrance region of the reaction zone.

Reference [18] gives a more complete development of the model. There one finds the impact of estimates of diffusion coefficients and estimates in measurement errors on the differences between the model and the experimental results.

Because our concern was to only establish a means for making reasonable estimates of the reverse reaction under the above specified conditions, we shifted our research to an important concern with regard to designing the solar reactor so that the highest possible Zn yields could be obtained.

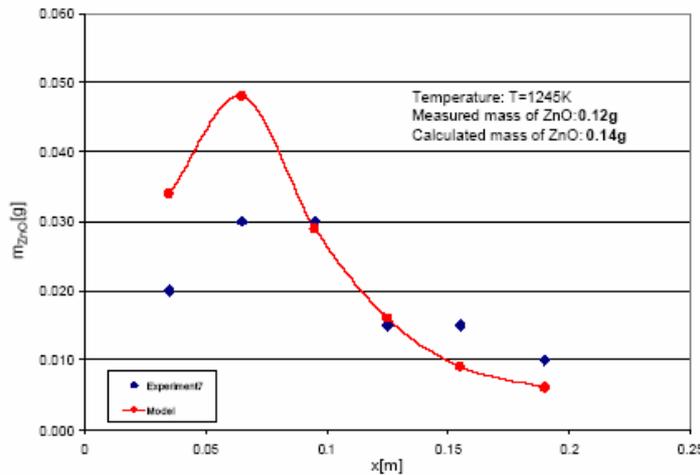
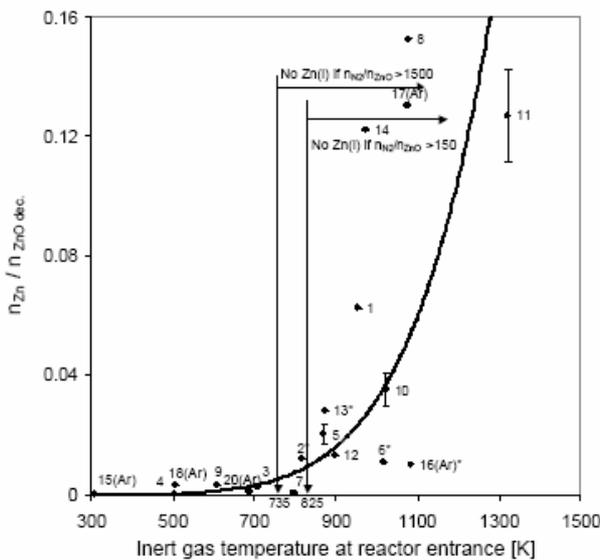


Figure 13: Experimental and calculated distribution of ZnO(s) on the reactor wall within the reaction zone. The experimental conditions correspond to experiment 7 in Table 2.

Given the experimental evidence supporting the notion that the Zn/O₂ reaction is likely a surface reaction, we suspected that the Zn yield exiting a solar reactor would tend to be higher if the carrier gas transporting the products out of the reactors hot zone were hot enough to avoid the condensation of Zn within the reactor in the zone where ZnO(s) is being dissociated. We speculated that Zn that condensed in this zone could lead to a large surface area on which the reverse reaction could take place. By suppressing the condensation of Zn in the high temperature region of the reactor, we hypothesized that all else being equal in the quench device, the Zn yield should improve. We thus conducted a set of experiments in the SLOPE reactor where we modified the reactor so that we could operate it with the Ar or N₂ carrier gas at elevated temperatures. Figure 14 summarizes our findings.



n_{N_2}/n_{ZnO}	Experiment
150-460	1, 11, 12, 13, 14, 16
500-950	3, 4, 5, 6, 7, 15
950-1200	9, 17
1300-1400	8
3000-4000	2, 10, 18, 19

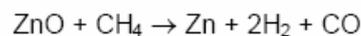
% Recovery of diss. ZnO	Experiment
60-70	1, 2, 3
40-60	4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 15, 16, 19
20-40	14, 17, 18
0-20	10, 11, 13

Figure 14: Zinc yield from SLOPE vs. entrance gas temperature for various operating conditions.

The Zn yield is higher when we are able to keep the Zn from condensing in the hot zone of the reactor. Thus it an important design requirement for the solar reactor is to bring the carrier gas into the reactor at a temperature that avoids Zn condensation.

Co-Production of Zn and Syngas by the Combined ZnO-Reduction and CH₄-reforming Processes¹

Zinc and synthesis gas (syngas), besides being important material commodities, are attractive as energy carriers. Zinc finds applications in Zn/air fuel cells and batteries, and it can also be reacted with water to form hydrogen [19] that can be further processed for heat and electricity. Syngas can be used to fuel high-efficient gas turbines and is also the building block of a wide variety of synthetic liquid fuels, including methanol - a promising substitute of gasoline for fuelling cars. However, the current industrial production techniques of both zinc and syngas carry severe environmental consequences. A recent life cycle analysis on the conventional fossil-fuel-based production of zinc by electrolysis and of syngas by natural gas reforming indicates total greenhouse gas emissions (GHG) of 2 kg CO₂-equivalent per kg primary zinc and 0.8 kg CO₂-equivalent per kg syngas, respectively [20]. These emissions can be reduced substantially, or even completely eliminated, by combining both the production of Zn and syngas and by replacing fossil fuels with concentrated solar energy as the source of high-temperature process heat. The proposed solar combined process, called "SynMet" [21,22], can be represented by the overall reaction:



The use of solar energy for supplying the enthalpy of the reaction upgrades the calorific value of the initial reactants by 39%. Thus, using the SynMet process, solar energy is converted into storable and transportable chemical fuels.

The chemical thermodynamics and kinetics for reaction above have been reported in several studies [8,21-23]. The reaction is highly endothermic ($\Delta H^\circ_{1300\text{ K}} = 446.6$ kJ/mol) and proceeds to completion at temperatures above about 1300 K. Figure 15 shows the h-T diagram of the reaction. In previous projects a fluidized bed reactor and a vortex flow cavity reactor for the SynMet process had been designed and tested at PSI [21,24]. Conducting experiments with these reactors pointed out the feasibility of the solar driven ZnO reduction by CH₄. However efficiencies had been low due to the need for excess gas for fluidizing and feeding ZnO. The molar ratio of the reactants was up to $n(\text{CH}_4)/n(\text{ZnO})=35$. Attempts to reduce the carrying flow to the stoichiometric amount resulted in plugging inside cavity and feeding system. These problems were overcome by the reactor development work described in the following section.

¹ Work partially funded by the Baugarten Foundation.

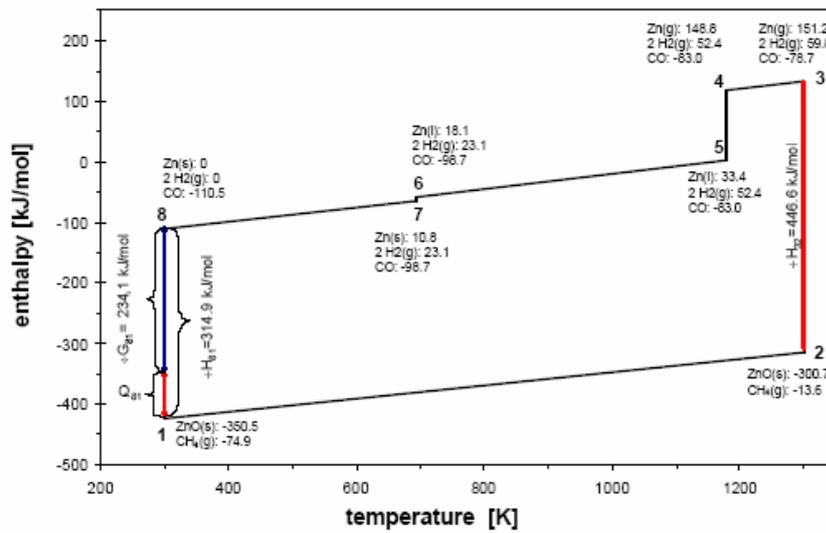


Figure 15: H-T diagram of the reaction $ZnO + CH_4 \rightarrow Zn + 2H_2 + CO$ at 1300 K (1-2: heat ZnO and CH_4 from 298 K to 1300 K; 2-3: chemical reaction at 1300 K; 3-4: cool Zn(g), $2H_2$ and CO to 1180 K; 4-5: phase transformation Zn(g) \rightarrow Zn(l); 5-6: cool Zn(l), $2H_2$ and CO to 692 K; 6-7: phase transformation Zn(l) \rightarrow Zn(s); 7-8: cool Zn(s), $2H_2$ and CO to 298 K).

Methodology

Figure 16 shows schematically the new designed SynMet-reactor [25,26]. It consists of an insulated cylindrical cavity (length = 240 mm, diameter = 110 mm) that contains a 6-cm diameter windowed aperture to let in concentrated solar energy. The quartz window (diameter = 240 mm, thickness = 3 mm) is cooled and protected from condensable gases by an auxiliary gas flow. Both reactants CH_4 and ZnO are fed at ambient temperature. ZnO powder is continuously fed axially. Short pulses of CH_4 are simultaneously injected through a tangential inlet nozzle at the site where the ZnO particles fall. The result of the pulsed gas flow is the formation of a dense particle cloud that absorbs incoming solar irradiation efficiently and a decrease of the gas flow rate needed for distributing the ZnO in the reactor cavity compared to the former SynMet prototype [25]. The chemical products, zinc vapor and syngas, continuously exit the cavity via a tangential outlet port located at the front of the cavity, behind the aperture. The ceramic thermal insulation of the cavity walls has been further augmented to reduce conduction losses and allow for higher operating temperatures. Finally, the outlet port has been enlarged and insulated to prevent plugging by zinc condensation and to allow for a continuous mode of operation.

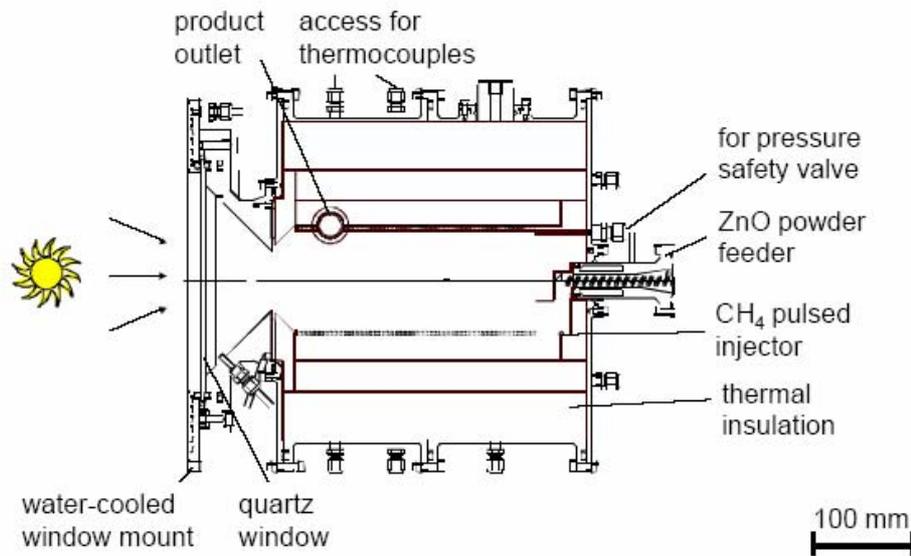


Figure 16: Scheme of the improved SynMet solar chemical reactor [26].

The solar experiments were carried out at the high-flux solar furnace of the Paul Scherrer Institute. The experimental set-up is shown in Figure 17. The ZnO powder is fed by a spiral-type feeder located at the rear end of the reactor cavity. A programmable logic module controls the pulse duration and the time interval between consecutive pulses of the CH₄ flow. In some experiments there was an additional CH₄ flow via a pipe positioned in the bottom of the rear section of the cavity. Reactor wall temperatures were measured with thermocouples type K and S inserted at the cavity wall but not exposed to the intense radiation. Furthermore the nominal cavity temperature was measured with a solar-blind pyrometer developed by IMPAC and PSI. This pyrometer is not affected by the reflected solar irradiation because it measures in a narrow wavelength interval around the 1.4 μm wavelength where solar irradiation is mostly absorbed by the atmosphere. The reactor's outlet gas temperature was measured by type K thermocouples. Pressure in the reactor is continuously monitored and restricted by a pressure safety valve. After exiting the reactor, the reaction products flow through a water-cooled Pyrex tube where part of the zinc condenses. A battery of particle filters collects the remaining solid products downstream. The gaseous products (CO, CO₂, CH₄ and H₂) are analyzed on-line by gas chromatography. The amount of zinc produced (or of ZnO reduced) is calculated by balancing the oxygen of CO, CO₂, and H₂O (H₂O is calculated by balancing CH₄ and H₂) contained in the gaseous products.

For verifying the Zn amount calculated from the oxygen in the gaseous products, additional experiments using a fixed bed of ZnO subjected to a continuous flow of CH₄ that was injected via a pipe positioned under the bed have been conducted. There was good agreement between the Zn amount calculated from the ZnO measured before and after the solar experiment and the amount calculated by balancing the off gas.

Representative product samples are taken from the material collected in the condenser and filters and are analyzed by X-ray diffraction.

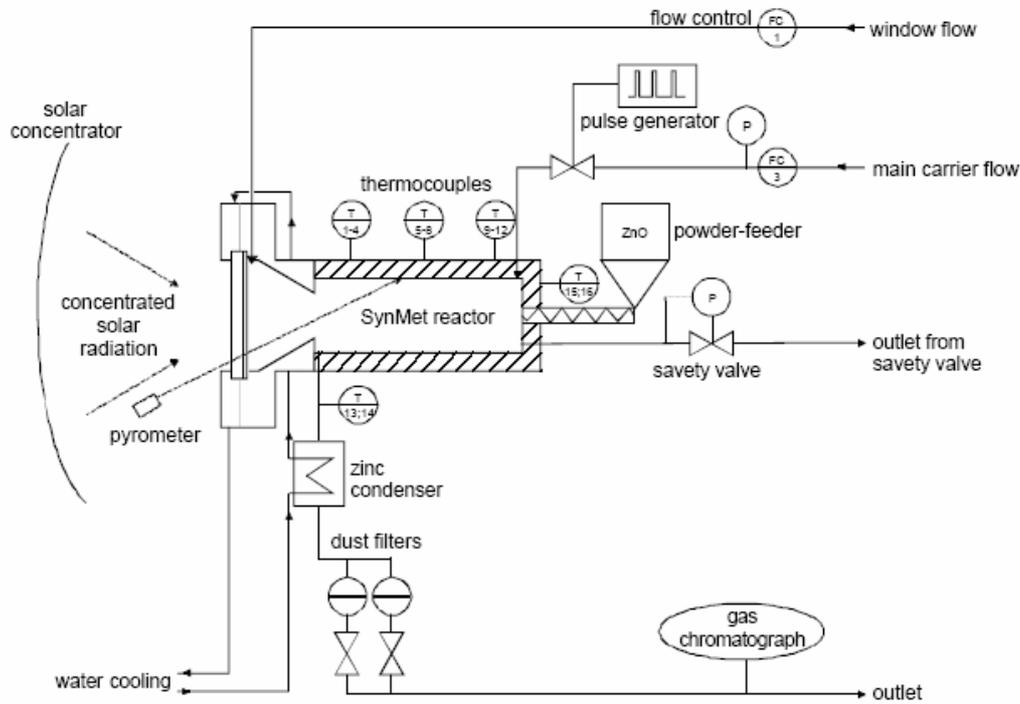


Figure 17: Experimental set-up at PSI's high flux solar furnace.

During a typical experiment the reactor is solar-heated to the desired temperature under a flow of N_2 and then isothermally subjected to the reacting flow. At the end of an experiment the solar radiation, the ZnO and CH_4 flow are cut off simultaneously and the reactor is cooled under N_2 flow. The duration of feeding lasted up to 33 min.

Results

Figure 18 shows the purity of Zn collected in the condenser and the filter as a function of nominal reactor temperature. The purity is increasing with increasing temperature. The mole fraction of Zn increased from 88% at 1300 K to 100% at 1500 K for the samples collected in the condenser and from 93% at 1300 K to 100% at 1370 K for the samples collected in the filter respectively. The degree of chemical conversion of CH_4 to syngas increased with temperature and reached 96% at 1676 K. Typical $H_2:CO$ and $CO_2:CO$ molar ratios in the syngas were in the range 1.5-3 and 0.08-0.25, respectively. Besides H_2 formation, CO , CO_2 and Zn , C , and H_2O were all produced during a solar experiment. The selectivity for the formation of H_2 decreased from 80% at 1300 K to 40% at 1676 K while selectivity for H_2O is increasing from 20% to 60%. The selectivity for C and (CO_2) is decreasing from 48% (9%) at 1300 K to 37% (5%) at 1676 K while selectivity for CO is increasing from 43% to 58%. According to thermodynamic equilibrium calculations there should be either a composition with low amounts of H_2O and a large amount of C in case of $n(CH_4)/n(ZnO) > 1$ or a composition with a large amount of H_2O and no C in case of $n(CH_4)/n(ZnO) < 1$, but not a composition with both, large amounts of H_2O and C simultaneous. A feasible explanation could be the possible cracking of CH_4 to H_2 and C . Gaseous H_2 can react faster with the existing ZnO than C which has to be transformed into gas phase via Boudouard equilibrium.

The Zn production rate (Figure 19) increased with temperature for runs with pulsed CH₄ feeding. As expected in runs with pulsed CH₄ feeding and an additional CH₄ flow injected at the bottom of the cavity a favorable effect on the Zn production rate was observed. For the semi batch run with the fixed bed 11.5 g per min were obtained at 1550 K.

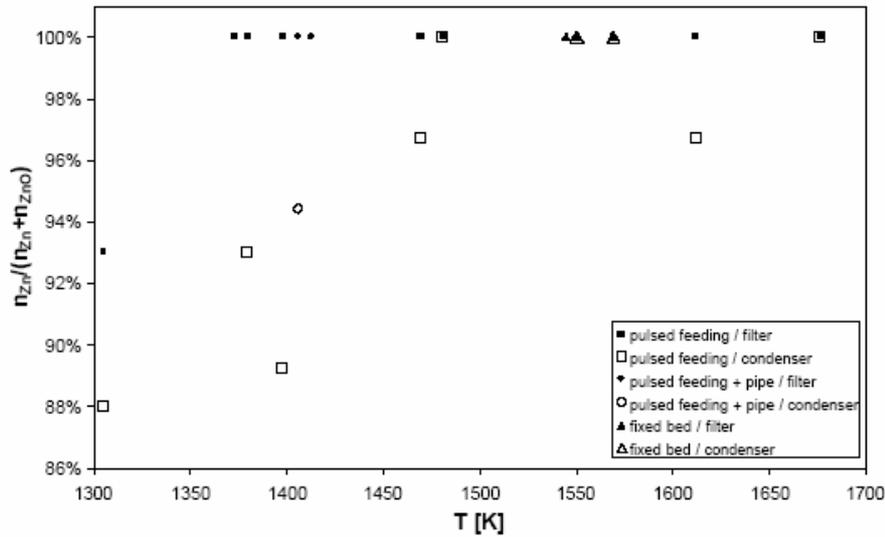


Figure 18: Purity of produced Zn.

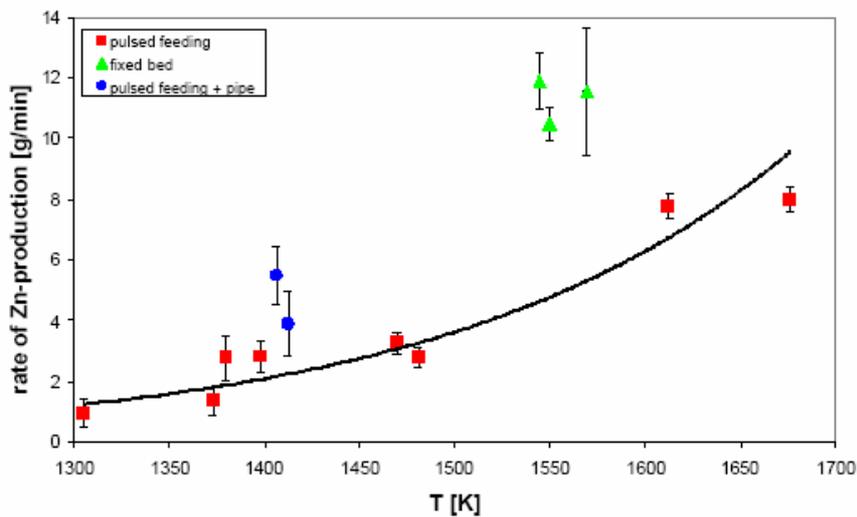


Figure 19: Rate of Zn production as a function of the nominal reactor temperature.

Figure 20 shows the energy balance of the reactor for different input solar power levels. Heat losses due to reflection and attenuation at the quartz window typically amount to 7 % of the solar power input. Conduction heat losses through the reactor walls vary between 20-30 % and re-radiation losses through the aperture vary between 20-30 % of the solar power input. The power

used for heating the reactants and N₂ to reactor temperature amounts to 5-11 % and that used for the chemical reaction amounts to 2.5-12 % for runs with pulsed feeding, 11 % for runs with pulsed and pipe feeding and 17 % for runs with fixed bed of the solar power input. *Q_{other}* includes the energy losses derived from thermal bridges and transients associated with heating the reactor's insulation. The thermal efficiency defined as the fraction of solar input power used for heating input flows to reactor temperature and driving the chemical reaction reached 9-25 %.

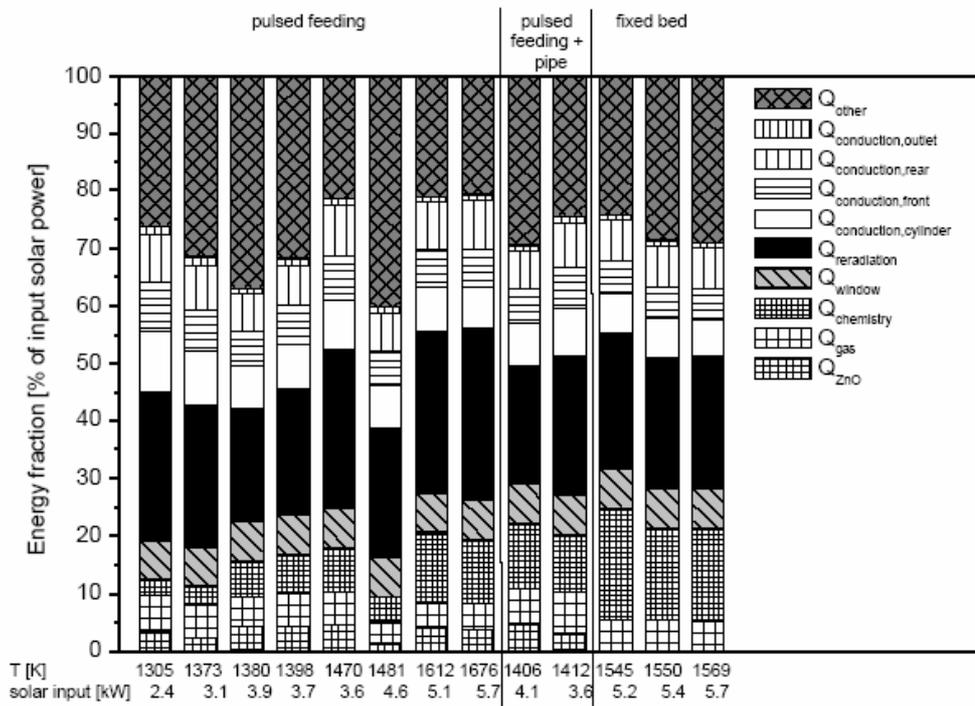


Figure 20: Energy balance of the reactor for the solar runs.

The thermal efficiency is defined as

$$\eta_{thermal} = \frac{n_{Zn} \cdot \Delta H^{\circ}_{reactants@298K \rightarrow products@T_{reactor}}}{Q_{solar}}$$

where *Q_{solar}* is the solar energy input, *n_{Zn}* the amount of Zn produced, and ΔH° the standard enthalpy change of the reaction when the reactants are fed at 298 K and the products are obtained at *T_{reactor}*. $\eta_{thermal}$ is shown in Figure 21. It increased with temperature and reached 22 % at 1612 K, but decreased for the run at 1676 K because of the almost complete conversion of CH₄. The exergy efficiency is defined as

$$\eta_{exergy} = \frac{n_{Zn} \cdot \Delta G^{\circ}_{reactants@298K \rightarrow products@298K}}{Q_{solar}}$$

where ΔG° is the standard Gibbs free energy change of the reaction. As expected from the measured Zn production rates for runs II-VI (Figure 2), η_{exergy} increased with temperature and reached

5.4 % at 1676 K. It can be augmented by recovering the sensible and latent heat of the products. The highest exergy efficiency was 7.7%, obtained for the semi-batch run, pointing to the possibility of further increasing the amount of ZnO and CH₄ fed continuously for matching the reaction rate with the incoming solar power.

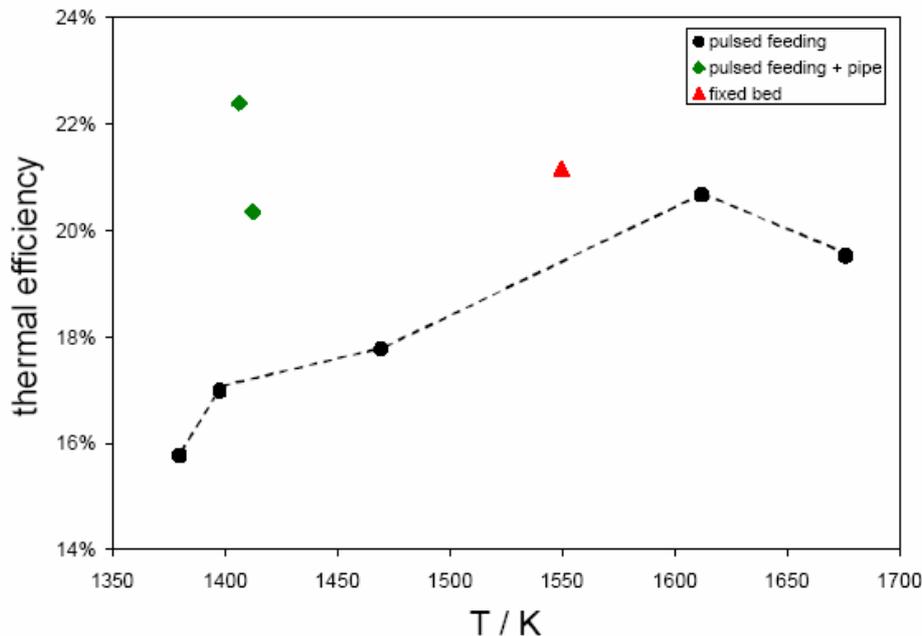


Figure 21: Variation of the thermal efficiency as a function of the nominal reactor temperature.

Economic Analysis of Solar Hydrogen Production

The cost analysis for solar hydrogen production via the 2-step water-splitting thermochemical cycle (see Figure 1) is carried out using the general procedure developed in [27], applied previously in the solar combined ZnO-reduction and CH₄-reforming [28]. The baseline operating conditions and enthalpy flows are the ones indicated in Table 1. The solar concentrating plant is assumed to be a solar tower system with a Cassegrain optical configuration of the type being developed at the Weizmann Institute of Sciences [29,30]. This innovative "beam-down" concentrating system uses a field of heliostats (two-axis tracking parabolic mirrors) to focus the sunrays onto a hyperboloidal reflector positioned at the top of the tower, which further re-directs the concentrated sunlight down to a CPC at the ground level. With this arrangement, concentrated solar radiation emerging out of the CPC (or an array of CPCs) can enter the solar reactor (or an array of solar reactors) located on the ground level, eliminating the need for massive and expensive tower, piping, and frequent personnel access to the tower top. The heliostat field is the largest single cost item in the solar plant. The assumed baseline cost of 150 \$/m² is consistent with current estimates of large-scale production of silvered glass heliostats [31,32]. The amount of area required is dependent on the efficiency of delivering solar heat to the receiver-reactor. The annual solar thermal efficiency, $\eta_{solar\ thermal}$, is defined as the fraction of annual solar radiation used for process heat. It is calculated, on a yearly basis, as the ratio of the enthalpy change of the reaction to the solar beam radiation incident over the heliostat area. Thus, $\eta_{solar\ thermal}$ is the product of the solar receiver's absorption efficiency, $\eta_{absorption}$, and the optical efficiency of the solar concentrating system, η_{optics} . The latter is assumed to be 58%, and is based on ray-tracing calculations that account for reflectivity, shading, alignment, and spillage losses due to geometrical and tracking imperfections [33]. The costs for the tower, tower reflector, and CPC were derived from [33], designed for a 34 MW_e solar-driven com-

bined cycle power plant. The cost of the receiver-reactor was based on judgment considering earlier data [33-35]. Costs associated with balance of plant were based mainly on [34] which displays detailed breakdowns of a variety of chemical systems. It includes site development, infrastructure, piping, instrumentation and control, security provisions, contingency, etc. The O&M cost is taken to be 2% of the capital cost. A fixed charge rate of 15% per annum is assumed, but early plants would probably have a higher fixed charge rate because of perceived high risk. The solar plant size is selected to be one that delivers 90 MW of concentrated solar power to the solar reactor, Q_{solar} . The only reason for this selection is that it allows the cost for the tower, tower reflector, and CPC to be directly extracted from [33] without inter/extrapolations. An important implicit assumption is that the solar tower technology becomes cost effective at large scales, but the question of the optimal size of the solar plant is not addressed in this analysis. Other baseline parameters are an annual beam irradiation of $2300 \text{ kWh}_{th}/\text{m}^2/\text{year}$ and 2,300 equivalent full power hours per year (obviously intermittently). For all cases, the H_2 produced is assumed to have an energy content of 241 kJ/mol , which corresponds to its low heating value (LHV).

Government subsidies or any credit for CO_2 mitigation have been excluded from consideration. Credit for O_2 sale (O_2 derived from the solar reactor) has also been excluded. Also not accounted for is any cost incurred from storage and transport of reactants and products, and from transporting H_2 to the consumer site. Since the hydrolyser does not necessarily need to be located next to the solar plant, the transportation and storage costs for H_2 can be minimized or even completely eliminated if the hydrolyser is located next to the consumer site, but the transportation and storage costs for Zn and ZnO, which are comparable to those for coal, will then have to be added. The recycling of a quenching inert gas is not included explicitly in the cost breakdown, but its implications are discussed.

Table 3 shows the cost breakdown of the solar chemical plant and the unit cost of hydrogen, in US\$/kWh. Included is also the cost of electricity generated using 70% efficient PEM fuel cells fueled by solar H_2 . Calculations were carried out for two values of the solar concentration ratio: 5,000 and 10,000. As expected, the heliostat field causes the largest single cost item and is responsible for 44% of the total investment costs for the entire chemical plant. In contrast, the cost of the solar reactor represents only 13%. However, for a fixed product throughput, the solar reactor's efficiency dictates the size of the heliostat field (or, vice versa, for a fixed size of the heliostat field, the solar reactor's efficiency dictates the product throughput). Thus, reaching high solar reactor efficiencies and reducing the cost of the heliostats per unit area will have a significant impact on reducing the unit cost of H_2 . For example, a reduction of the H_2 cost by 13% is possible for a heliostat field at $100 \text{ \$/m}^2$. The same magnitude of cost reduction can also be obtained by doubling the concentration ratio to 10,000 and, consequently, increasing the solar reactor's absorption efficiency by 23%. Note that doubling the concentration would require higher precision optics of the solar tower reflector and CPC, whose costs may double. It may also require more accurate heliostats arranged to have more ground coverage, resulting in higher blocking and shadowing and, therefore, higher costs per m^2 of heliostat field. Thus, the economical optimization of the solar flux concentration is a complex problem, not solved in the present study.

The specific cost of solar H_2 is estimated to be in the range 0.14-0.15 $\text{\$/kWh}$ (based on its LHV), assuming baseline parameters and a solar concentration ratio varying between 5,000 and 10,000. A sensitivity analysis for $C=5,000$ revealed that the cost of H_2 varies in the range 0.11-0.17 $\text{\$/kWh}$ when the heliostat field cost varies between 50 and $200 \text{ \$/m}^2$. This hydrogen cost has to be compared to that of hydrogen produced from water using other renewable energy based routes, e.g., solar, wind, biomass, geothermal, hydro, etc. The reference route is generally taken to be the production of hydrogen by electrolysis of water using solar-generated electricity. For solar thermal troughs systems (e.g. SEGS plant in California [36]), currently generating electricity at 0.12 $\text{\$/kWh}_e$, the reference cost of H_2 is cited as $\text{\$0.20/kWh}$ [36,37]. Thus, the proposed thermochemical route has the potential of becoming economically competitive. For wind electricity, currently at about 0.06 $\text{\$/kWh}_e$, the cost of H_2 by H_2O -electrolysis is estimated to be 0.17 $\text{\$/kWh}$ at present, and expected to come down to 0.10 $\text{\$/kWh}$ by the year 2005, as both the wind and electrolysis technologies mature [37]. It will be difficult for any solar technology to compete with the cost of H_2 from wind electricity unless the heliostat field cost drops under $100 \text{ \$/m}^2$ and the annual solar

thermal efficiency exceeds 40%. Obviously, for locations with rich solar insolation but poor wind resources, solar is going to be more competitive.

The cost of separating an inert quenching gas from the gaseous products exiting the solar reactor is not included in the cost breakdown of Table 2 because of the uncertainty regarding the need of such a quenching gas. However, if needed, it could play a decisive factor on the economics of the entire solar process. If N_2 were to be used as the inert quenching gas by a N_2/Zn dilution ratio of 10, the annual N_2 requirement would amount to about 9×10^6 kmol. Assuming current costs of N_2 production with membrane separation techniques at 0.06-0.08 $\$/Nm^3$ (by an electricity cost of 0.06 $\$/kWh_e$), the annual capital costs would be increased by 12 M\$, resulting in about doubling the specific cost of solar H_2 [38]. Thus, the economic feasibility of the proposed process is strongly dependent on the development of a Zn/O_2 quench technology (or, alternatively, in-situ Zn/O_2 electrolytic separation technology) that practically eliminates the need for an inert quenching gas.

The cheapest *non-renewable* H_2 is obtained at the moment via the catalytic steam-reforming of natural gas (with process heat supplied by the combustion of natural gas), at about 0.03-0.04 $\$/kWh$, assuming feedstock cost in the range 10-12 $\$/MWh$ and excluding any externalities such as the cost of CO_2 mitigation and pollution abatement [39,40]. The external costs may be assessed with the help of a life cycle analysis (LCA) for evaluating the environmental burdens associated with the process by quantifying energy and materials used and wastes released during the entire life cycle. A LCA for the conventional syngas production indicates greenhouse gas emissions² of over 1 kg $CO_{2\text{-equivalent}}$ per kg syngas, of which 84% are derived from the combustion of natural gas in the endothermic steam-reforming step [20]. Once the external costs are *internalized*, the cost of solar H_2 is expected to become competitive with that of H_2 produced using fossil-fuel-based technologies.

The cost of electricity generated by H_2/O_2 fuel cells that are fueled with solar H_2 ranges between 0.31-0.33 $\$/kWh_e$, for the baseline case. This cost is not competitive against that of bulk electricity generated directly via solar thermal or even solar PV conversion systems, provided these systems are constrained to similar annual solar irradiation conditions of at least 2300 $kWh/m^2/yr$ with 2,300 equivalent full power hours per year. Thus, for large-scale stationary applications in regions of high insolation, direct solar electricity generation is clearly the preferable path, whereas for mobile applications it is obviously not a viable option. Solar thermal electricity systems can also feature on-site thermal storage capabilities (e.g. using molten salt as the heat transfer medium [36]) to allow for solar electricity dispatchability after sunset at more competitive prices than using chemical storage in the form of hydrogen. However, for regions having poor insolation, the cost of direct solar electricity generation often exceeds 0.30 $\$/kWh_e$. Transmission of solar electricity from regions of high insolation may be then a viable option; its cost will need to be compared with the cost of electricity from fuel cells fueled with solar H_2 , including the additional cost of H_2 storage and transport. For mobile applications such as powering electric vehicles, fuel cells fueled with solar H_2 may compare favorably when judged against the alternative of using rechargeable batteries of similar performance and being charged with solar electricity. Furthermore, solar H_2 decouples the collection of solar energy and the generation of solar electricity, so that solar- H_2 -fueled fuel cells can supply solar electricity around-the-clock to meet customer's energy demands whenever and wherever needed.

The weaknesses of this economic assessment are related primarily to the uncertainties in the viable efficiencies and investment costs of the various components due to their early stage of development and their economy of scale. The technical feasibility of large-scale windowed solar reactors, quenching techniques, and zinc hydrolysers needs demonstration. The solar tower-reflector + CPC technology also needs up-scaling to commercial size, but an alternative solar plant configuration with the receiver-reactor at the top of the tower could be developed.

² The three most relevant greenhouse gases were considered, namely: CO_2 , CH_4 , and N_2O . The amount of CH_4 and N_2O emitted over the entire process is converted into CO_2 's equivalents (CO_2 -equivalent) by using the Global Warming Potential factor of 21 for CH_4 and 310 for N_2O . A European electricity mix with 15% share of renewables and 32% share of nuclear was assumed in this study [20].

<i>Plant size, energy, and mass flows</i>		
Solar plant size (solar power input to solar reactor) [MW _{th}]	90	90
Solar input on heliostat field/year [MWh _{th} /yr]	356,896	356,896
Heliostat area [m ²]	155,172	155,172
Design ZnO/H ₂ O feed [kg-mol/hr]	398	398
Zinc metal production [tons/yr]	59,433	73,169
Hydrogen production [million-kWh/yr]	61	75
Electricity production [million-kWh _e /yr]	42	52
<i>Efficiencies</i>		
Solar concentration ratio, C	5,000	10,000
Optical efficiency of solar concentrating system, η_{optics}	58%	58%
Solar reactor's absorption efficiency, $\eta_{absorption}$	68%	84%
Cycle exergy efficiency, η_{exergy}	29%	36%
Fuel cell efficiency, $\eta_{F.C.}$	70%	70%
Annual solar thermal efficiency, $\eta_{solar\ thermal}$	40%	49%
<i>Capital cost</i>		
Heliostat field [M\$, assuming \$150/m ²]	23.28	23.28
Tower [M\$]	3.60	3.60
Tower reflector and CPCs [M\$]	5.30	10.60
Solar receiver-reactor + periphery [M\$]	7.00	7.00
Quencher [M\$]	3.00	3.00
Hydrolyser [M\$]	4.00	4.00
Balance of plant, indirects, contingency [M\$]	8.90	8.90
PEM fuel cells [M\$, assuming \$1500/kW _e installed]	27.48	33.83
Total for solar H ₂ [M\$]	55.08	60.38
Total for solar electricity [M\$]	82.56	94.21
Specific installation cost for solar H ₂ [\$/kW installed]	2069	1843
Specific installation cost for solar electricity [\$/kW _e installed]	4506	4177
<i>Annual cost</i>		
Annual fixed charge rate [M\$]	15%	15%
Capital cost for solar H ₂ [M\$]	8.26	9.06
Capital cost for solar electricity [M\$]	12.38	14.13
O&M cost for solar H ₂ [M\$]	1.10	1.21
O&M cost for solar electricity [M\$]	1.65	1.88
Total cost for solar H ₂ [M\$]	9.36	10.26
Total cost for solar electricity [M\$]	14.03	16.02
<i>Specific cost</i>		
Unit cost of solar H ₂ [\$/kWh]	0.15	0.14
Unit cost of solar electricity from fuel cells [\$/kWh _e]	0.33	0.31

Table 3: Estimated costs of solar H₂ and of solar electricity generated by H₂/O₂ fuel cells fueled with solar H₂. The LHV for H₂ is assumed.

Publications

Peer-reviewed publications in *Science Citation Index Journals*

1. Moeller S., Palumbo R., "Solar Thermal Decomposition Kinetics of ZnO in the Temperature Range 1950-2400 K", *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, pp. 4505-4515, 2001.
2. Moeller S., Palumbo R., "The Development of a Solar Chemical Reactor for the Direct Thermal Dissociation of Zinc Oxide", *ASME - Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 123, pp. 83-90, 2001
3. Palumbo R., Keunecke M., Möller S., Steinfeld A., "Reflections on the Design of Solar Thermal Chemical Reactors: Thoughts in Transformation", *Energy – The International Journal*, in press 2003.
4. Werder M., Steinfeld A., "Life Cycle Assessment of the Conventional and Solarthermal Production of Zinc and Synthesis Gas", *Energy - The International Journal*, Vol. 25, pp. 395-409, 2000.
5. Weidenkaff A., Reller A., Wokaun A., Steinfeld A., "Thermogravimetric analysis of the ZnO/Zn water splitting cycle", *Thermochimica Acta* 359, pp 69-75, 2000.
6. Weidenkaff A., Reller A., Sibieude F., Wokaun A., Steinfeld A., "Experimental Investigations on the Crystallization of Zinc by Direct Irradiation of Zinc Oxide in a Solar Furnace", *Chemistry of Materials*, Vol. 12, pp. 2175-2181, 2000.
7. Steinfeld A., Weidenkaff A., Brack M., Möller S., Palumbo R., "Solar Thermal Production of Zinc: Program Strategy and Status of Research", *High Temperature Material Processes*, Vol. 4, Nr 3, pp. 405-416, 2000.
8. Palumbo R., Möller S., Steinfeld A., "Solar Thermochemical Processing: Challenges and Changes", *High Temperature Material Processes*, Vol. 4, pp. 417-430, 2000.
9. Steinfeld A., "Recent Research Developments in Solar Thermochemical Processing", *Recent Research Developments in Chemical Engineering*, Vol. 4, pp. 95-101, Transworld Research Network ISBN: 81-86846-63-8, 2000.
10. Steinfeld A., Epstein M., "Light years ahead", *Chemistry in Britain*, Cover page & feature article, Vol. 37, Nr. 5, pp. 30-32, 2001.
11. Kräupl S., Steinfeld A., "Pulsed Gas Feeding for Stoichiometric Operation of a Gas-Solid Vortex Flow Solar Chemical Reactor", *ASME - Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 123, pp. 133-137, 2001.
12. Weidenkaff A., Reller A., Steinfeld A., "Solar Production of Zinc from Zinc Silicate Ore Willemite", *ASME - Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 123, pp. 98-101, 2001.
13. Kräupl S., Steinfeld A., "Experimental Investigation of a Vortex-Flow Solar Chemical Reactor for the Combined ZnO-Reduction and CH₄-Reforming", *ASME - Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 123, pp. 237-243, 2001.
14. Wieckert C., Steinfeld A., "Solar Thermal Reduction of ZnO Using CH₄:ZnO and C:ZnO Molar Ratios Less Than 1", *ASME - Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 124, pp. 55-62, 2002.
15. Steinfeld A., "Solar Hydrogen Production via a 2-step Water-Splitting Thermochemical Cycle based on Zn/ZnO Redox Reactions", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 27, pp. 611-619, 2002.
16. Kräupl S., Steinfeld A., "Operational Performance of a 5 kW Solar Chemical Reactor for the Co-Production of Zinc and Syngas", *ASME - Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 125, pp. 124-126, 2003.

Chapter in Books and Editor of Books

1. Steinfeld A., Palumbo R., "Solar Thermochemical Process Technology", *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, R. A. Meyers Ed., Academic Press, ISBN 0-12-227410-5, Vol. 15, pp. 237-256, 2001.

Ph.D. Theses

1. Stephan Möller, "Entwicklung eines Reaktors zur solarthermischen Herstellung von Zink aus Zinkoxid zur Energiespeicherung mit Hilfe konzentrierter Sonnenstrahlung", Ph.D. Thesis ETH-Zürich Nr. 14277, 2001.
2. Anke Weidenkaff, "The Zn/ZnO Redox-Cycle for the Chemical Storage of Solar Energy", Ph.D. Thesis Nr. 13289, ETH-Zürich, 2000.
3. Kräupl S., "Chemische Speicherung von Sonnenenergie durch solares Reformieren von CH₄ mit ZnO", Ph. D. Thesis, No. 14744, ETH Zürich, July 17, 2002.

Peer-reviewed publications in Conference Proceedings

1. Kräupl S., Steinfeld A., "Pulsed Gas Feeding for Stoichiometric Operation of a Gas-Solid Vortex Flow Solar Chemical Reactor", *Proc. FORUM 2001 – ASME Solar Engineering Conference*, Washington DC, April 21-25, 2001.
2. Kräupl S., Steinfeld A., "Experimental Investigation of a vortex-flow solar chemical reactor for the combined ZnO-reduction and CH₄-reforming", *Proc. FORUM 2001 – ASME Solar Engineering Conference*, Washington DC, April 21-25, 2001.
3. Kräupl S., Steinfeld A., "Operational Performance of a 5 kW Solar Chemical Reactor for the Co-Production of Zinc and Syngas", *Proc. ISEC'02 - ASME Int. Solar Engineering Conference*, Reno, April 17-19, 2002.
4. Steinfeld A., "From Solar to Chemical Energy", *Proc. Fuel Cell World*, pp. 356-366, Lucerne, July 1-5, 2002.
5. Palumbo R., Keunecke M., Möller S., Steinfeld A., "Reflections on the Design of Solar Thermal Chemical Reactors: Thoughts in Transformation", *Proc. 11th SolarPACES Int. Symposium on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Technologies*, pp. 247-260, Zurich, Sept. 4-6, 2002.

Articles in Magazines and Newsletters

1. Steinfeld A., *SolarPACES News*, Issue 9, 2000.
2. "Fuel From Sunlight", *Vision – Science and innovation Made in Switzerland*, Vol. 4, p. 28, 2000.
3. Meier A., Palumbo R., Steinfeld A., "Chemische Brennstoffe aus Sonnenlicht", *MTZ-Motortechnische Zeitschrift*, Nr. 3, pp. 242-249, 2001.
4. Meier A., Palumbo R., Steinfeld A., "Chemical Fuels and Materials from Sunlight", *MTZ-worldwide*, Nr. 3, pp. 15-19, 2001; and *5th Cologne Solar Symposium*, pp. 106-115, German Aerospace Center, Cologne, Germany, June 21, 2001.
5. Steinfeld A., "Langfristig Investieren", *Energie-Spiegel*, Nr. 5, 2001.
6. Steinfeld A., Hintermann A., "Sonnenenergie ist wandelbar", *ENET-News*, Nr. 52, 2002.
7. Steinfeld A., "Solar Approach Yields Synthetic Gas", *Fuel Cell Technology News*, Vol. 4, Nr. 9, 2002.
8. Steinfeld A., Meier A., Reller A., Hintermann A., "Konzentrieren und umformen", *ENET-News*, Nr. 53, pp. 10-11, 2002.

9. Steinfeld A., Meier A., "Die Kraft der Sonne", *Bulletin ETH Zürich*, Nr. 287, pp. 16-19, 2002.
10. "Dall'energia solare a combustibili ecologici", *Giornale del Popolo*, 22.11.2002.

List of Patents

1. Steinfeld A., "Process for the reduction of metal oxides", Australia 59435/98.
2. Steinfeld A., Halmann M., "Verfahren zur thermoneutralen Reduktion von Metalloxiden zu Metallen durch gleichzeitige partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen", Switzerland 1213/01, July 5, 2001.
3. Haueter P., Moeller S., Palumbo A., Steinfeld A., "Vorrichtung und Verfahren zur thermochemischen Behandlung von metal- und Kohlenstoffhaltigen Materialien unter Nutzung von externer Wärmestrahlung als Prozesswärme", Switzerland Nr. 692 927, 13.12.2002.

Nationale Zusammenarbeit

The project was conducted in close collaboration with the ETH's Professorship of Renewable Energy Carriers (Head: Prof. Aldo Steinfeld) at the Institute of Energy Technology. The adjacent table lists the Diplom-/Semesterarbeiten conducted within the framework of this project.

DIPLOMARBEIT			
1.	SS00	Bjorn Thorud	Verweilzeitverhalten im SynMet-Reaktor
2.	WS00	Marcel Beerli	Wirkungsgradberechnung eines chemischen Solarreaktors für die Zinkproduktion durch thermische Dissoziation von Zinkoxid
3.	SS01	Christian Cortina	Solar hydrogen by zinc hydrolysis
4.	WS01	Stefano Piffaretti	Zn quench by splash-condenser
5.	SS02	Javier Fernandez	Analyse der thermischen Dissoziation von ZnO zur Produktion von Zn in einem chemischen Solarreaktor
6.	SS02	Martin Seeman	Chemical Reactor Development for H ₂ Production by Hydrolysis of Zn
7.	WS02	Stephan Marty	Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten von Zinkoxid ZnO mit Kohle C, Kalkstein CaCO ₃ und Kalk CaO
8.	WS02	Enrico Tempesta	Wasserspaltung mittels Zink im Wirbelschichtreaktor
9.	WS02	Markus Schläpfer	Wasserspaltung mittels Zink im Wirbelschichtreaktor
10	WS02	Andreas Z'Graggen	Transient solution for an irradiated suspension of reacting particles

SEMESTERARBEIT			
1.	WS00	Stefano Piffaretti	Wirtschaftliche Analyse eines Solar-Zink Kreislaufes für die Stromproduktion
2.	WS00	Gaetan Gogniat	Einfluss von Kaliumhydroxid auf der solaren Zinkoxid-Zersetzung mit CH ₄
3.	WS00	Javier Fernandez	Zink/O ₂ Brennstoffzelle
4.	SS01	Nicola Ferretti	Solar reduction of ZnO with biomass
5.	SS01	Robert Macchi	Solar reduction of ZnO with biomass
6.	WS01	Rolf Fahmi	Overview of Hydrogen Production Methods and Costs
7.	SS02	Patrick Bürgi	Zink-Kondensation im Solaren Zink-Kreislauf - Experimentelle Untersuchung des Zink-Splash-Kondensators
8.	SS02	Andreas Z'Graggen	Modeling a solar cavity-receiver with selective window
9.	SS02	Paul Borer	Estimation of efficiency for various metal oxide/metal pairs in simplified solar thermochemical cycles
10	WS02	Alexander Heller	Temperature measurement in cavities by radiation py-

			rometer
11	WS02	Ly Hao	Design of an apparatus for the quantitative determination of metal yield from the products of the solar reduction of metal oxides
12	WS02	ThierryRöthlisberger	Thermogravimetry of ZnO+C process
13	WS02	Martin Renggli	Entwicklung eines Zink Sprinkler-Kondensators

Internationale Zusammenarbeit

Because of the high risk of the quench step in the pure solar decomposition of ZnO, we considered a solar carbothermic reduction. We were particularly interested in creating an EU project for which we would scale-up a reactor. During 2001 we successfully developed a joint European research project for this task. The project, called SOLZINC aims at scaling-up the chemical reactor technology for the solar production of Zn by carbothermic reduction of ZnO in a 0.5MW solar thermal input plant. Furthermore, the ZnO-Zn cyclic process encompassing the Zn-production solar plant combined with a Zn-air fuel cell will be developed to deliver solar electricity independent of location and time. The following table describes the project partners and their main tasks:

Partner	Location/Country	Main task (partners are active in further tasks)
CNRS-IMP	Odeillo/ France	Administrative coordination, thermal and energetic diagnostic
PSI	Villigen/Switzerland	Scientific coordination, solar reactor design, buildup, test
ETHZ	Zurich/Switzerland	Solar reactor modeling and optimization: solar simulator
WIS	Rehovot/ Israel	Balance of plant for pilot Infrastructure: 1MW beam down solar concentrator
ScanArc	Hofors/Sweden	Zn-condensation (operation limits, pilot plant)
ZOXZY	Oberderdingen/ Germany	Zn-air fuel cell optimisation Treatment of spent cell products prior to reuse in solar plant

The key objective of SOLZINC is to develop and to experimentally evaluate a solar carbothermic ZnO-reduction process at the solar power input level of about 0.5 MW. In addition, the project includes the investigation of the material cyclic process and the interface of Zn-air fuel cells with the solar process.

This project was part of PSI's portfolio in the International Energy Agency's *SolarPACES* Program (Solar Power and Chemical Energy Systems – www.solarpaces.org). This IEA Agreement pursues the following objectives: 1) establish international collaborations and support research, development, and demonstration of solar thermal technologies for power and chemical applications; 2) support market development for the commercialization of these technologies; and 3) expand awareness of the potential of these technologies (including long term fuel supply). The participating countries are: Australia, Brazil, Egypt, EU, France, Germany, Israel, Mexico, Russia, South Africa, Spain, Switzerland, United Kingdom, and USA. Task and information sharing activities were established with leading SolarPACES research organizations, e.g. DLR (Germany), CIEMAT (Spain), CNRS (France), Weizmann Institute of Science (Israel), NREL (USA), SANDIA (USA), U. Colorado (USA), ANU (Australia), Tokyo Inst. of Technology (Japan), and private companies in the energy sector.

Bewertung und Ausblick

The research activity led to two reactor concepts for the direct thermal dissociation of ZnO, SLOPE and ROCA [15-16]. It is our opinion that the ROCA concept is at this time the one best suited for further development. Although SLOPE is a mechanically simple reactor concept: no moving parts and capable of operating in a batch or continuous mode, it is not a cavity receiver. This fact implies that the optical system delivering the light would need to be a field of mirrors with an extremely high optical quality that enabled the reactor without a CPC to receive sunlight at concentrations no less than 3000 suns. This technology does not exist. ROCA, on the other hand, is a cavity that can accept a CPC. The direct solar radiation on the reactants insures that the cavity has an excellent thermal response for Zn production. The cavity geometry can be designed for good conversion efficiencies of sunlight to chemical energy. However, a number of aspects of the ROCA reactor must be improved. Our plan for future work is given below.

During this research program, we established a quantitative kinetics expression for the thermal dissociation of ZnO(s) at temperatures in excess of 2000 K bracketed with an uncertainty interval at a 95% confidence interval [13]. For those interested in developing a reactor for the thermal dissociation of ZnO(s), the kinetic expression will allow one to estimate decomposition rates, temperature profiles, and sunlight to chemical energy conversion efficiencies for various reactor design concepts. The estimates are done by linking the reaction kinetics to the heat transfer processes occurring within the reactor. In this research program, we began developing a numerical method for making such a link.

The potential of separating the Zn from the O₂ with rapid cooling depends on the kinetics of the reverse reaction. We recognize this reaction as a surface reaction. In this study, we found that for gas temperatures above the condensation temperature of Zn but below the decomposition temperature of ZnO(s) the recombination reaction may be mass transfer rate limited. When the flow situation is laminar and the available surface for the reverse reaction is the reactor wall, we found good agreement between experimentally measured ZnO(s) deposit rates and rates calculated from a laminar flow mass transfer model. This finding represents a first step in being able to predict Zn yields in a solar reactor. One can use the mass transfer model, for laminar flow situations, to predict Zn loss in that part of the reactor where the temperature of the walls and gas are between the ZnO decomposition temperature and the Zn condensation temperature. The results from the studies in the Laboratory's Physical Science Group's current BFE projects, Zn Nucleation Project and the Zn Oxidation project, will enable us to describe the entire process by which Zn can be oxidized before exiting our solar reactor. When the entire process is quantified, we will be able to access the potential of quenching the gaseous products. In the mean time, it is clear also from our experimental studies that the inert gas entering the reactor should be at a temperature that prevents the condensation of Zn in the hot zone of the reactor.

We developed and investigated the SynMet process for co-producing Zn and syngas from the stage of a theoretical concept to a 5 kW laboratory reactor. This research includes both theoretical work e.g. thermodynamic computations and reactor modeling, and experimental work for developing and testing solar reactors. A vortex ZnO-CH₄ flow solar reactor was tested in the temperature range 1380-1676 K and for an input solar power between 3.6 and 5.7 kW. The reactor and peripheral components, including the quartz window at the reactor's aperture, performed trouble-free under approximate steady state conditions. High degree of chemical conversion (maximum conversion of ZnO: 100%; maximum conversion of CH₄: 96%) and reasonable energy efficiencies (maximum thermal efficiency: 22%; maximum exergy efficiency: 7.7%) were obtained. Higher energy efficiencies can be obtained by substituting the parasitic N₂ flow for CH₄ and by recovering the sensible and latent heat of the products.

From these activities, we obtained insight and understanding of the process. These insights were fundamental prerequisites for the discussion of a future scale-up of the reactor. The experimental results indicate that the solar chemical reactor technology can be further up-scaled and developed for an industrial application of ZnO-reduction combined with the reforming of natural gas. However as a result of our discussion we decided to scale up a process where a solid carbon source is used as reducing agent for ZnO (see SOLZINC project). Furthermore we developed important

know-how for solar chemical reactor designing and testing. This knowledge will be a basis for future solar chemical reactor developments.

An economic evaluation of the 2-step water-splitting solar thermochemical cycle (see Figure 1) predicts a unit cost of solar H_2 varying in the range 0.11-0.15 \$/kWh, based on its LHV and a heliostat field cost at 50-150 \$/m². Thus, the proposed cycle, if realized at an industrial scale, can be competitive with the electrolysis of water using solar-generated electricity. The economic feasibility of the proposed solar process is strongly dependent on the development of an effective Zn/O₂ separation technique (either by quench or by in-situ electrolytic separation) that eliminates the need for an inert gas. Further development and large-scale demonstration are warranted.

The Swiss Federal Office of Energy (BFE) has agreed to support the follow-up project "Solar Chemical Reactor Engineering for the Solar Thermal Production of Zinc." The major focus of this new project will be to improve the ROCA reactor so that the limitations of the reactor concept described above can be removed. The project will have the following deliverables:

- ⇒ A 5-10 kW thermal input solar reactor for the thermal decomposition of ZnO.
- ⇒ Experimentally determined thermal performance map of the reactor as a function of solar input.
- ⇒ Numerical model that can predict reactor performance as a function of solar input.
- ⇒ Development of a non-solar reactor for producing H_2 from Zn and water vapor.
- ⇒ Papers that advance the scientific community's understanding of the industrial potential of a solar process for producing Zn from ZnO.
- ⇒ Papers that advance the scientific community's understanding of how to develop transient heat transfer numerical models that link radiation heat transfer with chemical reaction kinetics.

Referenzen

- [1] Palumbo R., Lédé J., Boutin O., Ricart E. E., Steinfeld A., Möller S., Weidenkaff A., Fletcher E. A., Bielicki J. The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process—I The scientific framework for the process. *Chemical Engineering Science* 1998, 53 2503-2517.
- [2] Fletcher E. A. and Noring J. E. High temperature solar electrothermal processing—zinc from zinc oxide. *Energy* 1983, 8 247-254.
- [3] Fletcher E. A., Macdonald F. J., Kunnerth D. High temperature solar electrothermal processing II—zinc from zinc oxide. *Energy* 1985, 10 1255-1272.
- [4] Palumbo R. and Fletcher E. A. High temperature solar electro-thermal processing III. Zinc from zinc oxide at 1200 - 1675 K using a non-consumable anode. *Energy* 1988, 13 319-332.
- [6] Boutin O. Dissociation Thermique, suivie de Trempe, de l'oxyde de zinc. Diplome d' Etudes Approfondies. LSGC-ENSIC, Nancy France 1996.
- [7] Möller S. Untersuchung der solarthermischen Dissoziation von ZnO zu Zn und O₂ in einem Sonnenofen zur Speicherung von Sonnenenergie. Diplomarbeit, Universität Dortmund 1996.
- [8] Steinfeld A., Kuhn P., Reller A., Palumbo R., Murray J., and Tamaura Y. Solar-Processed Metals as Clean Energy Carriers and Water-Splitters. *Int. J. Hydrogen Energy* 1998, 23 767-774.
- [9] Bilgen E., Ducarroir M., Foex M., Sibieude F., and Trombe F. Use of solar energy for direct and two-step water decomposition cycles. *Int. J. Hydrogen Energy* 1977, 2 251-257.
- [10] Weidenkaff A., Steinfeld A., Wokaun A., Eichler B., Reller A. The direct solar thermal dissociation of ZnO: Condensation and Crystallization of Zinc in the Presence of Oxygen. *Solar Energy* 1999, 65 59-69.
- [11] Parks D. J., School K. L., and Fletcher E. A. A study of the use of Y₂O₃ doped ZrO₂ membranes for solar electrothermal and solar thermal separations. *Energy* 1988, 13 121-136.
- [12] Fletcher E. A. Solarthermal and solar quasi-electrolytic processing and separations: Zinc from zinc oxide as an example. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1999, 39 2275-2282.
- [13] Moeller S., Palumbo R. Solar Thermal Decomposition Kinetics of ZnO in the Temperature Range 1950-2400 K. *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, pp. 4505-4515, 2001.
- [14] Hirschwald W. and Stolze F. Kinetics of the thermal dissociation of zinc oxide. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* 1972, 77 21- 42.
- [15] Moeller S., Palumbo R. The Development of a Solar Chemical Reactor for the Direct Thermal Dissociation of Zinc Oxide. *ASME - Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 123, pp. 83-90, 2001
- [16] Haueter P., Moeller S., Palumbo R., Steinfeld A. The Production of Zinc by Thermal Dissociation of Zinc Oxide – Solar Chemical Reactor Design. *Solar Energy*, Vol. 67, pp. 161-167, 1999.
- [17] Palumbo R., Keunecke M., Möller S., Steinfeld A., "Reflections on the Design of Solar Thermal Chemical Reactors: Thoughts in Transformation", *Energy – The International Journal*, in press 2003.
- [18] Keunecke M., Meier A., and Palumbo R. Solar Thermal Decomposition of Zinc Oxide: An Initial Investigation of the Reverse Reaction in the Temperature Range 1100-1250 K. *Chemical Engineering Science*, under review.

- [19] Weidenkaff A., Reller A.W., Wokaun A., Steinfeld A. Thermogravimetric analysis of the ZnO/Zn water splitting cycle. *Thermochimica Acta*, Vol. 359, pp. 69-75, 2000.
- [20] Werder M., Steinfeld A. Life Cycle Assessment of the Conventional and Solarthermal Production of Zinc and Synthesis Gas. *Energy - The International Journal*, Vol. 25, pp. 395-409, 2000.
- [21] Steinfeld A., Frei A., Kuhn P., Wuillemin D. Solarthermal Production of Zinc and Syngas Via Combined ZnO-Reduction and CH₄-Reforming Processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 10, pp. 793-804, 1995.
- [22] Steinfeld A., Larson C., Palumbo R., Foley M. Thermodynamic Analysis of the Co-Production of Zinc and Synthesis Gas Using Solar Process Heat. *Energy - The International Journal*, Vol. 21, No. 3, pp. 205-222, 1996.
- [23] Wieckert C, Steinfeld A. Solar Thermal Reduction of ZnO Using CH₄:ZnO and C:ZnO Molar Ratios Less Than 1. *ASME - Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 124, pp. 55-62, 2002.
- [24] Steinfeld A., Brack, M., Meier A., Weidenkaff A., Wuillemin D. A Solar Chemical Reactor for the Co-Production of Zinc and Synthesis Gas. *Energy - The International Journal*, Vol. 23, No. 10, pp. 803-814, 1998
- [25] Kräupl S., Steinfeld A. Pulsed Gas Feeding for Stoichiometric Operation of a Gas-Solid Vortex Flow Solar Chemical Reactor. *ASME - Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 123, pp. 133-137, 2001
- [26] Kräupl S., Steinfeld A. Experimental Investigation of a Vortex-Flow Solar Chemical Reactor for the Combined ZnO-Reduction and CH₄-Reforming. *ASME - Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 123, pp. 237-243, 2001
- [27] Spiewak I. Introductory Guidance for Economic Evaluation of Solar-Thermal Power Plants. In: Roy A, editor. IEA Solar PACES, 1997.
- [28] Steinfeld A, Spiewak I. Economic Evaluation of the Solar Thermal Co-Production of Zinc and Synthesis Gas. *Energy Conversion and Management* 1998;39:1513-18.
- [29] Yogev A, Kribus A, Epstein M, Kogan A. Solar tower reflector systems: A new approach for high-temperature solar plants. *Int J Hydrogen Energy* 1998;23:239-45.
- [30] Segal A, Epstein M. Comparative performance of "tower-top" and "tower-reflector" central solar receivers. *Solar Energy* 1999;65:207-26.
- [31] Sanchez M, Romero M, Ajona J. Proc. 8th Int. Symp. Solar Thermal Concentrating Technologies, Cologne, Germany, Oct. 6-11, 1996;1:315-31.
- [32] Science Applications International Co. Heliostat Manufacturing for Near-Term Markets. Phase I Summary Report, NREL-Contract ZAP-5-14168-02, 1996.
- [33] Kribus A, Zaibel R, Carey D, Segal A, Karni J. A. Solar-Driven Combined Cycle Power Plant. *Solar Energy* 1998;62:121-9.
- [34] Larson E.D., Katofsky R.E. Production of Methanol and Hydrogen from Biomass. Princeton University Center for Energy and Environmental Studies Report No. 271, 1992.
- [35] Spiewak I, Tyner C.E., Langnickel U. Solar Reforming Applications Study Summary. Proc. 6th Int. Symp. Solar Thermal Concentrating Technologies, Mojacar, Spain, Sept. 28-Oct. 2, 1992;1:955-68.
- [36] Tyner C.E., Kolb G.J., Geyer M, Romero M. Concentrating Solar Power in 2001 – An IEA/SolarPACES Summary of Present Status and Future Prospects. SolarPACES 2001.
- [37] Glatzmaier G, Blake D, Showalter D. Assessment of Methods for Hydrogen Production using Concentrated Solar Energy, NREL/TP-570-23629, National Renewable Energy Labora-

- tory, Golden, CO, 1998 (available From the National Technical Information Service, Springfield, VA 22161).
- [38] Sturzenegger M. Private communication, 2001.
- [39] Steinberg M., Cheng H.C. Modern and Prospective Technologies for Hydrogen Production from Fossil Fuels. *Int J Hydrogen Energy* 1989;14:797-820.
- [40] Basye L, Swaminathan S. Hydrogen Production Costs – A Survey, DOE/GO/10170-778, 1997.

Appendix A : Uncertainty Analysis for ZnO Kinetics Study

The uncertainty interval that we ascribe to the ZnO decomposition kinetic equation is based on our estimate of the magnitude of errors in the measured independent variables. Table 1A shows the relative uncertainty or uncertainty in each measurement for each error source at a confidence level of 95%. We list the typical sources for measurement errors. Temperature measurements often contain a system disturbance error and a sensor system error. With the PSI-FAMP and the solar blind temperature methods, however, the relative magnitude of energy exchange between the sensor and the system is too low to alter the sample's temperature. We estimate negligible interaction between the sample and sensor that induces an error into the sensor.

Source		Estimated uncertainty intervals at 95 % confidence for the measured variables				
		$\pm \frac{\delta T}{T}$	$\pm \delta \Delta m$ in g	$\pm \frac{\delta t}{t}$	$\pm \delta D$ in m	
Sensor error	calibration	Fixed	0.037	0.003		
		Stochastic	0.004	0.0045	0.028	0.0001
Process unsteadiness			0.014			0.0003
Conceptual error			0.022 (Spatial gradients)			

Table 1A: Estimated uncertainty in measurements at a confidence interval of 95%.

The calibration error for the temperature measurement is also given in Schubnell and Tschudi, 1995.* For FAMP there are two components. One is a stochastic error associated with a curve fitting routine. The second error is a non corrected fixed error between a standard and the temperature measured by FAMP. This error was estimated from data presented in (Schubnell and Tschudi, 1995) where FAMP's indicated temperature was compared to that of a reading from an optical pyrometer with a reported fixed error. The calibration errors for the other measurements were taken from manufacturer's literature for the measuring instrument.

The unsteady nature of the process is an error source for the temperature measurement. Random changes in the solar intensity during the course of the experiments accounts for most of this unsteady behaviour. Table 1A shows the typical value from multiple experiments.

It was not possible to readily measure the spatial distribution of the sample's temperature. Nonetheless we acknowledge it as an important error source. The solar flux on the sample is not perfectly uniform. The temperature is thus not perfectly uniform. We estimate the error in our temperature measurement associated with temperature spatial gradients from the flux plot assuming that the solar flux concentration is proportional to the temperature to the fourth power.

These individual measurement errors are propagated to the uncertainty interval that we wish to ascribe to the rate equation with the classical Root Sum Square Method. Our propagation technique is known as the method of sequential perturbation. Figure 1A illustrates the concept. Using the nominal data, a base case computer run establishes an expression for the mass flux as a function of temperature. Three base mass flux values are calculated for three temperatures arbitrarily selected as low, middle and upper values for which we expect the equation to be used in a given application. For estimating the random error component, loop one redoes the above calculation, but the first temperature measurement is perturbed by its uncertainty. The difference between the mass flux for the three arbitrary temperatures and the base case mass flux is squared and stored. The first temperature is then restored to its original value. The next measurement is perturbed and the procedure of establishing a difference between the base case and the perturbed value is again

squared and stored. This procedure is repeated for all measured variables. The total random component of the uncertainty in the mass flux equation associated with the temperature measurement is then the square root of the sum of all the stored differences.

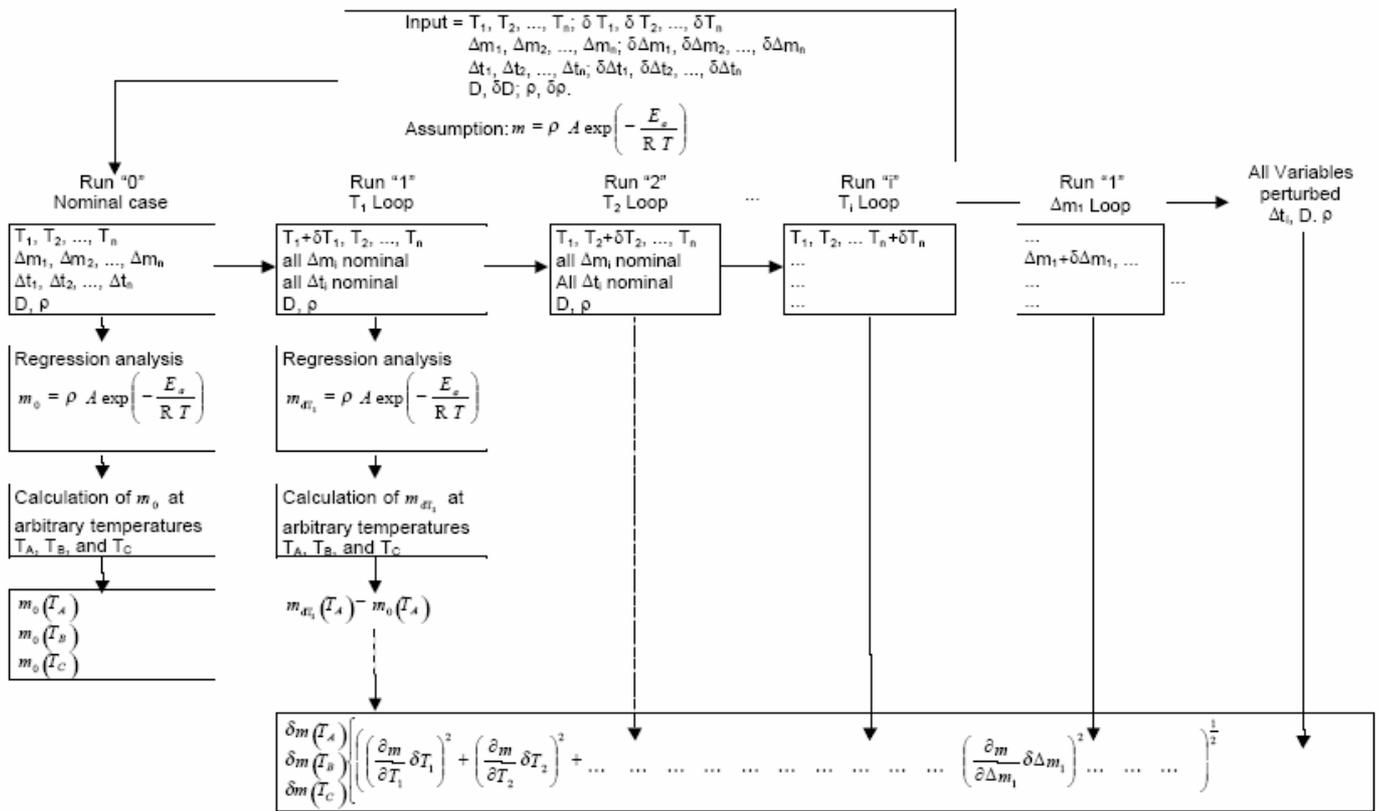


Figure 1A: Uncertainty Analysis via sequential perturbation. (See reference [13]).

This procedure is repeated to estimate the uncertainty in the equation from mass, diameter, and temperature spatial errors. The fixed errors on a measurement are propagated to the equation by perturbing all the data by the fixed error and calculating the new mass flux and comparing the value to the base case. The relative importance of each measurement on the final equation can be seen in Table 2A. Further in depth discussion of the uncertainty analysis is found in ref. [13].

Results: $\dot{m}=1.356 \cdot 10^9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \exp\left(-\frac{328,500}{8.314T}\right) \pm$		
	Temp. inK	uncertainty in %
	2150	62
	2050	68
	1980	72
Contribution of a measured uncertainty to the uncertainty in mass calculation		
Source	Temperature in K	Uncertainty in %
Temperature Total Random ¹⁾	2150	16
	2050	25
	1980	33
Temperature Gradients	2150	15
	2050	22
	1980	29
Random error in Δm , D and t	2150	1.1
	2050	1.5
	1980	1.9
Regression analysis ¹⁾		33
Fixed mass error ¹⁾	2150	0.07
	2050	0.10
	1980	0.12
Fixed temperature error ¹⁾	2150	49
	2050	52
	1980	54

¹⁾ Used to calculate total uncertainty interval

Table 2A: Uncertainty in mass flux equation at a 95% confidence interval for various combinations of measurement errors.

*Schubnell, M. and Tschudi, H. R. (1995) Simultaneous measurement of irradiation, temperature, and reflectivity on hot irradiated surfaces. *Appl. Phys. A*, **60**, 581-587.

Appendix B : Finite Difference Model of ZnO Decomposition: Combining reaction kinetics and heat transfer

Our approach was to develop a model where we approximated the following physical situation: a reaction taking place under concentrated solar energy principally on a surface of a ZnO slab, a uniform surface temperature, conduction into the slab in one geometric dimension, and a steady state reaction with respect to the decomposition rate. Specifically, the numerical model was used to calculate Zn production rates and the steady-state and unsteady state-temperature profiles within the ZnO under conditions similar to those of solar experiments. The calculated results were compared with those obtained experimentally in order to identify semi-quantitatively how well we understand the underlying physical processes of the rate of thermal dissociation, radiation absorption, and thermal conduction.

The model treats the ZnO as a semi-infinite solid with a solar flux impinging on its front surface. Figure 1B shows that the solid would be continuously fed to the focal point of a solar furnace. The decomposition is presumed to take place only at the ZnO surface. Our model neglects the extent to which the reaction takes place within the ZnO volume, and thus only approximately describes the real situation. We also neglect radiant transport into the solid. However, we forced this physical situation to some extent by working with dense ZnO. Thus any reaction taking place within the ZnO solid volume would experience gas phase mass transfer resistance, which would tend to block the reaction. The gas phase products leaving the front surface, by contrast, are assumed to leave the solid at the place of formation without confronting a resistance to mass transfer and without further heat transfer. Any important gas phase mass transfer resistance that may exist during an experiment will thus influence the values of the experimentally determined kinetic parameters in the decomposition rate equation.

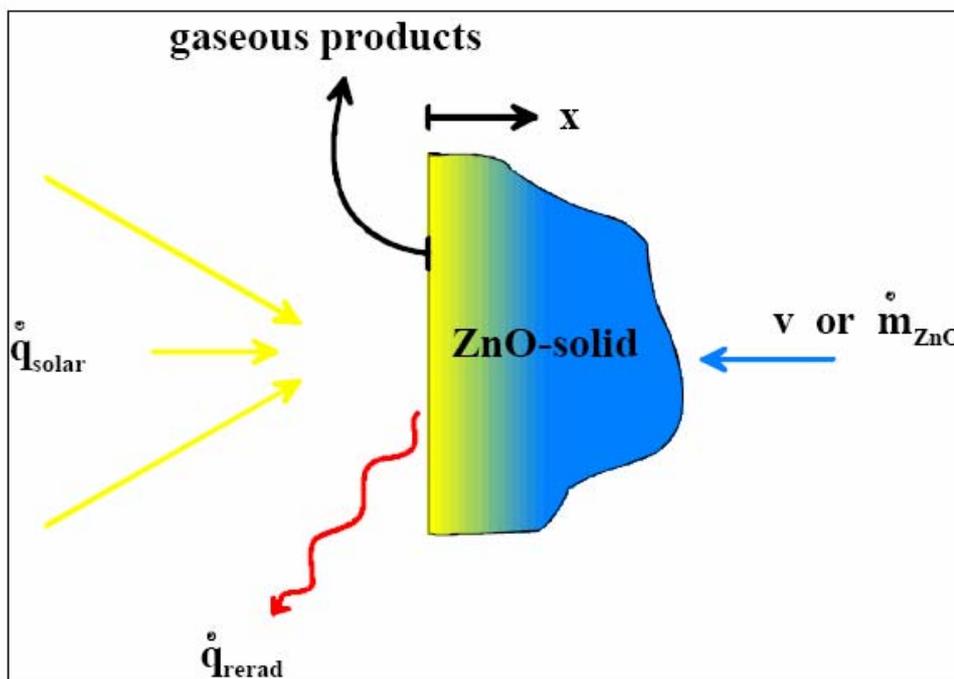


Figure 1B: Model of a surface reaction for a semi-infinite slab of ZnO irradiated with \dot{q}_{solar} on the surface which reradiates to the surrounding with \dot{q}_{rerad} . The absorbed energy is both conducted into the solid and used to drive the decomposition reaction.

To simplify the calculation, we assume that the solid ZnO has constant properties. Heat transfer is by radiation on the front surface, \dot{q}_{solar} , and it is by conduction in the x-direction within the solid. Heat loss is only by radiation, \dot{q}_{rerad} , from the front surface. Under these conditions, ZnO is fed to the focal point of a solar furnace at a velocity v so that the decomposing front surface at $x = 0$ is stationary with respect to absolute co-ordinates.

The reaction rate is assumed to obey an Arrhenius type law:

$$\mathfrak{R} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_s}\right) \quad (1)$$

R is the universal gas constant in $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T_s represents the surface temperature of the ZnO, A is the apparent pre-exponential factor in $g \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, and E_a is the apparent activation energy in $J \text{ mol}^{-1}$.

Conservation of mass at constant density requires

$$\rho \frac{\delta v}{\delta x} = 0 \quad (2)$$

where v is the local absolute decomposition velocity of ZnO in the negative x-direction, and ρ is the ZnO density.

In our case, the velocity at $x = 0$ is such that the mass flux of solid ZnO is exactly balanced by the rate at which it decomposes. Thus ,

$$v = -\frac{\mathfrak{R}}{\rho} \quad (3)$$

The one dimensional energy equation per unit volume applied to a control volume fixed in space is,

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho \cdot v \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4)$$

The first term is the rate at which energy is stored in the solid per unit volume. The remaining terms describe the net thermal energy by conduction per unit volume into a differential control volume and the convective transport of energy into the same control volume.

The boundary conditions for equations 3 and 4 are

$$-k \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \alpha \cdot q_{solar} - \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 (x=0) - \mathfrak{R} \cdot \Delta H_{rxn} \quad (5)$$

$$T|_{x=\infty} = 300K \quad (6)$$

$$T = 300 \text{ K @ } t = 0 \text{ seconds.} \quad (7)$$

Equation 5 states that the energy flux conducted into the ZnO solid is the difference between the absorbed solar energy and the energy radiated to the environment and the energy flux leaving the surface due to the vaporization of ZnO(s) to its elements.

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

Projekt

Solarchemische Beiträge zur Reduktion des CO₂-Ausstosses

Autor und Koautoren	M. Sturzenegger, I. Alxneit, M. Musella, H.R. Tschudi
beauftragte Institution	Paul Scherrer Institut, Labor für Solartechnologie
Adresse	OVGA/103A
Telefon, E-mail, Internetadresse	056 310 4079, m.sturzenegger@psi.ch, http://solar.web.psi.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	43708/83708
Dauer des Projekts (von – bis)	1.10. 01 bis 30.6. 04

Zusammenfassung

Prozesse zur Gewinnung von Zink mit Hilfe von konzentrierter Solarstrahlung bilden einen Schwerpunkt der Aktivitäten am Labor für Hochtemperatur-Solartechnologie. Im Rahmen dieses Projekts werden die Bedingungen erarbeitet, welche eine effiziente Abtrennung des Zinkdampfs von den restlichen Gasen am Ausgang der Solarreaktoren erlauben. Diese Arbeiten werden in enger Zusammenarbeit mit den PSI-Gruppen «Solare Verfahrenstechnik» und «Reaktionsanalyse» durchgeführt. Im Weiteren werden mit einem eigenständigen Ansatz Bestrebungen der Hüttenindustrie aufgenommen, die Gewinnung von Metallen nachhaltiger zu gestalten, d.h. die lokale Belastung durch SO₂ zu vermindern und den globalen Auswirkungen des Treibhausgases CO₂ entgegenzuwirken.

Projektziele

Im Projektteil **Kinetik der Oxidation von Zinkdampf** wird die Oxidation von Zinkdampf mit Sauerstoff unter Bedingungen untersucht, wie sie am Ausgang eines Solarreaktors zur thermischen Dissoziation von Zinkoxid zu erwarten sind. Ziel ist es, quantitative Aussagen über die Geschwindigkeit, mit der Reaktion zu erhalten und so die Kinetik der Reaktion quantitativ beschreiben zu können. Im Jahr 2002 soll das Experiment fertig aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Die Strömungs- respektive Mischungsverhältnisse werden mit Hilfe eines organischen Tracers bei Raumtemperatur visualisiert werden, so dass Rekin ende Jahr betriebsbereit und charakterisiert ist.

Im Projektteil **Homogene Nukleation von Zinkdampf** werden die Parameter einer Nukleations- und Kondensationstheorie für Zinkdampf bestimmt. Zusammen mit den Resultaten aus dem Oxidationsverhalten von Zinkdampf kann die Reaktivität eines Zink-Sauerstoff-Gemisches am Ausgang eines Solarreaktors beschrieben werden und die Anforderungen an die Quencheinheit werden zur Separation des Zn/O₂-Gemisches definiert werden. Am Ende des Berichtsjahres ist das Konzept der Laval-Düse kritisch evaluiert und der Entwurf des Experiments inklusive Detektion liegt vor.

Modellieren der Strahlungsablation von Zinkoxid: Im Rahmen des vorangegangenen BFE-Projekts 36847 haben wir ein Modell für die Strahlungsablation von Zinkoxid entwickelt, welches in der Lage ist, die Gesetzmässigkeiten und das Zusammenwirken von Wärmeleitung, Strahlungstransport und Energieumsetzung in chemische Reaktionen zu beschreiben. Es wird ein Computercode zur numerischen Auswertung dieses Modells implementiert, die Resultate analysiert und publiziert.

Solarthermische Extraktion von Metallen aus sulfidischen Mineralien: Die wichtigsten konventionellen Prozesse zur Gewinnung von Nichteisenmetallen sind charakterisiert. Es ist ein erster solarer Prozess identifiziert, bei welchem die Verwendung von konzentriertem Sonnenlicht wesentliche Vorteile verspricht. Ein Experiment zu Untersuchung der thermischen Zersetzung steht zur Verfügung.

Measurements of Radiative and Thermal Properties at High Temperatures: The precision of the data obtained by the reflectometer will be increased. To univocally interpret the reflectivity data of laser heated samples the temperature profile of a sample subjected to fast heating will be calculated.

Technologie-Transfer: Die in unserer Gruppe entwickelte Temperaturmessmethode PYROMASTER ist auf einen Stand gebracht, der den routinemässigen Einsatz am Sonnenofen und anderswo erlaubt.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

KINETIK DER OXIDATION VON ZINKDAMPF

Im Verlauf des Frühjahrs wurden die einzelnen Teile zum **Experiment Rekin** aus den PSI-Werkstätten geliefert, und das Experiment wurde auf einem Wagen aufgebaut. Die Gasheizungen wurden erfolgreich hergestellt und getestet und sind bereit zum Einbau. Mit dem Einbau und dem Anbringen der thermischen Isolation im Bereich des Ofens wird noch gewartet, bis die Fluss-Visualisierungsexperimente, welche im kalten Zustand durchgeführt werden, abgeschlossen sind. Somit ist Rekin im kalten Zustand betriebsbereit, der aktuelle Stand ist in Fig. 1 und 2 illustriert:

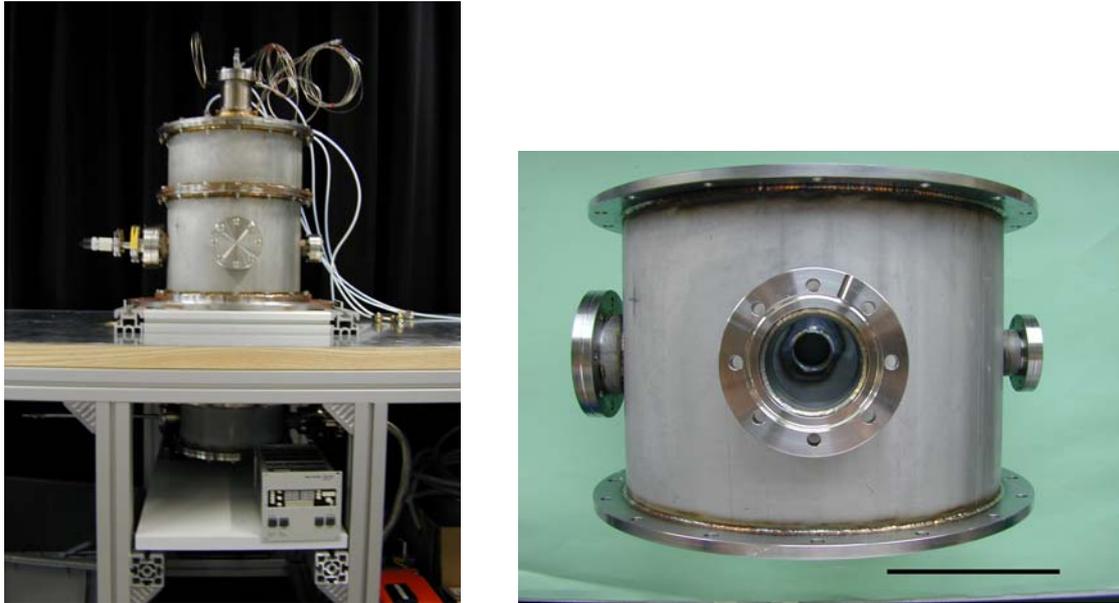


Fig. 1: Gesamtansicht von Rekin (links) auf dem Wagen. Die Gasvorheizung sowie die thermische Isolation im Bereich des Ofens (oben) sind noch nicht montiert. Messkammer ohne Fenster (rechts). Die coaxiale Düse wird auf Höhe des Zentrums des Fensters montiert. Der Balken im Bild rechts entspricht 10 cm.



Fig. 2: Ringdüse zusammengebaut von vorne (links). Der schwarze Punkt im Zentrum entspricht der Düse, durch welche Zinkdampf austritt. Der Ringspalt für den Sauerstoff ist als dunkler Ring sichtbar. Im Bild rechts ist die Düse demontiert gezeigt. Die Zinkdüse (Bauteil links) wird in das Bauteil rechts eingeschoben und bildet so den Ringspalt für den Sauerstoff. Der Balken im Bild entspricht 10 cm.

Die Optik für die Detektion wurde aufgebaut und getestet. Dazu wird die dritte Harmonische eines Nd:YAG Lasers bei 355nm eingesetzt. Details des Aufbaus sind in Fig. 3 ersichtlich: Der Laserstrahl (L) wird mit einem Strahlteleskop (T) aus einer konkaven Zylinderlinse sowie einer bikonvexen Linse zu einem Blatt aufgeweitet. Von diesem wird vor und nach der Messregion mit einem Strahlteiler (B1/B2) ein Bruchteil wegreflektiert und mit 90° Prismen (P1/P2) in einer mit Laserfarbstoff gefüllten Küvette (K1/K2) total absorbiert. Das dabei entstehende Fluoreszenzlicht, welches das Strahlprofil abbildet, wird über Umlenkprismen (U1/U2) zusammen mit der zu messenden Fluoreszenz in die intensivierte CCD-Kamera eingekoppelt. Bei Bedarf wird vor der CCD-Kamera ein schmalbandiges Transmissionsfilter installiert, um die zu messende Fluoreszenz zu isolieren.

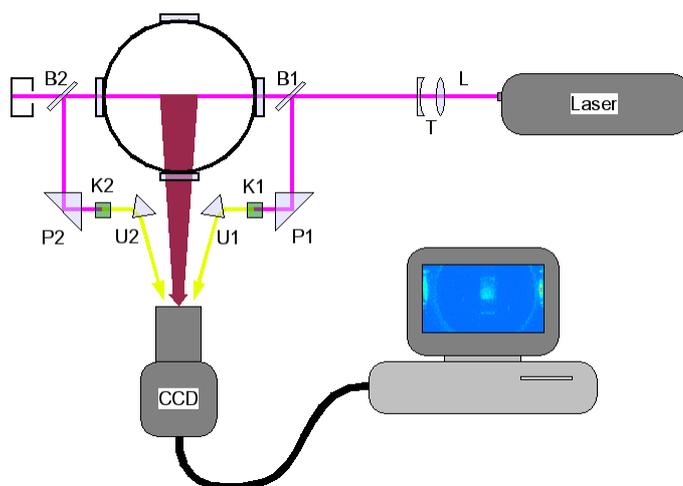


Fig. 3: Aufbau der Detektion bei Rekin. Details siehe Text.

Erste Tests des optischen Aufbaus und der Detektion wurden erfolgreich mit einer mit Laserfarbstoff gefüllten Küvette durchgeführt, welche am Ort des confined coaxial jets platziert wurde. So konnten erste Erfahrungen mit der Messtechnik gemacht werden. Die gleiche Wellenlänge (355nm) soll nach Möglichkeit auch zur Visualisierung des Strömungs- und Mischungsverhalten des confined coaxial jets mit Hilfe eines organischen Tracers eingesetzt werden. Sie hat den Vorteil, dass ein einfaches und robustes Lasersystem eingesetzt werden kann, welches viel Leistung liefert.

Zu einer Verzögerung führte der Versuch, ein ACRO-Datenerfassungssystem zu reaktivieren. Trotz dem Beizug eines Spezialisten konnten verschiedene Komponenten nicht zum Laufen gebracht werden. Da es sich beim ACRO um ein 10-jähriges System handelt, welches ausschliesslich auf einem PC 486 unter Windows 3.1 läuft, wurde nach kurzer Zeit beschlossen, ein neues System zu beschaffen. Es zeigte sich, dass unsere Anforderungen mit drei PC-Boards erfüllt werden können, welche voraussichtlich auch beim Nukleationsexperiment eingesetzt werden.

Es wurde begonnen, die Modelle zu entwickeln, welche zur Analyse der Messdaten benötigt werden. Bis jetzt wurde das Modell zur Berechnung der interessierenden Konzentrationen aus den gemessenen Fluoreszenzintensitäten abgeschlossen. Dieses Modell umfasst zwei Punkte:

- Die Beschreibung der geometrischen Verzerrung des Laserblattes mit einem einzigen Parameter sowie dessen Berechnung aus den bekannten Laserprofilen am Eingang und am Ausgang des Experiments.
- Die Umrechnung der gemessenen Fluoreszenzintensitäten in Konzentrationen. Da davon ausgegangen werden muss, dass die Konzentration der zu detektierenden Spezies im Messvolumen gross ist, muss die Schwächung des Laserlichts durch Absorption berücksichtigt werden.

Zur Datenanalyse wurde dieses Modell in eine Serie von C-Programmen umgesetzt.

1. **lav2pnm**: Wandelt die CCD Bilder vom nativen Format ohne Informationsverlust ins Grafikformat „portable anymap“ um. Es können Farb- oder Graustufenbilder gewählt werden.
2. **alpha_leer**: Bestimmt den Verzerrungsfaktor.
3. **i2c**: Berechnet aus den Fluoreszenzintensitäten die Konzentrationen. Benötigt wird der Output von *alpha_leer* sowie ein mit *lav2pnm* umgewandeltes CCD-Bild (z.Z. in Bearbeitung).

Der Aufbau und die Inbetriebnahme des Lasersystems, welches die zur Anregung des $^1D_2 \leftarrow ^1S_0$ Übergangs von Zn benötigten 214 nm liefern kann, hat sich verzögert. Die ursprünglich vorgesehene Lösung hat sich als nicht praktikabel erwiesen. Es wird nun folgendes System aufgebaut: 200 mJ der dritten Harmonischen eines Nd:YAG Lasers (neu) werden benutzt, um einen Farbstofflaser (vorhan-

dener PDL-3, modifiziert für Pumpwellenlänge 355 nm) zu betreiben. Dessen Output wird frequenzverdoppelt (neuer Autotracker/Verdoppler) und sollte etwa 6 mJ bei 214 nm liefern. Der Nd:YAG Laser wurde mit Verspätung geliefert. Beim PDL-3 stellten wir diverse Schäden an der Optik fest und eine komplette Neujustage war notwendig. Die Inbetriebnahme des Lasersystems hat zu einer Verzögerung von gut einem halben Jahr geführt.

Erste Spektren von **brennendem Zinkdampf** wurden aufgenommen. Der Messaufbau und ein Beispielspektrum sind in Fig. 4 gezeigt.

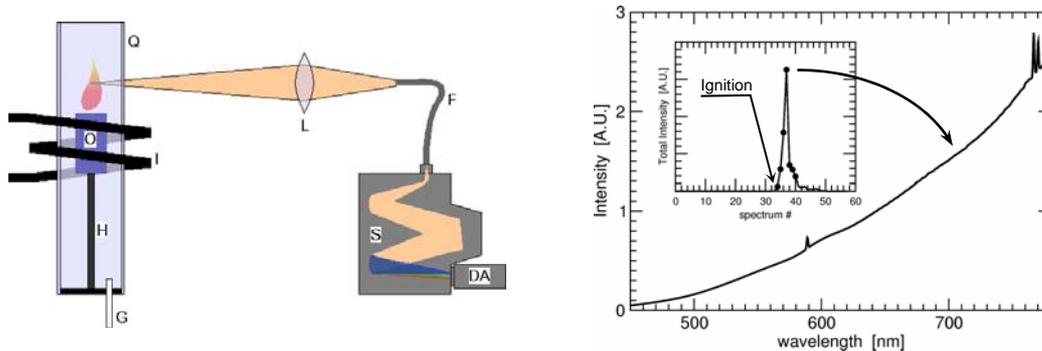


Fig. 4: Messaufbau zur Spektroskopie an brennendem Zinkdampf (links, Details siehe Text). Das gemessene Spektrum beim Intensitätsmaximum (rechts). Die zeitaufgelöste Gesamtintensität ist im kleinen Bild ersichtlich.

In einem Graphit-Tiegel wird Zink in einem Inconelofen (O), der auf einem Aluminiumoxidträger (H) steht, induktiv geheizt und verdampft. Der Ofen befindet sich in einem Quarzrohr, welches mit Inertgas gespült wird (G). Sobald kräftig Zinkdampf durch ein kleines Loch oben im Ofen austritt, wird das Quarzrohr mit Sauerstoff gespült, und der Zinkdampf entzündet sich spontan. Ein etwa $0.5 \times 15 \text{ mm}^2$ grosser, waagrechter Streifen, etwa 1 cm oberhalb des Ofens, wird mit einer Zylinderlinse (L) auf eine Fiber (F) abgebildet, in einen Spektrographen (S) geführt und mit einem Diodenarray (DA) aufgenommen. Es wird jeweils eine Serie von Spektren (Belichtungszeit etwa 200 ms pro Spektrum) aufgenommen, während die Zn-Flamme durch das Beobachtungsvolumen wächst. In keinem Bild in Fig. 4 rechts ist der Intensitätsverlauf sowie das Spektrum beim Intensitätsmaximum einer solchen Serie gezeigt. Zur Zeit sind die Spektren noch nicht im Detail ausgewertet und verstanden; insbesondere können die Linien bei 588.9 nm, 766.75 nm und 770.25 nm noch nicht zugeordnet werden.

HOMOGENE NUKLEATION VON ZINKDAMPF

Das Ziel der Arbeit des ersten Halbjahres war, ein definitives Konzept für das Nukleationsexperiment zu erarbeiten und den Doktoranden M. Karlsson in die Thematik einzuführen. Die Reevaluation bezog sich auf zwei zentrale Themen:

1. Die experimentelle Anordnung, mit der eine übersättigte und nukleierende Zinkdampfatmosfera unter möglichst genau definierten und reproduzierbaren Bedingungen erzeugt werden kann.
2. Das Detektionssystem, das genügend Information über das Tröpfchenspektrum liefern muss, so dass zwischen verschiedenen phänomenologischen Nukleationstheorien diskriminiert werden kann und die charakteristischen Parameter einer solchen Theorie quantitativ bestimmt werden können.

Die Reevaluation der experimentellen Anordnung zur Nukleation bestätigte, dass nur zwei Konzepte in Frage kommen, wenn man bewegte Teile in der heissen, korrosiven Zinkatmosphäre vermeiden will: Die Thermodiffusionskammer und die Expansion in einer Laval-Düse. Nur in Laval-Düsen können schnelle Nukleationsprozesse untersucht werden (Nukleationszeiten in der Grössenordnung von 10 bis 100 μs), wie sie für den Quench in Solarreaktoren relevant sind. Die Laval-Düse bleibt das Konzept der Wahl.

Mit Laval-Düsen lassen sich reproduzierbar hohe Übersättigungen erreichen. Mit einem einfachen Modell der Dampfkondensation an einem Tröpfchen und einer Abschätzung der Zahl der Photonen, welche an den Tröpfchen gestreut werden, konnte gezeigt werden, dass Düsenlängen von 10 bis 20 cm genügen, um detektierbare Tröpfchen zu erzeugen. CFD-Rechnungen an einer Laval-Düse für

das Trägergas Stickstoff bei 800 K zeigten, dass die Grenzschichtdicke etwa 1 mm beträgt. Bei einem engsten Düsenquerschnitt von 4x4 mm² bleibt also eine Fläche von 2x2 mm² mit flachem Strömungsprofil. Der zugehörige Massenfluss ist von der Größenordnung 8 g/s, was gerade noch handhabbar ist.

Die Detektion erfolgt mit Lichtstreuung; es wurden keine alternativen Konzepte gefunden. Die Grundkonfiguration sieht so aus, dass ein Laserstrahl durch die Symmetrieachse der Laval-Düse geschickt und das Streulicht senkrecht zur Strahlrichtung mit einer geeichten, intensivierten CCD-Kamera gemessen wird. Da die Nukleations- und Kondensationsvorgänge in einem möglichst frühen Stadium erfasst werden sollen, kann für die Abschätzung der Zahl der Streuphotonen Rayleigh-Streuung angenommen werden. Für Rayleigh-Streuung ist die Zahl der gestreuten Photonen bei gegebener Intensität des einfallenden Strahls umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Lichtwellenlänge. Es ist also günstig, im kurzwelligen Ende des Empfindlichkeitsbereichs der CCD-Kamera (200 - 800 nm) anzuregen. Eine Anregung bei 214 nm (Zinkresonanzlinie) bietet ausserdem die Möglichkeit, neben der Keimbildung und dem Tröpfchenwachstum simultan die Abnahme der Zinkdampfkonzentration mit laserinduzierter Fluoreszenz zu beobachten.

Eine Analyse der Detektionsschwelle des optischen Detektionssystems zeigt, dass bereits eine Wolke aus Zinktröpfchen von einigen hundert Zinkatomen, in welcher ungefähr 10% des Übersättigungsanteils kondensiert sind, genügend Streulicht liefert. Vorausgesetzt wurden ein gepulster Laser (100 mJ pro Puls) und die Quantenausbeute der für das Reflektometer verwendeten ICCD-Kamera, die wir auch beim Nukleationsexperiment einsetzen wollen. Weiter wurde inkohärente Streuung an den Tröpfchen angenommen.

Aufgrund dieser Reevaluation sind wir zuversichtlich, dass die homogene Nukleation von Zinkdampf mit dem vorgesehenen experimentellen Konzept und mit den Ressourcen, die uns zu dessen Verwirklichung zur Verfügung stehen, erfolgreich untersucht werden kann. Fig. 5 zeigt eine Prinzipskizze des Aufbaus.

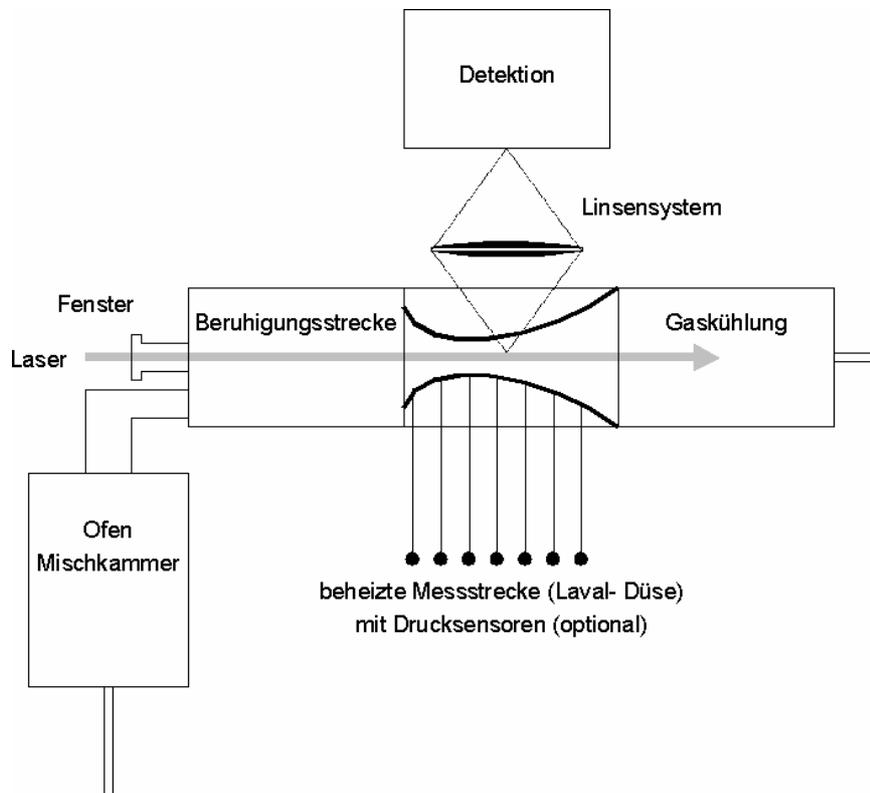


Fig. 5: Prinzipskizze des Zinknukleationsexperiments

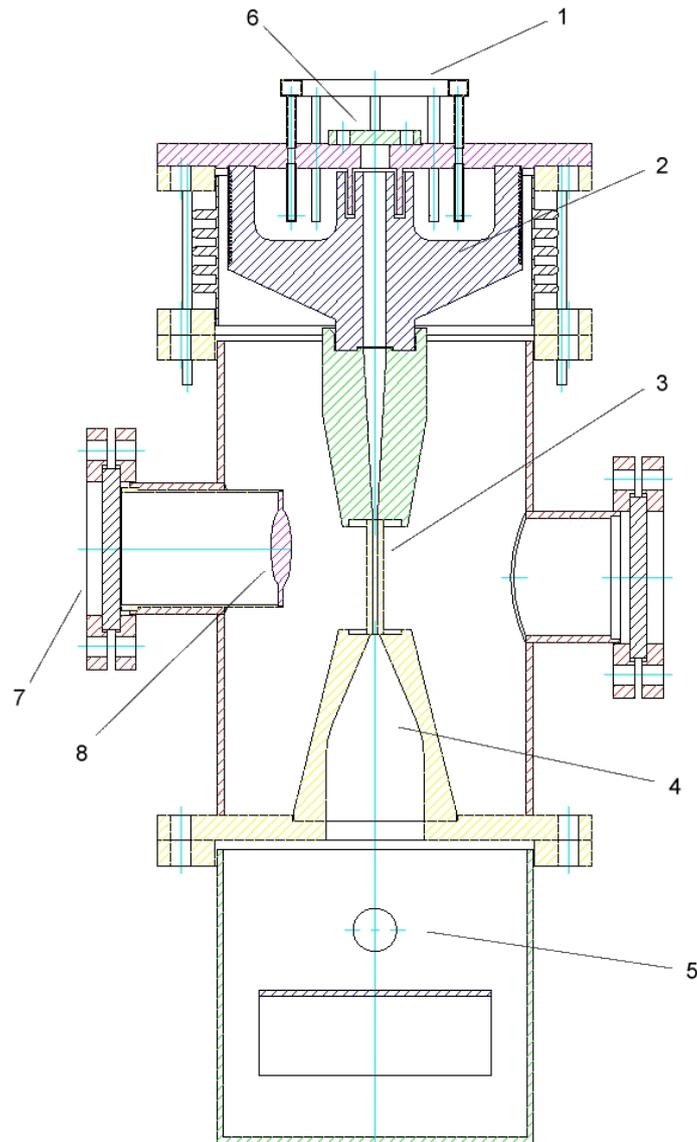


Fig. 6: Aufbau des Nukleationsexperimentes ohne Gaszufuhr, Gasheizung und Detektion. Details im Text.

Im zweiten Halbjahr wurde mit der Konstruktion des Experimentes begonnen:

Der Aufbau des Experiments als Ganzes: Fig. 6 zeigt den Aufbau des zentralen Teils der Apparatur ohne Gaszufuhr und Gasheizung und ohne die Teile für die Detektion (Laser, Kamera, Optik für die Strahlführung). Es bedeuten: 1 die Stickstoffzufuhr, 2 der Ofen für die Erzeugung des Zinkdampfs, 3 die Lavaldüse aus Saphir, 4 ein Übergangsstück, 5 Prallplatte und Gaskühlung, 6 Fenster für den Laserstrahl, 7 Fenster für die Detektion, 8 Linse.

Die Gaszufuhr und die Gasheizung: Wie erwähnt benötigt das Experiment einen Stickstoffstrom von etwa 8 g/s, also ungefähr $6.4 \text{ l}_N/\text{s}$ bei einer Temperatur von etwa 1100 K und für Drücke bis zu 10 atm. Diese Menge kann durch ein Flaschenbündel mit 12 Flaschen à 10^4 l_N geliefert werden; ein Bündel reicht dann für ungefähr fünf Stunden Experimentierzeit. Für die Gasheizung und die Durchflussregelung gibt es ebenfalls kommerziell erhältliche Lösungen.

Zinkverdampfung und Gasmischung: Der heiße Stickstoffstrom strömt über eine Oberfläche von flüssigem Zink und wird so mit Zinkdampf beladen. In einer anschließenden Verwirbelungszone wird eine Homogenisierung des Stickstoff-Zinkdampf-Gemisches erreicht. Die Modellierung des Verdampfungs-ofens als idealer Rührkessel zeigt, dass mit den obigen Systemdaten der durch den Zinkdampfdruck gegebene, maximale Zinkmassenfluss ungefähr 1 g/s beträgt und dass dieser maximale Wert bei einer Verdampfungsfläche von etwa 50 cm² praktisch erreicht ist.

Die **Lavaldüse**: Ein zentrales und kritisches Element der Apparatur ist die Lavaldüse, in der die Übersättigung erzeugt wird und die Keimbildung und das Tröpfchenwachstum durch Kondensation ablaufen. Sie muss einerseits den hohen Temperaturen und Drücken und dem äusserst korrosiven Zinkdampf widerstehen andererseits für das zur Detektion verwendete Laserlicht transparent sein. Thermodynamische Berechnungen haben gezeigt, dass *Saphir* thermodynamisch stabil gegenüber Zinkdampf ist. Saphir behält bei den erwarteten Betriebstemperaturen von maximal 1300 K genügend mechanische Festigkeit, sodass die Druckunterschiede von mehreren atm mit vernünftigen Wandstärken bewältigt werden können.

Es wurde ein Hersteller gefunden, der die Düse aus vier ebenen Saphirplatten in den geforderten Toleranzen und der nötigen Oberflächengüte liefern kann.

Modellierung: Elemente der physikalischen Modellierung des Nukleations- und Kondensationsprozesses in der Düse sowie der Modellierung des Streuprozesses an den Keimen wurden bereits für die Reevaluation benötigt und um erste Informationen zur Dimensionierung verschiedener Teile der Apparatur zu erhalten. Die Modellierung ist in Bearbeitung; die Arbeiten dazu sind aber noch nicht abgeschlossen.

MODELLIEREN DER STRAHLUNGSABLATION VON ZINKOXID

Im vorangehenden BFE-Projekt 36847 war ein physikalisches Modell für die Strahlungsablation eines Stabes aus Zinkoxid entwickelt worden. Das Modell berücksichtigt die Erhaltungssätze für Materie und Energie, die Wärmeleitung, Strahlungsflüsse im Festkörper, die Wechselwirkung von Licht mit Materie durch Absorption und thermische Emission im Volumen und die thermische Zersetzung des Zinkoxids durch eine reine Zersetzungsreaktion vom Arrhenius-Typ. Das Strahlungsfeld wird durch ein Zweiflussmodell (Kubelka-Munk-Theorie) beschrieben. Es wird zusätzlich angenommen, dass der Stab ein Ausschnitt aus einer homogen bestrahlten, unendlich ausgedehnten Schicht sei, dass also Gradienten nur in Richtung der Achse des Stabes auftreten.

Der folgende, stationäre Prozess (Siehe Fig. 7) wird untersucht: Auf der heissen Oberfläche der Schicht ist die Bestrahlungsstärke der einfallenden Strahlung gegeben und der Wärmefluss ist dort gleich null. Das thermisch zersetzte Material wird augenblicklich entfernt und an der kalten Oberfläche, die auf einer konstanten Temperatur T_c gehalten wird, wird festes ZnO zugeführt, sodass die heisse Oberfläche ihre Position im Raum behält. Dieser stationäre Prozess führt auf ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung mit Randbedingungen auf beiden Seiten der Schicht.

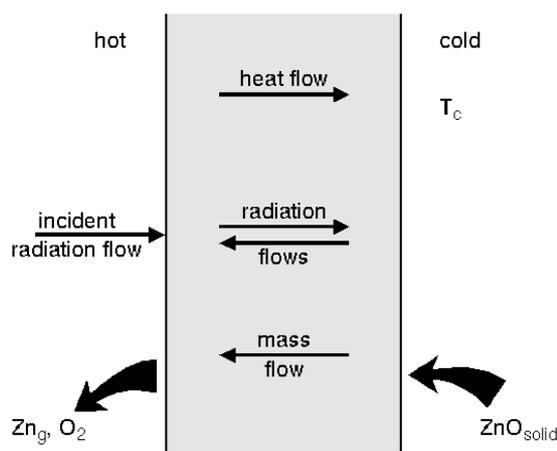


Fig. 7: Schematische Übersicht über den stationären Ablationsprozess.

Nachdem ein sogenannter Shoot-Algorithmus Lösungen nur für dünne Schichten oder für kleine Werte des Absorptionskoeffizienten der Kubelka-Munk-Gleichungen fand, wurde im Berichtsjahr ein Computercode zur Lösung des Satzes gewöhnlicher Differentialgleichungen auf der Basis eines Re-

laxationsalgorithmus entwickelt. Dabei wird das Problem diskretisiert und eine Näherungslösung des resultierenden Satzes nichtlinearer Differenzgleichungen iterativ verbessert. Daher muss als Startwert eine genügend genaue Näherung gegeben werden. Eine solche Näherung wird wie folgt gefunden: Für kleine Werte des Absorptionskoeffizienten im Zweiflussmodell der Strahlung, der die Intensität des Energieaustausches zwischen Licht und Materie festlegt, wird pro Volumeneinheit nur wenig Energie absorbiert und der Festkörper erreicht nur moderate Temperaturen. Dann aber spielen chemische Reaktionen und die Wärmestrahlung des Festkörpers keine Rolle mehr und können vernachlässigt werden. Das resultierende, vereinfachte Differentialgleichungssystem kann analytisch gelöst werden. Diese analytische Lösung dient als Startwert für den Relaxationsalgorithmus und wird nun iterativ verbessert. Die relaxierte Lösung für einen bestimmten Wert des Absorptionskoeffizienten ist der Ausgangspunkt für die Relaxationsrechnung mit einem leicht höheren Absorptionskoeffizienten. So fährt man weiter, bis die Lösung für den gewünschten Wert des Absorptionskoeffizienten erreicht ist.

Wir besitzen nun ein lauffähiges Computerprogramm auf dieser Basis, das jedoch noch nicht ganz zufriedenstellend funktioniert. Die einzelnen Relaxationsschritte können anhand eines Fehlerterms, der ein Mass für die Veränderung der Lösung bei jedem Schritt ist, verfolgt werden. Dieser Fehlerterm nimmt zunächst ab, bis er einen relativ kleinen Wert erreicht hat, um nachher wieder kontinuierlich zu wachsen. Dieses Verhalten wird zur Zeit noch nicht verstanden.

SOLARTHERMISCHE EXTRAKTION VON METALLEN AUS SULFIDISCHEN MINERALIEN

Analyse der konventionellen Prozesse/ Optionen für einen solaren Prozess

Im Berichtsjahr wurden die konventionellen Prozesse zur Extraktion von Nichteisenmetallen aus sulfidischen Erzen charakterisiert und mit der Entwicklung von solaren Prozessen für die industriell wichtigen Metalle Kupfer und Zink begonnen. Für die Charakterisierung wurden Stärken und Chancen sowie Schwächen und Gefahren der konventionellen Prozesse (SOFT-Analyse) aus der Sicht eines Anlagenbetreibers beurteilt. Die Resultate für Zink und Kupfer sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Resultate der SOFT-Analyse für die Gewinnung von Kupfer und Zink aus der Perspektive eines Anlagenbetreibers.

	Stärken	Chancen	Schwächen	Gefahren
Kupfer	<ul style="list-style-type: none"> • autotherme Prozessführung • gut entwickelte Technik 	<ul style="list-style-type: none"> • neue Techniken (CON-TOP, Kennecott) • monopolisierter Markt für Nickel • Schwefelsäureproduktion 	<ul style="list-style-type: none"> • Entstehung von SO₂ • nicht-inerte Schlacke (oft Sondermüll) 	<ul style="list-style-type: none"> • verunreinigte Erze • Regulierungen, Gesetze • konkurrenz-betonter Markt für Kupfer • gesättigter Schwefelsäuremarkt
Zink	<ul style="list-style-type: none"> • 1-stufige Produktion von reinem Zink 	<ul style="list-style-type: none"> • neue Techniken (Druckextraktion, Plasmaprozess) • Nutzung von EAF-Stäuben • Schwefelsäureproduktion 	<ul style="list-style-type: none"> • Entstehung von SO₂ • hohe Energiekosten • CO₂-Ausstoss durch Stromproduktion • Elektrolyse-Rückstände 	<ul style="list-style-type: none"> • verunreinigte Erze • tiefe Weltmarktpreise • gesättigter Schwefelsäuremarkt

Bei beiden Metallen fällt auf, dass eine wesentliche Schwäche die Bildung von SO₂ ist. Da der Schwefelsäuremarkt gesättigt ist, muss SO₂ als toxisches Abfallprodukt betrachtet werden. Eine weitere Schwäche ist die Bildung von nicht-inerter Schlacke, welche oft in kontrollierten Deponien gelagert werden muss. Eine Gefahr für die konventionellen Prozesse ist der zunehmende Gehalt an Verunreinigungen in den Erzen. Die solaren Prozesse sollen in der Lage sein, einen Beitrag zur Verminderung des SO₂-Austosses zu leisten und verunreinigte Konzentrate zu verarbeiten.

Eine erfolgsversprechende Lösung ist die direkte solarthermische Zersetzung von Metallsulfiden in Metall und elementarem Schwefel in einem Solarofen. Durch das Arbeiten in inerter Atmosphäre entsteht kein SO_2 und die Bildung von Schlacken wird verhindert. Die direkte Zersetzung bietet ausserdem neue Möglichkeiten, flüchtige Verunreinigungen wie z.B. Arsen oder Antimon von den Konzentrationen abzutrennen.

Die direkte Zersetzung von Kupfersulfid in Kupfer und Schwefel in inerter Atmosphäre wurde durch thermogravimetrische Experimente von Kupfersulfiden gezeigt. Das Verhalten der Verunreinigungen während der Zersetzung wurde anhand von chemischen Gleichgewichtsberechnungen für Chalkopyrit (CuFeS_2) untersucht, wobei Arsen als repräsentative Verunreinigung ausgewählt wurde. Arsen kommt in Kupfersulfidkonzentrationen häufig vor, ist sehr toxisch und beeinträchtigt die elektrischen Eigenschaften von Kupfer. Die Berechnungen zeigen, dass die Abwesenheit einer oxidischen Schlacke eine komplette Verdampfung des Arsens mit anschliessender Abtrennung von sulfidischen Zwischenprodukten ermöglicht. Die Resultate werden im März 03 am «Yazawa Int. Symp. On Metallurgical and Materials Processing» präsentiert [1].

Bau des Strahlungsovens

Eine experimentelle Validierung der chemischen Gleichgewichtsberechnungen ist mit herkömmlichen Apparaturen kaum zu realisieren. Wir haben deshalb einen Strahlungsoven konstruiert, mit welchem Proben bei Temperaturen oberhalb von 2000 °C untersucht werden können, ohne dass sie mit Tiegelmaterial kontaminiert werden.

Wir konnten uns dabei auf das vorhandene Know-how (Solarreaktor TREMPER [2], Temperaturmessmethode FAMP [3]) und bereits vorhandene Komponenten (Kurzbogenlampe) zurückgreifen, so dass uns nach kurzer Bauzeit eine Apparatur für die effiziente Durchführung der Messungen zur Verfügung stehen wird.

Der Strahlungsoven besteht aus einem rotationsellipsoidalen Reflektor. Dieser spiegelt das Licht einer Xenon-Kurzbogenlampe im ersten Fokus auf die Probe im zweiten Fokus. Die Probe befindet sich nicht in einem Tiegel, sondern auf einer wassergekühlten Probenunterlage, damit sie nicht mit Tiegelmaterial kontaminiert wird. Mit Hilfe des Ray Tracing Programms VeGaS [4] wurden die Flussdichte-Verteilungen auf einer halbkugelförmigen Probe ($\text{Ø} = 5\text{ mm}$) für eine 1 kW Xenon-Kurzbogenlampe als Strahlungsquelle berechnet. Die Berechnungen zeigen, dass der Reflektor in der vertikalen Anordnung und senkrecht platzierter Lampe knapp 50% der Lampenleistung, d.h. 460 W , auf die Probenoberfläche reflektiert. Die berechneten Flussdichten betragen auf einem Grossteil der Probenoberfläche mehr als 1000 Wcm^{-2} . Damit können die notwendigen Temperaturen von mehr als 2000 °C innerhalb 5 s erreicht werden. Die Berechnungen zeigen weiter, dass die Elektroden der Kurzbogenlampe einen kegelförmigen Schatten über der Probe bilden, in welchem die Komponenten der Temperaturmessung FAMP montiert werden können. Die Berechnungen lieferten ausserdem wichtige Hinweise für die Fertigung des Reflektors.

Die Zersetzung von Metallsulfiden stellt besondere Anforderungen an die Strömung im Inneren des Quarzdoms. Es gilt insbesondere die Kondensation von Schwefel oder flüchtigen Schwermetallverbindungen auf dem Glasdom zu verhindern. Frühere Arbeiten haben gezeigt [5], dass dies selbst für einen liegenden Dom möglich ist, indem ein Gasstrom durch einen Ringspalt der Wand entlang in den Dom und durch eine zentrale Absaugung aus dem Dom geführt wird. Erste Versuche in unserem Labor mit einem Modell bestätigen diese Resultate. Fig. 8 zeigt rechts den Dom nach dem Anzünden einer Räucherkerze bei einem Gasstrom von 300 ml min^{-1} . Der Rauch verteilt sich im gesamten Volumen. Eine Erhöhung des Gasstroms auf 1200 ml min^{-1} führt zur Ausbildung einer rauchfreien Schicht entlang dem Glas und zu Wirbeln, welche zum Auslass in der Mitte strömen. Die Experimente stimmen uns zuversichtlich, dass sich auch im Strahlungsoven Strömungsverhältnisse einstellen lassen, welche die Kondensation von Schwefel oder Schwermetallen verhindern.

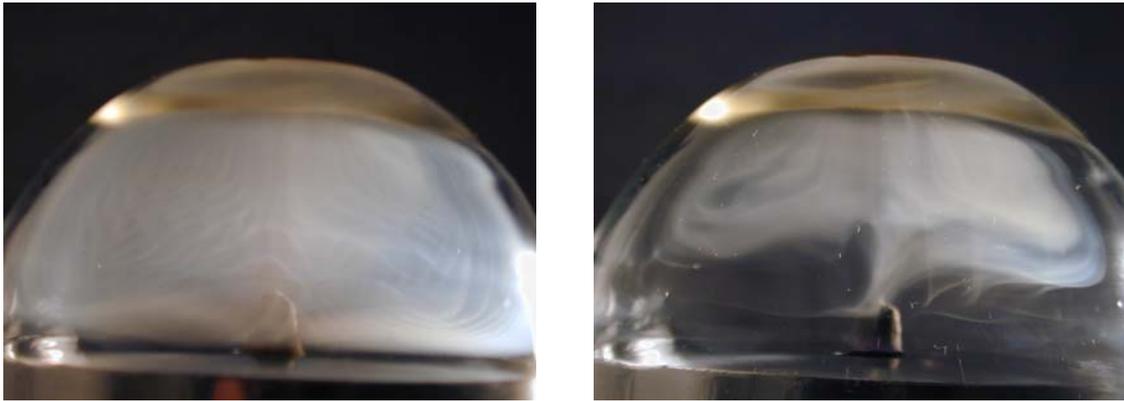


Fig. 8: Strömungsvisualisierung im Quarzdom für zwei Gasflüsse: 300 ml min⁻¹ (links) 1200 ml min⁻¹ (rechts).

Neben den experimentellen Arbeiten wurden erste Kontakte zur metallgewinnenden Industrie und anderen Hochschulen geknüpft. Dabei kam uns die Initiative «The Global Mining Initiative, Mining, Minerals and Metals for Sustainable Development» sehr entgegen. Der International Council on Mining & Metals (ICMM) [6] koordiniert die Anstrengungen der Industrie und ist daran mehrere Programme zu starten. Wir haben mit dem ICMM vereinbart, dass die solarthermische Extraktion von Metallen im Rahmen dieser Initiative geprüft wird, sobald das technische Programm initiiert ist. Die Kontakte zur Industrie haben noch informellen Charakter, trotzdem haben sie schon wertvolle Hinweise ergeben.

MEASUREMENTS OF RADIATIVE AND THERMAL PROPERTIES AT HIGH TEMPERATURES

An evaluation of critical components of the reflectometer was performed with the aim to increase the signal to noise ratio, improving thereby the precision of data obtained. In the evaluation particular emphasis was placed in increasing the throughput. The amount of white light impinging onto the sample could be increased by 100% by removing the fiber bundle and implementing a direct coupling by a two-lens system. No increased transfer of light into the spectrograph was implemented until now.

The performance of the modified apparatus was checked by conducting experiments on samples previously investigated (NiO and Fe₂O₃) [7]. The agreement of data before and after the modification was found to be, in general, between 5 and 10%.

The collaboration with IHED (Moscow, Russia) on measurements of radiative and optical properties of semitransparent materials for solar technology was postponed because of lack of funding for the Russian institute. Since IHED is the only place to carry out this kind of measurements, it is currently not possible to verify the values obtained with the PSI's reflectometer with independent data.

The development of a model for calculating the temperature profile in a slab of material subjected to a high power laser pulse started. A first simplified version of the problem was solved by a finite difference method. The one-dimensional model considers only the heat transfer in the sample by conduction and does not take into account heat losses. In addition, thermophysical properties of the material were set constant with temperature. The model was implemented in a computer code (C++ language) and preliminary calculations were carried out for an opaque refractory. The results obtained confirmed experimental observations: there is a steep temperature gradient only in the first 400 μm and the sample rapidly cools down (10⁶ K/s) after the pulse.

Reflectivity measurements on ZnO, CaCO₃, CaO and insulating materials have been postponed.

TECHNOLOGIE-TRANSFER: DAS TEMPERATURMESSSYSTEM PYROMASTER

Die Entwicklung der Software und die daraus resultierenden Modifikationen der Hardware wurden in diesem Jahr abgeschlossen, und der PYROMASTER steht nun als komfortables und leistungsfähiges Temperaturmesssystem zur Verfügung.

Die wichtigsten Charakteristika von PYROMASTER sind:

- Es liegt ein einheitliches, benutzerfreundliches Programmpaket für den ganzen Messablauf vor (Dateneingabe; Steuerung der Hardware: CCD-Kamera, Verschluss, digitale Input- Outputkarte, Blitz; Berechnung und Speicherung der gemessenen Daten).
- Alle Systemparameter können interaktiv und menuegesteuert eingegeben werden.
- Eine vollständige Dokumentation der gemessenen Eingabegrößen (Systemparameter, Spektren und ihre Aquisitionszeiten) erlaubt eine nachträgliche Auswertung ab Festplatte mit einem neuen Parametersatz.
- Es wird eine hohe Messfrequenz von einem Temperaturwert pro Sekunde und eine gute Messgenauigkeit bei Transienten erreicht.
- Wichtige Eingabeparameter wie die Belichtungszeit oder die Abfolge der Bilder mit und ohne Blitz können während der Messung verändert werden.
- Die Kamera-Aussteuerung wird on line angegeben und kann während der Messung durch eine Änderung der Belichtungszeit angepasst werden.
- Die aktuell gemessenen Temperaturen mit 95% Vertrauensgrenzen werden auf dem Bildschirm fortlaufend graphisch und als Zahlenwerte angezeigt (siehe Fig. 9). Ausserdem steht ein Analogausgang für die Temperatur zur Verfügung.
- In einer Log-Datei werden alle gemessenen Temperaturen, Bestrahlungsstärken und mittleren Reflektivitäten mit ihren Streuungen dokumentiert.
- Alle gemessenen, spektralen Werte der Reflektivität und der Bestrahlungsstärke werden gespeichert.

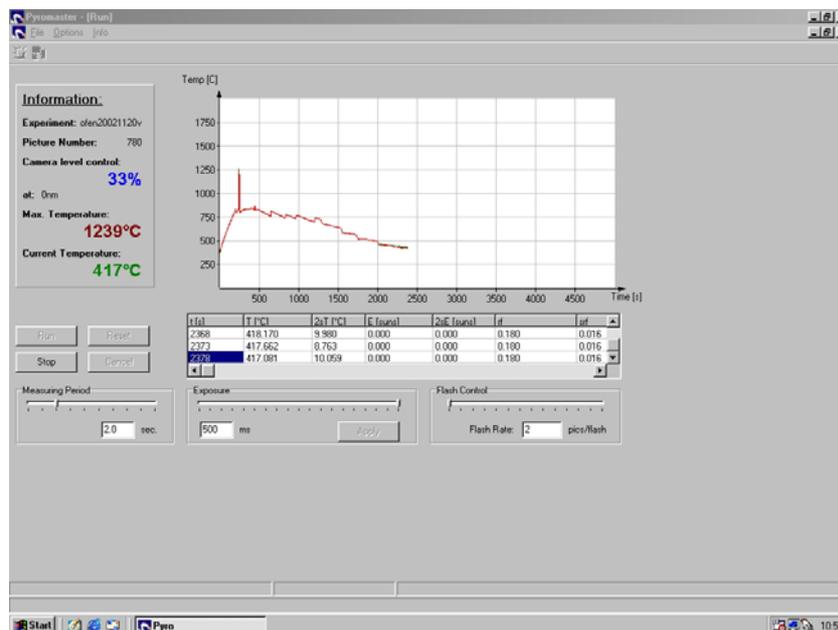


Fig. 9: Die Bildschirmausgabe des PYROMASTER.

Nationale Zusammenarbeit

Um den Informationsaustausch und die Zusammenarbeit zwischen den verschiedenen Projekten am PSI zum Thema Zink-Sauerstoff zu gewährleisten, führen wir regelmässig Arbeitssitzungen durch. Daran beteiligen sich Mitarbeiter der Projekte i) «Solar Thermal Decomposition of Zinc Oxide» der Gruppe für Solare Verfahrenstechnik, ii) «Darstellung und Spektroskopie von ZnO bzw. Zn_xO_y in der

Gasphase» der Gruppe für Reaktionsanalysen und iii) «Solarchemische Beiträge zur Reduktion des CO₂-Ausstosses» der Gruppe für Solare Chemie und Physik.

J. Petrasch aus der Arbeitsgruppe von Prof. A. Steinfeld (Professur für Erneuerbare Energieträger der ETHZ) hat uns freundlicherweise das Ray Tracing Programm VeGaS zur Verfügung gestellt.

Die wissenschaftliche Leitung der Dissertationen von P. Bodek und M. Karlsson liegt in den Händen von Herrn Prof. Dr. A. Wokaun (Technische Chemie ETHZ und PSI). Für die wissenschaftliche Betreuung der Doktorandin L. Winkel konnte Herr Prof. T. Seward (Institut für Mineralogie und Petrographie, ETHZ) gewonnen werden. Die Betreuung durch Herrn Seward gewährleistet auch eine Verknüpfung zwischen der Chemie und der Geologie der Metallsulfide.

Die punktuelle Zusammenarbeit mit Prof. Dr. G. Calzaferri (Institut für Chemie und Biochemie, Uni Bern) im Bereich der Spektroskopie wurde fortgesetzt. Sie ermöglichte es auch, unsere Arbeiten anlässlich eines Vortrags im Institutsseminar darzustellen [8].

Internationale Zusammenarbeit

Die Forschungsaktivitäten im Rahmen des Projekts «Solarchemische Beiträge zur Reduktion des CO₂-Ausstosses» sind eingebettet in das Programm SolarPaces der IEA. Damit werden Koordination und Erfahrungsaustausch über die Institutsgrenzen hinweg gewährleistet. Die SolarPaces Konferenz 2002 gab Gelegenheit unsere Arbeiten einem internationalen Publikum zu präsentieren [9-12].

Die wissenschaftlich-akademische Betreuung der Doktorandin Chr. Guesdon wird durch Prof. A. Reller, Uni Augsburg wahrgenommen.

Mit der Firma *UMICORE* aus Belgien wurde ein informeller Informationsaustausch über die Arbeiten am System Zn-O vereinbart. Das Interesse von *UMICORE* zeigt, dass die Untersuchungen zur Oxidation und Nukleation von Zinkdampf auch für die konventionelle Zinkproduktion relevant sind.

Im Zusammenhang mit der Evaluation des Nukleationsexperiments fand ein Gedankenaustausch mit Herrn Dr. J.A. Nuth vom Goddard Space Flight Center Kontakt statt. Es ist geplant, dass Herr Nuth das PSI im nächsten Jahr besuchen wird.

Die Mitarbeit an der 6. Sommerschule der AG Solar des Landes Nordrhein-Westfalen, gab uns die Möglichkeit, Grundlagen und aktuelle Fragestellungen der Hochtemperatur-Solartechnik vor Studenten aus den Bereichen Ingenieur- und Naturwissenschaften zu präsentieren [13].

Wir haben eine Anfrage von Prof. P. Maggard (Department of Chemistry, North Carolina State University) für die Pläne des μ -Photoreaktors [14] erhalten und werden ihn bei der Modifikation des Reaktors unterstützen.

Bewertung 2002 und Ausblick 2003

KINETIK DER OXIDATION VON ZINKDAMPF

Ende 2002 ist Rekin in kaltem Zustand betriebsbereit. Das Gasheizsystem und die diversen Heizzonen wurden noch nicht getestet. Das Strömungsverhalten von Rekin bei verschiedenen Messbedingungen konnte noch nicht charakterisiert werden. Die Meilensteine «das Experiment Rekin ist betriebsbereit und charakterisiert» sind dementsprechend erst teilweise oder gar nicht erreicht. Der Rückstand auf den Zeitplan erklärt sich aus den beiden folgenden unvorhergesehenen Ereignissen:

1. Das vorhandene Datenerfassungssystem ACRO konnte nicht mehr in Betrieb genommen werden. Es musste eine neue Lösung evaluiert, beschafft und implementiert werden. Daraus ergab sich eine Verzögerung von knapp einem Monat.
2. Es konnte nicht, wie geplant, ein bestehendes Lasersystem mitbenutzt werden, sondern eine neue Lösung (welche aber auf einem vorhandenen Farbstofflaser (PDL-3) beruht) musste evaluiert,

beschafft und implementiert werden. Dies führte zu einer massiven Verzögerung von gut 6 Monaten, sowie zu einem beträchtlichen Mehraufwand (Reaktivierung des PDL-3).

Wir gehen davon aus, dass diese Verzögerung im weiteren Verlauf des Projekts nicht mehr aufgeholt werden kann. Da wir bis jetzt noch nicht über die zur Anregung der Fluoreszenz von Zinkatomen notwendige Laserwellenlänge von 214 nm verfügen, konnten noch keine Testmessungen an Zinkdampf durchgeführt werden.

Wir rechnen damit, dass Ende Juni 2003 die Visualisierung des Strömungs- und Mischungsverhalten abgeschlossen und Rekin bei hohen Temperaturen einsatzbereit wird. Bis Ende Jahr wird eine erste Messserie mit Zinkdampf durchgeführt und ausgewertet.

HOMOGENE NUKLEATION VON ZINKDAMPF

Das wichtigste Teilziel dieses Jahres, die kritische Reevaluation des vorgesehenen experimentellen Konzepts wurde erreicht. Es konnte gezeigt werden, dass das Experiment gemäss den vorliegenden Vorstellungen im Labor aufgebaut werden kann. Ein Konzept für den Gesamtaufbau wurde erarbeitet. Insbesondere konnte für die zentrale und kritischste Komponente, die Lavaldüse, eine Lösung gefunden werden, die alle zu erwartenden Anforderungen erfüllt.

Mit dem Abschluss der Konstruktionsarbeiten sind wir etwa drei Monate in Verzug. Sie werden mit erster Priorität abgeschlossen werden, sodass die Werkstattaufträge bis Ende Februar 2003 ausgegeben sind. Im Anschluss daran wird die Hardware für die Datenerfassung evaluiert und beschafft. Der Aufbau des Experiments wird in der zweiten Jahreshälfte 2003 abgeschlossen sein.

Die physikalische Modellierung des Nukleations- und Kondensationsprozesses sowie der Lichtstreuungsprozesse an den Keimen sind in Bearbeitung. Die mathematischen Modelle müssen zur Verfügung stehen, sobald mit deren Umsetzung in Programmcode angefangen werden kann.

MODELLIEREN DER STRAHLUNGSABLATION VON ZINKOXID

Der Abschluss dieser Arbeiten und die Publikation wurde zugunsten der Fertigstellung und Validierung des Temperaturmesssystems PYROMASTER auf die erste Hälfte des Jahres 2003 verschoben.

SOLARTHERMISCHE EXTRAKTION VON METALLEN AUS SULFIDISCHEN MINERALIEN

Die hohen Anforderungen an die Komponenten haben den Bau des Strahlungsofens um 4 Monate verzögert. Die Konstruktionspläne wurden jedoch noch im Dezember 02 in die Werkstatt gebracht, so dass der Strahlungsofen in der ersten Jahreshälfte in Betrieb genommen werden kann. Die Entwicklung der solaren Prozesse verläuft nach Zeitplan, im kommenden Jahr wird die Geschwindigkeit der Zersetzung und die Reinheit der Produkte für zwei synthetische Metallsulfide und für reale kupferhaltige Sulfidkonzentrate bestimmt. Anhand dieser Angaben wird die solare Gewinnung von Kupfer bezüglich Stoff- und Energieflüsse bewertet. Am Ende des Jahres liegt ein Entscheid über das weitere Vorgehen vor.

MEASUREMENTS OF RADIATIVE AND THERMAL PROPERTIES AT HIGH TEMPERATURES

The model simulating the temperature evolution in a slab of material subjected to laser heating will be refined and the experimental conditions in the laboratory will be described with more realistic boundary conditions. The model will be also extended to two spatial dimensions and thermophysical properties dependent on temperature will be included. The results of this modelling and the general needs of the laboratory will provide a base for deciding if the working temperature range of the reflectometer should be extended by applying laser heating.

Referenzen

- [1] L. Winkel, C. Guesdon, and M. Sturzenegger, **Decomposition of Sulfide Concentrates Under Concentrated Solar Radiation – A Novel Approach to Effect the Direct Decomposition of Sulfides**, Yazawa International Symposium on Metallurgical and Materials Processing, San Diego/USA March 3 - 6, 2003.
- [2] T. Frey, E. Steiner, D. Wuillemin, and M. Sturzenegger. **TREMPER — A Versatile Tool for High-Temperature Chemical Reactivity Studies under Concentrated Solar Radiation**. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2001, **123**, 147-52.
- [3] H. R. Tschudi and M. Schubnell. **Measuring Temperatures in the Presence of External Radiation by Flash Assisted Multiwavelength Pyrometry**. *Review of Scientific Instruments*, 1999, **70**, 2719-27.
- [4] J. Petrasch. **Diploma thesis**, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich, 2002.
- [5] T. Guillard, G. Flamant, D. Laplace, J.-F. Robert, B. Rivoire, and J. Giral. **Towards the large scale production of fullerenes and nanotubes by solar energy**, in Proceedings of the the Solar Forum 2001, Solar Energy: The Power to choose, Washington DC, Solar Engineering 2001 ASME 2001; 2001 pp 485-492.
- [6] **The International Council on Metals and Metals**, <http://www.icmm.com>.
- [7] M. Musella, S. Eckhoff, H.-R. Tschudi, and I. Alxneit. **Development of an Apparatus for the Determination of Spectral Reflectivity at High Temperatures in the Visible**. *International Journal of Thermophysics*, 2002, **23**, 1303-1310.
- [8] I. Alxneit, **Harvesting Solar Energy Utilizing Thermochemical Cycles**, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Berne, Berne/Switzerland June 27, 2002.
- [9] M. Sturzenegger, **Solar Thermal Extraction of Zinc from Zinc Sulfide – An Assessment**, 11th SolarPaces International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Zurich/Switzerland.
- [10] C. Guesdon, T. Frey, A. Frei, and M. Sturzenegger. **Solar Thermal Extraction of Zinc from Zinc Sulfide – An Assessment**, in Proceedings of the 11th SolarPaces International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Zurich/Switzerland, A. Steinfeld, Ed.: Paul Scherrer Institut; 2002 pp 405.
- [11] P. Bodek and I. Alxneit, **REKIN – An Experiment to Study the Kinetics of the Oxidation of Zinc Vapor**, 11th SolarPaces International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Zurich, Switzerland September 4-6, 2002.
- [12] L. Winkel, C. Guesdon, and M. Sturzenegger, **Solar Extraction of Metals from their Sulfides**, 11th SolarPaces International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Zurich/Switzerland.
- [13] M. Sturzenegger, **Produktion von solaren Brennstoffen und Materialien**, 6. Sommerschule des Themenfeldes 3 der AG Solar NRW: «Nutzung des Sonnenlichts in Chemie und Verfahrenstechnik», Bonn 25.-29. August.
- [14] F. Saladin, A. Meier, and I. Kamber. **A Miniaturized Reactor for Photocatalysis and for Simultaneous in situ Spectroscopy**. *Review of Scientific Instruments*, 1996, **67**, 2406-2409.

BFE-PROJEKT NR. 43648 'HYDROBAR'

Diffusionssperrschichten für H₂-Hochdrucktanks

1. JAHRESBERICHT

für die Periode von Januar 2002 bis Dezember 2002

INHALT

- 1 Zusammenfassung
- 2 Hochdruckbehälter
- 3 Ergebnisse
 - 3.1. Permeabilitätsmessungen an flachen Proben
 - 3.2. Permeabilitätsmessungen an Hochdruckbehältern
 - 3.3. Diffusionssperrschichten
 - 3.4. Beschichtungsmethoden
- 4 Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen
 - 4.1 Evaluation der Schichtsysteme
 - 4.2 Permeabilitätsmessungen an Hochdruckbehältern
 - 4.3 Zwischenbilanz

Projektverantwortliche:

Dr. Eva Maria Moser

Ort und Datum:

Genève, 11. Jan. 2003

1 Zusammenfassung

Im ersten Projektjahr wurden die notwendigen Voraussetzungen geschaffen, um Schichtsysteme für eine effektive Diffusionsbarriere von Wasserstoff zu entwickeln. In einem ursprünglich nicht vorgesehenen Ausmass hat die Fachhochschule Genève (EIG) eine Messapparatur konzipiert und realisiert, in welcher die Permeabilität verschiedener Gase und Flüssigkeiten von flachen Proben bis 8 bar und in Funktion der Temperatur messbar ist.

Erste Ergebnisse zeigen, dass eine Vorbehandlung des MDPE-Grundmaterials notwendig ist und die mit dem DC/RF-Magnetron Zerstäubungsprozess abgeschiedenen keramischen Schichten hinsichtlich Permeabilität bzw. Dichte noch optimiert werden müssen. Gute Sperrwirkungen werden mit den organischen Plasmabeschichtungen (a-C:H) erreicht.

Die problematische Erfassung der Wasserstoffverluste für Hochdruckbehälter verursachte eine Verlagerung der Prioritäten zugunsten der Entwicklung von geeigneten Barrierschichtsystemen. Die Aktivitäten an der EIG konzentrieren sich deshalb auf die effiziente Optimierung von Schichteigenschaften und der Konzeption von geeigneten Schichtsystemen, welche den hohen funktionellen Anforderungen der Hochdruckbehälter genügen. Die Evaluation und Entwicklung von geeigneten Beschichtungsmethoden werden gegen Ende des Projektes vorangetrieben.

2 Hochdruckbehälter

Wasserstoff muss aufgrund der tiefen Energiedichte bei höherem Druck als Erdgas gespeichert werden, weshalb die Druckbehälter bis zu 700 bar ausgelegt werden.

Dynatek Europe GmbH bietet seit einigen Monaten einen für 700 bar Wasserstoff ausgelegten Wasserstoff-Druckbehälter mit einem Aluminiumliner an (s. Beilage 1).

Insgesamt existieren 4 verschiedene Typen von Hochdruckbehältern für natürliche Gase, welche nun in USA auch zur Speicherung von Wasserstoff zugelassen werden, trotz mangelnder internationaler Standards oder Spezifikationen.

Die International Standards Organization (**ISO**) entwickelt Standards für die Speicherung innerhalb der technischen Kommissionen TC22/SC21 und TC197.

Das European Integrated Hydrogen Project (**EIHP**) hat ebenfalls eine Reihe von Tests betreffend Sicherheit, Zuverlässigkeit und Haltbarkeit für komprimierte Wasserstoff Speichersysteme entwickelt (s. Beilage 2).

Die Tank-Klassifizierung unterscheidet folgende Typen:

Typ I Metallbehälter

Typ II druckresistenter Metall-Liner, umwickelt mit kontinuierlichen Fasern

Typ III nicht-druckresistenter Metall-Liner, umwickelt mit kontinuierlichen Fasern

Typ IV nicht-druckresistenter Nichtmetall-Liner, umwickelt mit kontinuierlichen Fasern

Im 'Hydrogen Composite Tank Program', veröffentlicht in den Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Reviews, NREL/CP-610-32405, wurde die **QUANTUM** 'TriShield' Tank

Technology für 350 bar und 700 bar konzipiert und getestet. Ein 100 Liter Tank befüllt mit 700 bar Wasserstoff verfügt über ein Gewicht von ca. 45 kg. Konkret wird eine Reichweite von 700 km für das Auto mit 7 kg komprimiertem Wasserstoff-Gas angestrebt (s. Beilage 3).

Die ultraleichten Hochdruckbehälter von **Ullit S.A.** bestehen aus MDPE (middle density polyethylene), sind mit Kohlenstofffasern umwickelt und mit einem Gewinde aus einer leichten Aluminium-Legierung versehen. Der Behälter bietet deshalb ideale Voraussetzungen, um den Metall-versprödenden Wasserstoff in Gasform bis zu 700 bar zu speichern. Kann garantiert werden, dass höchstens eine vernachlässigbare Menge Wasserstoff bei der Lagerung entweicht, sollte der Kommerzialisierung dieser Behälter nichts im Wege stehen. Der Vorteil des ultraleichten Ullit-Behälters besteht im Konzept, einen Kunststoff-Behälter mit einem darin 'verschweissten' Einfüllstutzen zu verwenden und durch die Umwicklung der Kohlenstofffasern die Behälter den jeweiligen Hochdruck-Anfordernissen anpassen zu können.

Permeabilitätstests haben ergeben, dass $0.25 \text{ cm}^3/\text{hour/liter}$ Methangas (28 Tage) bei dem 79 Liter-Ullit-Behälter, befüllt bis 200 bar, entweichen (Test durchgeführt am 14/03/1995 an der Ecole des Mines de Douai). Der Grenzwert für Methan mit $13'270 \text{ cm}^3$ in 28 Tagen wird mit 853 cm^3 und $3'589 \text{ cm}^3$ deutlich unterschritten.

Es wird angenommen, dass etwa 4-mal mehr Wasserstoff als Methan bei Atmosphärendruck durch ein Kunststoffmaterial entweicht (s. Tab. 1 in 1. Progress Report). Es stellt sich die Frage, wie sich dieser Faktor bei zunehmendem Druck und Temperatur verhält. Hinzu kommt, dass bei der Verwendung von kleineren Behältern wesentlich mehr Gas entweicht als bei grossen Behältern (Verhältnis Oberfläche/Volumen). Mit einer Gassperre – bsp. einer Barrierschicht - innerhalb des Behälters kann bei gleichzeitiger Reduzierung des Gasverlustes das Behältermaterial vor einer Wechselwirkung mit dem Wasserstoff geschützt werden, bei einer Aussenbeschichtung konzentriert man sich auf die Gasverlustverminderung an die Umwelt.

Aus bewilligungstechnischen Gründen fehlen bis anhin die auf Fakten basierenden Daten betreffend der Durchlässigkeit von Wasserstoff bei den unbeschichteten, kommerziell erhältlichen Behältern (s. Kap. 3.2).



Fig. 1a: Bus mit 12 Behältern à $126 \text{ l CH}_4/200 \text{ bar}$.



Fig. 1b: CNG4 à $126 \text{ l CH}_4/200 \text{ bar}$

3 Ergebnisse

3.1 PERMEABILITÄTSMESSUNGEN

In den letzten Monaten wurde an der EIG eine Messapparatur aufgebaut, welche es erlaubt plane Proben (Folien und Platten bis ca. 3 mm Dicke, mit einem Durchmesser von ca. 6 cm) auf ihre Gasdurchlässigkeit zu testen. Die VPP- (Versatile Permeability-Pressure) Messapparatur (Fig. 2) ist thermisch stabilisiert und so ausgelegt, dass die Durchlässigkeit beliebiger Gase und Flüssigkeiten, vorwiegend aber von Helium, Wasserstoff und Sauerstoff bis zu einem Druck von 8 bar gemessen werden kann. Die Messung der Konzentration des permeierten Gases im Ultrahochvakuum mit einem Massenspektrometer und die vermutlich lineare Abhängigkeit der Dichte vom Druck sollte die Extrapolation der Messresultate zu höheren Druckbereichen erlauben. Diese Apparatur bildet eine wichtige Voraussetzung, um die geeigneten Schichtmaterialien und deren Kombinationen zu finden. In den nächsten Monaten wird ein Labview Programm entwickelt, um die Messprozedur zu automatisieren.



Fig. 2: VPP-Messapparatur an der EIG

In der Tabelle 1 sind erste Permeabilitätsdaten verschiedener beschichteter und unbeschichteter Proben zusammengestellt.

3.2 MESSAPPARATUR AN HOCHDRUCKBEHÄLTERN

Das europäische Forschungszentrum JRP in Petten bereitet seit einiger Zeit die aufwendigen Messvorrichtungen vor, um die Hochdruckbehälter prüfen zu können.

"The Institute for Energy of the EC-Joint Research Centre has purchased two new facilities for testing full-scale alternative fuel tanks in hydrogen and natural gas.

These facilities are:

- 1) high pressure cycling test
- 2) permeation test

For a safe operation, these facilities will be hosted in a dedicated bunker, the construction of which has to be authorized from the local community. A first request to construct the bunker was submitted in January 2002, but unfortunately rejected in March 2002. Taking into account the reasons of the first rejection, the IE-JRC is currently preparing a second request, which will be submitted as soon as possible. Given the fact that the local community has then 13 weeks to react and that the construction of the bunker and the installation of the testing facilities will take about 4 months, IE-JRC cannot reasonably expect the first operation of the installations before October 2003. Of course this planning is based on a positive answer from the local community to the new request under preparation. Any deviation from this plan will be brought to the attention of the identified partners of this project."

Jean-Bernard Veyret

European Commission - Joint Research Centre Petten - Institute for Energy

Ullit S.A. beabsichtigt, einen Prototyp-Hochdruckbehälter in Frankreich hinsichtlich der Permeabilität von Wasserstoff und Methan noch vor Oktober 2003 testen zu lassen.

3.3. DIFFUSIONSSPERRSCHICHTEN

Wie im ersten Progress Report angekündigt, wurden vielversprechende Sperrschichtsysteme mit verschiedenen Methoden hergestellt. Die flachen MDPE-Proben mit einem Durchmesser von > 55 mm weisen bekanntlich eine Oberfläche auf, welche Unebenheiten von mehreren Mikrometern aufweisen und sollten deshalb vorzugsweise mit einer entsprechenden Vorbehandlung versehen werden.

Die Firma ALR GmbH (Automotive Lighting Reutlingen) behandelte die MDPE-Proben identisch wie die Autoscheinwerfer und beflamte nur eine Seite der Probe vor der Lackierung, was einen markanten Unterschied bei der Benetzung verursacht. Im Bild 3a ist links die unbeflammte Seite, rechts die beflammte Seite der MDPE-Proben zu sehen. Die Lackschicht besteht aus einer 15 – 20 µm dicken Polyacryl-Schicht, welche aufgespritzt und UV getrocknet wurde. Mit der PVD- Technik wurde eine 80 – 90 nm dicke Aluminium-Schicht abgeschieden, welche mit einer ca. 25 nm dicken SiO₂-Schicht vor Oxidation geschützt wird. In diesem industriellen Prozess konnte leider nicht die

dünne 12 µm dicke PET-Folie zu Vergleichszwecken mitgeführt werden, weil sie mechanisch beschädigt würde. Sobald weitere MDPE-Proben zur Verfügung stehen, werden diese mit der Beflammung und einer Lackschicht vorbehandelt, so dass alle Sperrschichten bei gleichen Bedingungen ausgetestet werden können.



Fig. 3a: Al-beschichtete MDPE-Proben: links unbeflammte Seite, rechts beflammte Seite.



Fig. 3b: MDPE-Probe: MDPE-Probe mit einer 150 nm dicken Al₂O₃-Schicht.

Die Firma Nanoscale Oy in F-Lahti beschichtete einseitig drei PET-Folien mit einer 50, 100 und 150 nm dicken Al₂O₃-Schicht und eine MDPE-Probe mit 150 nm. Bei der atomic layer epitaxy (ALE) - Technik wird eine Prozesstemperatur von 120°C verwendet. Die Stöchiometrie und Schichtdicke ist bei der tiefen Beschichtungsrate (2 bis 3 h für 100 nm) gut definierbar und soll die Selektion der Schichtmaterialien und den Vergleich mit den Beschichtungstechniken ermöglichen.

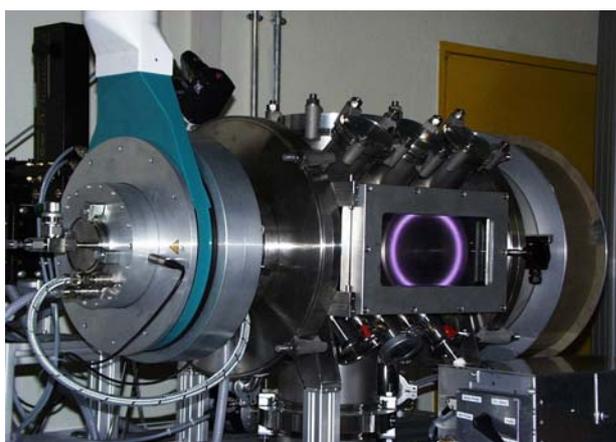


Fig. 4a: HV-Plasmakammer an EIG

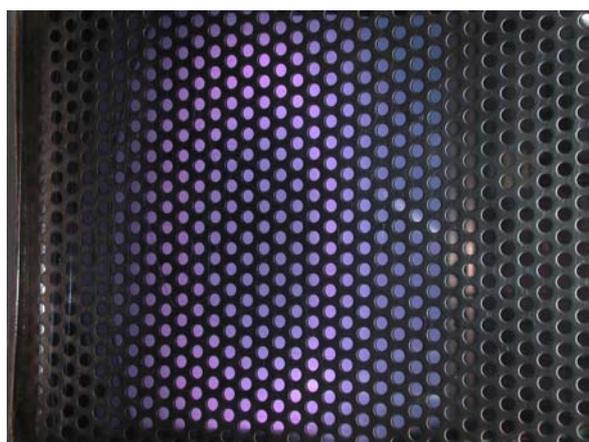


Fig. 4b DC-Magnetron Entladung: Titanoxid

Mit (reaktiven) PVD-Prozessen könnte an der EIG problemlos auch die Al₂O₃-Schicht auf die Substrate abgeschieden werden. Aus materialtechnischen Gründen wurden jedoch Schichten aus Titan und deren Oxiden gewählt, um die Sperrwirkung gegenüber verschiedenen Gasen (H₂, O₂, He,

CH₄, etc.) und die Elastizität der Beschichtungen vergleichen zu können. In den ersten Beschichtungen wurde versucht, eine amorphe, dichte Titanoxid-Schicht abzuscheiden.

Die Resultate in der Tabelle 1 zeigen jedoch, dass die Prozessparameter noch optimiert werden müssen, um eine kompakte Schicht zu erhalten. Es wird erwartet, dass bei gleichen Diffusionsbarriereigenschaften eine amorphe keramische Schicht dehnbarer als eine entsprechende kristalline Schicht ist.

Tab. 1: Permeabilität von ausgewählten Proben

Probe: Substrat-Beschichtungen	Schichtdicke [nm]	VPP ¹ O ₂	OXTR ² O ₂	BIF OXTR ²	Elongation [%]	Bemerkungen
PET-TiO ₂ a	75	2	40.9	3	2.8	EIG einseitig
PET-TiO ₂ b	75	1.5	78.4	1.6	-	EIG einseitig
PET-TiO ₂ c	2 x 75	4	17.3	7	2.7	EIG beidseitig
PET-a-C:H	70	23	5.4	24	3.3	EIG einseitig
PET-a-C:H	2 x 70	153	0.9	141	3.1	EIG beidseitig
PET-Al ₂ O ₃	50	3	44	3	-	Nanoscale Oy
PET-Al ₂ O ₃	150	3	37	3	-	Nanoscale Oy
PET-Referenz		1.38·10 ⁻¹²	127	-	-	Mylar 12 µm
PET-SiO _x TCB-T	10-20	50	2.0	63	1.8 - 2.6	Mitsubishi
PET/Alu/Barex 12/20/28 µm		> 200	0.0	> 200	n.m.	Verbund Wipf AG

Legende: VPP¹: BIF für Sauerstoff-Durchlässigkeit @ 0 % rel. Feuchtigkeit, 2 bar und 23°C

OXTR²: Sauerstoff-Durchlässigkeit [cm³/m²·24h bar] gemäss ASTM D 3985-85 @ 75% rel. Feuchtigkeit und 23°C.

Mit der an der EIG konzipierten und realisierten VPP-Messapparatur können in relativ kurzer Zeit Proben die Permeabilität und der Diffusionskoeffizient für verschiedene Gase bei worst-case Bedingungen bestimmt werden. Allerdings können bei dieser nicht standardisierten Methode nur die relativen Werte – das Verhältnis der Permeabilität der unbeschichteten Referenz zur beschichteten Probe, in Form des *Barrier Improvement Factor (BIF)* - angegeben werden. Um einen Vergleich mit der genormten Messmethode OXTRAN zu haben, wurde bei isostatischen Druckverhältnissen für einige Proben die Sauerstoff-Durchlässigkeit durchgeführt und mit der VPP-Methode verglichen. Der *BIF-Faktor* der beiden Methoden liegt in der gleichen Grössenordnung für Sauerstoff.

Die Rolle der Defekte, wie Pinholes und Mikrorisse wurde ebenfalls untersucht. Eine beidseitige Beschichtung der PET-Folie bewirkte eine signifikante Verbesserung der Sperrwirkung, was auf die Reduktion der Pinholes zurückzuführen ist (Probe PET-TiO₂ c).

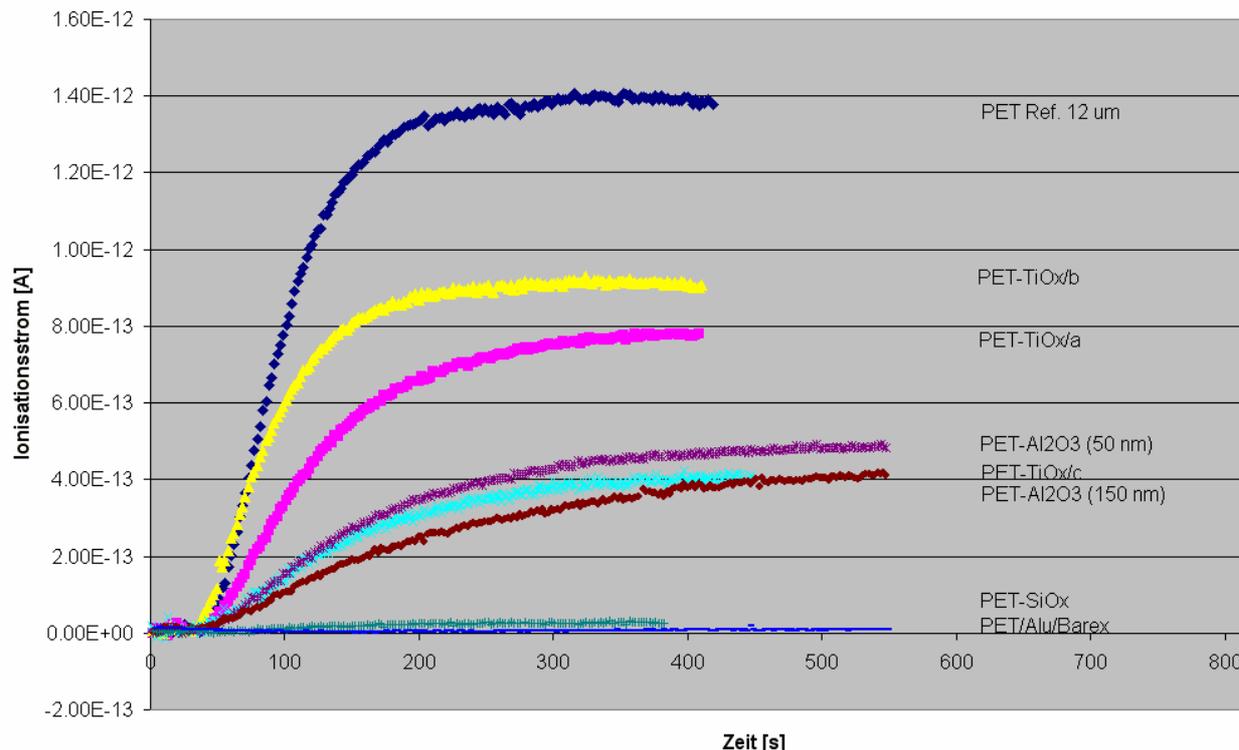


Fig. 5: Permeation von Sauerstoff bei 23 °C und 2 bar in Funktion der Zeit.
 Die Proben PET-Referenz (12 µm), PET-SiO_x und PET/Alu/Barex sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

Erst bei einer Schichtdicke von ca. 20 µm kann erwartet werden, dass keine Pinholes mehr vorliegen (Referenz: PET/Alu/Barex-Verbund). Eine weitere Referenz wurde gewählt, um die Gas-Durchlässigkeiten von kommerziell erhältlichen PE-CVD-Beschichtungen zu testen. Die von Mitsubishi angebotene 12 µm PET-Folie TCB-T (SiO_x-beschichtet) ist die zurzeit auf dem Markt erhältliche dichteste PET-Folie, mit einer Sauerstoff-Durchlässigkeit von 1.1 – 6.0 cm³/m²·24h bar.

Der zeitliche Verlauf der Permeabilität wurde mit Hilfe des Massenspektrometers gemessen und als Funktion des Ionenstroms [mV] in Figur 5 dargestellt. Die Menge des permeierenden Gases (Sauerstoff) durch verschiedene beschichtete Proben bei einem Druck von 2 bar ist direkt proportional zum Ionenstrom und bei der 12 µm dicken PET-Folie nach ca. 5 Min. konstant. Die Zunahme der Sauerstoff-Permeabilität in Funktion der Temperatur durch eine 12 µm unbeschichtete PET-Folie ist in der Figur 6 dargestellt.

Die Messungen der Permeabilität von Wasserstoff und Methan in Funktion des Druckes und der Temperatur wird der folgende Bericht beinhalten.

Zusätzlich werden die Flexibilität der Schichten und deren Adhäsion auf dem Substrat mit dem interferometrischen Nachweis von Mikrorissen getestet. Mit dieser optischen Methode können nur transparente Proben, d.h. nicht-metallische Schichten, welche auf der 12 µm PET-Folie abgeschieden wurden, untersucht werden.

Komplexere Schichtsysteme, welche nicht transparent sind, werden in einem späteren Projektstadium mit definierter Dehnung und anschließenden Funktionstests hinsichtlich Mikrorissbildung und deren Auswirkung auf die Permeabilität untersucht.

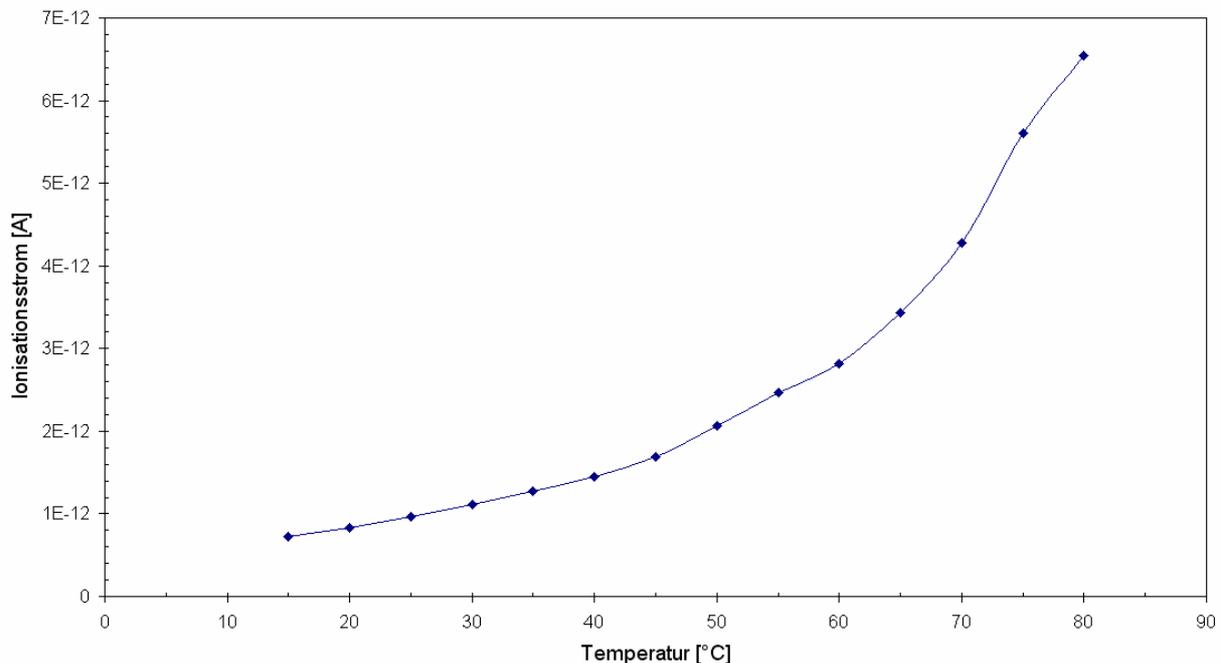


Fig. 6: Temperaturabhängigkeit der Sauerstoff-Permeation durch eine PET-Folie (12 μ m).

3.4. BESCHICHTUNGSMETHODEN

Leider ist zurzeit noch unsicher, ob der Experte für Lichtbogen- und/oder Zerstäubungsquellen noch im Jahr 2003 an der EIG angestellt wird und eine lineare Quelle für die Innenbeschichtung der Kunststoff-Behälter an der EIG entwickelt werden kann. Um diese vielversprechende Methode in die Evaluation einbeziehen zu können, werden Institute/Firmen beauftragt, TiO_2 -, SiO_2 - oder Al_2O_3 -Schichten auf die definierten Substrate (3 mm dicke MDPE-Platten) abzuscheiden.

Zusätzlich werden mit der Plasmabeschichtungsanlage an der EIG und der Laserablationsmethode an der Universität Augsburg entsprechende metallische, keramische und organische Schichtsysteme erzeugt.

Parallel werden im Auftrag von Ullit AG Multischichten auf die Aussenseite des Behälters von Kaltbrunner AG appliziert.

Ein Vergleich aller zum Einsatz gekommener Methoden bezüglich Schichteigenschaften und Abscheideraten ist eine Voraussetzung für die später zu erfolgende richtige Wahl der Beschichtungstechnik.

4 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND WEITERES VORGEHEN

4.1 EVALUATION DER SCHICHTSYSTEME

Wie bereits im ersten Progress Report angekündigt, werden TiO_2 - und Al_2O_3 - Schichten mit der Laserablation-Technik von AXYNTEC/Universität Augsburg sowie DC/RF-Magnetron gesputterte TiO_x -Schichten an der EIG auf die flachen und mit Polyacryl-lackierten MDPE-Proben abgeschieden. Die Wahl von Titanoxid-Schichten ermöglicht einerseits den Vergleich unter den verschiedenen Beschichtungsmethoden, andererseits die Kombination mit a-C:H-Schichten. Alle Dünnschichten und deren Kombinationen zu Schichtsystemen werden hinsichtlich Sperrwirkung und Dehnbarkeit analysiert und fortwährend optimiert.

Konkretes Projektziel bis Oktober 2003: Die Kombination von *flexiblen* Multischichten bestehend aus amorphen keramischen, a-C:H und plasmapolymersierten organischen Dünnschichten auf einem lackierten MDPE-Substrat.

Die druck- und temperaturabhängigen Permeabilitäts-Messungen an der EIG für Wasserstoff, Helium und Methan (bis 8 bar und bis ca. 80°C) werden eingesetzt, um die Qualität der Barrierschichten bei unterschiedlichen Bedingungen beurteilen zu können. Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff kann ebenfalls an der EIG bestimmt werden.

Die besten Schichtsysteme – mindestens je eine Einzelschicht und je eine Multischicht - werden ausgewählt, um ein Flaschenwandstück zu beschichten und dieses mit der Methode, beschrieben in Kap. 4.2 bis 700 bar zu testen.

Ullit S.A. beabsichtigt, Kaltbrunner AG mehrere Pilot-Behälter zum Zwecke der Aussenbeschichtung mit einem Multischichtsystem zu schicken. Die Resultate werden für den Bericht im Oktober 2003 erwartet.

4.2 PERMEABILITÄTSMESSUNGEN AN HOCHDRUCKBEHÄLTERN

Ullit S.A. hat die Möglichkeit, die Permeabilität von flachen Proben und Wandstücken in einer speziellen Messvorrichtung bis 700 bar zu testen und dadurch die an der EIG erfolgten Tests zu ergänzen. Es ist deshalb geplant, die Druckabhängigkeit der Permeabilität von gut charakterisierten Proben mit optimierten Schichtsystemen bis 700 bar zu testen.

Gemäss persönlicher Mitteilung von C. Hembert, Inhaber von Ullit S.A. (Dezember 2002) soll die Bereitstellung von Prototypen die Permeabilitätsmessungen an Hochdruckbehältern bis 350 bar ermöglichen.

4.3 ZWISCHENBILANZ

Für die Evaluation und Optimierung der Schichtsysteme betreffend Sperrwirkung bei extremen Bedingungen für Wasserstoff (Druckbereich bis zu 700 bar und Temperaturschwankungen von ca. 120 °C) wurden alle technischen Voraussetzungen vorangetrieben und erfolgreich realisiert. Die EIG unterstützte uneingeschränkt den aufwendigen und in diesem Masse nicht vorgesehenen Aufbau des Labors für die Herstellung sowie die Charakterisierung der Barrierschichten. Zahlreiche Ingenieure leisteten hochqualifizierte Arbeiten um neben der Hochvakuum-Plasmakammer auch die komplexe Permeabilitäts-VPP- Messapparatur im Januar 2003 in Betrieb nehmen zu können. Dadurch wurde

der 3. Meilenstein des Projektes 'Schichtaufbau' (6. Juni 2003), der die erarbeitete Grundlage für die Optimierung der funktionalen Schichten vorsieht, bereits im Januar 2003 erreicht.

Eine unabhängige Beurteilung der verschiedenen Hochdruckbehälter ist dringend erforderlich, auch um die zahlreich kursierenden und gegensätzlichen Behauptungen zu berichtigen. Ganz allgemein handelt es sich bei einem Hochdrucktank um ein System, das aus dem Flaschenmaterial (Wand) und dem Verschluss besteht. Bei den zu einem späteren Zeitpunkt erfolgenden Lecktests des ganzen Behälters wird das ganze System beurteilt werden können.

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

Projekt

Destabilisation of metal hydride complexes and theoretical modelling

Autor und Koautoren	Klaus Yvon
beauftragte Institution	Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève
Adresse	24, Quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4
Telefon, E-mail, Internetadresse	022-702.6231, klaus.yvon@cryst.unige.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	project No 42700 (contract No 82692)
Dauer des Projekts (von – bis)	1. 7. 2001 – 31. 12. 2003

Zusammenfassung

Catalysed desorption experiments on the iron based complex metal hydride Mg_2FeH_6 confirm the beneficial influence of catalysts such as $TiCl_3$ on its desorption kinetics but give less conclusive results on manganese based Mg_3MnH_7 . The dynamics of metal hydride complexes has been investigated in lithium boro-hydride $LiBH_4$. This light-weight metal hydride (18.5 wt.% hydrogen) contains tetrahedral $[BH_4]^-$ complexes that decompose at $200^\circ C$ in the presence of catalysts. Diffraction experiments and Raman spectroscopy in the absence of catalysts reveal an order-disorder transition at $\sim 110^\circ C$ and a considerable softening of the structure. The integrity of the tetrahedral $[BH_4]^-$ complexes, however, is maintained. Modelling of the conventional metal hydrides $LaNi_5$ and its derivatives $A(B_2B')_5$ used in commercial nickel-metal hydride battery electrodes shows that these compounds occupy a rather well defined stability domain within the three-parameter space of valence electron concentration, electronegativity difference, and atomic radius ratio. Based on these modelling results four new intermetallic compounds of composition $LaNi_2Mn_3$, $LaMg_2Ni$, $LaMgNi_4$ and $NdMgNi_4$ were discovered and found to show interesting hydrogen sorption properties. They yield ternary and quaternary metal hydrides of composition $LaNi_2Mn_3H_4$, $LaMg_2NiH_7$, $LaMgNi_4H_4$ and $LaMgNi_4H_4$ that are reversible and have dissociation temperatures as low as $100^\circ C$ at 1 bar hydrogen pressure and hydrogen capacities of up to 2.8 wt.%. Some are "interstitial" hydrides while others contain hydride complexes based on transition metals ($[NiH_4]^{4-}$, $[Ni_4H_4]^{5-}$) and thus constitute links between "interstitial" (usually metallic) and "complex" (usually non-metallic) metal hydrides. These results show the usefulness of the theoretical modelling approach for predicting new metal hydrides. Among the conventional hydrides $CeMn_{1.8}Al_{0.2}$ was found to absorb $\sim 10\%$ more hydrogen (~ 4.4 hydrogen per formula unit) than the previously investigated less manganese rich $CeMn_{1.5}Al_{0.5}$. The hydrogenation reaction occurs near ambient conditions and leads to a volume expansion of $\sim 43\%$ that is the biggest known among reversible metal hydrides. The compound shows interesting hydrogenation properties and is cheap to fabricate but suffers from segregation if hydrogenated too rapidly.

Aim of the project

Compared to other reversible hydrogen storage media such as compressed gas cylinders metal hydrides have the advantage of higher volume efficiencies and greater safety [1]. Their hydrogen densities usually exceed that of liquid hydrogen while their risk of accidental ignition or explosion is minimal. Demonstration units are successfully used in the transportation sector (cars in Japan, USA and Germany), for energy storage (photovoltaic hydrogen production plants in USA, Italy, Spain, Germany and Switzerland) and for energy conversion (fuel cells). Drawbacks are their relatively high weights and costs of fabrication, and – at least for some of them - their high thermal stability and/or low desorption speed. Compounds belonging to the class of so-called "complex" metal hydrides are excellent candidates for hydrogen storage applications. Mg_2FeH_6 and Mg_3MnH_7 , and $NaAlH_4$ and $LiBH_4$ are well known examples based on transition (*d*) and main-group (*p*) metals, respectively. They display high capacities (hydrogen/metal weight ratios >5wt.% for d-metal and >10% for p-metal complexes) and low fabrication costs (<20 Frs/kg), but suffer from high thermal stability (dissociation temperature $T \sim 300^\circ\text{C}$) and/or low desorption kinetics [2,3]. This project aims at the destabilisation of these type of metal hydrides. Three routes are chosen. The first (A) consists of testing suitable catalysts such as those used successfully for alanates [3]. Preliminary results on Mg_2FeH_6 obtained within the previous project (BEF No 31043) have shown that desorption in the presence of $TiCl_3$ starts already at 200°C as compared to 300°C without catalyst. The second route (B) attempts isomorphous replacement of elements such as magnesium and iron/manganese in Mg_2FeH_6 by divalent metals such as zinc. The third route (C) attempts to model the existence and thermodynamic stability of known metal hydrides by crystal chemistry arguments and to use the model for the search of novel metal hydrides.

Work performed and results obtained

A. Destabilisation of metal hydride complexes by catalysts: Following our encouraging results on Mg_2FeH_6 (see previous progress report) we have extended the catalysed desorption experiments to Mg_3MnH_7 in collaboration with K.Gross (Sandia Nat. Labs., U.S.A.). While first attempts showed signs for improvement no conclusive results have been obtained so far. On the other hand, we have investigated hydrides containing *p*-metal complexes that were originally not included in the project. Among these the light-weight lithium boro-hydride $LiBH_4$ (18.5 wt.% hydrogen) was of particular interest because it was found to decompose at 200°C in the presence of "catalysts" such as SiO_2 (A. Züttel, private communication). We have characterized this compound for the first time with respect to crystal structure [4] and Raman spectra [5]. At room temperature its structure is orthorhombic and contains tetrahedral $[BH_4]^-$ anions that are strongly distorted (point symmetry *m*) and aligned along two orthogonal directions. As the temperature is increased the structure becomes hexagonal. The $[BH_4]^-$ tetrahedrons align along *c* and become more symmetric (symmetry $3m$). The Raman data [5] support these features on a local level. As the temperature is increased, the sudden disappearance of mode splitting points to the onset of a structural phase transition. The transition occurs at $\sim 110^\circ\text{C}$, is of first-order and has a hysteresis of about 8°C . A strong and discontinuous broadening of bands remaining after the transition suggests that the $[BH_4]^-$ tetrahedrons continue to vibrate at increasing amplitudes (see Fig. 1). However, up to 150°C there is no evidence for a possible decomposition of these complexes. These results are of importance from a kinetics point of view because they suggest that in the absence of catalysts the compound - like the related alanates - undergoes a significant softening of its structure while the integrity of its tetrahedral $[BH_4]^-$ complexes is maintained.

B. Destabilisation of metal hydride complexes by substitution: Following our attempts to destabilize the $[FeH_6]^{4-}$ complexes in Mg_2FeH_6 by substituting Mg and/or Fe by Zn (see previous progress report) we have re-investigated the solid solution series $Ce(Mn_{1-x}Al_x)_2$. The compounds form "interstitial" rather than "complex" hydrides. One member has been studied before by our colleges at the University Fribourg [6] at the composition $CeMn_{1.5}Al_{0.5}$ ($x=0.25$) and found to absorb up to ~ 4 deuterium atoms per formula unit (f.u.) at room temperature and 25 bar pressure, thereby undergoing a lattice expansion of $\sim 34\%$. Our work [7] on the more manganese rich composition $CeMn_{1.8}Al_{0.2}$ ($x=0.1$) shows that it absorbs $\sim 10\%$ more hydrogen (~ 4.4 H/f.u.) already at lower pressure (~ 10 bar) and undergoes a volume expansion of $\sim 43\%$ that is the biggest known among reversible metal hydrides. Furthermore, the compound shows for the first time a hydrogenation induced metal atom exchange at/or below room temperature. While the Mn/Al distribution in the alloy is partially ordered it is disordered in the hydride, even after slow hydrogenation. Only very slow hydrogenation while cooling the sample to low temperature (-70°C) is capable of maintaining the partial Mn/Al order in the structure. The exceptional mobility of the metal substructure during hydrogenation together with its very large volume expansion is attributed to a valence change of cerium ($Ce^{IV} \rightarrow Ce^{III}$). Magnetic susceptibility measurements confirm this hypothesis and show that the valency change is partly reversible at low temperature. This result is encouraging because it shows that already low concentrations of substituting elements (Al) lead to a significant increase of both hydrogen capacity and mobility of the metal substructure and thus improve the hydrogenation properties. However, while $CeMn_{1.8}Al_{0.2}$ has good absorption properties and is relatively cheap to fabricate it suffers from the requirement to keep hydrogenation speeds low in order to prevent (irreversible) precipitation of binary CeH_{2+x} .

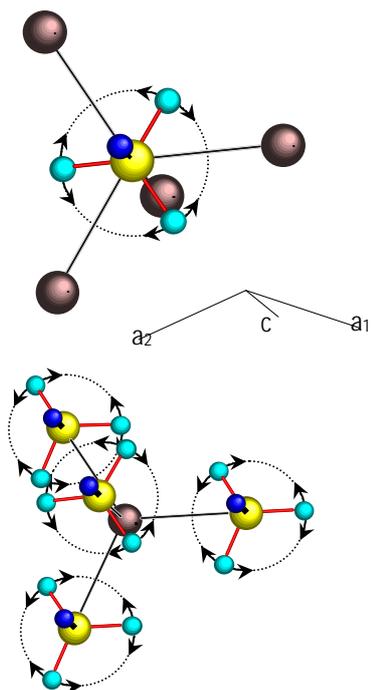


Fig. 1: Librations of the tetrahedral $[BH_4]^-$ complexes in hexagonal $LiBH_4$ about their trigonal axis at 408 K (see arrows). Lithium surrounding $[BH_4]^-$ (top) and $[BH_4]^-$ surrounding lithium (bottom).

C. Structure modelling and search for new metal hydrides: The structural stability of AB_5 compounds (A=lanthanide, alkaline earth, transition element; B=*d*- and/or *p*-block element) has been modelled in terms of atomic properties and represented in the form of structure stability maps [8,9]. The results on some 520 known binary and ternary known representatives show that the various structure types form rather well defined stability domains in three-dimensional space spanned by valence electron concentration (VEC), electronegativity difference ($\Delta\chi$), and radius ratio (R_A/R_B). Hexagonal $CaCu_5$ type compounds, for example, occur within the intervals $5.5 < VEC < 9.5$, $-0.3 < \Delta\chi < 0.1$ and $1.3 < R_A/R_B < 1.5$. Clearly, such maps are of interest for the search of new hydrogen storage materials, in particular those containing light and inexpensive *3d* transition metals (Fe, Mn *etc*) and electropositive alkali/alkaline earth metals (Li, Na, Mg, Ca), or light rare earth elements (La, Ce, Mischmetall). The predictive power of these maps has been demonstrated by the discovery of the following new hydrogen absorbing compounds.

$LaNi_2Mn_3$: The compound has been synthesized by induction melting and found [10] to crystallise with the hexagonal YNi_2Al_3 type structure that is distinctly different from the $CaCu_5$ type structure of the classical hydrogen storage material $LaNi_5$ and its substitution derivatives. It absorbs reversibly up to 5.6 hydrogen atoms per formula unit near ambient conditions ($60^\circ C$), i.e. its capacity exceeds that of the end member of the $LaNi_{5-x}Mn_x$ ($CaCu_5$ type) series ($LaNi_3Mn_2$: 4.8 H/f.u. at $60^\circ C$). The structure of the hydride remains hexagonal and contains "interstitial" hydrogen that is disordered. As shown in Fig. 2 (left) the hydrogen absorption plateau (~ 1 bar at $60^\circ C$) is relatively well developed and in a more useful pressure range than that of $LaNi_3Mn_2$ ($\sim 10^{-5}$ bar at $60^\circ C$). Its kinetics (Fig. 2 right) is relatively slow at the beginning of the hydrogenation reaction but becomes rather fast once the reaction has started, which indicates that it can be improved by activation.

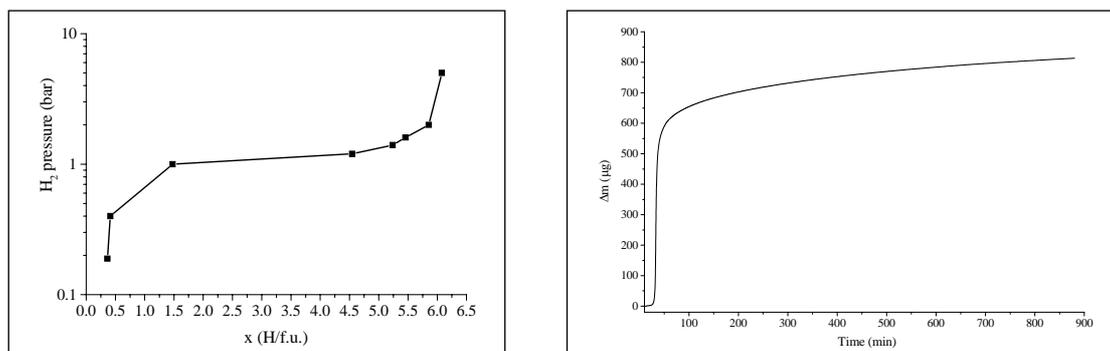


Fig. 2: Pressure-composition isotherm of $La_{1.07}Ni_2Mn_3$ at $T=60^\circ C$ (left) and mass increase versus time at $60^\circ C$ and 1.5 bar hydrogen pressure (right) as measured on a microbalance

The calculated hydrogen densities of $\text{LaNi}_2\text{Mn}_3\text{H}_5$ are 1.42 wt.% and $82.5 \text{ g.H}_2.\text{l}^{-1}$. Thus the hydrogenation properties of LaNi_2Mn_3 are distinctly different from those of LaNi_3Mn_2 having similar composition. The relatively abrupt changes of hydrogenation properties as a function of Ni/Mn ratio are attributed to the structural differences between the alloys that lead to different hydrogen environments and thus different metal-hydrogen interactions in the hydrides. The new compound LaNi_2Mn_3 has relatively good hydrogen storage properties and may be useful for applications. Its discovery underlines the usefulness of modelling the structural stability of intermetallic compounds for the search of new hydrogen storage materials.

LaMg₂Ni: The compound has been prepared by induction melting and found [11] to crystallize with the orthorhombic MgAl_2Cu type structure. It absorbs hydrogen near ambient conditions ($<200^\circ\text{C}$, $<8 \text{ bar}$) thereby forming a quaternary metal hydride of composition $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$. The calculated hydrogen storage efficiencies are 2.8 wt.% and 109.5 g.l^{-1} . The interstices of the monoclinic distorted metal substructure are filled by hydrogen atoms that are nearly ordered. Interestingly, the H atom distribution can also be described in terms of two symmetry independent tetrahedral $[\text{NiH}_4]^{4-}$ complexes and six H⁻ anions in tetrahedral metal configurations, as shown by the limiting ionic formula $\text{La}^{3+}\text{Mg}^{+2}_2.[\text{NiH}_4]^{4-} \cdot 3\text{H}^-$. Thus the compound should be considered as a link between "complex" and "interstitial" metal hydrides. Similar compounds are likely to exist in other systems and may open the door for new classes of metal hydrides.

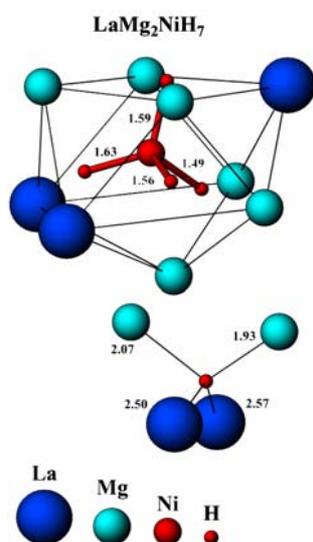


Fig. 3: Metal hydride complex $[\text{NiH}_4]^{4-}$ and hydride anion H^- in monoclinic $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$; metal-hydrogen distances (Å) refer to the deuteride.

LaNi₄Mg and NdNi₄Mg: The compounds have been prepared by induction melting and found [12] to crystallise with the cubic MgCu_4Sn type structure. They absorb reversibly up to 4 hydrogen atoms per formula unit at 7-8 bar and -50°C while undergoing an orthorhombic lattice distortion. The hydrogen storage efficiencies of the neodymium compound ($\text{NdNi}_4\text{MgH}_4$) are 0.99 wt.% and $65.05 \text{ g.H}_2.\text{l}^{-1}$. Hydrogen occupies almost fully three deuterium sites of which two are coordinated by a trigonal metal bipyramid ($[\text{A}_2\text{B}_3]$ apices: $\text{A}=2\text{Nd}$, base: $\text{B}=2\text{Ni,Mg}$) and one is coordinated by a metal tetrahedron ($[\text{AB}_3]$ $\text{A}=\text{Nd}$, $\text{B}=3\text{Ni}$). However, as shown in Fig. 4 the hydrogen distribution can also be interpreted in terms of tetrahedron shaped $[\text{Ni}_4\text{H}_4]^{5-}$ moieties that are reminiscent of metal hydride complexes in complex metal hydrides.

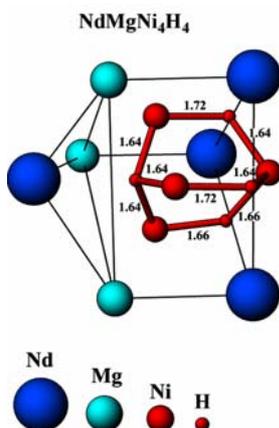


Fig. 4: Metal hydride complex $[\text{Ni}_4\text{H}_4]^{5-}$ in orthorhombic $\text{NdMgNi}_4\text{H}_4$; metal-hydrogen distances (Å) in refer to the deuteride

Thus the compound constitutes a further link between "interstitial" and "complex" metal hydrides. The hydride is stable at room temperature under 1 bar hydrogen pressure and desorbs rapidly at 80°C under vacuum. Interestingly, it decomposes under air by catalytic water formation. The practical relevance of this discovery is subject of current investigations.

In conclusion, structure modelling has lead to the discovery of four novel metal hydrides that are reversible and have dissociation temperatures as low as <100°C at 1 bar hydrogen pressure and hydrogen capacities up to 2.8 wt.%. While some are "interstitial" hydrides others contain transition metal hydride complexes and thus can be considered as links between "interstitial" (usually metallic) and "complex" (usually non-metallic) metal hydrides (for a recent review on such "links" see [13]). Altogether the results show the usefulness of the theoretical modelling approach for predicting new metal hydrides.

National collaboration

The project has benefited from collaborations with the *University of Fribourg* in the field of boro-hydrides (group of Professor Schlappbach) and with the *Paul-Scherrer Institute* (Villigen) in the fields of applications of metal hydrides (catalytic burner) and scattering experiments (*SINQ*, *SLS*). The collaborations were extremely fruitful und essential for the project. Funding by the *Swiss National Science Foundation* and the *University of Geneva* has allowed the manpower to be raised to the level necessary for the project.

International collaboration

The project is integrated into the *International Energy Agency* (IEA) agreement on the production and utilisation of hydrogen; *Task 17: 'Solid und Liquid State Hydrogen Storage Materials'* (operating agent : Gary Sandrock, Ph.D.). The task target is the identification of a formulation technique for a material that is capable of 5 wt.% hydrogen capacity (target A) with a dehydrating temperature of less than 80°C at 1 bar hydrogen pressure (target B). The collaborations resulting from this international effort allowed us to interact with researchers across the world, such as with Dr. K.Gross (Sandia National Laboratories, U.S.A.) whose contribution to the catalysed desorption work of the present project was essential.

Assessment of the year 2002 and outlook for 2003

Among the various routes tested to destabilize known metal hydrides and to find new metal hydrides that of modelling (route C) was clearly the most successful. During the year 2002 new compounds were found/investigated that meet either target A or target B of task 17 of the IEA. Unfortunately, compounds meeting both targets simultaneously have not been found as yet. Thus the primary aim of the work during the year 2003 will be to search for such compounds. There is hope for success, in particular by following the modelling approach. The results obtained during the year 2002 in the frame of this project have lead to 8 scientific publications (see No 4, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13 in the list below). The situation concerning possible patent applications for the novel compounds LaNi_2Mn_3 , LaNi_4Mg and NdNi_4Mg is currently examined.

References

- [1] International Energy Agency (IEA) Hydrogen Implementing Agreement: *Production and Utilisation of Hydrogen*
Task 11: *Integrated Systems*; Subtask A: Case Studies of Integrated Hydrogen Systems, http://www.eren.doe.gov/hydrogen/iea/case_studies.html
Task 12 '*Hydrogen storage in metal hydrides*', final report (2001) http://www.eren.doe.gov/hydrogen/iea/iea_task12.html
- [2] K. Yvon : *Complex Transition-Metal Hydrides*. In " Advanced Materials in Switzerland ", Chimia 52, 613-619, 1998.
- [3] K.J. Gross, G.J. Thomas, C.M. Jensen : *Catalyzed alanates for hydrogen storage*. J. Alloys and Compounds 330-332, 683-690, 2002.
- [4] J-Ph. Soulié, G. Renaudin, R.Cerny, K. Yvon : *Lithium Boro-hydride LiBH₄ : I. Crystal Structure*. J. Alloys and Compounds 346, 200-205, 2002.
- [5] S. Gomes, H. Hagemann, K. Yvon : *Lithium Boro-hydride LiBH₄ : II. Raman Spectroscopy*. J. Alloys and Compounds 346, 206-210, 2002.
- [6] K.J. Gross, D. Chartouni, F. Fauth : *A new hexagonal Laves phase deuteride CeMn_{1.5}Al_{0.5}D_x (0<x<4) investigated by in situ neutron diffraction*, J. Alloys Comp. 306, 203-218, 2000; P. Spatz, K.J. Gross, A. Züttel, L. Schlapbach: *Hydriding properties of Ce(Mn,Al)₂ and Ce(Fe,Al)₂ intermetallic compounds*, J. Alloys Comp. 260, 211-216, 1997.
- [7] Y.E. Filinchuk, D. Sheptyakov, G. Hilscher, K. Yvon : *Hydrogenation induced valence change and metal atom site exchange at room temperature in the C14-type sub-structure of CeMn_{1.8}Al_{0.2}H_{4.4}*, J. Alloys and Compounds (2003) in press.
- [8] Laure Guénée : *Etude cristallographique des composés intermétalliques de stoechiométrie AB₅ et de leurs propriétés à absorber l'hydrogène*, thesis No 3341, Université de Genève (march 2002).
- [9] L. Guénée, K. Yvon : *Structure stability maps for intermetallic AB₅ compounds*, J. Alloys and Compounds (2003) in press.
- [10] L. Guénée, K. Yvon : *Synthesis, Crystal Structure and Hydrogenation Properties of the Novel Metal Compound LaNi₂Mn₃*. J. Alloys and Comp. (2003) in press.
- [11] G. Renaudin, L. Guénée, K. Yvon : *LaMg₂NiH₇, a Novel Quaternary Metal Hydride Containing Tetrahedral [NiH₄]⁴⁻ Complexes and Hydride Anions*. J. Alloys and Compounds (2003) in press.
- [12] L. Guénée, V. Favre-Nicolin, K. Yvon : *Synthesis, Crystal Structure and Hydrogenation Properties of the Ternary Compounds LaNi₄Mg and NdNi₄Mg*. J. Alloys and Compounds (2003) in press.
- [13] K. Yvon : *Hydrogen in Novel Solid State Metal Hydrides*. Z. Kristallogr. (2003) in press.

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

Materialien für nachhaltige Technologien in der Energieumwandlung und Energieeinsparung

A. Schichten und Schichtsysteme für solare Energiesysteme

B1. Untersuchung der optischen Eigenschaften von Fenstern

B2. Thermische Verluste durch Wärmebrücken an Gebäuden

Autor und Koautoren	Jamila Boudaden, Shui-Ching Ho, Dieter Kohler, Peter Oelhafen, Georges Reber, Roland Steiner, Ivan Videnovic
beauftragte Institution	Institut für Physik der Universität Basel
Adresse	Klingelbergstrasse 82, CH-4056 Basel
Telefon, E-mail, Internetadresse	061-267 37 13, peter.oelhafen@unibas.ch http://monet.unibas.ch/oelhafen/
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	37088
Dauer des Projekts (von – bis)	von März 1999 – bis März 2003

Zusammenfassung: Im Berichtsjahr wurde die Abscheidung von Schichtsystemen für die Anwendung von farbigen Abdeckgläsern von Sonnenkollektoren fortgesetzt. Dazu wurde sowohl die kontrollierte Abscheidung von dielektrischen Filmen als auch deren optische Charakterisierung weiterentwickelt. Vielschichtsysteme auf der Basis von fünf Titan- und Siliziumoxidschichten konnten erfolgreich kontrolliert auf Glas - und zu Analysezwecken auf Siliziumscheiben - abgeschieden werden. Auf der Seite der optischen Charakterisierung dieser Schichten mit spektroskopischer Ellipsometrie wurde auch die theoretische Seite der Auswertung weiterentwickelt. Es wurde ein Modell realisiert, das die Anpassung der optischen Konstanten n und k punktweise (bei einzelnen Wellenlängen) an die ellipsometrischen Messgrößen Ψ und Δ erlaubt. Erste Tests sind bereits erfolgreich verlaufen.

Die Infrastruktur für die Schichtabscheidung wurde durch ein selbst konstruiertes und gebautes 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 uns, eine detaillierte spektrale und winkelabhängige Charakterisierung von Komponenten von Gebäudefenstern (Gläser, Beschichtungen, Folien, u.s.w.) und ganzen Fenstern. Diese Apparatur konnte in den letzten Tagen erfolgreich getestet werden. Die Zielsetzung dieses Projekts ist die genaue Bestimmung der optischen Eigenschaften der heute eingesetzten Fenster, um das Potential der Energieeinsparung durch besser 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.

Inhalt

A. Schichten und Schichtsysteme für solare Energiesysteme

1. Projektziele
2. Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse
 - 2.1 Ellipsometrische Untersuchungen an Schichten
 - 2.2 Beschichtungen für Abdeckgläser von thermischen Sonnenkollektoren
 - 2.3 Charakterisierung der Nanostruktur von Komposit-Materialien
 - 2.3.1 Ausgangslage und Zielsetzung
 - 2.3.2 Messungen und ihre Deutung
 - 2.3.3 Inbetriebnahme und Charakterisierung des neuen Magnetrons
- Publikationen und Vorträge im Jahr 2002

B. Bauphysik: Energie

B1. Untersuchung der optischen Eigenschaften von Fenstern

1. Projektziel
 - 1.1 Erweiterung der messtechnischen Möglichkeiten auf ganze Elemente
 - 1.2 Anforderungen an die Messapparatur
2. Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse
 - 2.1 Messprinzip
 - 2.2 Inbetriebnahme der Messapparatur und erste Testmessungen
 - 2.2.1 Wellenlängenabhängige T-Messungen bei verschiedenen Winkeln
 - 2.2.2 Winkelabhängige Transmission geprüft am Modell
3. Literaturverzeichnis

B2. Themische Verluste durch Wärmebrücken in Gebäuden

Zusammenfassung

1. Projektziel
2. Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse
3. Literaturverzeichnis

Nationale Zusammenarbeit

Internationale Zusammenarbeit mit Forschungsinstitutionen

Bewertung 2002 und Ausblick 2003

A. Schichten und Schichtsysteme für solare Energiesysteme

1. Projektziele

- **Optische Optimierung von Schichtsystemen anhand von optischen Materialdaten**
 - Bestimmung optischer Konstanten von Beschichtungsmaterialien auf Basis der Ellipsometrie
 - Bestimmung der optischen Konstanten der relevanten Beschichtungsmaterialien
 - Simulation von Mehrfachbeschichtungen auf Metall- und Glassubstraten
 - Optimierung Sonnenkollektorbeschichtungen
 - Optimierung Fensterbeschichtungen
- **Abscheidung und Untersuchung der Eigenschaften von Nanokompositschichten**
 - neue Depositionsmethoden durch Bogenentladungen und Magnetrons mit zwei Targets
 - Untersuchungen zur Nanostruktur von Kompositmaterialien
- **Funktionale Beschichtungen für thermische Sonnenkollektoren**

2. Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

2.1 Ellipsometrische Untersuchungen an Schichten

Die Ellipsometrie liefert als Messgrößen die Parameter Ψ und Δ , die im wesentlichen wellenlängenabhängig die Drehung der Polarisationssebene und die Phasenverschiebung von Licht beschreiben, das an einer Probe reflektiert wird. Letztlich will man aber die optischen Konstanten n und k der Probe bestimmen, was selbst bei einer einfachen Schicht auf einem Substrat nicht trivial ist. Die erforderlichen Anpassungen der Parameter hat nach unserer Erfahrung mit der uns zur Verfügung stehenden kommerziellen Software zu keinen befriedigenden Resultaten geführt. Wir haben deshalb ein Programm entwickelt, das uns die Anpassung der optischen Konstanten punktweise (bei diskreten Wellenlängen) an die ellipsometrischen Parameter in Schritten von 0.01 erlaubt. Erste Tests an den Systemen Luft-Goldschicht-Silizium und Luft-Titanoxid-Silizium konnten erfolgreich durchgeführt werden. Wir hoffen mit diesem neuen Programm die optischen Konstanten von Einzelschichten zuverlässig bestimmen zu können, um dann damit Vielschichtsysteme modellieren zu können. Die neuen Erkenntnisse wurden bereits bei der Charakterisierung von dielektrischen Schichten erfolgreich angewendet (s. nachfolgenden Abschnitt 2.2).

2.2 Beschichtungen für Abdeckgläser von thermischen Sonnenkollektoren

(In Zusammenarbeit mit Prof. J.-L. Scartezzini und Dr. A. Schüler, LESO/EPFL)

In diesem Projekt werden farbige Beschichtungen für Abdeckgläser von Sonnenkollektoren entwickelt. Neben einem ästhetisch ansprechenden Aussehen sollen diese Gläser schliesslich eine hohe Transparenz von über 90% aufweisen. Das bedeutet, dass das reflektierte Licht mit hoher Effizienz farblich erscheinen soll. Das kann beispielsweise mit Interferenzschichten erzielt werden, die in einem schmalen Wellenlängenbereich das Licht reflektieren und praktisch keine Absorption besitzen.

Erste Beschichtungen, die aus Schichtfolgen unterschiedlicher Dicke von Titan- und Siliziumoxid bestehen, wurden auf Glas (für optische Untersuchungen) und auf Silizium (für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung mit Photoelektronenspektroskopie, PES) abgeschieden. Abscheidungen aus nur einer Schicht (Titan- und Siliziumoxid) wurden zudem mit Ellipsometrie untersucht. Die Abscheidungen wurden durch reaktives Sputtern von reinem Titan und reinem Silizium mit einem Argon-Sauerstoff-Prozessgasgemisch gemacht. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit PES wurde *in-situ* durchgeführt. Die Schichtdeposition wurde *während* der Abscheidung mit Reflektometrie überwacht, was bei der verwendeten Laserwellenlänge neben den optischen Konstanten auch noch die Schichtdicke liefert.

Fig.1 zeigt sechs Proben, die aus bis zu fünf Schichten aus Titan- und Siliziumoxid bestehen. Diese weisen solare Transmissiongrade zwischen 82 und 92% auf.

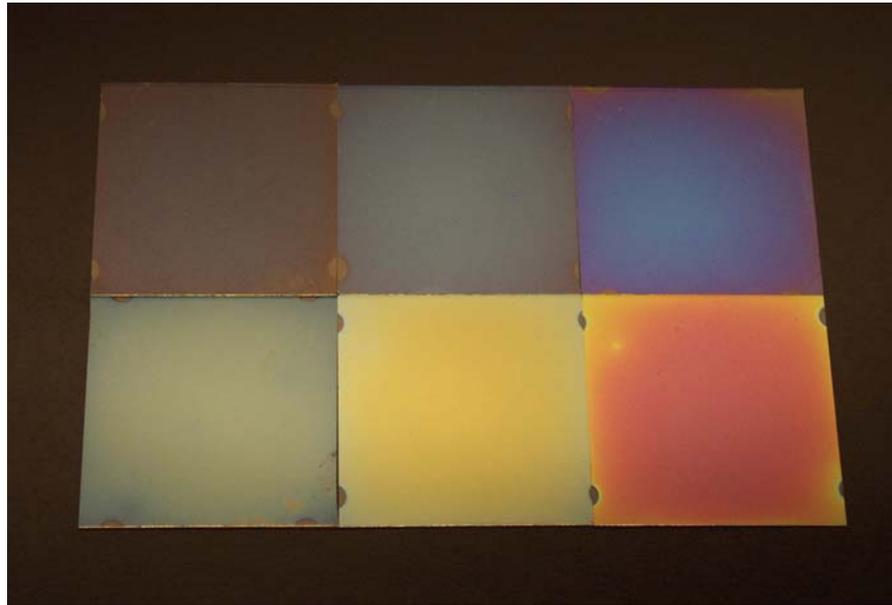


Fig. 1: Sechs Proben mit Interferenzbeschichtungen aus Titan- und Siliziumoxid hergestellt durch reaktives Sputtern auf Glassubstraten.

Zur Methode der Schicht-Deposition

Unser Ziel ist die Herstellung von farbigen Deckgläsern auf der Basis der optischen Interferenz mit Anwendung bei thermischen Sonnenkollektoren durch Deposition eines dünnen Mehrschichtsystems auf deren Oberfläche. Das Glas soll ein schmales Band des sichtbaren Lichtes reflektieren unter Transmission des ganzen übrigen solaren Spektrums, letzteres zur Minimierung des Energieverlustes.

Um dieses Ziel zu erreichen, entschieden wir uns zur Verwendung von dielektrischen Schichten. Die Simulation zeigte, dass ein Stapel von $\lambda/4$ -Schichten mit alternierend hohem bzw. tiefem Brechindex zu einem Maximum des Reflexionsvermögens nahe bei 100% führen würde bei gleichzeitig vernachlässigbarem Verlust des transmittierter solarer Strahlung.

Wir untersuchten die Deposition an zwei unterschiedlichen Systemen: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sowie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ unter Anwendung der Technik des Sputterns mit einem Magnetron.

a.) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Mehrschichtsysteme

Die Mehrfach-Schichtsysteme wurden innerhalb einer HV-Depositionskammer durch Magnetron-Sputtern deponiert in einer reaktiven Gasmischung aus Argon und Sauerstoff. Die Charakterisierung mittels XPS wurde Schritt für Schritt für jede Schicht durchgeführt, indem die Probe von der Depositionskammer direkt zur Analyse kammer transferiert wurde, also unter Aufrechterhaltung des Vakuums. Die resultierenden Schichten erwiesen sich als stöchiometrisch. Es wurde keine Kontamination ermittelt, insbesondere kein Kohlenstoff-Signal beobachtet. Die Wachstumsrate der TiO_2 - und SiO_2 -Schichten auf Substraten der Abmessung $4 \times 4 \text{ cm}^2$ wurden in-situ mit der Technik der Laser-Reflektometrie überwacht. Die mit dem AFM (Atomic Force Microscopy) bestimmte Oberflächenrauigkeit lag bei beiden Schichttypen unterhalb einem Nanometer. Die spektroskopische Ellipsometrie diente zur Ermittlung der optischen Konstanten der einzelnen dielektrischen Schichten. Durch Anpassung der ellipsometrischen Funktionen Ψ und Δ bei gleichzeitiger Annahme einer Cauchy-Schicht können n , k sowie die Dicke d des SiO_2 mit einem minimalen Fehler bestimmt werden. Die Schichtdicken, wie sie mit den unterschiedlichen Methoden der Laser-Reflektometrie, der Ellipsometrie und der Rückstreu-Raster-Elektronenmikroskopie gemessen wurden, zeigen gute Übereinstimmung. Reflexions- und Transmissionsmessungen (siehe Fig. 2) der auf ein Glas-Substrat von $4 \times 4 \text{ cm}^2$ deponierten dielektrischen Mono-Schichten SiO_2 und TiO_2 bestätigten deren Transparenz.

Die Lage des Reflexionsmaximums der Systeme $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2//\text{Glas}$ sowie $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2//\text{Glas}$ stimmen überein mit den simulierten Resultaten. Wir konnten zeigen, dass es möglich ist, den Reflexions-Peak durch Ändern der Schichtdicke gezielt zu anderen

Wellenlängen zu schieben unter Änderung der Schichtdicken. Dieses Ergebnis zeigt, dass keine Durchmischung zwischen den TiO₂- und SiO₂-Schichten auftrat. Folglich kann der Übergang zwischen TiO₂ and SiO₂ als abrupt betrachtet werden.

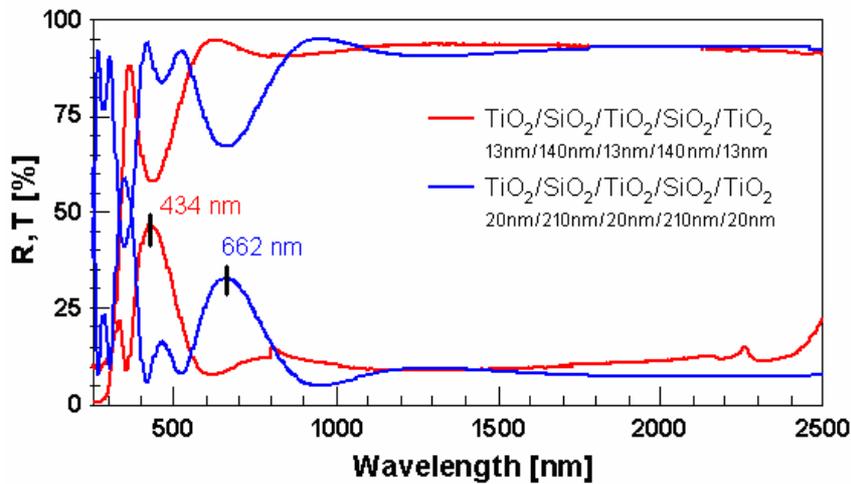


Fig. 2: Reflexions- und Transmissionskurven von TiO₂/SiO₂/TiO₂/SiO₂/TiO₂-Mehrschichtsystemen auf Glas für unterschiedliche Schichtdicken.

b.) Al₂O₃/SiO₂-Mehrschichtsysteme

Auch hier zeigte die Messung der Zusammensetzung, dass die einzelnen Schichten stöchiometrisch sind und dass die Abscheidung kontaminationsfrei erfolgt. Wiederum wurden die Wachstumsraten der of Al₂O₃- und der SiO₂-Schichten in-situ mittels Laser-Reflektometrie kontrolliert.

Die spektralen optischen Konstanten und die Dicke beider dielektrischen Schichten wurden einfach bestimmt durch Anpassung der ellipsometrischen Messungen an das Cauchy-Modell bzw. ein Modell, das die Leerzonen berücksichtigt. Die mit den beiden angegebenen Verfahren ermittelten Schichtdicken stimmen überein. Reflexions- und Transmissionsmessungen der auf Glas-Substrat von 4x4 cm² deponierten dielektrischen Mono-Schichten SiO₂ and TiO₂ bestätigten deren Transparenz.

Die Lage des Reflexionsmaximums der Vielschichtsysteme Al₂O₃/SiO₂/Al₂O₃/SiO₂/Al₂O₃//Glas unterscheidet sich von derjenigen durch die Simulation ermittelten Lage. Die Raster-Elektronenmikroskopie zeigt, dass die Dicke des Al₂O₃ geringer war als erwartet (siehe Fig. 3). Dieses Resultat deutet auf das Vorhandensein einer Übergangsschicht zwischen Al₂O₃ and SiO₂ hin, was noch näher untersucht werden muss.

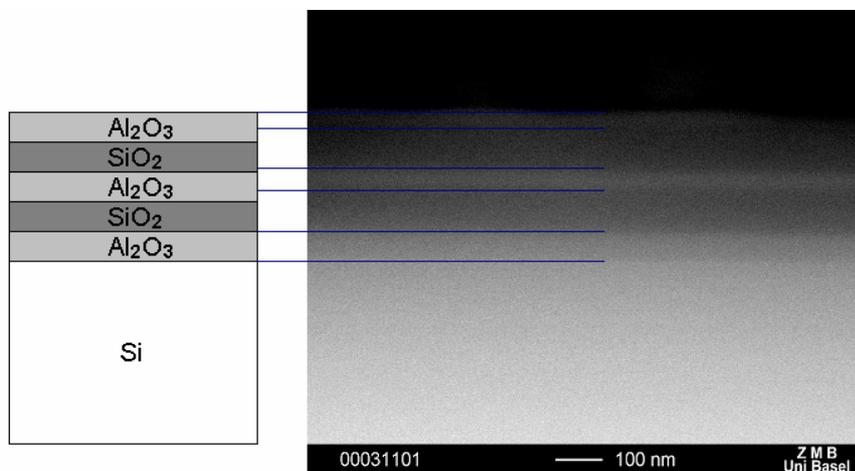


Fig. 3: TiO₂/SiO₂/TiO₂/SiO₂/TiO₂-Mehrfachschichtsystem auf einem Siliziumsubstrat. Links gewünschtes, rechts im Rasterelektronenmikroskop beobachtetes Profil.

Ausblick

Die nächsten Untersuchungen zielen auf die Charakterisierung der Grenzschicht zwischen SiO_2 und Al_2O_3 ab, um die gewünschten Dicken der einzelnen Schichten zuverlässig einstellen zu können. Damit wird es uns möglich sein, die Breite der Reflexionsmaxima in Fig. 1, die für die Farbgebung verantwortlich sind, wesentlich reduzieren zu können. Dieser Schritt ist vor allem auch im Hinblick auf eine Reduktion der Energieverluste erforderlich.

2.3 Charakterisierung der Nanostruktur von Komposit-Materialien

2.3.1 Ausgangslage und Zielsetzung

Die Studie der oberflächennahen Struktur und der Anordnung von Edelmetall-Nanoclustern (Au, Ag) in einer Matrix aus amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten ($a\text{-C:H}$) wurde fortgesetzt. Das Ziel dieser Studie ist es, aufzudecken, ob die obersten Metallcluster vollständig in die $a\text{-C:H}$ -Matrix eingetaucht sind oder ob sie mindestens teilweise der Umgebung nackt ausgesetzt sind. Die Anordnung der Cluster im Bereich der Oberfläche ist beispielsweise relevant im Hinblick auf die chemische Stabilität der Schichten oder ihrer chemischen Wechselwirkung mit der Umgebung. Es ist deshalb wichtig, die Anordnung der Cluster in der oberflächennahen Umgebung zu kennen und darüber hinaus die Möglichkeit ihrer Kontrolle während dem Wachstumsprozess zu erforschen.

2.3.2 Messungen und ihre Deutung

Die $a\text{-C:H/Au}$ - und $a\text{-C:H/Ag}$ -Schichten werden erzeugt durch simultanes Magnetron-Sputtern eines Edelmetall-Targets und einer plasmagestützten CVD (Chemical Vapor Deposition) Abscheidung von $a\text{-C:H}$. Als Prozessgas dient ein Argon-Methan-Gemisch. Die Proben werden untersucht durch *in situ* PES (Photoelektronen-Spektroskopie) und *ex-situ* durch AFM (Atomic Force Microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy) und GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering). Zusätzlich wurden zur Oberflächencharakterisierung Adsorptionsexperimente mit Thiophen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) gemacht, einem organischen Molekül, welches auf Au und $a\text{-C:H}$ völlig unterschiedliche Adsorptionseigenschaften hat. Die Messungen lieferten ein konsistentes Bild über die Anordnung der Cluster an der Oberfläche und es zeigte sich, dass je nach den gewählten Abscheideparametern diese entweder mit einer dünnen $a\text{-C:H}$ -Schicht abgedeckt oder nackt sind. Die nackten Oberflächencluster erhält man dann, wenn das Substrat nicht geerdet wird (Fall 'grounded' in Fig. 4 und 5) sondern mit einer negativen elektrischen Spannung vorgespannt wird (Fall 'biased').

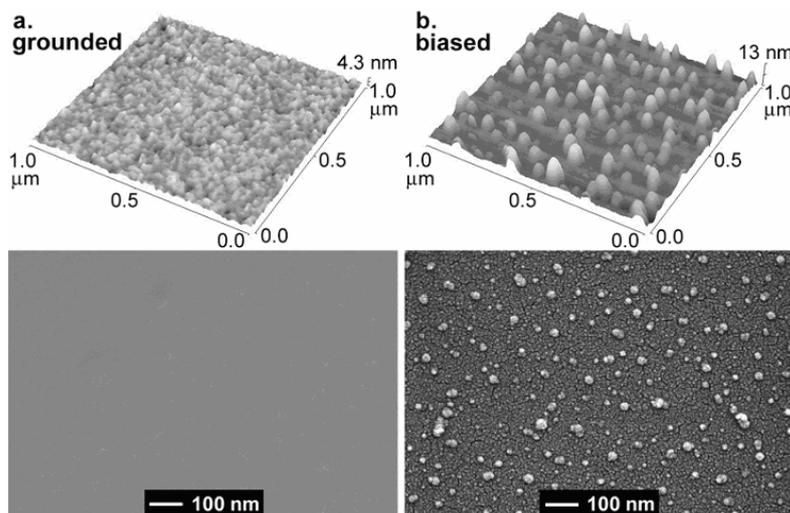


Fig. 4:
 AFM- und SEM-Bilder von $a\text{-C:H/Au}$ -Proben:
 a. geerdete Proben
 b. Proben an Biasspannung

Andere strukturelle und morphologische Unterschiede in der Oberflächenregion infolge des Anlegens von Biasspannung an das Substrat wurden ebenfalls studiert. Im Fall von *a*-C:H/Au zeigen solche Proben im Vergleich zu den geerdeten Proben eine grössere Oberflächenrauhigkeit, welche mit der Modifikation der *a*-C:H-Matrix zusammenhängt. Wie durch PES gezeigt werden konnte, widerspiegelt sich diese Modifikation auch in der atomaren Struktur als erhöhtes Verhältnis von sp^2/sp^3 -koordiniertem Kohlenstoff in der *a*-C:H-Matrix.

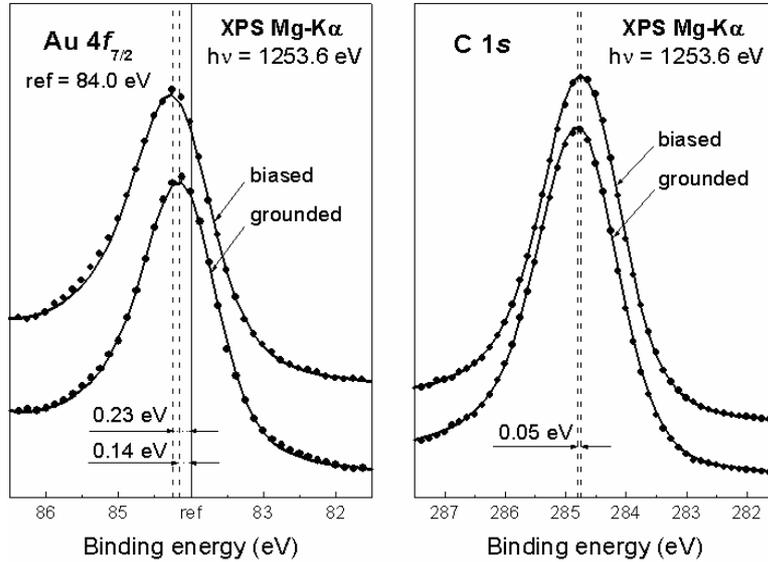


Fig. 5:
 XPS-Resultate von geerdeten Proben und solchen an Biasspannung:
 Links $Au\ 4f_{7/2}$ und rechts $C\ 1s$ Rumpf-Niveaus, die den Blick frei geben auf kleinere und/oder partiell freigelegte Gold-Cluster an der Probenoberfläche im Falle mit Biasspannung.

Die in Fig. 6 dargestellte Oberflächenmodelle erklären alle experimentellen Resultate. Falls Gold durch Silber ersetzt wird, ergeben sich Unterschiede, die durch die erhöhte Beweglichkeit der Ag-Atome in der *a*-C:H-Matrix erklärt werden können. Diese Experimente werden demnächst abgeschlossen.

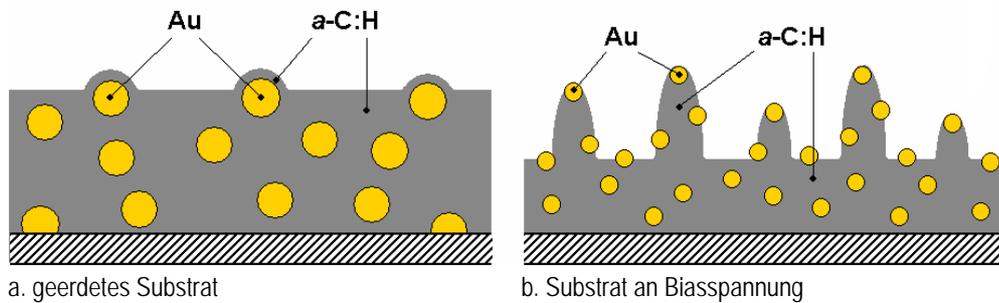


Fig. 6: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Modells der Oberflächenregion.

2.3.3 Inbetriebnahme und Charakterisierung des neuen Magnetrons mit zwei Targets

Das im letzten Jahresbericht 2001 erwähnte Magnetron mit zwei Targets wurde im Berichtsjahr gebaut und getestet (siehe Fig. 7). Dabei wurde das innere Target mit Silber bestückt und das äussere mit Aluminium. Typische Betriebsdaten waren 40 Watt Hochfrequenzleistung für das innere und 200-450 Watt Gleichspannungsleistung für das äussere Target. Es wurden Sputterraten von 4,4 Å/s für das kleine und 16,5 Å/s für das grosse Target erreicht, was in etwa den Erwartungen entspricht. Die Überlagerung der beiden Magnetfelder bewirkt, dass die Effizienz des kleinen Target auf Kosten des grossen etwas erhöht wird. Die Kühlung wurde beim vorliegenden Magnetron gegenüber früheren Konstruktionen optimiert, sodass es mindestens mit der doppelten Sputterleistung (Sputterrate) betrieben werden kann. Die Kühlung wurde mit Temperaturindikatoren überprüft. Ein weiterer Vorteil der geringen Erwärmung ist die Reduktion der Verunreinigung in den deponierten Schichten. Dies dürfte vor allem beim Sputtern im UHV eine Rolle spielen.



Fig. 7: Ringmagnetron (Aussendurchmesser 108 mm) im frisch konditionierten Zustand.
Die Bestückung besteht aus:

- Aluminium: Äusserer Ring mit der typischen rauhen Oberflächenstruktur
- Silber: Innere Kernzone

Eigene Publikationen und Vorträge im Jahre 2002

- [1] I. Videnovic and P. Oelhafen, '**Photoelectron spectroscopy study of the surface structure and morphology of gold nanocluster containing amorphous hydrogenated carbon**', Spring Mee-ting of the Materials Research Society, MRS 2002, April 1 to April 5 2002, San Francisco (CA) USA.
- [2] A. Schüler, C. Roecker, J. L. Scartezzini, J. Boudaden, I. Videnovic and P. Oelhafen, '**Colored thermal solar collectors**', Inter-University Workshop 'User-Oriented Technology for Design of the Built Environment', Darmstadt, 21-22 March 2002.
- [3] I. R. Videnovic, V. Thommen, P. Oelhafen, D. Mathys, M. Düggelin, and R. Guggenheim, '**Influence of substrate bias voltage on surface morphology and nanocluster arrangement of gold containing amorphous hydrogenated carbon**', Appl. Phys. Lett. 80, 2863 (2002)
- [4] Ivan R. Videnovic, Verena Thommen, Peter Oelhafen, Daniel Mathys, Marcel Duggelin, and Richard Guggenheim: '**Influence of substrate bias voltage on surface morphology and nanocluster arrangement of gold containing amorphous hydrogenated carbon**', - Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2863.
- [5] Ivan R. Videnovic and Peter Oelhafen: '**Photoelectron spectroscopy study of the surface structure and morphology of gold nanocluster containing amorphous hydrogenated carbon (a-C:H/Au)**', Swiss Physical Society Annual Meeting, February 28 – March 1, 2002, Lausanne, Bull. SPG/SSP 19 (2002) 33.
- [6] Ivan R. Videnovic, Verena Thommen, Daniel Mathys, Marcel Duggelin, Richard Guggenheim, Peter Oelhafen, David Babonneau, and André Naudon, '**Cluster arrangement on the surface of gold containing amorphous hydrogenated carbon (a-C:H/Au) nanocomposites**', Materials Research Society 2002 Spring Meeting, April 1 – 5, 2002, San Francisco, Abstracts, p. 356.
- [7] I. R. Videnovic, V. Thommen, and P. Oelhafen: '**Surface arrangement of gold nanoclusters embedded in amorphous hydrogenated carbon by reactive magnetron sputtering**', 16th Europhysics Conference on Atomic & Molecular Physics (ESCAMPIG) and 5th International

Conference on Reactive Plasmas (ICRP), 14-18 July 2002, Grenoble, Proceedings II (2002) p. 207-208.

- [8] Invited lecture: I. R. Videnovic and P. Oelhafen: ***Thin film deposition by magnetron plasmas: surface characterization of gold nanocluster-containing amorphous hydrogenated carbon***, 4th Yugoslav-Belarussian Symposium on Physics and Diagnostics of Laboratory & Astrophysical Plasma, Belgrade, 23-24 August 2002, Abstracts of invited lectures and posters, p. 7.
- [9] I. R. Videnovic and P. Oelhafen: ***Surface morphology of magnetron-sputtered a-C:H/Au nanocomposites: a photoelectron spectroscopy study***, 21st Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases (SPIG), 26-30 August 2002, Sokobanja, Yugoslavia, Contributed Papers, p. 222-225.

B. Bauphysik: Energie

B1. Untersuchung der optischen Eigenschaften von Fenstern Im Hinblick minimaler Betriebsenergie für Heizung und Kühlung

1. Projektziele

1.1 Erweiterung der messtechnischen Möglichkeiten auf ganze Elemente

Das Ziel der Charakterisierung ganzer Fensterelemente bezüglich ihrer optischen Eigenschaften (winkelabhängige Transmission im solaren und visuellen Bereich) und ihrer Optimierung erfolgte bisher aufbauend auf einer *meßtechnischen Ermittlung* der Eigenschaften der *Einzelkomponenten* und einer *rechnerischen Modellierung* ihres Zusammenspiels in einem System, also:

- Messung der optischen Eigenschaften von Einzelkomponenten am IfP am Beispiel der Häring-Fenster-Produkte-Serie: Folien und Glasscheiben.
- Eigene rechnerische Modelle basierend auf der Normen DIN EN 673: 2001-01 und EN 410: 1998 D wurden dahingehend erweitert, daß auch Folien mit einer Teiltransparenz im IR-Bereich rechnerisch erfaßt werden können und dienen uns zur Bestimmung der Eigenschaften ganzer Fensterelemente (neben den winkelabhängigen optischen Eigenschaften auch der U-Wert).
- Damit war es uns möglich, ausgehend von der vorhandenen Produkte-Serie, eine Konfiguration der Einzelkomponenten zu finden, die eine weitere Absenkung des U-Wertes - bei gleichzeitig guten optischen Eigenschaften - erlaubt.

Als nächster Schritt liegt es deshalb nahe, die optischen Eigenschaften ganzer Elemente metetechnisch zu ermitteln:

- Damit ist eine direkte Produktecharakterisierung möglich.
- Eine Validierung der Rechenmodelle, mit denen die Systemeigenschaften ausgehend von den Einzelkomponenten ermittelt wurden, wird ermöglicht.
- Mit der Apparatur wird es auch möglich sein, Einzelkomponenten zu vermessen. Dies stellt eine weitere Hilfe dar, geeignete physikalische Näherungsmodelle zu finden, in denen das Substrat beschichtet ist. Komponenten ohne Beschichtung lassen sich exakt rechnen (Frenel-Formeln und exponentielles Verhalten der Extinktion über die Substratdicke). Die in der Literatur etablierte Vorgehensweise für Fensterkomponenten beruht auf einer Modifikation solcher exakter Rechnungen auf beschichtete Systeme im Sinne von geeigneten Näherungen.

Deshalb wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der Fensterkomponenten und ganze Fenster ausgemessen werden können:

1.2 Anforderungen an die Messapparatur

Die optischen Eigenschaften aus der Messung der Einzelkomponenten stehen spektral- und winkelaufgelöst zur Verfügung. Solch detaillierte Kenntnis dieser Daten ist unverzichtbar zur Berechnung der optischen Eigenschaften eines Gesamtsystems. Selbst im Fall, wo nur spektral oder über den Raumwinkel gemittelte Werte eines Elementes von Interesse sind, muss zunächst jedes Frequenzband und jeder Einfallswinkel für sich betrachtet werden, **bevor** die Mittelung erfolgt.

Zur Modellierung eines Elementes im Bau ist ebenfalls detaillierte Kenntnis von Vorteil. Zur detaillierten Validierung eines Rechenmodells zur Ermittlung der Systemeigenschaften ausgehend von den bekannten Eigenschaften der Einzelkomponenten ist winkel- und spektral aufgelöste Messung sogar notwendig. Damit ergeben sich zwei wesentliche Anforderungen:

- Winkelaufgelöste und spektral aufgelöste Messung innerhalb des solaren Spektrums.
- Elementgröße angepaßt an übliche Produktionsgrößen. Dies nicht nur von der Möglichkeit, marktreife Produkte zu vermessen, sondern auch um Randeffekte zu vermeiden.

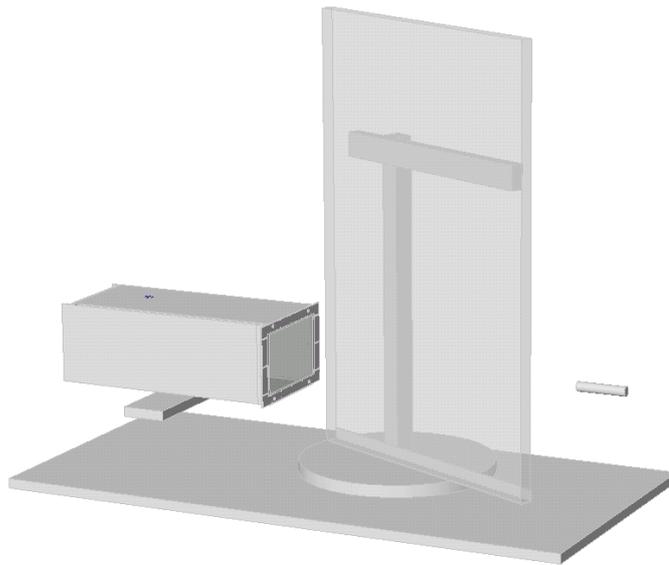
2. Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

2.1 Messprinzip

Die Meßapparatur hat in der Reihenfolge des Strahlenganges die drei Komponenten (a) Strahlungsquelle, (b) Drehtisch mit Meßprobe (c) Detektor (siehe Fig.1):

- Die *Strahlungsquelle* besteht aus einer ebenen homogen leuchtenden Fläche, deren Leuchtkraftdichte bei der Kalibrierung der Meßapparatur bestimmt wird. Da Anforderungen sowohl an das Frequenzspektrum, als auch die Richtungscharakteristik bestehen, beinhaltet die Problemstellung auch die Eigenschaften der Lichtquelle und anschließende Erzeugung eines geeigneten Strahlungsfeldes.
- Der *Drehtisch für die Meßproben* muß Elemente üblicher Produktgröße aufnehmen können und definierte Drehungen gegenüber der Ebene der Strahlungsquelle erlauben. Bei hohen Einfallswinkeln soll noch keine Eigenverschattung auftreten. Es sind Messungen bis etwa zu Einfallswinkeln $\leq 80^\circ$ vorgesehen.
- Der *Detektor* ist wellenlängensensibel und besitzt eine abbildende Optik folgender Art: Die optische Achse steht senkrecht auf der Leuchtebene (Quelle), ist dort in einem engen Bereich richtungs-sensitiv und bildet damit von der einer richtungserhaltenden Meßprobe nur Strahlen der Leuchtebene ab, die von derselben senkrecht abgestrahlt werden.

Bei Elementen, deren transmittierte Strahlung keinen gestreuten Anteil enthält, wird mit dieser Konfiguration der *direkt-direkte Transmissionsgrad* bestimmt. Grundsätzlich handelt es sich um eine Apparatur, die die Ausmessung solcher Elemente auch zum Ziel hat.



Konstruktion: Roland Steiner

Fig. 1: Messapparatur zur Bestimmung der winkelabhängigen und spektralen Eigenschaften ganzer Fensterelemente.

Die Apparatur besteht dem Strahlengang folgend aus den drei Komponenten:

- Leuchtquelle bestehend aus einer homogen leuchtenden Fläche mit bekanntem Abstrahlverhalten (spektral- und winkelaufgelöst).
- Drehtisch mit Messprobe
- Richtungs-sensibler Sensor, bestehend aus abbildender Optik, Fiber und Monochromator

Geht man von richtungserhaltenden Proben aus, so bleibt von der Sicht des Strahlenganges her noch eine wesentliche Betrachtung, die für die Nutzbarkeit und Auslegung der Apparatur von Belang ist:

Zunächst erfährt der direkte Strahl bei nicht senkrechtem Einfall eine seitliche Versetzung durch Brechung in den Glasscheiben. Dieser Effekt ist bei den üblichen Glasdicken gering, bei Folien erst recht. Größer ist der Effekt für die Bilder höherer Ordnung, die durch Reflexion innerhalb des Fensters (z.B. an den beiden Glasscheiben) entstehen. Die Leuchtfläche muß groß genug sein,

daß für den Detektor solche Strahlgänge ebenfalls noch im Blickfeld liegen. Eine Abschätzung zeigt, daß neben dem direkten Strahl (0. Ordnung) Strahlgänge 1. Ordnung einen geringen Beitrag liefern können, daß aber schon solche 2. Ordnung, sicher aber 3. Ordnung vernachlässigbar sind, selbst in ihrer Summation, da sie im wesentlichen einer rasch abklingenden geometrischen Reihe folgen (siehe Fig. 2):

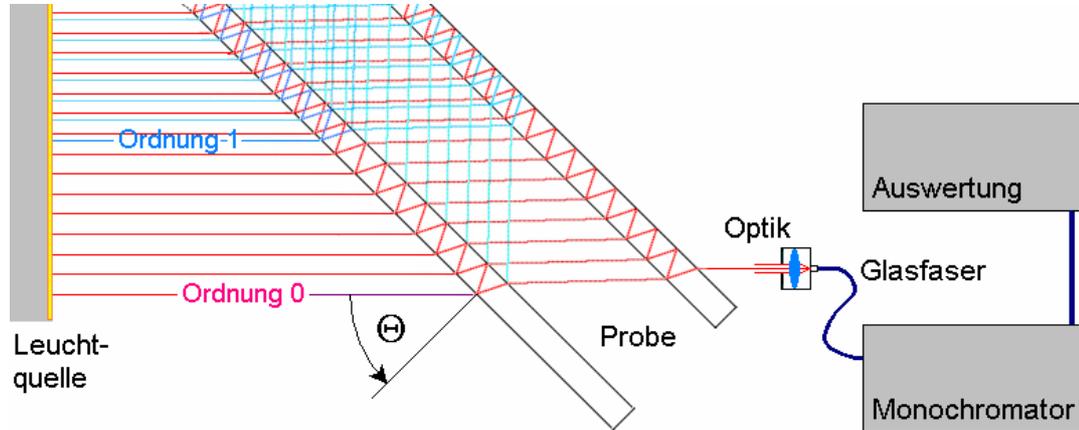


Fig. 2: Schema der Messapparatur mit Leuchtquelle, Probe, Monochromator und Auswertung.

- Die Optik mit Richtungssensitivität in Richtung Lot auf die Leuchtquelle.
- Eingezeichnet Strahl mit Ordnung 0 sowie derjenige Ordnung 1 infolge Glasabstand. Die feineren Unter-Ordnungen kommen von der Reflexion innerhalb der Scheiben.

Für die Messung entscheidend ist die homogene Ausleuchtung der Leuchtquelle über die gesamte Breite, was durch seitliche Spiegel im Leuchtkasten erreicht wird (siehe Fig. 3):

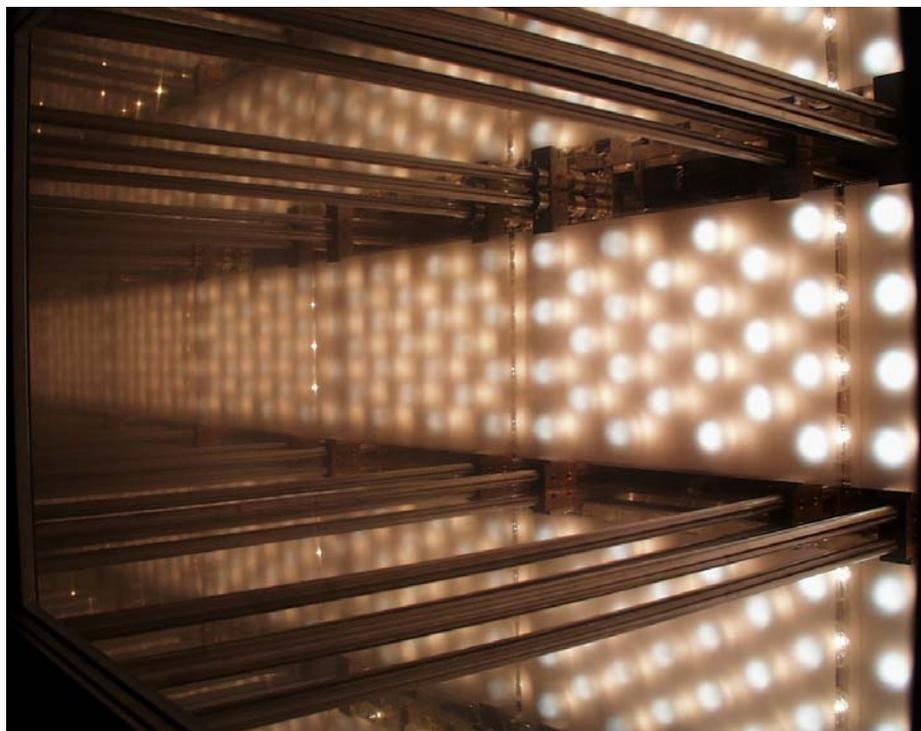


Fig. 3: Blick in den Leuchtkasten nach Entfernung der Deckscheibe. Die Leuchtkörper rechts spiegeln sich an den Seitenwänden, durch welche unendliche Fortsetzung die erforderliche homogene Ausleuchtung gewährleistet wird.

2.2 Inbetriebnahme der Messapparatur und erste Testmessungen

Ende Jahr konnte die Messapparatur im Sinne einer Verifikation des Messprinzips anhand von Proben mit bekannten Literaturwerten in Betrieb genommen werden. Dabei wurden mögliche Fehlerquellen wie Streulicht, Schwankungen der Stromversorgung für die Leuchtquelle etc. eingegrenzt und wo notwendig eliminiert.

Als Messprobe diente Floatglas 4 mm der Sorte Clear und zwar sowohl in der Anordnung als Einfachscheibe, als auch als Doppelglas. Damit konnte neben der Wellenlängen-Sensitivität, die sich aus Leuchtquelle und Monochromator ergibt, auch die Geometrie der Optik mit ihren Mehrfachreflexionen überprüft werden. Die Fig. 4 zeigt die Apparatur im ersten Testaufbau mit Einfachglas als Probe:

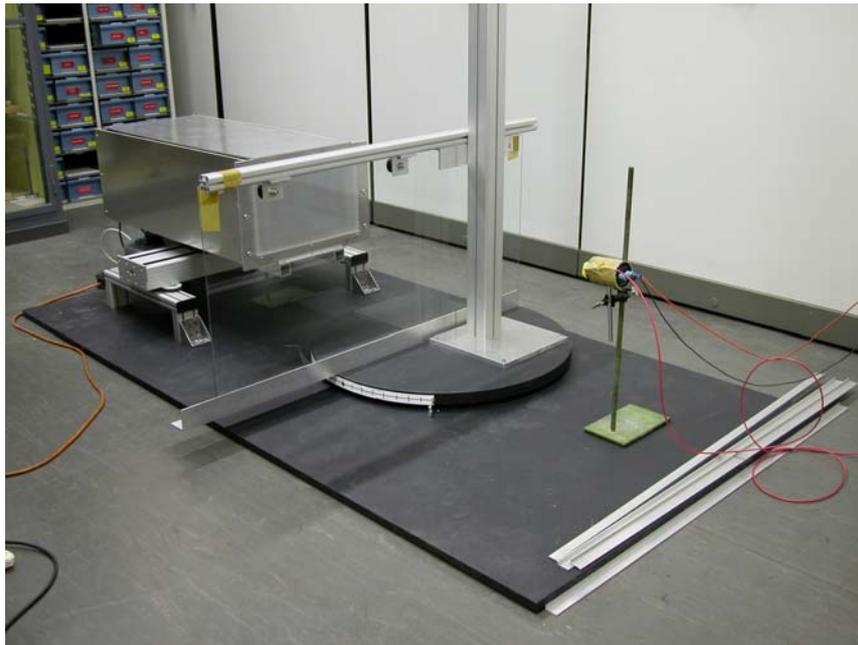


Fig. 4: Bild der Messapparatur mit Glasprobe auf Drehteller. Der Leuchtkasten im Hintergrund. Der Sensor im Vordergrund bestehend aus abbildender Optik, Fiber und Monochromator diente zu Testzwecken. Er soll in der endgültigen Version ersetzt werden durch eine Konfiguration, mit der ein grösserer Wellenlängenbereich erfasst werden kann.

2.2.1 Wellenlängenabhängige Transmissionsmessungen bei verschiedenen Winkeln

Unser Monochromator, der uns zum Test zur Verfügung stand, besitzt unter Berücksichtigung des Einflusses der Streuscheiben und der Sammellinse einen Messbereich zwischen 350 und 750 nm. Mit dem bestellten Monochromator soll dieser Messbereich insbesondere in den langwelligen Bereich erweitert werden, um den relevanten Bereich der normierten Globalstrahlung [6] zu erfassen.

Die Fig. 5 zeigt unsere Messung eines Einfachglases unter verschiedenen Winkeln. Zudem wurden zur Kontrolle Referenzmessungen mit dem Cary sowie mit dem Ellipsometer gemacht. Die Kontrollmessungen zeigen in eindeutiger Weise das korrekte Arbeiten des Messgerätes als Ganzes:

Der wellenlängenabhängige Verlauf zeigt das typische Verhalten von Floatglas, wie er in den Literaturdaten [7, 8] angegeben wird.

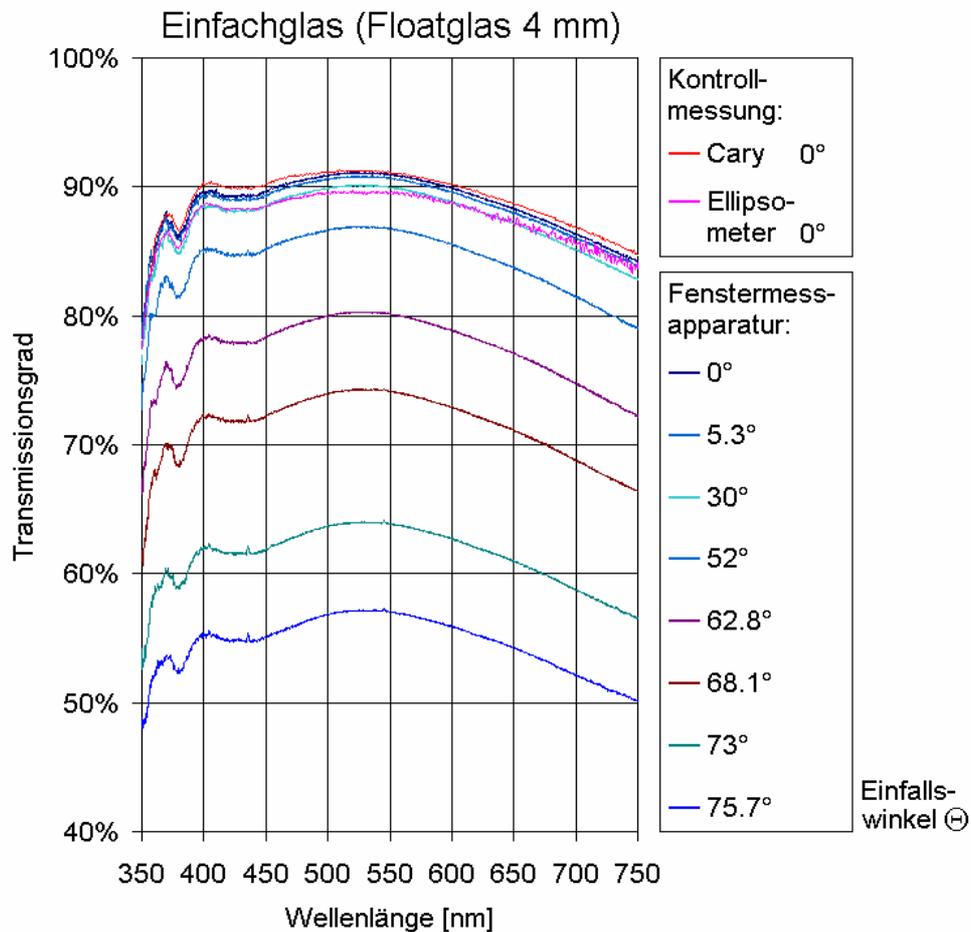


Fig. 5: Messung des Transmissionsvermögens eines Floatglases (Clear 4 mm):

- mit Fenstermessapparatur für acht verschiedene Winkel [Grad]
- mit Cary und Ellipsometer für senkrechten Einfall ($\Theta = 0^\circ$)

Die Kontrollmessungen bei senkrechtem Einfall ($\Theta = 0^\circ$) zeigen zunächst das korrekte Arbeiten der Fenstermessapparatur. Die Abweichungen liegen im Rahmen der probengegebenen Unsicherheiten der Referenzmessungen selber.

2.2.2 Winkelabhängige Transmission geprüft am Modell

Nachdem die Messungen unter senkrechtem Einfall korrekte Ergebnisse liefern, wurde die winkelabhängige Transmission bei festen Wellenlängen überprüft.

Die Transmission durch unbeschichtetes Glas kann exakt beschrieben werden mit den Fresnelformeln (Brechung und Reflexion an der Oberfläche) und eine Beer'sche Extinktion des Strahles im Glas selber. Modellparameter sind die optischen Größen n und k . Der Brechindex n von Glas ist nur schwach von der Wellenlänge abhängig und praktisch unabhängig von der Tönung des Glases [7]. Somit bleibt als freier Parameter des Modelles der Absorptionskoeffizient k .

Betrachtet man nun das winkelabhängige Verhalten des Transmissionsvermögens, so zeigt sich, dass Messung und Modell unter Wahl von k über den gesamten Winkelbereich in gute Übereinstimmung gebracht werden können. Die Methode liefert Werte für k , wie man sie für Floatglas erwartet. Die Fig. 6 zeigt dies bei der Wellenlänge von 620 nm zunächst für ein Einfachglas. Weiter zeigt sich (ebenfalls in Fig. 6) die Übereinstimmung auch für ein Doppelglas: Und zwar wurde mit Hilfe von n und k aus der Einfachglasmessung das Verhalten des

Zweifachglases mit demselben auf zwei Gläser erweiterten Modell berechnet und anschliessend mit der Messung verglichen.

Damit konnte nun auch verifiziert werden, dass auch unter beliebigen Winkeln beim gewählten Messkonzept keine wesentliche systematische Fehler auftreten.

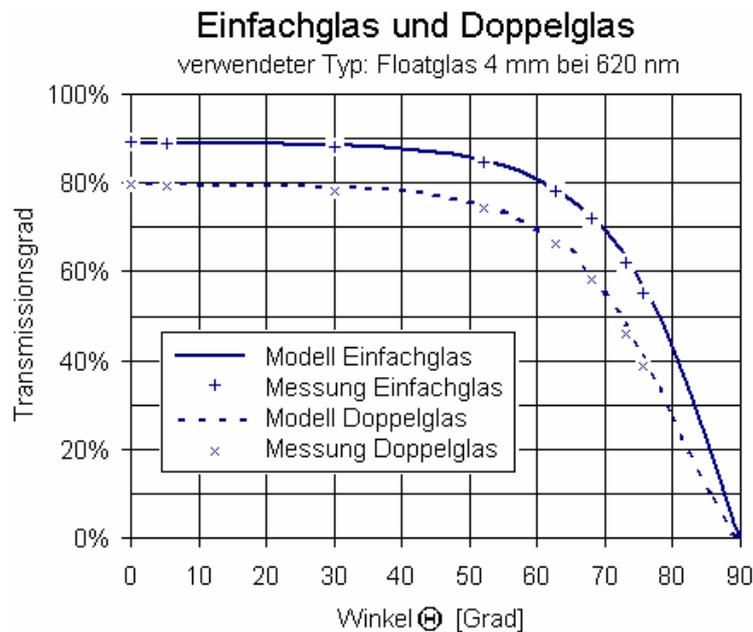


Fig. 6: Transmissionsmessung aus der Fig. 3 nun ausgewertet bei fester Wellenlänge 620 nm für die verschiedenen Einfallswinkel Θ :

- Einfachglas Messung sowie Modell aufgetragen für $n = 1.522$ (Literaturwert [7]) und $k = 3,93 \cdot 10^{-7}$ (durch Anpassung ermittelt).
- Doppelglas Messung sowie Modell mit n und k , wie sie für das Einfachglas verwendet wurden.

3. Literaturverzeichnis

- [1] **Window Optics**, M. Rubin, K. von Rottkay, R. Powles
LBNL preprint 39911 to be published in Solar Energy
- [2] **Models for the Angle-Dependent Optical Properties of Coated Glazing Materials**, M. Rubin, R. Powles, K. von Rottkay, LBNL-40709, Solar Energy 1999
- [3] **Infrared Properties of Polyethylene Terephthalate Films**, M. Rubin, Solar Energy Materials 6 (1982) 375-380
- [4] **Calculating Heat Transfer through Windows**, M. Rubin, K. von Rottkay, R. Powles
Energy Research, Vol. 6, 341-349 (1982)
- [5] **Bestimmung des Wärmedurchlasskoeffizienten (U-Wert), Berechnungsverfahren**, DIN EN 673: 2001-01
- [6] **Bestimmung der lichttechnischen und strahlungsphysikalischen Kenngrößen von Verglasungen**, EN 410: 1998 D
- [7] **Optical properties of soda lime silica glasses**, M. Rubin, Solar Energy Materials 12 (1985) 275-288
- [8] **Experimental and theoretical studies on the energy balance of windows**, R. Furler,
Dissertation Zürich 1988

B2. Themische Verluste durch Wärmebrücken in Gebäuden

Zusammenfassung

Mit der Methode der finiten Elemente wurden 3D-Rechnungen durchgeführt an einer Serie von Wärmebrücken für typische Anschlussbereiche von Platten im Gebäudebereich. Mit solchen Berechnungen lässt sich eine gewisse Systematik aufdecken, die zustande kommt durch das Wechselspiel diverser Geometrieigenschaften und ergibt so Hinweise zur einer möglichst wärmebrückenfreien Konstruktionsweise.

1. Projektziel

Äusserer Rahmen

Der laufend verbesserte Dämmstandard erhöht die Bedeutung der Wärmebrücken, was auch in den überarbeiteten Normen Eingang findet, so etwa aktuell beim überarbeiteten **Nachweis des Heizenergiebedarfes SIA380/1** (EN832), wo seit dem 01. Jan. 2001 Wärmebrücken zwingend Eingang finden.

Als geplante **Vollzugshilfen** sind hierzu folgende Kataloge in Bearbeitung:

- Neuauflage Bauteilkatalog Sanierung (Oktober 2001)
- Neuauflage Bauteilkatalog Neubau (Ende 2001)
- Erstauflage **Wärmebrückenatlas** (Ende 2002)

Zwar gab es bisher in der Schweiz Wärmebrückenkataloge (siehe Literaturverzeichnis), doch hat sich für diese eine Überarbeitung und Aktualisierung aufgedrängt. Zum einen stehen heute verbesserte 3D-Programme finiter Elemente zur Verfügung. Weiter hat sich im Zuge der Vereinheitlichung des Normenwesens in Europa ein der Problemstellung und heutigen Bauweise besser angepasste Behandlungsweise ergeben, darunter etwa auch neue Rechen-Randbedingungen (siehe zu letzterem neue SIA180).

Es ist bekannt, dass zahlreiche herkömmliche Wärmebrückenberechnungen in 2 Dimensionen erfolgt sind und 3D-Rechnungen nur begleitend als Stützwerte herangezogen wurden, um die Resultate bezüglich ihrer Genauigkeit einzugrenzen und allenfalls empirische Korrekturen an den 2D-Rechnungen durchzuführen. Daraus ergibt sich aus heutiger Sicht die Fragestellung, ob Wärmebrücken mit vertretbarem Aufwand in 3 Dimensionen gerechnet werden können, weil die 2D-Rechnungen die Verhältnisse in vielen Fällen unzureichend wiedergeben.

In dieser Arbeit

In den vorgängigen Arbeiten ging es um Untersuchungen von „Bewehrungselemente zum Anschluss von Kragplatten“:

- Messung der Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Stähle (siehe Jahresbericht 2000).
- Berechnung der längenbezogene Wärmedurchgangskoeffizienten Ψ in Funktion der Geometrie, d.h. der Dämmstärke und des Achsabstandes der Bewehrungselemente und ferner der Plattendicke unter Verwendung der gemessenen Materialwerte für die Stähle.
Diese Berechnungen wurden in 3 Dimensionen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Geometrieabhängigkeit von Ψ erfasst werden kann durch ein Modell, das die wesentlichen Beiträge superponiert und ihre gegenseitige Wechselwirkung als Störterm („Überlapp“) berücksichtigt. Es zeigte sich weiter, dass die einzelnen Beiträge durch einfache konfigurationsabhängige Skalengesetze erfasst werden können (siehe Jahresbericht 2001).

Die erwähnten Arbeiten bilden unsere Grundlage für eine nahtlose Fortsetzung: Im Berichtsjahr 2002 wurden nun eine Reihe neuer Konfigurationen (siehe Fig. 1) solcher Bewehrungselemente in 3D berechnet, aus denen eine gewisse Systematik der Wärmetransportbeiträge und ihrer Wechselwirkung untereinander sichtbar wird.

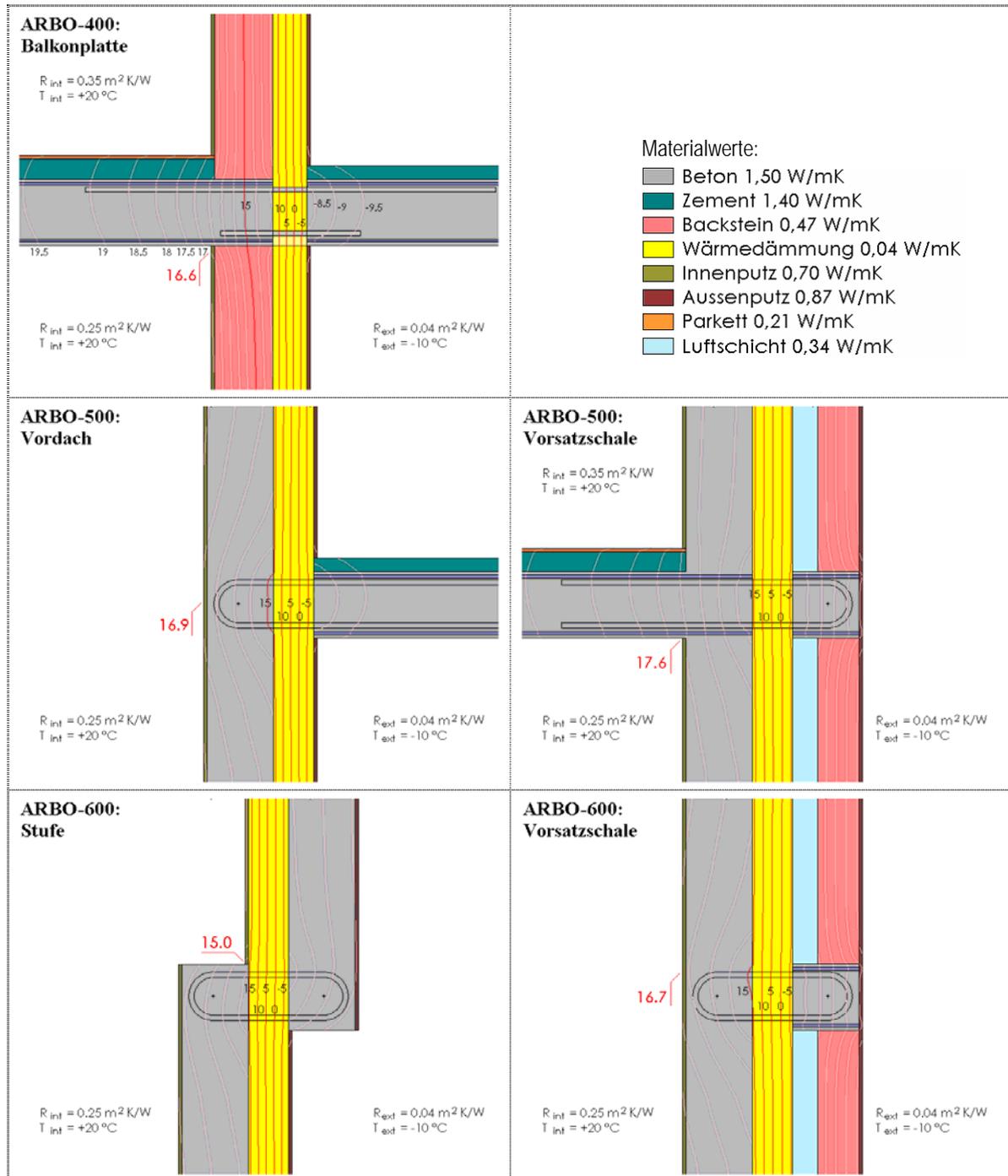


Fig. 1: Drei Typen von Bewehrungselementen: Gerade Stäbe (oben), U-förmige (mitte) und geschlossene ovale (unten). Sie wirken als Wärmebrücken, da sie die Dämmschicht durchdringen, erlauben aber gerade eine Unterberechnung der Betonkonstruktion.

Ausgehend vom Fall ARBO-400 wurden nun gebogene Bewehrungselemente gerechnet, die zum Einsatz kommen bei mangelndem Platzbedarf: ARBO-500 mit einem Bogen und ARBO-600 mit zwei Bögen.

Neu hinzu gekommen sind auch die beiden Fälle in der rechten Spalte mit dem zweischaligem Aufbau.

2. Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Modellansatz für Wärmebrücken

Bewährt hat sich der Modellansatz mit seiner Unterteilung in drei Beiträge indem zunächst einfache Skaliergesetze gelten hinsichtlich der Geometrieparameter der Dämmstärke e und des Achsabstandes a der Bewehrungselemente. (Mit Achsabstand ist der Rasterabstand gemeint, in dem die Bewehrungselemente eingebaut werden). Weiter wird damit eine Extrapolation auf weitere Fälle innerhalb aber auch ausserhalb der berechneten Stützwerte möglich:

- Konstanter Beitrag A der Grundmatrix, der nur von der Dämmstärke e abhängt.
- Punktzuschlag B/a der Bewehrungselemente selber, wobei die Grösse B wiederum nur von der Dämmstärke abhängt. Damit kommt zum Ausdruck, dass ein Punktzuschlag in erster Ordnung gemäss seiner eingesetzten Anzahl pro Laufmeter wirksam wird.
- Überlapp-Term, der wirksam wird, wenn die Punktstörungen in kleinen Achsabständen (deutlich unterhalb $a = 1\text{ m}$) auftreten. Die Störungen können dann nicht mehr als isoliert betrachtet werden, sie überlappen sich. Der Überlapp führt dazu, dass die Punktstörungen geringfügig weniger stark wirksam werden, als eine einfache Superposition von einzelnen isolierten Punktzuschlägen. Der Korrekturterm ist abhängig von a und e .

Systematik in den Resultaten der 3D-Rechnungen

Die drei Konfigurationen in der linken Spalte von Fig. 1 können schon rein äusserlich als verwandt betrachtet werden: Sie weisen nur eine Schale auf. Die Verwandtschaft zeigt sich aber auch im Einfluss der Geometrieparameter Achsabstand a und Dämmstärke e auf den längenbezogenen Wärmedurchgangskoeffizienten (siehe Fig. 2).

Zunächst die einschaligen Fälle: Ausgehend von Fall ARBO-400 liegt bei ARBO-500 etwas tiefer weil die fehlende Bodenplatte innen die Wechselwirkung über die Wärmebrücke des Bewehrungselementes reduziert. Beim einschaligen Fall ARBO-600 tritt diese Exposition durch die innere Stufe wieder verstärkt auf, ausserdem schafft der Seitenwechsel der Schalung eine relativ direkten Durchgang zwischen Innen- und Aussenraum.

Eine weitere Verwandtschaft der drei linken Fälle zeigt sich in der Reaktion auf eine Vergrösserung des Achsabstandes a . Sie ist stärker wirksam im Hinblick auf eine Reduktion von Ψ . Dies zeigt, dass beim einschaligen Aufbau die Bewehrungselemente im Bereich der Dämmung schwächer abgeschirmt sind und daher stärker wirksam sind: Eine Vergrösserung des Achsabstandes beseitigt also einen höheren Verlustbeitrag.

Umgekehrt reagieren die beiden zweischaligen Konfigurationen rechts in Fig. 1 und 2 etwas stärker auf erhöhte Dämmung. Innerhalb dieser beiden zweischaligen Fälle führt die Abwesenheit der inneren Platte bei ARBO-600 zu einer schwächeren Kopplung Innen-Aussenraum, liegt so etwas tiefer bei ARBO-500.

Übertragbarkeit der berechneten Fälle auf andere Konfigurationen

Die oben dargestellten Fälle zeigen die Resultate für eine Plattendicke $h = 200\text{ mm}$ und eine zugehörige Bogenlänge $b = 180\text{ mm}$.

Bei einer Änderung der Plattendicke h innerhalb 160-260 mm sowie der zugehörigen Variation der Bogenlänge b innerhalb 140-480 mm liegen die Variationen von Ψ bei den Konstruktionsvarianten typischerweise innerhalb $\pm 0.01\text{ W/mK}$.

Die obigen zweischaligen Berechnungen beruhen auf der Materialwahl Beton als innerer und Backstein als äusserer Schale (Variante: Beton-Backstein).

Es hat sich gezeigt, dass für sämtliche anderen Kombinationsmöglichkeiten der Schalen, d.h. Backstein-Beton, Backstein-Backstein und Beton-Beton Ψ typischerweise eine Abweichung vom oben dargestellten Fall innerhalb von $\pm 1\%$ besitzen. Deshalb ist eine Anwendung der gerechneten Werte Ψ auch auf die angegebenen anderen Schalenkombinationen aus Beton bzw. Backstein möglich.

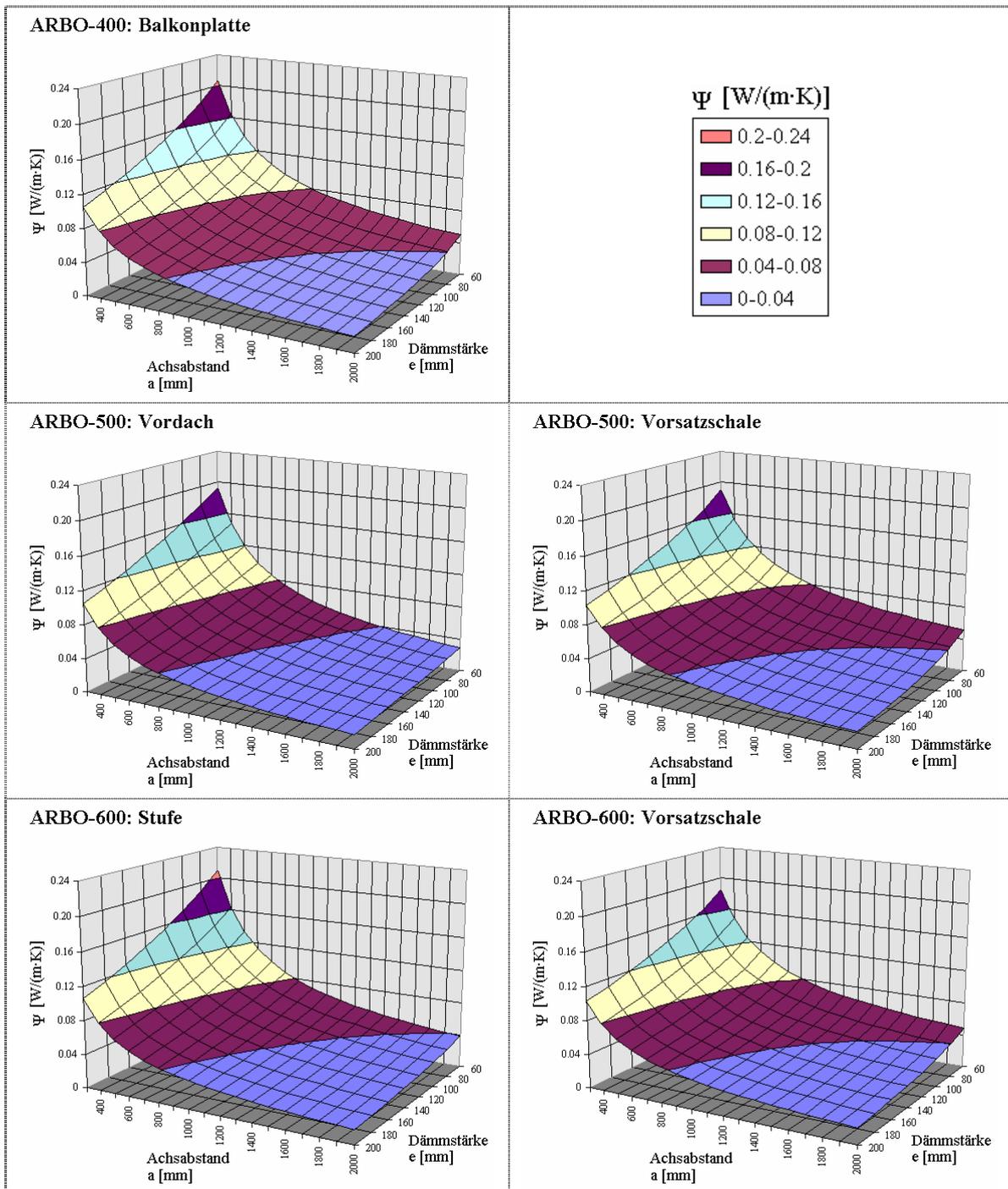


Fig. 2: Verlauf des längenbezogenen Wärmedurchgangskoeffizienten Ψ der in Fig. 3.1 dargestellten Fälle in Funktion des Achsabstandes a und der Dämmstärke e , wie er sich aus einer 3D-Rechnung (mit der Methode der finiten Elemente) ergibt.

Ausgehend vom Fall ARBO-400 wurden nun gebogene Bewehrungselemente gerechnet, die zum Einsatz kommen bei mangelndem Platzbedarf: ARBO-500 mit einem Bogen und ARBO-600 mit zwei Bögen.

Neu hinzu gekommen sind auch die beiden Fälle in der rechten Spalte mit dem zweischaligem Aufbau.

Zusammenarbeit mit Firmen

- *Häring*, Pratteln
- *Aschwanden*, Lyss

3. Literaturverzeichnis

- **Wärme- und Feuchteschutz im Hochbau**, SIA180 Ausgabe 1999
- **Thermische Energie im Hochbau**, SIA380/1 Ausgabe 2001
- **Wärmebrückenatlas 2 – verbesserte Neubaudetails**, SIA-Nr. 078 1992
- **Wärmebrücken im Hochbau Längenbezogener Wärmedurchgangskoeffizient – Vereinfachtes Verfahren und Anhaltswerte**, SN EN ISO 14683: 1999 SIA 180.077
- **Wärmebrücken im Hochbau – Wärmeströme und Oberflächentemperaturen – Teil 1: Allgemeine Berechnungsverfahren**, SN EN ISO 10211-1: 1995 SIA 180.075
- **Wärmebrücken im Hochbau – Berechnung der Wärmeströme und Oberflächentemperaturen – Teil 2: Linienförmige Wärmebrücken**, prEN ISO 10211-2: 1999 SIA 180.076 Schlussentwurf 1999
- Beim BfE ist ein **Wärmebrückenatlas** in Bearbeitung, der als Vollzugshilfe für die SIA380/1 Ausgabe 2001 erscheinen soll (Ende 2002).

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

Projekt

Katalytische Synthesen ausgehend von Kohlendioxid

Autor und Koautoren	Alfons Baiker, Matteo Caravatti, Jan-Dierk Grunwaldt, Michael Ramin, Markus Rohr, Leo Schmid
beauftragte Institution	Labor für Technische Chemie, ETH Hönggerberg
Adresse	HCI E133, CH-8093 Zürich
Telefon, E-mail, Internetadresse	01-632 31 53, baiker@tech.chem.ethz.ch, www.baiker.ethz.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	2-88598-00
Dauer des Projekts (von – bis)	01.01.2001 – 31.10.2003

Zusammenfassung

In der vorliegenden Forschungsarbeit wurde die Verwendung von Kohlendioxid als Lösungsmittel und C₁-Baustein weiter ausgeschöpft. Dazu wurden 3 Teilbereiche bearbeitet:

- (1) *Synthese von Formamiden aus Aminen in Gegenwart von Wasserstoff mit Kohlendioxid als Reaktant und zugleich als Lösungsmittel:* Die Reaktion wurde unter Anwendung eines homogenen Ruthenium-Katalysators auf Morpholin ausgedehnt. Bei der Synthese von *N*-Formylmorpholin, einem industriell relevantem Produkt, konnten Reaktionsraten erreicht werden, die bisher in keinem anderen Prozess erzielt wurden. Entscheidend war dabei die Vermeidung der Bildung von festem Carbamat. Durch die Bestimmung des Phasenverhaltens unterstützt mit spektroskopischen Methoden konnten geeignete Reaktionsbedingungen gefunden werden. Die Formylierungs-Reaktion wurde kürzlich auch auf Amine mit funktionellen Gruppen ausgedehnt.
- (2) *Synthese von cyclischen organischen Carbonaten aus Epoxiden mit Kohlendioxid, auch hier dient Kohlendioxid sowohl als Reaktant wie auch als Lösungsmittel:* Zur Synthese von cyclischen organischen Carbonaten aus Propylenoxid wurden verschiedene Zink- und Chrom-basierte Heterogenkatalysatoren hergestellt. Zum einen gelang die Heterogenisierung von „Zink-Pyridin“ Komplexen, zum anderen die Immobilisierung von Cr(III)salen-Komplexen auf einer Silica-Matrix. Insbesondere die so hergestellten „Zink-Pyridin-Katalysatoren“ zeigten interessante Aktivitäten, die im Bereich der besten bisher berichteten Heterogen-Katalysatoren liegen. Die Reaktionsbedingungen und Katalysatoren werden derzeit weiter optimiert.
- (3) *Substitution umweltbelastender Lösungsmittel bei der Alkoholoxidation durch „überkritisches“ Kohlendioxid:* Die Verwendung von „überkritischem“ CO₂ als Lösungsmittel führte zu sehr interessanten Resultaten bei der Oxidation von Benzylalkohol. Insbesondere der Einphasenbereich und relativ niedriger Sauerstoffüberschuss scheinen sich positiv auf die Reaktionsrate auszuwirken. Dies ist Gegenstand weiterer derzeitiger Untersuchungen.

Einleitung und Projektziele 2002

Die Verwendung von Kohlendioxid als Lösungsmittel und C₁-Synthesebaustein hat in den letzten Jahren in der Katalyse an Interesse gewonnen [1, 2]: Einerseits eröffnet es die Möglichkeit, umweltbelastende organische Lösungsmittel zu substituieren. Andererseits ist es als C₁-Baustein deutlich umweltfreundlicher als die derzeit dazu oft verwendeten und wegen ihrer Giftigkeit problematischen Gase Kohlenmonoxid und Phosgen.

Ziel des Projektes „Katalytische Synthesen ausgehend von Kohlendioxid“ ist es, dieses Potential weiter auszuschöpfen. In einem grossen Teil des Projektes wurden dazu Synthesen, die CO₂ sowohl als Lösungsmittel als auch als C₁-Baustein benutzen, untersucht. Dabei standen wie auch in der vorherigen Projektperiode, Reaktionen im Vordergrund, bei denen industriell relevante Chemikalien hergestellt werden bzw. es werden solche Prozesse betrachtet, die zum Ziel haben, die umweltbelastenderen C₁-Bausteine CO und/oder COCl₂ durch CO₂ zu ersetzen. Zum einen handelt es sich hierbei um die wichtige Palette von Ameisensäurederivaten. Die erfolgreiche Synthese von Formamiden in CO₂ ausgehend von primären und sekundären Aminen (Anilin, Propylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Pyrrolidin, Piperidin) in Gegenwart von Wasserstoff, bei denen CO₂ sowohl Reaktant als auch Lösungsmittel ist, wurde in den letzten Jahren gezeigt [3, 4]. Ziel der diesjährigen Arbeiten war, die Synthese auf weitere industriell relevante Formamide (N-Formyl-Morpholin, das beispielsweise in der Gasreinigung verwendet wird) auszudehnen bzw. das Potential bei Aminen, die eine zweite funktionelle Gruppe enthalten, auszutesten. Zu einer anderen interessanten Verbindungsklasse zählen die organischen cyclischen Carbonate, die als Monomer, Lösungsmittel und Vorstufen für organische bzw. pharmazeutische Produkte interessant sind. Sie können aus Epoxiden als Vorstufe und CO₂ als C₁-Baustein hergestellt werden. Unsere Aktivitäten wurden auf dieses neue Forschungsgebiet verlagert, da die andere Möglichkeit, eine Herstellung ausgehend von Alkoholen, nur wenig Erfolg bezüglich der Herstellung von organischen Carbonaten gezeigt hatte [2].

In einem weiteren Teil des Projektes haben wir die erfolgreiche Substitution umweltbelastender Lösungsmittel in der chemischen Synthese durch Kohlendioxid vorangetrieben [5-7]. Dazu wurden kürzlich unsere Aktivitäten im Bereich Alkoholoxidation verstärkt. In diesem Bereich ist die Substitution besonders interessant, da Kohlendioxid nicht nur umweltschonender als organische Lösungsmittel ist, sondern auch zu einem sichereren technischen Prozess führt [7-9]. Kürzliche Resultate zeigen auch, dass die Reaktionsführung um so mehr optimiert werden kann, je besser die einzelne Reaktion (Phasenverhalten, spektroskopische Information) verstanden wird. Das Verständnis von Hochdruckreaktionen mittels Phasenverhalten und Spektroskopie wird in einem kürzlich verfassten Übersichtsartikel diskutiert [10]. Dieser Artikel fasst die wichtigsten Aktivitäten auf dem Gebiet der Reaktionen in überkritischen Medien der letzten 3 Jahre zusammen und ergänzt daher die vorherigen Übersichtsartikel [1, 11].

Zusammenfassend lassen sich die Forschungsaktivitäten in drei Teilbereiche unterteilen, die im folgenden einzeln beschrieben werden:

- Synthese von Ameisensäurederivaten (Dialkylformamide, Formamide ausgehend von Aminen mit funktioneller Gruppe) wobei CO₂ sowohl als Lösungsmittel wie auch als C₁-Baustein fungiert
- Synthese von cyclischen Carbonaten mit CO₂ als Lösungsmittel und zugleich C₁-Baustein
- Substitution umweltbelastender Lösungsmittel in der chemischen Synthese durch überkritisches CO₂

Synthese von Ameisensäurederivaten

N,N-Dialkylformamide

Eine wichtige Palette von Ameisensäurederivaten sind die *N,N*-Dialkylformamide, die in „überkritischem“ CO₂ mit Aminen und Wasserstoff an homogenen Rutheniumkomplexen wie RuH₂[P(CH₃)₃]₄, RuCl₂[P(CH₃)₃]₄ und RuCl₂L₂ (L=Ph₂P(CH₂)_nPPh₂, n=1-3) hergestellt werden können. Dabei haben die Komplexe mit bidentaten Liganden bisher höhere Aktivität und Stabilität gezeigt [3, 4, 12, 13].

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Aktivität der in den vergangenen Jahren untersuchten Amine über einem homogenen RuCl₂(dppe)₂ (dppe=Ph₂P(CH₂)₂PPh₂) Katalysator. In diesem Jahr dehnten wir unsere Untersuchungen auf die cyclischen Amine Pyrrol und Morpholin aus. Im Pyrrol ist der Stickstoff Teil des aromatischen Ringes und dies könnte die Reaktivität im Vergleich zu dem gut umsetzbaren und nicht aromatischen Pyrrolidin herabsetzen. Beim Morpholin kann die Bildung des festen Carbamates zu einem schlechteren Stofftransport und damit zu einer niedrigeren Reaktivität führen. Die Situation ist beispielweise anders bei den Carbamaten von Dimethylamin oder Diethylamin, die bei Reaktionstemperatur flüssig sind.

Während für Pyrrol durch den aromatischen Ring keine Reaktivität zum entsprechenden formylierten Produkt gefunden wurde, konnten beim Morpholin die Reaktionsbedingungen so variiert werden, dass eine Reaktion relativ glatt durchgeführt werden kann (Tabelle 2, [14]). Mit RuCl₂(dppe)₂ als homogenen Katalysator wurden ähnlich hohe Reaktionsraten wie für Dimethylamin und andere sekundäre Amine gefunden. Dabei spielte die Optimierung aufgrund von Untersuchungen des Phasenverhaltens und ersten *in situ* spektroskopischen Experimenten eine wichtige Rolle.

Tabelle 1: Übersicht erzielter Selektivität und TOFs bei der Formylierung verschiedener Amine mittels RuCl₂(dppe)₂ mit dppe=Ph₂P(CH₂)₂PPh₂ in Gegenwart von CO₂ und H₂

Amin	Selektivität	TOF / h ⁻¹	Kommentar	Literatur
Dimethylamin	>99%	360000	-	[13]
Diethylamin	>99%	18400 ^a	Heterogene Katalysatoren zeigten besseren Umsatz	[4]
Propylamin	>99%	1500	Bei 84% Umsatz	Eingereicht [18], Bericht 2001
Pyrrolidin	>99%	33500	Bei 88% Umsatz	Eingereicht [18], Bericht 2001
Piperidin	>99%	39000	Bei 84% Umsatz	Eingereicht [18], Bericht 2001
Anilin	>99%	300	Bei 84% Umsatz	Eingereicht [18], Bericht 2001
Morpholin	>99%	68000	Bei 86% Umsatz	Dieser Report
Pyrrol	-	-	Kein Umsatz	Dieser Report
Ethanolamin	<30%	Ca. 100	31.9% Umsatz mit Nebenprodukten	Dieser Report
Methoxypropylamin	> 99%	1500	Nicht optimiert	Dieser Report

^adppe wurde nicht als Ligand benutzt, beste bisher berichtete TOF an einem Homogenkatalysator mit einem ähnlichem Liganden

Tabelle 2: Katalytische Formylierung von Morpholin mit $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ in Gegenwart von CO_2 und H_2 .^a

Katalysator μmol	Additiv / mp ^b	TON ^c	TOF/h ⁻¹ ^d	Umsatz %
-	-	0	0	0 ^e
1.00	-	174'000	57'000	74
0.98	0.012 (H_2O)	177'000	57'700	74
0.97	0.023 (H_2O)	210'000	68'400	86
1.00	0.022 (NEt_3)	185'000	60'100	79

^a Bedingungen: 100 °C, 0.24 mol Morpholin (mp), 8.7 MPa H_2 , 100 g CO_2 , 3h Reaktionszeit, Gesamtdruck 21.5 MPa. ^b molares Verhältnis ^c TON: turnover number. ^d TOF: turnover frequency ^e blank run.

Das Phasenverhalten wurde mittels einer Sichtzelle (vgl. Zwischenbericht 2001) durchgeführt, unterstützt durch Untersuchungen an einer neuen Sichtzelle, die auch die Charakterisierung der „flüssigen/festen“ Phase mittels ATR-IR (*attenuated total reflection* FT-Infrarot-Spektroskopie) und der „Gasphase“ mittels Transmissions-FTIR-Spektroskopie erlaubt. Die Bildung von festem Carbamat in CO_2 ist in Abbildung 1 gezeigt [14].

Betrachtet man das Phasenverhalten im Laufe der Reaktion (Abbildung 2), erkennt man ab 10% Produktbildung keine Bildung von Carbamat mehr. Auch durch das Hinzufügen von Wasser wird die Bildung von festem Carbamat verhindert, was sich positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt.

Tabelle 2 zeigt, dass Wasser tatsächlich einen promotierenden Einfluss hat, nicht jedoch Triethylamin. Der Katalysator liegt vorwiegend in der flüssigen Phase vor, wie infrarot-spektroskopische Messungen in der Flüssig- und Gasphase aufzeigten. Entsprechend ist auch nach kurzer Zeit das Morpholin nicht mehr in der flüssigen Phase detektierbar und somit wirkt sich beispielsweise die Erhöhung des Druckes auch positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Der Reaktionsmechanismus an dem äusserst aktiven $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ -Komplex ist jedoch noch nicht aufgeklärt. Diese Kenntnisse könnten noch zu einer weiteren Verbesserung des Katalysators und somit zu einer Effizienzsteigerung führen.

Zusammenfassend liess sich zeigen, dass eine Optimierung der Synthese von *N*-Formylmorpholin ausgehend von überkritischem CO_2 neben der Katalysatorwahl entscheidend durch die Optimierung des Phasenverhaltens geprägt wird. Die beschriebene Formylierung von Morpholin ist um mehrere Grössenordnungen effizienter als die bis anhin in der Literatur beschriebene Methode [14]. Zu diesen positiven ökonomischen Gesichtspunkten kommen die offensichtlichen ökologischen Gesichtspunkte: der Ersatz bisheriger toxischer Formylierungsagenzien (u.a. Ameisensäure, Chloral, CO) und das Vermeiden von Lösungsmitteln (Reaktant = Lösungsmittel) sowie deren Abtrennung.

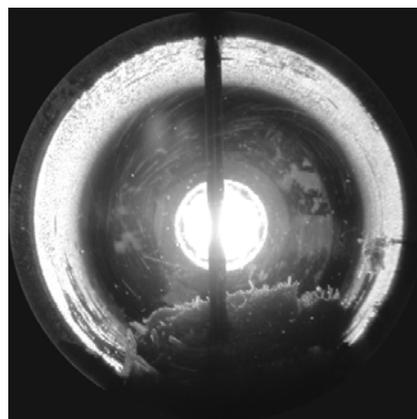


Abbildung 1: Bildung des festen Carbamates bei dem Hinzufügen von Kohlendioxid zu Morpholin in Gegenwart von Wasserstoff

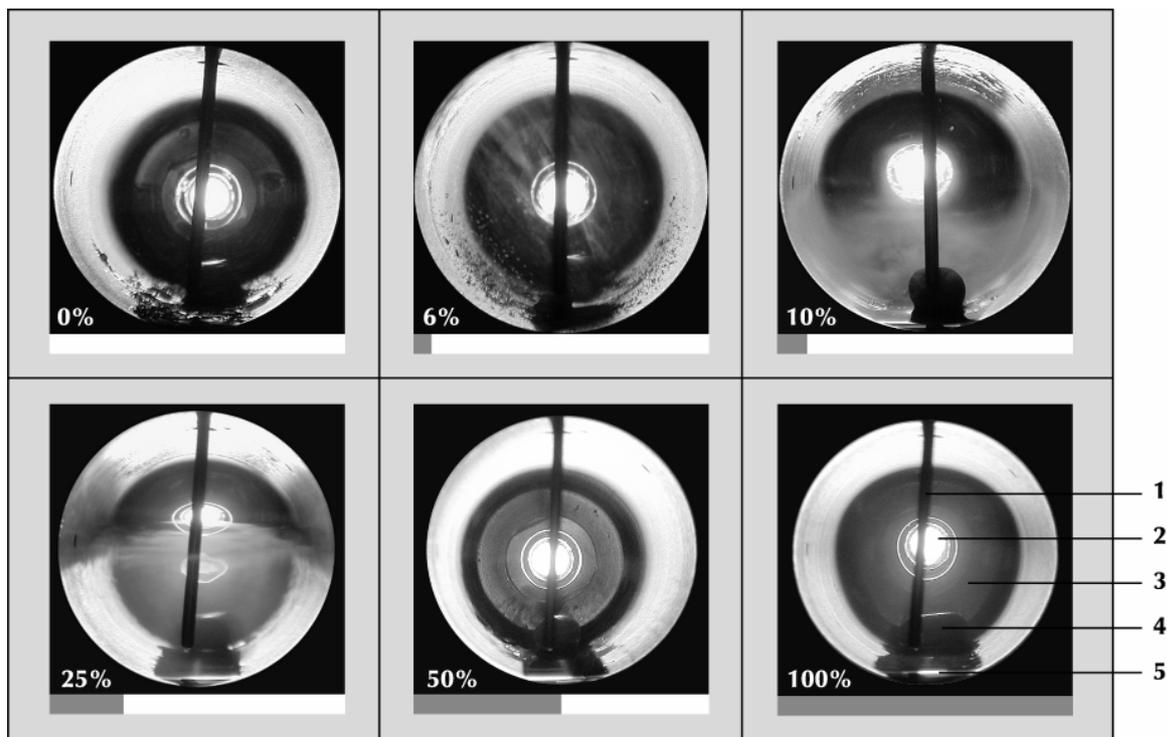


Abbildung 2: Vergleich von Phasenverhalten bei verschiedenen Stufen der Reaktion (in Prozent ist der Umsatz des Eduktes angegeben); 1: Thermoelement, 2: Lichtquelle, 3: dichte Gasphase, 4: Magnetrührer, 5: flüssige Phase.

Formamide mit funktionellen Gruppen

Der erste Teil der Tabelle 1 zeigt vor allem die Herstellung von Formamiden ausgehend von primären und sekundären Aminen, die keine funktionelle Gruppe enthalten. Oft ist aber auch die Herstellung von Formamiden mit funktionellen Gruppen interessant, beispielsweise mit OH-Gruppen. Daher wurden in einem ersten Schritt Ethanolamin (freie OH-Gruppe) und Methoxypropylamin mit geschützter OH Gruppe untersucht. Erste Testreaktionen zeigen, dass die Formamidbildung bei 3-Methoxypropylamin bereits ohne weitere Optimierung des Katalysators gut und mit hoher Selektivität verläuft. In diesen ersten Experimenten war die TOF etwa 1500 h^{-1} , vergleichbar mit Propylamin. Auch bei Ethanolamin wurde eine signifikante Umsetzung des Eduktes beobachtet, doch mit ungenügender Selektivität. Entsprechend NMR wurden eindeutig 3 verschiedene Produkte identifiziert, wobei die hohe Viskosität des Produktgemisches zudem auf eine Polymerisation des Produktes hinweist. Daher ist die Nutzung von Aminen mit geschützten funktionellen Gruppen vorzuziehen.

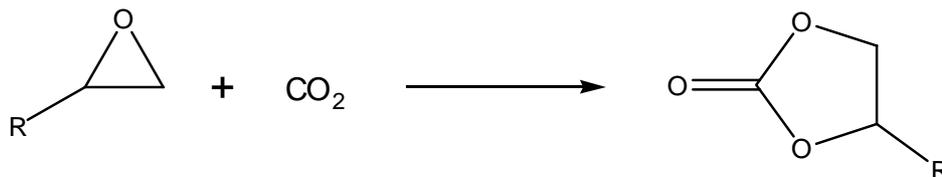
Ausblick

Die ausserordentlich gute Aktivität des $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ -Komplexes (vgl. Tabelle 1) liesse sich prozesstechnisch weiter ausnutzen, wenn der Katalysator heterogenisiert werden kann. Es gelang den $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ -Komplex ($\text{dppp} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$) auf Silica zu immobilisieren [3, 4]. Der Precursor ist jedoch relativ aufwendig zu präparieren und wird nun durch die Fixierung von anderen RuCl_2L_2 ($\text{L} = \text{zweizähliger Phosphinligand mit Silanolgruppe}$) Komplexen verbessert.

Ein anderes Gebiet wird die Ausdehnung und die Optimierung der Studien zu Formamiden mit weiteren funktionellen Gruppen sein. Die interessanten Ergebnisse an 3-Methoxypropylamin und Morpholin zeigen, dass bei chemisch geschützten funktionellen Gruppen die Formylierung ebenfalls glatt ablaufen kann. Der erste Prozess wird nun optimiert. Das Beispiel des Morpholins hat dabei gezeigt, wie wichtig Phasenverhalten und spektroskopische Methoden sind. Zudem erscheint es in Zukunft notwendig, mehr Einblick in die Frage, warum der $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ Komplex so aktiv ist, zu erhalten – nur so lässt er sich vielleicht noch weiter entwickeln und vor allem die TOF von primären Aminen verbessern.

Synthese von organischen cyclischen Carbonaten

Der Markt organischer Carbonate ist relativ gross im Feinchemiesektor (>1 Mt/Jahr), da sie als Solventien, Monomere, Intermediate für die Synthese von organischen bzw. pharmazeutischen Produkten etc. Verwendung finden. Existierende Technologien beruhen auf dem Einsatz von Phosgen bzw. CO. In diesem Zusammenhang stellt die Synthese cyclischer Carbonate aus Epoxiden einen interessanten Weg dar. Epoxide sind oft relativ leicht aus den entsprechenden Alkenen herstellbar. Möglicherweise lässt sich diese Reaktionen in einer weiteren Stufe auf eine oxidative Carboxylierung in Gegenwart von Sauerstoff ausbauen.



Schema 1: Herstellung von organischen Carbonaten aus Epoxiden

In den hiesigen Untersuchungen haben wir uns auf die Herstellung von organischen Carbonaten aus Epoxiden gemäss Schema 1 beschränkt. Eine Literaturrecherche zeigt, dass es vor allem für die Synthese von cyclischen Carbonaten aus Ethylenoxid und CO₂ bereits einige interessante homogene und heterogene Katalysatorsysteme, vor allem basiert auf festen Säure-Base Katalysatoren (KX-Zeolith, Cs-dotierter KX-Zeolith, Cs-dotiertes Alumina und MgO), gibt. Auch Pyridin-Zinkhalogenid-Komplexe bzw. deren durch Einbindung in eine Polyvinylpyridinmatrix heterogenisierte Analoga zeigten interessante Aktivitäten. Bei sterisch anspruchsvolleren Molekülen, bereits Propylenoxid, wurde jedoch eine deutlich geringere Reaktivität gefunden. Nur homogene Cr(III)salen-Komplexe zeigen eine hohe Aktivität bei Verwendung von Propylenoxid als Substrat.

Unter den heterogenen Katalysatoren sind die auf der Polyvinylpyridinmatrix heterogenisierten Zink-Komplexe mit einer TOF von etwa 30 – 70 h⁻¹ die bisher aktivsten Katalysatoren (siehe Tabelle 3). Doch wäre eine oxidische Matrix statt einer Polymermatrix vorteilhaft, da diese eine höhere thermische Stabilität aufweisen sollte. Das Potential für eine Verbesserung von heterogenen Katalysatoren zeigt sich weiterhin bei Betrachtung der homogenen Cr(III)salen-Komplexe, die eine etwa 10 Mal höhere Aktivität zeigen (Tabelle 3).

Daher wurden bei der Heterogenisierung insbesondere Zn- und Cr-Komplexe betrachtet. Hierzu können im Prinzip verschiedene Routen beschrritten werden

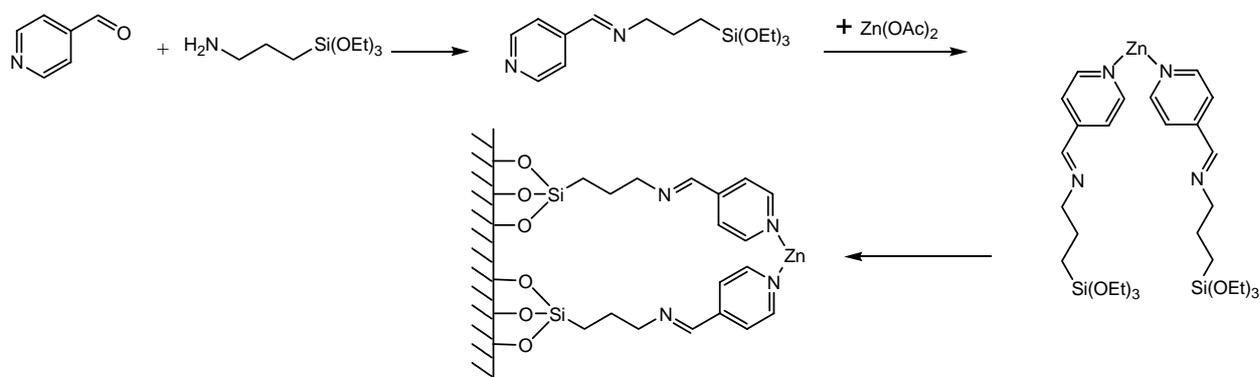
- Impregnierung von oxidischen Trägeroxiden mit Metallsalzen (keine eigentliche Heterogenisierung)
- Verankerung von Metallkomplexen mit einzähnigen Liganden, indem eine Ankergruppe an die Liganden angehängt wird, das die Immobilisierung des bereits geformten Komplexes auf der Oxid-Oberfläche erlaubt
- Verankerung von zweizähnigen Chelat-Liganden auf der Oxidoberfläche und nachfolgende Komplexbildung; die erhöhte Affinität zum Metallion durch die Chelat-Liganden kann dadurch ausgenutzt werden, dass das Metallkation nach der Immobilisierung hinzugegeben wird

Tabelle 3: Synthese von Propylencarbonat aus Propylenoxid und CO₂ an in der Literatur beschriebenen homogenen und heterogenen Katalysatoren sowie neuen in diesem Bericht beschriebenen Materialien

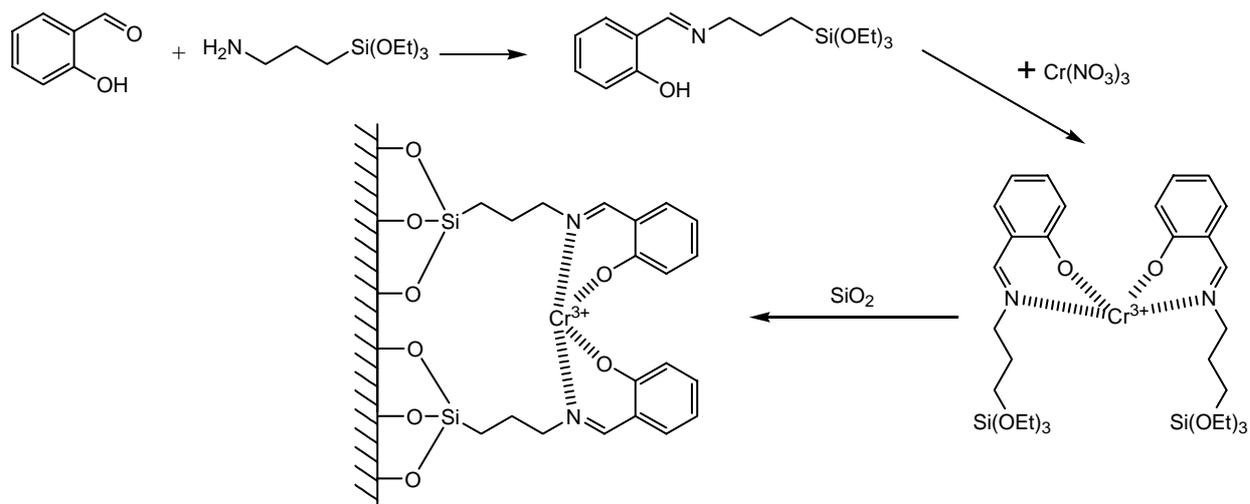
Katalysator: Homogen (l) Heterogen (s)	T / °C	P/bar	Y _{Epoxyd} in %	TOF/h ⁻¹	Literatur
Py ₂ ZnBr ₂ (l)	100	35	27	120	[15]
(PVP)ZnBr ₂ (s)	100	35	8	36	[15]
(PVP)ZnI ₂ (s)	100	35	11	68	[15]
Cr(III)salen (l)	100	7	67	916	[16]
SmOCl (s)	200	140	57.5	< 1	[17]
Zn(Pyridin) ₂ -SiO ₂ (s) Erstgebrauch	140	120	3	20	In diesem Report
Zn(Pyridin) ₂ -SiO ₂ (s) Wiedergebrauch	140	120	12	40	In diesem Report
ZnO/SiO ₂ durch (s) Impregnierung	140	120	1	< 1	In diesem Report
Cr-Sal/SiO ₂ (s)	140	120	4	20	In diesem Report

Die ersten beiden Synthesewege (Impregnierung, Verankerung von einzähnigen Liganden) wurden bereits besprochen. Die Synthese von Pyridin- bzw. Salen-Liganden mit Ankergruppe wurde in den letzten Monaten erfolgreich entwickelt und im Falle von einzähnigen Liganden bereits durchgeführt. Die Synthese von zweizähnigen Liganden ist deutlich aufwendiger und derzeit noch in der Entwicklungsphase.

Die Synthese der immobilisierten Zink-Pyridin-Komplexe ist in Schema 2 gezeigt. Die ersten Untersuchungen zeigen, dass heterogene Zink-Pyridin-Komplexe immobilisiert auf Silica deutlich höhere TOFs als entsprechende Zn-Komplexe, die auf SiO₂ impregniert wurden, aufweisen. Strukturanalyse mittels XANES (X-ray absorption near edge structure)/EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) zeigt, dass unterschiedliche Strukturen vorliegen. Im ersten Fall wird eher oktaedrische Koordination beobachtet, während im letzteren Fall tetraedrisch koordiniertes Zink wie im ZnO vorliegt.



Schema 2: Schema zur Heterogenisierung von Zink-Pyridin-Komplexen, die restlichen freien Koordinationsstellen am Zink können mit Halogeniden o.ä. abgesättigt sein.



Schema 3: Schema zur Heterogenisierung von Chrom-Salen-Komplexen, die restlichen freien Koordinationsstellen am Zink können mit Halogeniden o.ä. abgesättigt sein.

Die Synthese von unverbrückten Cr-Salen Komplexen wurde entsprechend Schema 3 durchgeführt. Wie bei dem Zn-Pyridin-Komplex erfolgt die Immobilisierung des Cr-Salen-Komplexes nach Bildung des Komplexes mit Chrom-Kationen. Doch wurde vor allem im Falle von Chromsalenkomplexen der Verlust von Chrom beobachtet. Erst die Zugabe von Triethylamin führte zur erhofften Immobilisierung des Precursors. Im allgemeinen sind jedoch mehrzählige Liganden vorzuziehen.

Die TOF der Propylencarbonatsynthese an den auf diese Weise hergestellten immobilisierten Katalysatoren betrug etwa $10 - 20 \text{ h}^{-1}$ und liegt damit oberhalb der meisten bisher heterogen hergestellten Katalysatoren (Tabelle 3). Interessanterweise konnte die Aktivität des heterogenisierten Zink-haltigen Katalysators durch Mehrfachbenutzung enorm gesteigert werden ($\text{TOF } 40 \text{ h}^{-1}$). Dies ist Gegenstand weiterer derzeitiger Untersuchungen.

In der Literatur findet man, dass alleinig der Zn-Komplex immobilisiert auf PVP aktiver ist ($\text{TOF: } 35 - 80 \text{ h}^{-1}$). Doch ist zu erwarten, dass die auf Silica-Basis hergestellten Katalysatoren eine höhere thermische Beständigkeit aufweisen.

Substitution umweltbelastender Lösungsmittel in der chemischen Synthese durch überkritisches CO_2

Überkritisches CO_2 ist sowohl für Hydrier- als auch Oxidationsreaktionen ein ausserordentlich interessantes Reaktionsmedium, da es zum einen leicht abtrennbar ist, zum anderen kann durch die Vermeidung von Phasengrenzflächen der Stofftransport optimiert werden. Auch die gute Wärmeabfuhr (hohe Wärmekapazität von scCO_2) bei exothermen Reaktionen und die Verhinderung der Katalysatordesaktivierung sind Vorteile des Reaktionsmediums.

Wir haben sowohl Hydrierreaktionen als auch Oxidationen in diesem „Lösungsmittel“ betrachtet. Während in der vergangen Berichtsperiode vor allem die Lindlar-Hydrierung von Phenylacetylen an einem Palladium-Katalysator betrachtet wurde und auch enantioselektive Hydrierungen erfolgreich in scC_2H_6 durchgeführt wurden, haben wir nun unser Augenmerk auf Oxidationsreaktionen gerichtet. Sie sind bei wasserunlöslichen Alkoholen vor allem auch wegen des geringeren Sicherheitsrisikos in Kohlendioxid im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln interessant. Als derzeitige Modellreaktion wird die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd betrachtet. Die Reaktion konnte entscheidend gegenüber vorherigen Reaktionen verbessert

werden, indem die Bedingungen so verändert wurden, dass im Einphasenbereich gearbeitet wird. Eine TOF von etwa 1500 h^{-1} wurde erreicht. Auch der Einfluss von Sauerstoff wurde untersucht. Sauerstoffüberschuss wirkt sich negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (Abbildung 3). Dies könnte durch das Phasenverhalten aber auch die Überoxidation des Katalysators bedingt sein. Weitere Optimierungen werden derzeit durch genauere Analyse des Phasenverhaltens durchgeführt.

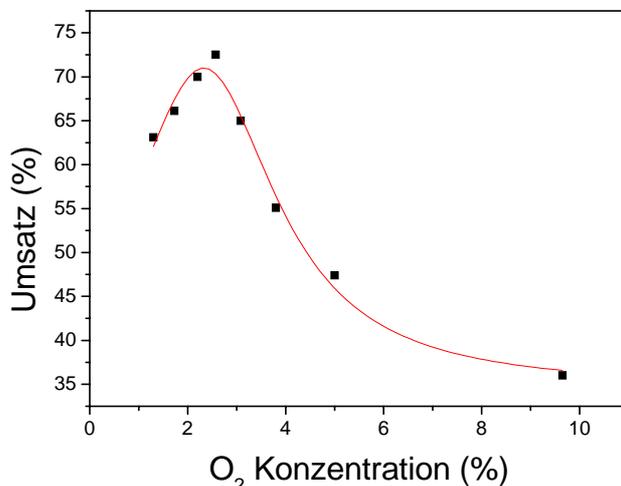


Abbildung 3: Abhängigkeit des Umsatzes der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in „überkritischem“ CO₂ von der Sauerstoffkonzentration

Bewertung und Ausblick 2002

Diskussion der Resultate

Die Studie der Synthese des *N*-Formyl-morpholin mittels homogener Ru-Katalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff und in „überkritischem“ CO₂ hat eine weitere Ausdehnung auf ein industriell relevantes Produkt erlaubt. Dabei wurden Reaktionsraten erzielt, die bisher nicht erreicht werden konnten. Die Resultate sind auch vom Grundlagenwissen her interessant. Die Verwendung von Wasser als Promoter verhindert die Bildung von festem Carbamat und trägt damit zu einer wesentlichen Verbesserung des Stofftransportes bei. Die Untersuchung von Aminen mit zusätzlichen funktionellen Gruppen ist gegenwärtig in Bearbeitung: Eine Alkoholgruppe führt zu unerwünschten Nebenreaktionen, die sich aber mittels Methylierung dieser Gruppe verhindern lassen. Für Methoxypropylamin wurden somit ebenso hohe Raten wie für das entsprechende primäre Amin ohne funktionelle Gruppe, dem Propylamin, erreicht.

Bei der Synthese von Alkylcarbonaten aus Epoxiden wurden ebenfalls interessante Resultate erzielt. Die mit den hier verwendeten Katalysatoren erreichten Aktivitäten (TOFs) liegen in der gleichen Größenordnung wie die von zuvor verwendeten „Zn-Pyridin-Harzen“. Der SiO₂ Träger, der in dieser Arbeit verwendet wurde, sollte sowohl bessere mechanische und thermische Stabilität aufweisen. Damit erscheint der hier eingeschlagene Weg erfolgsversprechend. Ein Vergleich mit homogenen Katalysatoren, insbesondere Salenkomplexen zeigt jedoch, dass diese eine etwa 50-fach höhere Aktivität aufzeigen und somit die bisher verwendeten Katalysatoren wahrscheinlich noch nicht das Optimum darstellen. Auch die Carbonatherstellung ausgehend von Ethylenoxid scheint leichter zu verlaufen.

Die kürzlich vorgenommene Optimierung der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in „überkritischem“ CO₂ ergab, dass auch bei dem Einsatz von „scCO₂“ als Lösungsmittel noch eine Reihe von Verbesserungen erzielt werden können. Eine TOF von 1500 h^{-1} übersteigt alle bisher erreichten Werte in dieser Modellreaktion. Die Untersuchungen des Phasenverhaltens und

spektroskopische Studien, welche gegenwärtig noch nicht abgeschlossen sind, werden erlauben die Nutzbarkeit von CO₂ als Lösungsmittel bzw. Reaktant weiter zu steigern.

Ausblick:

Formylierung von Aminen: Der Einfluss weiterer funktioneller Gruppen sowie auch die Formylierung von Amininen mit chiralen Zentren soll weiter untersucht werden. Weiterhin werden derzeit Synthesen zur Immobilisierung von Rutheniumkatalysatoren erprobt. Dies würde die Katalysatorabtrennung wesentlich vereinfachen und damit die Prozessökonomie steigern.

Organische Carbonate aus Epoxiden: Die ersten erfolgreichen Präparationen von Zn- und Cr-haltigen heterogenen Katalysatoren sollen durch die Heterogenisierung weiterer Cr- und Zn-haltiger Komplexe erweitert werden. Neben Propylenoxid werden weitere technisch relevante Epoxide wie Styrenoxid für die Carbonatsynthese in Erwägung gezogen. Auch die Optimierung der Reaktion ggf. durch spektroskopische Untersuchungen, Phasenverhalten oder Co-Solventien ist geplant.

Alkoholorxidation in „überkritischem“ CO₂: Um die Alkoholorxidation in „überkritischem“ CO₂ zu optimieren, werden derzeit Phasenverhalten sowie der Einfluss der Sauerstoffkonzentration bzw. Wasser/Alkohol-Konzentration untersucht. Auch ist geplant, mittels *in situ* Spektroskopie einen tiefergehenden Einblick in die Reaktion zu erhalten. Eine andere Stossrichtung ist die Ausdehnung auf weitere Pd-basierten Katalysatoren. Nachdem die Parameter im System Benzylalkohol optimiert sind, werden die Untersuchungen auf weitere technisch relevante Alkohole ausgedehnt.

Referenzen:

- [1] A. Baiker, **Utilization of carbon dioxide in heterogeneous catalytic synthesis** *Appl. Organometal. Chem.* 14, 751 (2000).
- [2] A. Baiker, **Zwischenbericht 2001 BFE-Bericht**, (2002).
- [3] L. Schmid, O. Kröcher, R. A. Köppel, and A. Baiker, **Silica xerogels containing bidentate phosphine ruthenium complexes: textural properties and catalytic behaviour in the synthesis of *N,N*-dimethylformamide from carbon dioxide** *Microp. Mesop. Mat.* 35, 181 (2000).
- [4] L. Schmid, M. Rohr, and A. Baiker, **A mesoporous ruthenium silica hybrid aerogel with outstanding catalytic properties in the synthesis of *N,N*-diethylformamide from CO₂, H₂ and diethylamine** *Chem. Commun.*, 2303 (1999).
- [5] R. Tschan, R. Wandeler, M. S. Schneider, M. M. Schubert, and A. Baiker, **Continuous Semihydrogenation over amorphous Pd₈₁Si₁₉ alloy in "Supercritical" Carbon Dioxide: Relation between Catalytic Performance and Phase Behaviour** *J. Catal.* 204, 219 (2001).
- [6] R. Tschan, R. Wandeler, M. S. Schneider, M. Burgener, M. M. Schubert, and A. Baiker, **Semihydrogenation of a propargylic alcohol highly active amorphous Pd₈₁Si₁₉ alloy in "Supercritical" Carbon Dioxide** *Appl. Catal. A* 223, 173 (2002).
- [7] G. Jenzer, M. S. Schneider, R. Wandeler, T. Mallat, and A. Baiker, **Palladium-catalyzed oxidation of octyl alcohols in "supercritical" carbon dioxide** *J. Catal.* 199, 141 (2001).
- [8] G. Jenzer, T. Mallat, and A. Baiker, **Continuous oxidation of benzyl alcohol in "supercritical" carbon dioxide** *Catal. Lett.* 73, 5 (2001).
- [9] G. Jenzer, D. Sueur, T. Mallat, and A. Baiker, **Partial oxidation of alcohols in supercritical carbon dioxide** *Chem. Commun.*, 2247 (2000).
- [10] J.-D. Grunwaldt, R. Wandeler, and A. Baiker, **Supercritical Fluids in Catalysis: Opportunities of in situ spectroscopic studies and monitoring phase behaviour** *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, im Druck.

- [11] A. Baiker, **Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis** *Chem. Rev.* 99, 453 (1999).
- [12] O. Kröcher, R. A. Köppel, and A. Baiker, **Silica hybrid gel catalysts containing ruthenium complexes** *J. Mol. Catal.* 140, 185 (1999).
- [13] O. Kröcher, R. A. Köppel, and A. Baiker, **Highly Active Ruthenium Complexes with Bidentate Phosphine Ligands for the Solvent-Free Catalytic Synthesis of *N,N*-Dimethylformamide and Methyl Formate** *Chem. Comm.*, 435 (1997).
- [14] L. Schmid, M. S. Schneider, D. Engel, and A. Baiker, **Formylation with Supercritical CO₂: Efficient Ruthenium-Catalysed Synthesis of *N*-Formylmorpholine** *zur Publikation eingereicht.*
- [15] H. S. Kim, J. J. Kim, H. N. Kwon, M. J. Chung, B. G. Lee, and H. G. Jang, **Well-Defined Highly Active Heterogeneous Catalyst System for the Coupling Reactions of Carbon Dioxide and Epoxides** *J. Catal.* 205, 226 (2002).
- [16] R. L. Paddock and S. T. Nguyen, **Chemical CO₂ fixation: Cr(III) salen complexes as highly efficient catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides** *J. Am. Chem. Soc.* 123, 11498 (2001).

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

Projekt: Organisation und Management von IEA-H2 Annex-14

Autor und Koautoren	Andreas Luzzi
beauftragte Institution	GiraSOLAR
Adresse	57 Fitchett Street, Garran ACT 2605 - AUSTRALIEN
Telefon, E-mail, Internetadresse	++61.2-6282.0276 (FAX:++61.2-6260.6555); girasola@cyberone.com.au
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	Projekt-Nr.: 33'043 / Vertrag-Nr.: 73'000
Dauer des Projekts (von – bis)	1.1.1999 – 31.12.2002; 2-Jahres Verlängerung von Annex-14

Zusammenfassung

Annex-14 des Wasserstoff „Implementing Agreement“ der Internationalen Energie Agentur (IEA-H2) befasst sich mit der photoelektrolytischen Wasserstofferzeugung. Dabei stehen Zellsysteme im Vordergrund, welche eine Kombination von photosensitiven Dünnschichtelektroden zur direkten Wasserspaltung einsetzen.

Die organisatorischen Hauptleistungen im Jahre 2002 betreffen die Durchführung des 4. Expertentreffens von Annex-14, die Detailierung des Forschungsplanes einer Zweijahresverlängerung von Annex-14, das Verfassen des Jahresberichtes 2001, das Editieren von Annex-14 Subtaskberichten, und die Erweiterung der Annex-14 Expertengruppe.

Drei Schweizer Forschungsgruppen (Universität Genf, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Universität Bern) arbeiten im Annex-14 untereinander und mit Instituten aus Japan, Schweden und den USA eng zusammen.

Vielversprechend sind aus Schweizer Sicht insbesondere die Forschungsfortschritte im Bereich von alternativen Photoelektrodenmaterialien (Fe_2O_3 und AgCl). Diese können als Hauptkomponenten von photoelektrochemischen (PEC) Tandemzellen zu realen Systemumwandlungsgraden von etwa 7-8% (Sonnenlicht zu Wasserstoff) führen.

Im kommenden Jahr wird bestrebt, die Materialforschungsarbeiten zu konzentrieren damit darauffolgend die Entwicklung und Fertigung eines für den breiten Einsatz möglichen Tandemzellensystemes in Angriff genommen werden kann.

Projektziele

Annex-14 des Wasserstoff „Implementing Agreement“ der Internationalen Energie Agentur (IEA-H2) befasst sich mit der photoelektrolytischen Wasserstofferzeugung, einer vielversprechender Form von solarer Wasserstoffproduktion. Dabei stehen Zellsysteme im Vordergrund, welche eine Kombination von photosensitiven Dünnschichtelektroden zur direkten Wasserspaltung einsetzen.

Die generellen Hauptziele dieses Forschungs- und Entwicklungsprojektes (F+E) betreffen (a) den Fortschritt der wissenschaftlichen Forschung, (b) das Erarbeiten von Ingenieursystemlösungen, (c) den Bau von ersten Kleinpilotsystemen, (d) die Intensivierung der Forschungszusammenarbeit, und (e) die Bekanntmachung der Thematik sowie der Potentials der Photoelektrolyse.

Die Forschungsarbeiten des Jahres 2002 waren vor allem bestrebt, eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Photoelektrodenmaterialien und Lichtabsorptionspigmenten sowie deren Korrosionsstabilität im Wasser zu erreichen.

Forschungskoordination und -zusammenarbeit wird durch Gastbesuche von Forschern an Partnerinstituten, den Austausch von Materialproben, Annex-14 Expertentreffen sowie Teilnahme an internationalen Fachkonferenzen gefördert.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Die geleisteten Hauptarbeiten betreffend Organisation und Management von Annex-14 im Jahre 2002 sind:

- Durchführung des 4. Expertentreffens in Sapporo, Japan (3. – 4. August 2002);
- Detailierung des Forschungsplanes einer Zweijahresverlängerung (siehe Arbeitsprogramm im Anhang);
- Verfassen des Jahresberichtes 2001 (www.eren.doe.gov/hydrogen/iea_publications.html);
- Editieren von Annex-14 Teilberichten (ab anfangs 2003 auf der oben erwähnten Homepage); und
- Erweiterung der Annex-14 Expertengruppe.

Die durchgeführten Forschungsarbeiten sowie die erreichten Hauptergebnisse des gesamten Annex-14 wurden dem Executive Committee in Halbjahresberichten präsentiert (siehe Anhang).

Detailjahresarbeitsberichte der drei Schweizer Annex-14 Forschergruppen werden von den Gruppenleitern dem BFE jeweils direkt zugesandt.

Der Forschungsfortschritt von Annex-14 im Jahre 2002 kann wie folgt zusammengefasst werden:

- **Photoelektroden:** (a) Fe_2O_3 konnte als bevorzugtes (da weit verbreitet und kostengünstig) Elektrodenmaterial für die Photoanode des TiO_2 -Tandemzellensystemes bestätigt werden. An der Universität Genf konnten Photoströme von bis zu 5.85 mA/cm^2 konnten durch Legieren mit 5% Ti und 1% Al erreicht werden. (b) Mischoxidpulverkatalysatoren auf der Basis von $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$ konnten am Photoreaction Control Research Centre in Japan für die kombinierte Wasser-/Sauerstoffproduktion vielversprechend getestet werden [1]. (c) Der Band-Gap von TiO_2 konnte an der Universität von Uppsala, Sweden, mit legieren von Stickstoff auf 2.3 – 2.4 eV erfolgreich gesenkt werden so dass die Lichtabsorption in den visuellen Bereich erhöht werden konnte.
- **Photopigmente:** Die Lichtabsorption von Ru-II quadrapyridyl Komplexen konnte an der EPFL bis auf 20 mA/cm^2 erhöht werden, so dass erstmals die Entwicklung eines Einzellen-Tandemsystemes auf der Basis von Fe_2O_3 möglich wird [2].
- **Tandemsysteme:** Die Universität Bern bestätigte mittels kontinuierlich betriebenen Laborkreislaufsystem den Einsatz von AgCl-Photoanoden (mit Br dotiert) und p-GaInP₂

Photokathoden als stabiles Tandemsystem. Die AgCl Elektroden sind mögliche Ersatzelektroden für TiO₂-Tandemzellensysteme [3].

- **Kombisysteme:** Obwohl in Japan (RITE), USA (NREL und Universität von Hawaii) und Mexico (UNAM) zum Teil hervorragende Leistungen mittels integrierter PV/Elektrolyse Tandemsystemen erreicht werden konnten (Umwandlungsraten bis zu 16.7%), erweist sich die Korrosionsresistenz weiterhin als materialwissenschaftliche Hauptherausforderung [4].

Nationale Zusammenarbeit

Auf nationaler Ebene nehmen drei Forschungsgruppen aktiv an Annex-14 teil (Universität Genf – Prof Ian Augustynski; Ecole Polytechnique Federale de Lausanne – Prof Michael Graetzel; und Universität Bern – Prof Gion Calzaferri).

Die wissenschaftlichen Erfahrungen dieser drei Gruppen ergänzen sich hervorragend für die Entwicklung von photoelektrochemischen (PEC) Tandemzellen. Während die EPFL sich einen Weltruf in Sachen TiO₂- Photoelektroden erarbeitet hat, haben sich die Universitäten Genf sowie Bern unter anderem auf die Optimierung von Photokathoden (WO₃, Fe₂O₃, AgCl) spezialisiert. Materialproben werden nach Bedarf ausgetauscht und kurzzeitige Aufenthalte von Fachpersonal sowie Studenten durchgeführt.

Internationale Zusammenarbeit

Die drei Schweizer Forschungsgruppen arbeiteten mit Annex-14 Partnerinstituten aus Japan, Schweden und den USA zusammen. Fachbesuche erfolgten vor allem zwischen der Universität Genf und dem National Renewable Energy Laboratory (NREL) sowie dem Florida Solar Energy Centre (both USA), und EPFL und NREL.

Des Weiteren arbeitete EPFL eng mit der Universität von Delft (Holland) zusammen. Zusammenarbeit erfolgte auch zwischen der Universität Bern und dem Weizmann Institute of Science (Israel) sowie der Ecole Normale Supérieure de Cachan (France). Diese drei Länder sind sehr aktiv im Bereich Photoelektrolyse. Sie sind jedoch nicht Mitglieder im Annex-14.

Der Vertragsnehmer pflegt auch einen regelmässigen Informationsaustausch mit dem IEA-SolarPACES Programm, insbesondere mit deren Task-II (Solarchemie). Es können allenfalls Zusammenarbeitsmöglichkeiten aufgebaut werden im Bereich photokatalytischer Wasserreinigung mit Wasserstoff-Koproduktion.

Bewertung 2002 und Ausblick 2003

Die ermutigenden Forschungsergebnisse des ursprünglichen, 3-jährigen Annex-14 Programmes (Start 1. Juli 1999) führten zur Planung und Genehmigung einer 2-jährigen Programmerweiterung (Start 1. Juli 2002).

Im ersten Erweiterungsjahr wird bestrebt, die Materialforschungsarbeiten von Annex-14 zu konzentrieren, damit darauffolgend (ab Juli 2003) die Entwicklung und Fertigung eines neuen PEC Tandemzellensystemes in Angriff genommen werden kann. Industriezusammenarbeit wird dabei zwingend sein.

Diese zweite Phase (Kleinpilotprojekt) der Programmerweiterung wird den Entscheid zur Wahl eines einzigen, bevorzugten PEC Systems bedingen, so dass weiterführende Grundlagenforschungsarbeiten kaum mehr unter Annex-14 erfolgen werden.

Dieser Entscheid steht jedoch im Widerspruch zum stetig wachsenden Interesse von Forschergruppen ausserhalb von Annex-14 am Thema Photoelektrolyse. Es wird deshalb empfohlen, in dieser Situation die Definition eines gezielten neuen Annexes eingehend zu prüfen.

Referenzen

- [1] Z.Zou, J.Ye, K.Sayama and H.Arakawa, *Nature*, 414, 625, 2001.
- [2] T. Renouard, R.-A. Fallahpour, Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, and M. Graetzel: *Novel Ruthenium Sensitizers Containing Functionalized Hybrid Tetradentate Ligands: Synthesis, Characterization, and INDO/S Analysis*, *Inorg. Chem.*, 41, 367-378, 2002.
- [3] D. Schu1rch, A. Currao, S. Sarkar, G. Hodes, and G. Calzaferri: *The Silver Chloride Photoanode in Photoelectrochemical Water Splitting*, *J. Phys. Chem B*, December 2002.
- [4] X. Mathew, A. Bansal, J.A. Turner, N.R. Mathews, and P.J. Sebastian: *Photoelectrochemical Characterisation Of Surface Modified CdTe For Hydrogen Production*, *J. New Materials for Electrochemical Systems* 5, 149, 2002.

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

Projekt Redox-Kreisprozess zur Produktion von reinem Wasserstoff aus dem Rohgas eines Holzvergasers

Autor und Koautoren	S. Biollaz, M. Sturzenegger, S. Stucki
beauftragte Institution	Allgemeine Energieforschung, Paul Scherrer Institut
Adresse	Villigen PSI
Telefon, E-mail, Internetadresse	056 310 29 23, serge.biollaz@psi.ch, www.psi.ch/lem
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	38331
Dauer des Projekts (von – bis)	1.2.2000 bis 31.1.2003

Zusammenfassung

Die Vergasung von Biomasse liefert ein Synthesegas, welches entweder direkt für die Stromerzeugung genutzt werden kann oder in chemischen Prozessen zu Treibstoffen umgesetzt werden kann. Als Nebenprodukt entstehen bei der Vergasung mehr oder weniger Teere, welche in den nachgeschalteten Prozessen zu Störungen führen können. Bei der Erzeugung von Treibstoffen wie Wasserstoff, Methanol oder Fischer-Tropsch-Diesel aus CO und Wasserstoff ist ein möglichst hoher Umsatz an des Methans erwünscht.

Untersuchungen an Eisennickeloxiden mit Spinellstruktur haben gezeigt, dass die Reduktion mit verdünnten Methan/Dampf-Gemischen neben einem Eisenoxid (Wüstit) kontinuierlich frische Nickeloberflächen erzeugt, welche den Methanabbau katalysieren. Durch die stete Erneuerung kann die Wirkung von Katalysatorgiften zurückgedrängt werden. Die Reduktion wird durch das Durchleiten von Wasserdampf umgekehrt, dabei wird der ursprüngliche Spinell neu gebildet und Wasserstoff freigesetzt. In einem 35-stündigem Experiment haben wir den Reduktions-/Oxidationsvorgang 20 mal wiederholt. Die Funktionalität des Materials blieb dabei erhalten. Wir haben jedoch festgestellt, dass Sinterprozesse die chemische Reaktivität vermindern und dass auch die katalytische Aktivität abnimmt. Eine Schwäche dieses Kreisprozesses ist jedoch der hohe Dampfbedarf im Oxidationsschritt. Es wurde deshalb auf eine detaillierte Abklärung der Deaktivierungsmechanismen verzichtet und die Arbeiten am Redoxfilter abgeschlossen.

Wir haben statt dessen einen alternativen Ansatz zur Verminderung des Teer- und Methangehalts in Vergasergas weiterentwickelt und ein Arbeitsprogramm festgelegt. Die Arbeiten haben neu zum Ziel das Potenzial von chemisch aktiven Bettmaterialien für einen verbesserten Teerabbau bei der Biomassevergasung zu evaluieren. In einem ersten Schritt wurde die chemische Reaktivität von Olivinen $[(Fe,Mg)_2SiO_4]$ gegenüber Methan untersucht. Mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen und simultanen Gasanalysen konnte gezeigt werden, dass Olivine in der Lage sind Methan zu oxidieren. Dieser Befund legt nahe, dass reaktive Bettmaterialien geeignet sind, den Teer- und Methangehalt bei der Biomassevergasung zu senken und damit die Aufwendungen für die Gasaufbereitung zu vermindern.

Projektziele

In der ersten Phase des Projekts «Redoxfilter» stand die Gewinnung von reinem Wasserstoff aus dem Rohgas eines luftbetriebenen Holzvergasers im Zentrum. Die zu Grunde liegende Technik basierte auf einem thermochemischen Kreisprozess mit Eisenmischoxiden als Sauerstoffdonor bzw. akzeptor. Die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit auf der Basis von Experimenten und Literaturdaten hat gezeigt, dass es auch im Leistungsbereich von einigen 100 kW sehr schwierig sein wird, mit dem thermochemischen Kreisprozess günstiger Wasserstoff zu produzieren als mit einem klassischen Verfahren mit indirekt beheiztem Vergaser in Kombination mit einer PSA (Pressure Swing Adsorption = Druckwechseladsorption) [1].

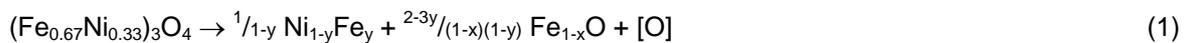
Eine Analyse der verschiedenen Prozesse zur Biomasseumwandlung hat allerdings gezeigt, dass Sauerstofftransferprozesse in indirekt beheizten Wirbelschichtvergasern wesentlich zu einer Verminderung des Teer- und Methangehalts beitragen können [2, 3]. Dementsprechend wurden im Berichtsjahr 2002 folgende Ziele anvisiert:

1. Die Arbeiten an Eisenmischoxiden sind abgeschlossen und dokumentiert.
2. Ein Arbeitsprogramm zur Untersuchung des Sauerstofftransfers in indirekt beheizten Wirbelschichtvergasern und zur Entwicklung von optimierten chemisch reaktiven Bettmaterialien ist definiert.
3. Die Funktionsweise von oxidischen Materialien beim Abbau von Teer bzw. von Methan ist gezeigt.

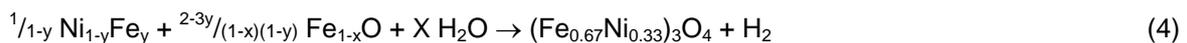
Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

METHANREFORMIERUNG AN EISENMISCHOXIDEN

Eisenoxid/Nickel-Systeme im Kontakt mit Vergasergas zeigen zu Beginn der Reaktion eine ansprechende Aktivität für die Methanreformierung. Der Methanumsatz fällt aber nach ca. 20 Minuten auf Werte nahe bei Null. Wir haben deshalb geprüft, ob Methan mit hohen Ausbeuten umgesetzt werden kann, wenn das Nickel während der Reduktion des Oxidbetts kontinuierlich frisch gebildet wird. Ausgangsmaterial ist in diesem Fall ein Eisennickeloxid $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_4$. Mit Blick auf erste Untersuchungen wird die erwartete Chemie am Beispiel von $(\text{Fe}_{0.67}\text{Ni}_{0.33})_3\text{O}_4$ illustriert. Die Reduktion führt zu einer Eisen-Nickel-Legierung neben Wüstit (Fe_{1-x}O) (Gleichung 1), gleichzeitig wird Methan gemäss Gleichung oxidiert. Im Verlauf der Reduktion setzt die katalysierte Methan-Reformierung ein (Gleichung 3).



Während der Wasserspaltung wird das Metall/Wüstit-Gemisch wieder in den ursprünglichen Spinell überführt, gleichzeitig entsteht das gewünschte Produkt Wasserstoff.



Untersuchungen im mg-Massstab: Figur 1 zeigt die Resultate der thermogravimetrischen Messung und der Gasanalyse (IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie).

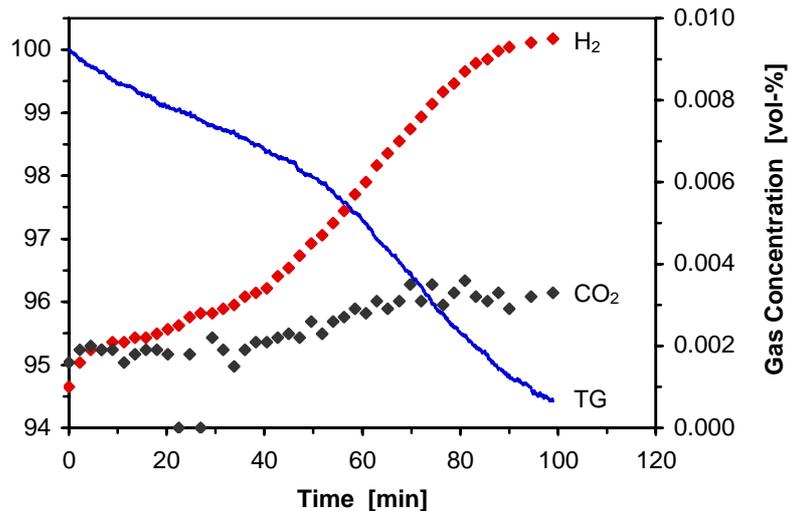


Fig. 1: Thermogravimetrische Messung (TG) an $(Fe_{0.67}Ni_{0.33})_3O_4$ mit simultaner Gasanalyse (GC). Ca. 25 mg Probe in $98 \text{ ml min}^{-1} \text{ CH}_4\text{-H}_2\text{O-Ar}$ (2.5-8.2-89.3); Pt-Tiegel; 800 °C.

Die Gasanalyse zeigt, dass während der Reduktion hauptsächlich Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) entsteht, die Kohlenmonoxid-Konzentration (CO) liegt 5 bis 10 mal tiefer als die CO_2 Konzentration. Chemische Gleichgewichtsberechnungen zeigen, dass die Reaktion von CO mit der Spinellphase nur unwesentlich zur Bildung von CO_2 beiträgt. Von Bedeutung ist aber die Wassergas-Reaktion. Die Gleichgewichtsberechnungen zeigen, dass das Gleichgewicht für 20 ppm CO in 8.2 vol-% H_2O bei 800 °C auf der rechten Seite liegt:



Die Gleichungen (2) und (3) müssen deshalb erweitert werden:



In Figur 2 ist das Konzentrationsverhältnis H_2/CO_2 aufgetragen.

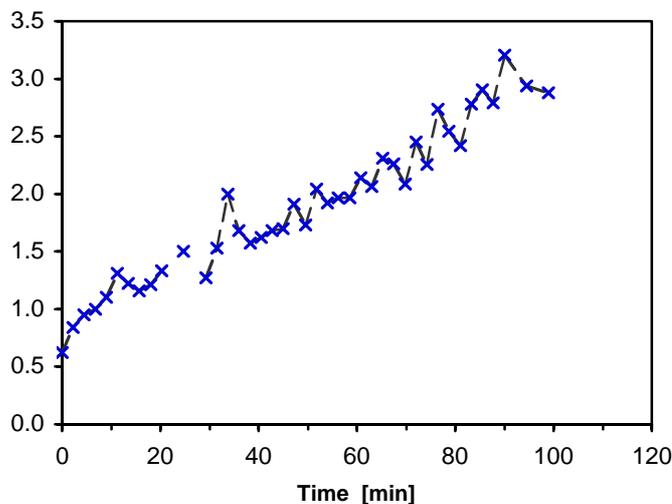
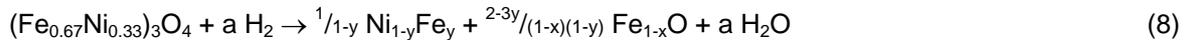


Fig. 2: Konzentrationsverhältnis H_2/CO_2 während der Reduktion von $(Fe_{0.67}Ni_{0.33})_3O_4$ in $98 \text{ ml min}^{-1} \text{ CH}_4\text{-H}_2\text{O-Ar}$ (2.5-8.2-89.3) bei 800 °C.

Wir entnehmen dem Diagramm zwei wichtige Informationen: 1. Das Verhältnis H_2/CO_2 liegt meist unter dem von Wert 3. Die Reaktion von in-situ erzeugtem Wasserstoff mit dem Spinell gemäss Gleichung 8 muss deshalb wesentlich zur Reduktion beitragen.



2. Unter der Annahme, dass sich die relativen Beiträge der Reaktionen 1 und 8 nicht wesentlich ändern, deutet der Anstieg des Verhältnisses darauf hin, dass die Reformierung von Methan, welche mit einer höheren Wasserstoffausbeute als die Oxidation abläuft (vergleiche Gleichungen 7 und 6), im Verlauf der Reduktion an Bedeutung gewinnt. Diese Interpretation ist konsistent mit den Resultaten der Feststoffanalyse, welche nach 40 Minuten die Bildung von röntgenkristallinem Nickel nachweist.

Die Oxidation des Metall/Wüstit-Gemisch mit Wasserdampf und damit die Schliessung des Kreisprozesses läuft in einer glatten Reaktion ab. Sie führt vollständig zum ursprünglichen $(Fe_{0.67}Ni_{0.33})_3O_4$ zurück und setzt reinen Wasserstoff frei.

Tests im 100 g-Massstab: Nach den Untersuchungen im mg-Massstab wurden erste Tests im 100 g-Massstab durchgeführt. Dazu wurden die reinen Eisenoxid-Pellets mit einer Nickelchlorid-Lösung imprägniert und unter kontrollierten Bedingungen zum Eisennickeloxid mit Spinellstruktur umgesetzt. 300 g Pellets wurden anschliessend in einem Festbett-Reaktor bei 800 °C 20 Reduktions-Oxidations-Zyklen unterworfen. Die Reduktion erfolgte mit einem Methan/Dampf/Argon-Gemisch (8.9-10.7-80.4), während die Oxidation mit einem Dampf/Argon-Gemisch (16.7-83.3) durchgeführt wurde. Die Gasphase wurde in Intervallen von 2.5 Minuten mit Hilfe eines Gaschromatografen analysiert. Nach Beendigung des Experiments wurden Feststoffproben genommen und charakterisiert. Die Pellets wurden während insgesamt 34 Stunden getestet.

Figur 3 zeigt die Resultate der Gasanalyse für die Zyklen 1 bis 3 und 17 bis 19. Wie in den Untersuchungen im mg-Massstab steigen die H_2/CO_2 -Verhältnisse während der Reduktion an. In den ersten drei Zyklen erreichen sie einen Wert von 1.5, in den letzten drei Zyklen werden noch Verhältnisse von ca. 1.3 gemessen. Die Methankonzentration im Abgas steigt von 6.1 auf 6.8%, dies entspricht einer Abnahme des Umsatzes von 32 auf 24%. Thermogravimetrische Messungen zeigen, dass die chemische Reaktivität der Pellets im Laufe der Tests abnimmt, der verminderte Umsatz ist deshalb zumindest teilweise auf eine verringerte chemische Reaktivität der Pellets zurückzuführen. Die sinkenden H_2/CO_2 -Verhältnisse wiesen aber auch auf einen Rückgang der katalytischen Aktivität hin.

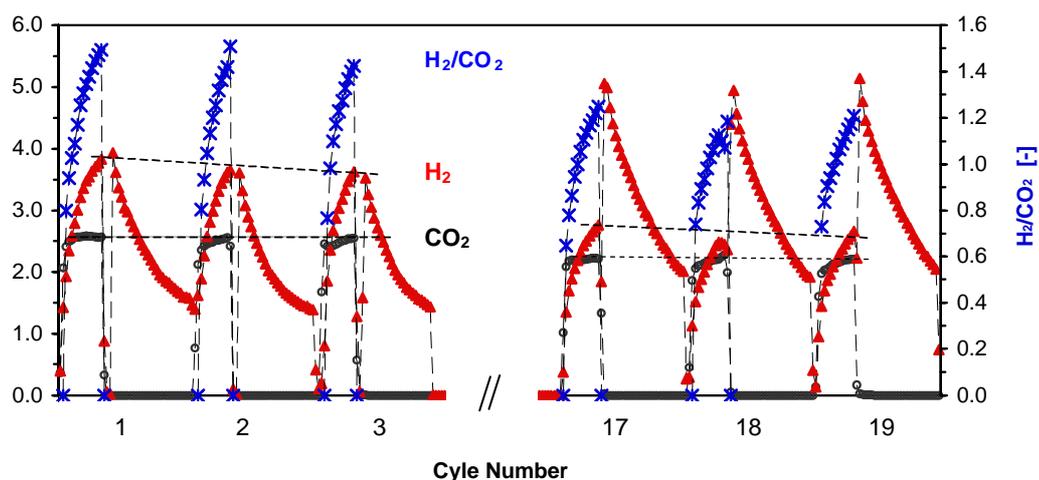


Fig. 3: Gaskonzentrationen am Ausgang des Reaktors während den Reduktions-/Oxidationsexperimenten mit Nickelimprägnierten Eisenoxidpellets bei 800 °C.

Zusammenfassung: Die Reduktion eines Eisennickeloxids erzeugt neben Wüstit auch kontinuierlich frische katalytisch aktive Nickeloberflächen. Das System ist deshalb interessant für die Umsetzung von reduzierenden Gasen, welche klassische Katalysatorsysteme vergiften. Der

Anteil Nickel und die Dimensionierung des Reaktors müssen auf die spezifischen Anforderungen abgestimmt werden.

DEFINITION DES ARBEITSPROGRAMMS «SAUERSTOFFTRANSFER»

Die Arbeiten am Projekt zielen neu darauf ab, das Potenzial von chemisch aktiven Bettmaterialien für einen verbesserten Teerabbau bei der Biomassevergasung zu evaluieren. Das Programm umfasst 6 Arbeitspakete, welche je mit einem Meilenstein abgeschlossen werden. Im Detail wird nach Abschluss dieses Projekts folgender Wissensstand angestrebt:

1. Der Einfluss von Olivin auf den experimentell beobachteten erhöhten Teer- und Methanabbau ist verstanden.
2. Die Literatur über den nicht-katalysierten Abbau von Methan und Teeren, insbesondere an Oxiden ist bekannt und bewertet, ebenso die Literatur über die thermochemischen Eigenschaften von Oxiden mit Perovskit-Struktur und zur Sauerstoffleitung in diesen Oxiden.
3. Der optimale Arbeitsbereich und die Anforderungen an das Bettmaterial für die modifizierte indirekte Vergasung sind bekannt.
4. Zwei wirbelschichtfeste oxidische Materialien mit den gewünschten thermochemischen Eigenschaften und Leitfähigkeiten sind identifiziert und ihre Wirkung wurde im Laborversuch in einer stationären Wirbelschicht mit synthetischen Gasen und Teergemischen nachgewiesen.
5. Das Verhalten der zwei Materialien ist im 100 kW Massstab bekannt und analysiert.
6. Der Einsatz von chemisch aktiven Bettmaterialien in der Biomassevergasung ist evaluiert und Empfehlungen für die Praxis sind erarbeitet.

UNTERSUCHUNGEN ZU EINFLUSS VON OLIVIN AUF TEER- UND METHANABBAU

Um die Wirkungsweise von Olivin $[(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4]$ beim Teerabbau aufzuzeigen, wurden Eisen-Magnesiumsilikate mit Fe-Anteilen zwischen 0 und 100 mol-% synthetisiert. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Fähigkeit dieser Verbindungen Sauerstoff abzugeben, vom Eisengehalt entscheidend beeinflusst wird [4]. Wir erwarten deshalb, dass wir mit der Mischungsreihe nicht nur den Abbau von organischen Verbindungen durch Gittersauerstoff zeigen können, sondern auch den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die verfügbare Menge Gittersauerstoff und die Kinetik des Sauerstofftransfers.

Um die Beteiligung von Gittersauerstoff beim Teerabbau zu belegen, bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Ein Teil des Gittersauerstoffs wird vorgängig durch das stabile Sauerstoffisotop ^{18}O ersetzt. Bei der Reaktion von Olivin mit Teer oder Methan wird das Isotop in die Abbauprodukte eingebaut und kann dort massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Mit diesem Ansatz sind Versuche mit realen Gasgemischen möglich, die Probenpräparation ist jedoch relativ aufwändig.
2. Bei Versuchen mit Gasen, welche keinen (chemisch gebunden) Sauerstoff enthalten, z.B. CH_4 , ist die Markierung mit ^{18}O nicht nötig, weil Gittersauerstoff die einzig mögliche Quelle für Sauerstoff ist.

Wir haben uns entschieden, vorerst den zweiten Ansatz zu verfolgen. Ca. 350 mg Probenmaterial wurden dazu in einem kleinen Festbettreaktor [5] im Inertgasstrom auf die gewünschte Reaktionstemperatur, typischerweise 800 °C, erhitzt. Überraschend registriert die Gasanalyse bereits in dieser Phase die Entwicklung von CO_2 . Das Methan/Argon-Gemisch wird erst nach dem Abklingen der CO_2 -Entwicklung über die Probe geleitet und gibt Anlass für ein zweites Maximum (siehe Fig. 4).

Die zwei Maxima in der CO_2 -Entwicklung treten bei allen 4 Verbindungen auf. Wir haben bis jetzt keine eindeutige Erklärung für das erste Maximum. Nicht auszuschließen ist, dass es auf die Vergasung von Kohlenstoffabscheidungen während der Synthese (unter CO_2/H_2) zurückzuführen ist.

Im Hinblick auf die Entwicklung eines optimalen Bettmaterials wichtig ist die Beobachtung, dass die chemische Zusammensetzung die Menge und den zeitlichen Verlauf der CO_2 -Bildung

beeinflussen. Die Flächen unter den Kurven für die zwei eisenreichen Verbindungen sind wesentlich grösser als jene für die zwei weniger eisenreichen.

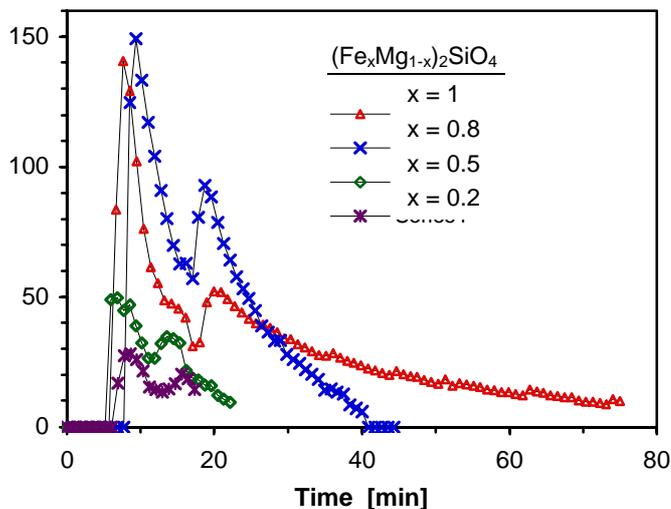


Fig. 4: Reaktion von synthetischen Olivinen mit CH₄; CO₂-Konzentration am Reaktorausgang.

Nationale Zusammenarbeit

Die wissenschaftlich-akademische Betreuung der Dissertation von L. D'Souza wird von Herrn Prof. A. Wokaun (Technische Chemie ETH Zürich) wahrgenommen. Der Verknüpfung mit der Technischen Chemie hat sich bei der Durchführung von ergänzenden Messungen (z.B. Wasserstoff-BET) als hilfreich erwiesen.

Internationale Zusammenarbeit

Die Modellierung des Sauerstofftransfers in der Wirbelschicht werden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Hofbauer an der TU Wien durchgeführt. Die Zusammenarbeit ermöglicht auch das Testen von ausgewählten Materialien unter realen Bedingungen in Wirbelschichtvergasern im Massstab von 100 kW und eröffnet die Möglichkeit einer raschen Einführung in die Praxis.

Die Quecksilber- porosimetrie-Messungen an Eisennickeloxid-Proben wurden freundlicherweise von Micromeritics Instruments Corporation/USA durchgeführt.

Ähnliche Fragestellungen (chemisch aktives Bettmaterial) für FICFB (Fast Internally Circulation Fluidized Bed) werden im EU-Projekt AER-GAS (Dr. S. Stucki und Dr. S. Biollaz) untersucht. Ideen- und Informationsaustausch, Nutzung der gemeinsamen Infrastruktur, sowie gleiche Ansprechpartner schaffen in dieser Situation vielfältige Synergien.

Bewertung 2002 und Ausblick 2003

Die experimentellen Arbeiten an Eisenmischoxiden wurden im Berichtsjahr abgeschlossen und präsentiert [6]. Der Einsatz von Eisennickeloxiden mit Spinellstruktur bietet einen interessanten Ansatz für die Umsetzung von teer- und schwefel-belasteten Gasen zu reinem Wasserstoff.

Auch nach der Neuausrichtung des Projekts steht das Thema Wasserstoff aus Biomasse bzw. der Abbau von organischen Verbindungen durch Sauerstofftransfer im Zentrum der Arbeiten. Um den

Inhalt des Projekts besser zu beschreiben schlagen wir vor, dass Projekt neu «Sauerstofftransfer-Projekt» zu nennen. Wir sind überzeugt, dass die bereits vorhandene Infrastruktur und das erworbene Know-how uns helfen, die ambitionierten Ziele zu erreichen.

Die experimentellen Arbeiten wurden mit den Untersuchungen an synthetischen Olivinen erfolgreich gestartet. Einen ersten Schwerpunkt im Jahr 2003 bildet die Entwicklung und Implementierung eines Modells zur Beschreibung des Sauerstofftransfers in der indirekt beheizten Wirbelschicht. Daneben wird das Potenzial von chemisch aktiven Bettmaterialien im 100 g-Massstab demonstriert werden.

Die Suche nach oxidischen Materialien für die Anwendung in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) hat eine Fülle von Verbindungen hervorgebracht, welche teilweise auch für unsere Anwendung von Interesse sein können. Wir haben deshalb mit verschiedenen Gruppen Gespräche über eine mögliche Zusammenarbeit geführt. Diese werden im nächsten Jahr intensiviert, mit dem Ziel für die Synthese des Bettmaterials einen Partner zu finden.

Referenzen

- [1] R. Sime, J. Kuehni, L. D'Souza, E. Elizondo, and S. Biollaz. **The Redox Process for Production of Hydrogen from Woody Biomass**. *International Journal of Hydrogen Energy*, in Press.
- [2] S. Rapagnà, N. Jand, A. Kiennemann, and P. U. Foscolo. **Steam-Gasification of Biomass in a Fluidized-Bed of Olivine Particles**. *Biomass and Bioenergy*, 2000, **19**, 187-97.
- [3] C. Courson, C. Petit, and A. Kiennemann. **Caractérisation physico-chimique d'une olivine naturelle et son usage en catalyse industrielle**. *Journal de Physique IV*, 2000, **10**, Pr10 531-40.
- [4] A. Nakamura and H. Schmalzried. **On the Non-stoichiometry and Point Defects of Olivine**. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1983, **10**, 27-37.
- [5] K. Ehrensberger, P. Kuhn, V. Shklover, and H. R. Oswald. **Temporary Phase Segregation Processes During the Oxidation of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_{0.99}\text{O}$ in $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ Atmosphere**. *Solid State Ionics*, 1996, **90**, 75.
- [6] M. Sturzenegger, **Modified Disproportionation Characteristics of Wustite-Type Mixed Iron Oxides**, 78th International Bunsen Discussion Meeting on Complex Oxides: Defect Chemistry, Transport and Chemical Reaction, Vaals/The Netherlands October 6-9, 2002.

Jahresbericht 2002, 10. Dezember 2002

Projekt Solare Herstellung von Kalk (Solar Production of Lime)

Autor und Koautoren	A. Meier, E. Bonaldi
beauftragte Institution	Labor für Solartechnik, Paul Scherrer Institut (PSI)
Adresse	CH-5232 Villigen PSI
Telefon, E-mail, Internetadresse	+41 56 310 27 88, anton.meier@psi.ch , http://solar.web.psi.ch , http://www.qualical.com/solar
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	38329 / 78108
Dauer des Projekts (von – bis)	1. September 2000 – 31. August 2003

Zusammenfassung

Ein neuartiger, indirekt beheizter Solarreaktor zur Herstellung von solarem Kalk (CaO) wurde konstruiert, gebaut und im Solarofen des *PSI* getestet. Der kontinuierlich betriebene 10-kW Reaktor besteht aus einem geneigten Drehrohr mit einem speziell geformten, gut wärmeleitenden und hochtemperaturbeständigen Schwarzkörperabsorber aus SiC sowie einer Vorheizkammer, in welcher die feinkörnigen Kalksteinpartikel beinahe auf die Reaktionstemperatur vorgeheizt werden. Der Übergang zu einem indirekt beheizten Reaktor, verbunden mit zusätzlichen Konstruktionsänderungen, verlief erfolgreich: (1) Dank des verbesserten Fördersystems konnte die maximale Kalkproduktionsrate von 1.5 kg/h auf etwa 4 kg/h erhöht werden; (2) Wärmeverluste wurden signifikant reduziert, und es gelang, den thermischen Wirkungsgrad auf über 30% mit einem Maximum bei 35% zu erhöhen, und zwar unter Beibehaltung des hohen Kalzinierungsgrads von teilweise über 98%; (3) Der SiC Absorber überstand thermische Schocks bei Temperaturen bis 1600 K.

SUMMARY

A novel indirect-heated solar reactor for the solar production of lime (CaO) was designed, built and tested in a solar furnace at PSI. This 10-kW reactor is operated in continuous mode and consists of a tilted rotary kiln with a specially designed high-temperature resistant blackbody absorber made from SiC and a preheating chamber where the small-grained limestone particles are preheated almost to the reaction temperature. The transition to an indirect-heated reactor including additional design changes was successful: (1) With the improved particle feeding system, the maximum CaO production rate was increased from 1.5 kg/hr to about 4 kg/hr; (2) The heat losses were significantly reduced, and consequently the reactor efficiency was increased to more than 30% with a maximum near 35%, while still maintaining a high degree of calcination exceeding 98%; (3) The SiC absorber withstood thermal shocks at temperatures up to 1600 K.

Projektziele - Project Goals

Substituting concentrated solar energy in place of carbonaceous fuels, as the source of high-temperature process heat for the thermal decomposition of limestone (CaCO_3) to produce lime (CaO), is a means to eliminate the dependence on conventional energy resources and to reduce emissions of CO_2 and other pollutants. Solar processing offers a clean and sustainable path for reaching these goals, and the industrial solar lime project with *QualiCal* [1] and *ETH* [2] is a pioneering attempt to address this challenge.

The specific purpose of the project is to establish the technical and economic feasibility of a 0.5 MW thermal input solar calcination plant for the production of lime, e.g. as building material in a developing world setting or for applications in specific market sectors of the chemical industry where high quality standards are required. Indeed, using solar energy instead of heavy fuel oils means that no contamination of the end product occurs during the calcination phase, since no combustion gases (namely, no contaminating agents) are produced.

The current work is based on the experience from previous studies showing that CaCO_3 can be calcined with concentrated sunlight and that a high degree of chemical conversion can be achieved [3]-[6]. Furthermore, an internal study done at *PSI* along with several leading players in the cement industry concluded that solar calcination is a feasible process [7]-[9].

The current project started in the year 2000 with preliminary calcination experiments using thermogravimetry, electric furnaces, and the *ETH* Solar Simulator [10]. In the year 2001, a 10-kW solar reactor was designed, constructed, and tested during a first solar experimental campaign at the *PSI* Small Solar Furnace [11], [12]. Within the Ph.D. program, a numerical model is being developed.

The **Project Goals for the Year 2002** were [11]:

- 1. Further develop and validate the numerical model to assist in the modification and optimization of the solar lime reactor.**
- 2. In a second experimental campaign, establish the thermal performance of the 10-kW solar lime reactor with a *PSI* solar furnace. The thermal efficiency shall be increased significantly to about 30-40% while maintaining the high quality standard of the produced quicklime.**
- 3. Begin the conceptual design and economic analysis of a small (ca. 0.5-1 MW) industrial solar lime plant.**
- 4. Present the results of the Solar Lime Project at conferences and in peer-reviewed journals.**

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse - Results

Within the first half of the year 2002, a novel 10-kW solar lime reactor was designed, constructed, assembled, and pre-tested. A second solar experimental campaign was conducted in the *PSI* Small Solar Furnace between June and September 2002. Data evaluation was done between September and December 2002. Within the Ph.D. program, a numerical model is further being developed and validated. A conceptual design for a 0.5-1 MW solar lime plant is currently being performed. An economic assessment and an ecological study have been conducted. Results of the Solar Lime Project have been presented at conferences and in journals.

DESIGN AND CONSTRUCTION OF A 10-KW SOLAR LIME REACTOR

The first solar lime reactor concept developed within the current project was a 10-kW **direct-heated solar rotary reactor** [11] comprising a conical reaction chamber with a fixed cone angle of 5 degrees. In contrast to the conventional tilted cylindrical rotary kiln, this reactor was operated in a horizontal position. The reaction chamber was lined with refractory concrete and insulated with porous ceramic fiber. This first solar lime reactor prototype produced high purity lime that meets industrial standards [13]. A typical solar energy to chemical energy conversion efficiency was about 13%, the maximum efficiency reaching 20% [14].

The direct-heated reactor was operating for more than 100 hours under concentrated solar irradiation. However, some problems were encountered: (1) Clogging of the feeding tube at high CaCO_3 feed rates due to unfavorable shape and sizing of the reaction chamber, thus limiting the maximum CaO production rate to about 1.5 kg/hr; (2) Outflow of fine calcined particles through the open aperture, forming a white powder cloud that reflects and absorbs a significant amount of the incident sunlight; (3) Cracking of the relatively thin refractory lining at temperatures above 1500 K.

To overcome these problems, we decided to change the reactor concept and to develop a novel 10-kW **indirect-heated solar rotary reactor** (Fig. 1), for which a patent application is pending [15]. It comprises a specially designed high-temperature resistant blackbody absorber and a preheating chamber where the small-grained limestone particles are preheated almost to the reaction temperature. The concentrated solar radiation enters through the circular aperture of a water-cooled aluminum front shield and is heating the cavity absorber that delivers the heat indirectly through large surfaces to the limestone material. The rotary reactor is tilted and works in continuous mode of operation. The reactants flow rate is controlled by the feed rate and by mutually adjusting the tilt angle and the speed of rotation of the reactor. The rotation provides a good mixing of the feed material moving through the reactor.



Fig. 1: The indirect-heated 10-kW solar lime prototype reactor mounted on the experiment table in the Small Solar Furnace at PSI. The experimental set-up comprises the rotary kiln, which is protected with a water-cooled shield, a white target for solar flux measurements, a reactants feeding and a product discharging system.

The indirect-heated rotary reactor consists of an outer cylindrical steel drum (thickness 1 mm). The inner part of the reactor was manufactured by *INSULTECH AG* [16]. The blackbody absorber is made from *RSiC* (Re-crystallized Silicon Carbide, maximum operating temperature 1600°C). The entire reactor is lined with ceramic insulation material (*INSULBOARD 1600*, maximum operating temperature 1600°C; *INSULTHERM 1000*, maximum operating temperature 1000°C).

For temperature measurements, the reactor is equipped with a *MT32 Mini Telemetry* system from *KMT GmbH* [17] allowing for wireless data transmission from thermocouples (TC) placed inside the rotary reactor. The system consists of eight miniature TC modules, an encoder and a transmitter that are mounted on a plate at the rear of the rotary reactor

(Fig. 2), as well as a stationary receiver-decoder connected to a data acquisition system. All the electronic components on the hot back plate are cooled with air jets to keep their temperature below 60°C.



Fig. 2: Close view of the mini telemetry system consisting of eight modules mounted on a plate at the rear of the rotary reactor. The electronic components are cooled with air jets.

Optionally, the reactor may be operated with any conventional external heat source, which is introduced through the aperture into the blackbody cavity in place of concentrated solar radiation. Possible radiation heat sources comprise oil and gas burners including plasma burners, light arcs, induction heating, direct and indirect electric heating elements, etc. As long as the reactants are heated indirectly, the type of the heat source does not influence the conditions inside the burning chamber, i.e. the quality of the end product remains the same.

EXPERIMENTAL TEST OF THE 10-KW SOLAR LIME REACTOR

Prior to manufacturing the indirect-heated solar lime reactor, the novel reactor concept was tested with a model reactor made from steel. It comprised the reaction chamber consisting of a pre-heating zone and a burning zone. Cold tests were performed to verify the correct dimensioning of the reactor geometry, especially of the feeding and discharging systems to avoid clogging. In addition, the operating conditions (drum speed of rotation and tilt angle) for maximum material feed rates and control of the residence time were checked.

After mounting the complete reactor system on the experimental table in the *PSI* Small Solar Furnace, all system components were validated. The data acquisition system *MessHaus* from *Delphin Technology AG* [18] was programmed to record simultaneously the thermocouple temperatures (some of them transmitted from the mini telemetry system), the feeder speed of rotation and the drum speed of rotation, the shutter position (opening angle), and the direct normal solar irradiation. The solar flux distribution on a white target was measured with a *CCD* camera, and the solar power entering the circular aperture was computed using calibration data obtained with a *Kendall* pyrometer.

The raw material feed rate was determined by calibrating the dosing system for two different grain sizes (1.5-2 mm and 2-3 mm) of very pure *Carrara marble* (CaCO_3 content close to 98%), provided by *QualiCal*.

The indirect-heated 10-kW reactor prototype was operated with two different external power sources, namely:

- With **solar energy** in the *PSI* Small Solar Furnace (Fig. 3). This solar concentrating system consists of a focusing heliostat plus a parabolic dish concentrator that delivers solar power close to 20 kW with a peak concentration of about 4000 Suns (1 Sun = 1 kW/m²) on a focal spot of 8 cm diameter. The solar power input into the reactor and, therefore, the limestone

burning temperature inside the reaction chamber can be controlled using a shutter, i.e. a Venetian blind flux attenuation device situated between the heliostat and the parabolic dish.

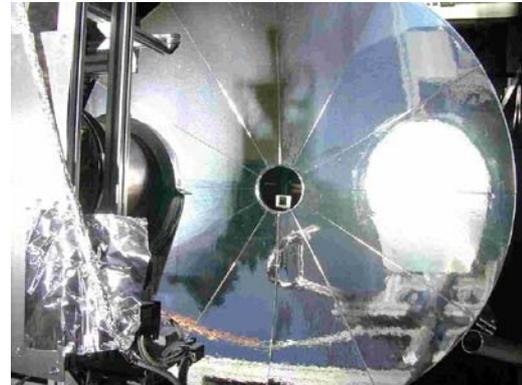


Fig. 3: The indirect-heated solar lime reactor operated with concentrated solar energy. Front view of reactor with open shutter (left); rear view of reactor with parabolic dish (right).

- With an **electric heating** element from *KANTHAL* [19] (made from SiC, as used in standard electric ovens) that is inserted into the cavity and completely closes the reactor (Fig. 4a). The cavity temperature is measured with a platinum thermocouple (Fig. 4b) and can be set to a maximum of 1200°C by controlling the power supplied to the SiC heating element. The maximum electric power that can be supplied to the reactor is close to 7 kW.



Fig. 4a: Indirect-heated solar lime reactor operated with electric energy. Inserting the SiC heating element into the aperture.



Fig. 4b: SiC heating element working "in air" during a test. On top of the red glowing coil, the white platinum thermocouple is placed.

A typical solar experiment was performed according to the following **procedure**:

- (1) Set the experiment conditions (particle size, burning temperature, drum speed of rotation, feeder speed of rotation, tilt angle fixed to 5 degrees).
- (2) As soon as steady state conditions are reached inside the reaction chamber, take a quicklime sample (minimum 50 g) to determine the degree of calcination; if needed, take also a bigger sample (more than 200 g) to perform reactivity tests.
- (3) Determine the degree of calcination by further processing the quicklime sample in the electric furnace at 1100°C until complete calcination is achieved, according to the method described in [20].
- (4) Run the reactivity test (only for selected samples with acceptable degree of calcination exceeding 95%) in a Dewar flask by mixing the quicklime with water according to the method described in [21].

The **Main Results of the Solar Lime Experimental Campaign 2002** [22],[23] are summarized as follows:

1. Using electric heating (maximum available power 6.5-7 KW), the maximum CaO production rate with an acceptable degree of calcination (>95%) was about 2.9 kg/hr for 2-3 mm *Carrara* marble (Fig. 5); using solar energy (maximum power ca. 10 kW), the maximum CaO production rate with an optimum degree of calcination (98%) was about 4 kg/hr for 2-3 mm *Carrara* marble.
2. For electric heating experiments, the thermal efficiency of the solar lime reactor, defined as the ratio of process heat used for the chemical reaction to the electric power input, was near 30% with a maximum of 35% (Fig. 5).
 - Remark: Obviously, the available electric power input was not sufficient to completely calcine the limestone material with an acceptable degree of calcination (>95%) for a CaO production rate exceeding 2.9 kg/hr.

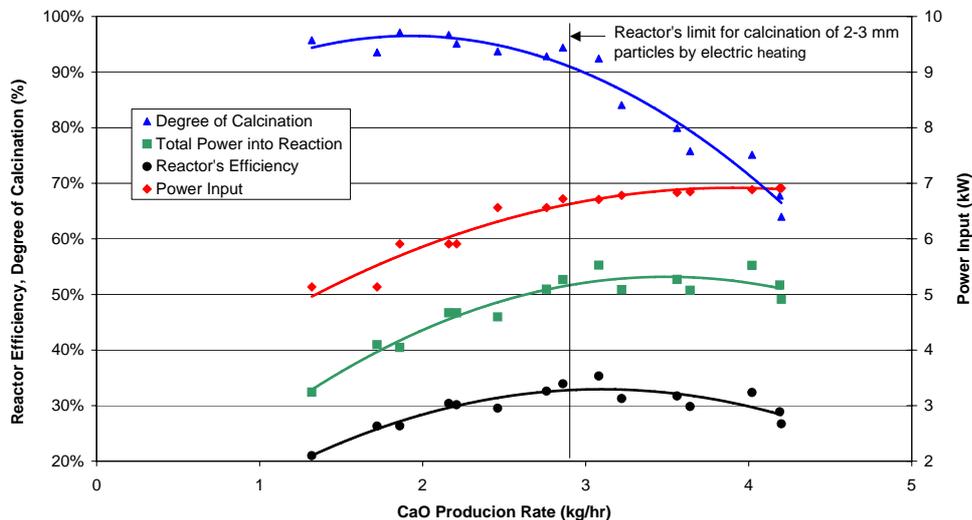


Fig. 5: Degree of calcination and reactor efficiency depending on the CaO production rate using an electric heating element as external radiant heat source for the indirect-heated reactor.

Similarly, for solar experiments the thermal efficiency was more than 30% with a maximum near 35% for a CaO production rate of 4 kg/hr, while still maintaining a high degree of calcination (>95%). Preliminary results from an energy balance yield the relative energy fractions for a variety of solar experiments performed at different operating conditions (Fig.6).

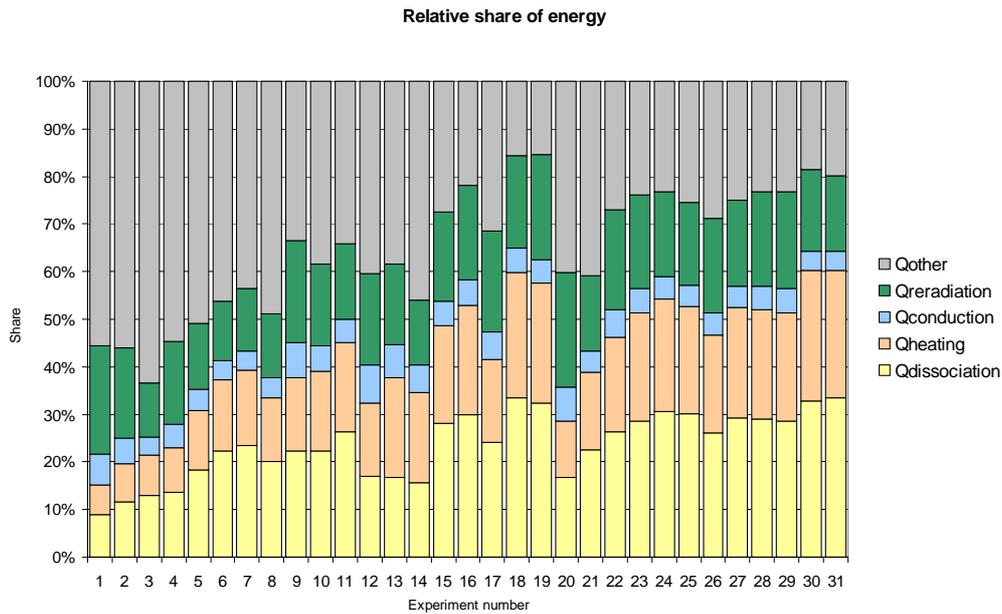


Fig. 6: Relative energy fractions for a variety of solar experiments. The total energy consumption corresponds to 100%. The higher the CaO production rate, the bigger the fraction of the energy used for heating and dissociation, and the smaller the heat losses.

- Quicklime with a wide range of reactivity was produced in the solar lime reactor. T_{60} ranged from 15 seconds (CaO production rate: 2.5 kg/hr; drum speed: 10 rpm) to 12 minutes (CaO production rate: 1 kg/hr; drum speed: 3 rpm), where T_{60} indicates the time needed for quicklime to be heated from 20°C to 60°C when reacting with water. The highest reactivity was reached for short particle residence time (high drum speed) and, consequently, higher production rate (Fig. 7), as well as at lower temperatures (Fig. 8).

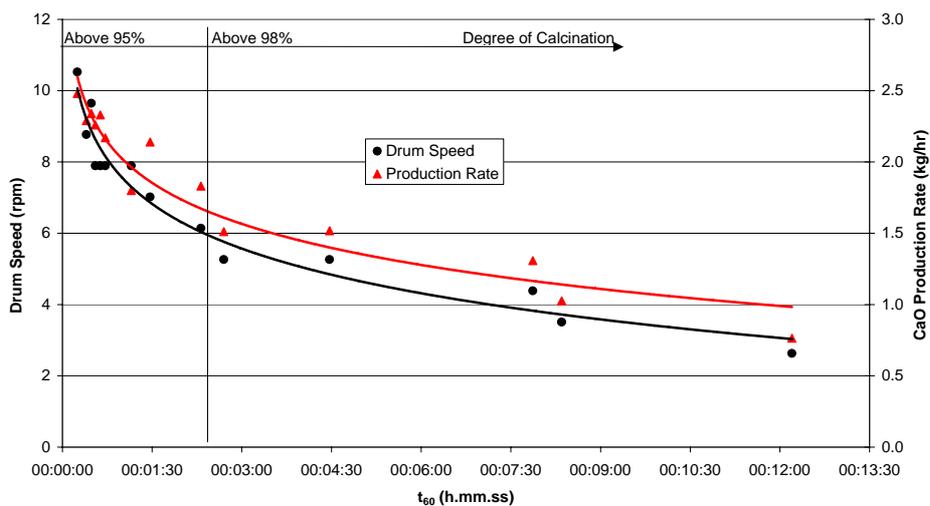


Fig. 7: Reactivity of quicklime ranging from high (15 seconds) to low (12 minutes) for some specific samples with high degree of calcination, depending on drum speed and CaO production rate (electric heating experiments).

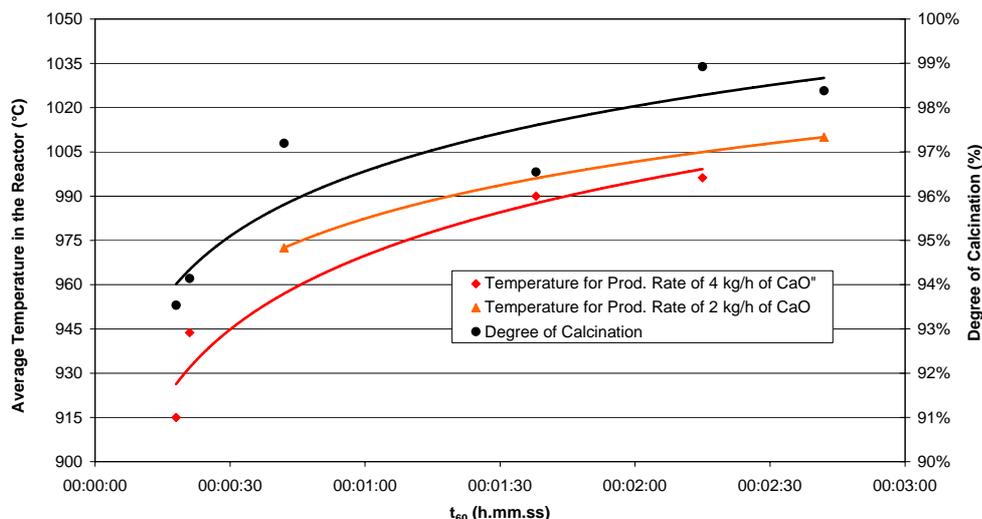


Fig. 8: Reactivity of quicklime ranging from 40 seconds to 2 min 40 seconds for some specific samples with high degree of calcination (>95%), depending on the average reactor temperature (solar experiments).

NUMERICAL MODEL FOR THE 10-KW SYSTEM

Within the Ph.D. program, progress was made in numerical modeling:

- A numerical model has been developed for the purpose of understanding the process and the kinetics of the calcination reaction and for being able to scale-up the solar lime reactor. The model takes into account various heat transfer modes (conduction, convection, and radiation) as well as chemical reaction kinetics. So far, the program calculates the temperature distribution and the degree of decomposition as a function of time in a simple geometry.
- The numerical model has been validated with data from a set of experiments performed at *ETH's* High-Flux Solar Simulator [2]. For different time periods and flux intensities, a thin layer of 2-3 mm CaCO_3 particles was placed on a SiC plate and directly irradiated by the artificial concentrated solar radiation. Although quite a good agreement was found between the numerical model and the experimental results, it is suggested to simplify the rather complex experimental set-up in order to be able to better determine the relevant experimental parameters and some of the material properties [24].
- Currently, a method for modeling unsteady systems including chemical reactions is being developed. It is suited for the simulation and calculation of chemical processes in different types of solar reactors, but it can also be applied to combustion processes. Emphasis is given to the coupling of thermal radiation with chemical kinetics.

In addition, a CFD (Computational Fluid Dynamics) study was performed to investigate the convection heat losses in the direct-heated reactor with the conical reaction chamber [25]. Preliminary results suggests that only 6-10% of the unaccounted heat losses are due to natural convection through the open aperture. However, the effects of the CO_2 release were not yet fully taken into account. The CFD model included conduction and radiation (Monte-Carlo) heat transfer as well as chemical kinetics. It will be extended to the new indirect-heated reactor geometry.

CONCEPTUAL DESIGN OF A 0.5-1 MW SOLAR LIME PLANT

A conceptual design of a 0.5-1 MW solar lime plant is currently being developed. It comprises the solar lime reactor concept including feeding and heat recovery system. The reactor will be integrated in the solar lime plant consisting of a heliostat field and a tower. The design and dimensioning of the solar concentrating system will be done with the program WinDELSOL that is based on DELSOL3 [26] and distributed through SolarPACES [27].

ECONOMIC AND ECOLOGICAL ASSESSMENT

A preliminary economic assessment concludes that the economic feasibility of an industrial solar lime plant is not guaranteed *a priori* [28]. However, if certain prerequisites are fulfilled, the solar production of lime may have the potential of being economically viable:

- Only geographical regions with sufficiently high annual solar irradiation should be considered as potential locations for solar lime plants.
- The heliostat costs need to be lower than the actually predicted costs (current assumption: 150 \$/m²). In this respect, one can expect a high economy of scale. Also, high reactor efficiency results in a smaller heliostat field and, hence, lower costs.
- Extremely pure solar produced lime will allow for a much higher selling price than the actual market price for lime.
- The potential for saving fossil fuels and reducing CO₂ emissions may become an incentive for the lime and cement industry to invest in industrial solar lime technology.
- Governmental subsidies and regulations like the CO₂ tax may help introducing the solar lime technology in the market.

The economic analysis is not related to a specific solar lime plant, but presented in a general form. An Excel-File allows cost calculations (NPV=net present value; PBT=pay back time; IRR=internal rate of return; specific lime costs and price; fuel savings and advantages of CO₂ tax) for different input parameters (plant design and size; annual performance; plant capital and O&M costs; specific costs and savings).

A preliminary ecological evaluation concludes that the industrial solar lime production is ecologically beneficial [29]. For example, the savings of greenhouse gas emissions may be as high as 95% of the emissions from an average vertical shaft kiln for conventional lime production. An Excel-File allows calculating CO₂-equivalents (material, transport, fuels, electricity, heliostat, tower) and the CO₂ reduction potential for different input parameters taken from [28].

PUBLICATIONS IN 2002

The results of the project "The Solar Production of Lime" obtained in the year 2001 have been presented at two conferences:

- 10th *International Lime Association Congress*, Washington D.C., USA, May 7-10, 2002 [13];
- 11th *SolarPACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies*, Zurich, Switzerland, September 4-6, 2002 [14].

Furthermore, first results from the years 2000 and 2001 have been published in the *PSI Scientific Report 2001* [12], and the progress in the year 2002 will be reported in the *PSI Scientific Report 2002* [30].

Nationale Zusammenarbeit – National Cooperation

A close cooperation between the *Solar Process Technology Group* at *PSI* and the *Professorship for Renewable Energy Carriers* at the *Institute of Energy Technology* at *ETH Zurich* [2] is well established. The access to the solar simulator in the laboratory of Prof. Steinfeld is an important prerequisite for the successful work within the Solar Lime Project.

Prof. Dr. A. Steinfeld is the scientific supervisor of the Ph.D. thesis of W. Lipinski, which is an integral part of the project "The Solar Production of Lime". In the year 2002, several *ETH* students of Prof. Steinfeld have accomplished their Semester Thesis within this project, supervised by W. Lipinski, E. Bonaldi, and A. Meier, respectively ([23],[24],[25],[28],[29]).

The new indirect-heated rotary reactor was partly built by *Insultech AG* [16], a manufacturer of refractory material.

Internationale Zusammenarbeit – International Cooperation

The research activities within the Solar Lime Project are implemented in the framework of the *IEA SolarPACES* Program [27],[31], thus ensuring international coordination and scientific knowledge exchange.

The *PSI Solar Technology Laboratory (STL)* and its industrial partner, *QualiCal* [1], jointly explore the potential of an Industrial Solar Lime Plant. *STL* brings its expertise in developing the science and technology of high temperature solar chemical processes. *QualiCal* brings its expertise in developing the technology for the lime industry.

At the International Lime Association (*ILA*) Congress in Washington D.C. [13], several lime producing companies were contacted. Especially one of them was extremely interested in the technology for the solar production of lime: *Carmeuse*, Belgium [32], actually the second largest lime producer in the world. After performing an internal economic study, they decided to postpone a possible participation in a future follow-up project for a pilot solar lime plant.

Concerning the contact established last year with *Cemex*, Mexico [33], actually the third largest cement company in the world, we have not yet reached an official agreement for a joint collaboration.

Bewertung (Evaluation) 2002 und Ausblick (Outlook) 2003

In the year 2002, a novel 10-kW solar reactor for the production of lime was designed, constructed, assembled, and tested. The thermal performance of the indirect-heated rotary reactor was established during an extended experimental campaign in the Small Solar Furnace at *PSI*, using both solar and electric heating.

From a **chemical** point of view, the performance of the solar lime reactor was excellent. Starting from very pure CaCO_3 , we were able to calcine the material with a degree of calcination exceeding 95% and to produce high quality quicklime with any desired reactivity (low, medium, and high), depending on the reactor operating conditions.

From an **energetic** point of view, the performance of the reactor was remarkable. The thermal efficiency, defined as the ratio of process heat used for the chemical reaction to the solar power input, reached 35% for both solar and electric heating of the reactor. We expect that the thermal efficiency of this non-optimized solar reactor prototype may be increased to 40-50% by better matching the solar power input with the material feed rate. Beyond that, minimizing the heat losses through better insulating the rotary kiln, and recovering at least part of the sensible heat stored in the hot products (CaO and CO_2) may further improve the reactor efficiency.

From a **mechanical** point of view, the performance of the reactor was good, although some parts need to be modified and improved:

- Due to a manufacturing problem, the SiC blackbody absorber was not built according to the original design. Unfortunately, this inconvenience prevented us from operating the reactor with higher material feed rates, i.e. we could not explore the limits of the reactor with respect to the CaO production rate and the efficiency.
- Due to a manufacturing error, the pre-heating zone was not built according to the specifications. This resulted in small cracks in the refractory lining and in limestone material loss and formation of a powder curtain in the aperture plane. However, this problem was not serious and could be solved by repairing the cracks from time to time.
- Another manufacturing error resulted in a gap between the front insulation and the SiC absorber. Again, this problem was not serious and could be solved by repeatedly closing the gap with SiC coating.

In summary, we have developed a solar reactor that is capable to efficiently calcine limestone particles in the range of 1-5 mm and to produce high purity lime that is not contaminated with combustion products. The quality of the produced solar lime meets industrial standards.

The indirect-heated 10-kW rotary reactor was operating reliably for more than 60 hours under concentrated solar irradiation, and an additional 50 hours using an electric heating element providing 7 kW input power. Both heating modes yielded compatible results, confirming that the reactor may be operated with any conventional external heat source in place of concentrated solar radiation, in order to continuously operate the reactor in case of missing or insufficient solar irradiation.

Our latest results suggest that the novel indirect-heated solar rotary reactor is mature for a scale-up. A conceptual design of a 0.5-1 MW reactor is being developed, partly with the help of a numerical model and CFD simulations [25].

Preliminary results from an economic assessment [28] and an ecological study [29] indicate that the production of solar lime may become an economically viable process that may significantly reduce CO₂ emissions in the lime and cement industry.

The **Project Goals for the Year 2003** are 0:

1. **Further develop and validate the numerical model to assist in the optimization and scale-up of the solar lime reactor.**
2. **Develop a conceptual design of a small 0.5-1 MW industrial solar lime plant.**
3. **Establish costs and CO₂ reduction potential of a 0.5-1 MW solar lime plant.**
4. **Find funding for a 0.5-1 MW pilot and demonstration solar lime plant.**
5. **Present the results of the Solar Lime Project at conferences and in peer-reviewed journals.**
6. **Write the Final Report to BFE.**

Referenzen - References

- [1] **Internet site for the Solar Lime Project, maintained by QualiCal, Bergamo, Italy:** www.qualical.com/solar. The Solar Production of Lime: 2000 - 2003 Research Program, 2001.
- [2] **Internet site of the Professorship for Renewable Energy Carriers at the Institute of Energy Technology, ETH, Zurich, Switzerland:** <http://www.pre.ethz.ch>.
- [3] G. Flamant, D. Hernandez, C. Bonet, J.-P. Traverse: **Experimental Aspects of the Thermochemical Conversion of Solar Energy; Decarbonation of CaCO₃**, *Solar Energy* 24, pp. 385-395, 1980.
- [4] J. M. Badie, C. Boner, M. Faure, G. Flamant, R. Foro, D. Hernandez: **Decarbonation of Calcite and Phosphate in Solar Chemical Reactors**, *Chem. Eng. Sci.* 35, pp. 413-420, 1980.
- [5] O. A. Salman, N. Kraishi: **Thermal decomposition of limestone and gypsum by solar energy**, *Solar Energy* 41, pp. 305-308, 1988.
- [6] A. Steinfeld, A. Imhof, D. Mischler: **Experimental Investigation of an Atmospheric-Open Cyclone Solar Reactor for Solid Gas Thermochemical Reactions**, *J. of Solar Energy Eng.* 114, pp. 171-174, 1992.
- [7] A. Imhof: **Internal reports from 3 PSI / Industrial Workshops**, Oct. 1996, June & July 1997.
- [8] A. Imhof: **Solar Cement Plants – An interesting challenge for business and science**, *ZKG International* 8 (53), pp. 448-456, 2000.
- [9] A. Imhof, **Calcination of limestone in a solar reactor**, *ZKG International* 9 (54), pp. 504-509, 2000.
- [10] A. Meier: **The Solar Production of Lime**, *BFE Annual Report 2000*, January 2001.
- [11] A. Meier, E. Bonaldi: **The Solar Production of Lime**, *BFE Annual Report 2001*, December 2001.

- [12] A. Meier, E. Bonaldi, G.M. Cella, W. Lipinski, R. Palumbo, A. Steinfeld, C. Wieckert, D. Wuillemin, **Towards the industrial solar production of lime**, *PSI Scientific Report 2001 / Volume V*, p. 31-32, 2002.
- [13] E. Bonaldi, G.M. Cella, W. Lipinski, R. Palumbo, A. Steinfeld, D. Wuillemin, A. Meier, **CO₂ Mitigation in the Lime Industry: Replacing Fossil Fuels with Concentrated Solar Energy**, *Proc. 10th International Lime Association Congress*, Washington D.C., USA, May 7-10, 2002.
- [14] A. Meier, E. Bonaldi, G.M. Cella, W. Lipinski, D. Wuillemin, R. Palumbo, **Design and Experimental Investigation of a Horizontal Rotary Reactor for the Solar Thermal Production of Lime**, *Proc. 11th SolarPACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies*, Zurich, Switzerland, September 4-6, 2002, submitted to *Energy – The International Journal*, 2002.
- [15] **Swiss Patent Application**, December 2002.
- [16] **Internet site of Insultech AG, Wangen b. Olten, Switzerland:** www.insultech.ch. Manufacturing of refractory and insulating material.
- [17] **Internet site of KMT, Kraus Messtechnik GmbH, Otterfing, Germany:** www.mt-gmbh.com/en. Manufacturing of measurement systems.
- [18] **Internet site of Delphin Technology AG, Kuerten, Germany:** www.delphintech.de. Distributes the *MessHaus* data acquisition software.
- [19] **Internet site of Kanthal International, Halstahammar, Sweden:** www.kanthal.com. Manufacturing of SiC heating elements.
- [20] **Method for determination of loss on ignition**, Standard ASTM C25.19
- [21] **Method for determination of reaction rate of lime by a hydration curve**, Standard DIN 1060 T3.10
- [22] E. Bonaldi, **The Solar Production of Lime, 2002 Experimental Campaign Report**, internal project report, September 2002.
- [23] D. Meyer, **Solar Production of Lime, Energy Balance of the Solar Lime Experiments 2002**, Semester Thesis, ETH Zurich (2002).
- [24] M. Gächter, **Calcination – Experimental Validation of a Numerical Model**, Semester Thesis, ETH Zurich (2002).
- [25] F. Nyffenegger, **Methods and Models for CFD Analysis of the Solar Lime Reactor using CFX-4.4**, Semester Thesis, ETH Zurich (2002).
- [26] B.L. Kistler, **A User's Manual for DELSOL3: A Computer Code for Calculating the Optical Performance and Optimal Design for Solar Thermal Central Receiver Plants**, Sandia National Laboratories Livermore, SAND86-8018 (1986).
- [27] **Internet site of the IEA SolarPACES Program:** <http://www.SolarPACES.org>.
- [28] N. Gremaud, **Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse zur Kalkherstellung mittels konzentrierter Solarstrahlen (Economic Evaluation of the Solar Thermal Production of Lime)**, Semester Thesis, ETH Zurich (2002), in German.
- [29] A. Thoma, **Ökologische Betrachtung der solaren Produktion von Kalk (Ecological Evaluation of the Solar Production of Lime)**, Semester Thesis, ETH Zurich (2002), in German.
- [30] A. Meier, E. Bonaldi, G.M. Cella, W. Lipinski, R. Palumbo, A. Steinfeld, C. Wieckert, D. Wuillemin, **Progress towards the industrial solar production of lime**, *PSI Scientific Report 2002 / Volume V*, to be published 2003.
- [31] **Solar Production of Lime**, SolarPACES Annual Report 2001, Task II, Chapter 4.17, 2001
- [32] **Internet site of Carmeuse, Belgium:** www.carmeuse.be, actually the second largest lime producer in the world.

- [33] **Internet site of Cemex, Mexico:** www.cemex.com, actually the third largest cement company in the world.
- [34] **The Solar Production of Lime, Request for Funding to BFE for an Energy Research, Pilot and Demonstration Program**, 3 April 2000; approved by BFE in June 2000.

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

Projekt Druckluft – Ein Energiespeicher der Zukunft

Autor und Koautor	Ivan Cyphelly, Les Brenets, Philipp Brückmann, Davos		
beauftragte Institution	Cyphelly & Co, Les Brenets		
Adresse	Case postale 18, 2416 Les Brenets		
Telefon, E-mail, Internetadresse	026 677 24 43	cyphelly@ran.es	cmr@ran.es brueckmannelektronik@bluewin.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	45375		
Dauer des Projekts (von – bis)	1. April 2002 – 31. März 2004		

Zusammenfassung

Die zwei ersten Phasen A und B (von sechs) sind abgeschlossen, d. h. dass das einfache 1,5 kW-„Kraftpaket“ inkl. Hydrosteuerung, Schwungrad, Elektronik und Elektro-Motor/Generator (Bürstenlos) konstruktiv ausgestaltet wurde und zwecks Prüfläufen mit klassischen Hydraulik-Akkumulatoren (Blasenspeicher) versehen in Davos im Betrieb besichtigt werden kann.

Im Sinne der Arbeitsplanung liegen schon Entwürfe für die Hydroeinheit-Auskoppelung in den Schaltintervallen vor, was die Wirkungsgradoptimierung einleitet, die durch Verminderung der Leerlaufverluste fortgesetzt werden soll: hier sind vor allem die Wirbelverluste des Schwungrades und die Eisenverluste des Elektro-Motor/Generators im Visier.

Die begleitende Untersuchung der Gaslöslichkeits-Effekte hat schon bei den ersten Testreihen mit einer ungünstigen Paarung (Stickstoff/Hydrauliköl auf Mineralbasis) gezeigt, dass die Lösungsdynamik die Löslichkeit (Bunsen/Ostwald) überschattet (das Lösen kann durch die Gestaltung des Flascheneinlasses und der Frischölführung derart stark beeinflusst werden, dass schon jetzt ein Probebetrieb mit dieser Paarung möglich ist!), allerdings hat bisher die Literatur-Auswertung hier nur magere Resultate gebracht und muss verstärkt werden.

Durch aktive Teilnahme an Energiespeicherungs-Kolloquien und EU-Netzwerken hat sich ein unmittelbares Anwendungsfeld für die einfache Flüssigkolben-Speichertechnik herauskristallisiert, und zwar die Domäne kleiner Speicherkapazitäten mit grosser Leistung, ein Gebiet in das Bleibatterien kaum eindringen können, da deren Nennleistung fest an die Nennkapazität gebunden ist; diese Tatsache soll im weiteren Verlauf des Projektes mitberücksichtigt werden, ebenso wie die Eignung der Interface-Lösung für grössere Ausgleichssysteme bis hin zum Langzeitspeicher.

Projektziele

Die Vorteile, die das Speichern von Energie durch Verdichten von Gasen gegenüber Bleibatterien verspricht (s. Anhang I) – insbesondere dank des Kraftübertragungssystems **BOP (Batterie mit Oelhydraulik und Pneumatik)** – sollen anhand des einfachen Flüssigkolbenspeichers (Speicher Typ A) nachgewiesen werden, und zwar insbesondere hinsichtlich des erreichbaren **Wirkungsgrades** und der **Anpassungsfähigkeit** an jedwelches Last- und Speisekollektiv: erst die Erhärtung der Berechnungen durch Messdaten wird die Skepsis überwinden können, die logischerweise einem aus Uralt-Bausteinen zusammengefügt System ohne Hightech-Glamour entgegengebracht wird, nach dem Motto, dass sicher etwas so altertümliches schon lange auf dem Markt wäre falls nicht versteckte Mängel existierten! Der erfolgreiche Abschluss dieses Projektes würde also einer Weiterentwicklung über das Interface-System (Speicher typ B) das Tor öffnen, deren Machbarkeit durch die in Anhang II zusammengestellten Bedingungen logisch begründet wird. Die Umsetzung dieser Konzepte führt dann zu einer ganz neuen Energiekette mit erstaunlichen Eigenschaften wie die Möglichkeit einer augenblicklichen Aufladung bzw. Aufteilung der gespeicherten Energie, einer genauen und alterungsunabhängigen Ladezustandserfassung und vieles mehr, wobei die Konkurrenzfähigkeit der Kostenstruktur durch die Verwendung von Behältern der eingespielten Gasindustrie recht verlässlich voraussehbar ist.

Neben vielen der klassischen Anwendungen der Speichertechnik, die durch BOP meist besser und preiswerter wahrgenommen werden könnten sind auch bisher nicht realisierbare Konzepte in Reichweite, so insbesondere die sog. *split storages* für autonome Regalsysteme und Querlifte, bis hin zu originellen Transportsystemen wie der *ZEBRALIFT* der Fa. *Horlacher/Möhlin* : hier wäre zudem die hohe **Energiedichte** des B-Typs entscheidend, die durch den hohen Reifegrad der standard-Gasflaschen ermöglicht wird, ganz zu schweigen von den Kohlefaser-Vollkunststoff-Behältern für *CNG* nach *ISO11439*. Hier könnte die BOP einen grossen Teil der *SUPERCAP*-Anwendungen wegschnappen, da deren Energiedichte mit ca. 2 Wh/l noch unter dem A-Typ liegt.

Ziel des Projektes ist also die fundierte Darstellung der BOP-Potentialitäten als **Energiespeicher mit Zukunft**, belegt durch Erhebungen am 1,5-kW –Funktionsmuster.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Vier Aufgaben wurden in diesem ersten Monaten parallel verfolgt, wovon die ersten drei direkt Hardware produzieren und die letzte die wissenschaftliche Basis erweitert, wozu auch eine Auseinandersetzung mit anderen Speichertechnologien gehört, die teilweise die Züge einer vorgezogenen Marktanalyse annimmt:

- 1) **Der Aufbau des Transformators**, in der vereinfachten Version (ohne Kupplung und ohne Optimierung des Wirkungsgrades, aber schon mit angepasstem Funktionsblock) erfolgte bei der Fa. *Brückmann Elektronik, Davos* (siehe Fig. 1), wobei die Hauptteile von den Firmen *Prime, La Bresse* (Funktionsblock), *RHW, Baume-les-Dames* (Schwungrad mit Trommel), *Volvo/Parker* (Hydraulik-Motor/Pumpe) und *Bosch/Rexroth, Buttikon* (4-Wege-Schieberventil NG 10) stammen. Die Regie für die Hydraulik-Auslegung samt Verrohrungen wurde von der Fa. *Heldstab, Davos* unter Anleitung von *Cyphelly & Co* ausgeführt, mit Koordinierung seitens *Brückmann Elektronik*. Der Entwurf und die Umsetzung der elektronischen Steuerung des Transformators (Ansteuerung der Schieberventil-Spulen zwecks Drehzahlregelung des Schwungrades) bildet den Schwerpunkt dieser Phase, wobei schon gegenüber den käuflichen Elemente beträchtliche Einsparungen an der Steuerleistung erreicht wurden. (ca. 7W bei schneller Schaltung <20 ms). Diese Transformator im Rohbau nimmt ca. 330W auf (schätzungsweise 80W für das Schwungrad, 150W für die Hydraulik und 100W für den Generator/Motor von *Bartholdi, Koblenz*): hier muss die Verlustminderung einsetzen.

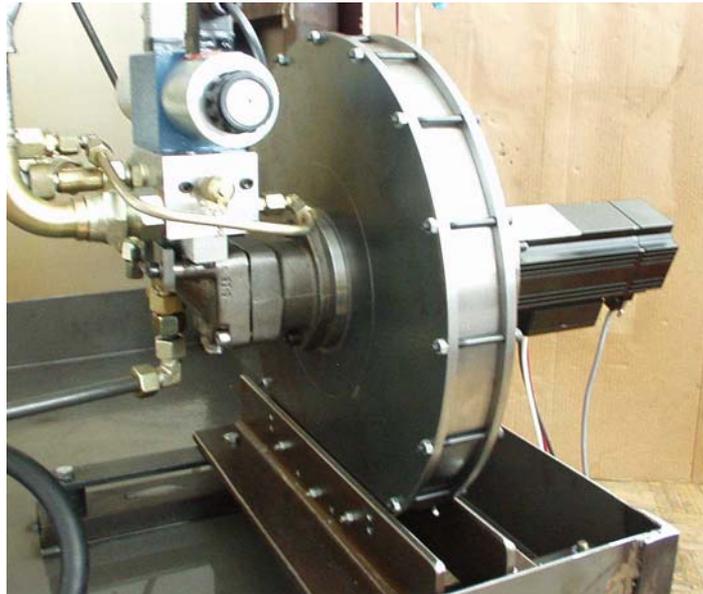


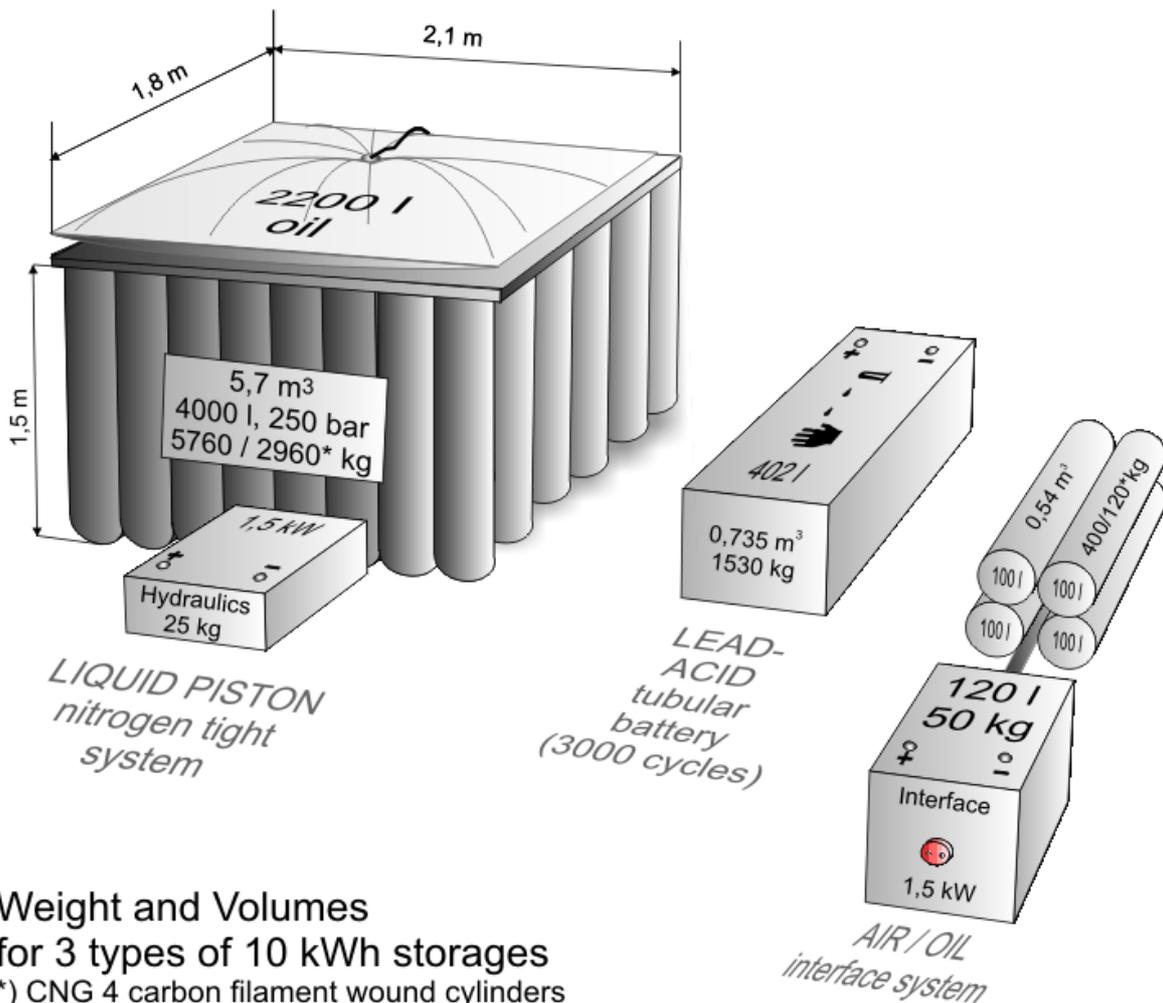
Bild 1: Prüfaufbau mit Schwungrad (in der Trommel), bürstenlosem Motor/Generator (schwarz) und 4-Wegeschieber auf Hydromotor/pumpe

- 2) **Die Suche nach dem optimalen Motor/Generator** wurde von *Cyphelly & Co* in direkter Zusammenarbeit mit *Brückmann Elektronik* vorangetrieben, wobei schon jetzt vier Möglichkeiten geprüft werden (elektronisch kommutierte Einheit der Fa. *Bartholdi, Koblenz*, der 4-Bürsten-Motor *Leeson* aus dem Projekt „schnelle Füllung“, ein Bürsten-Scheibenläufer sowie ein Bürstenloser Scheibenläufer der Fa. *Perm-Motor, Breisach*), die mit wenigen Handgriffen auf dem Prüfstand ausgewechselt werden können. Die optimale Parameter-Paarung soll ein Minimum an Leerlaufverlusten mit einem höchstmöglichen Wirkungsgrad bei Nennleistung vereinen, der Stand ist vorläufig auf 30W/85% (*Bartholdi*) und 50W/92% (*PermMotor*); die Wunschvorstellung liegt bei 10W/92%, die vermutlich nur mittels Huckepack mit einer kleinen eisenlosen Maschine oder durch variablen Spalt erreicht werden kann.

Die Suche nach einem guten Motor/Generator dient den „Wire-to-Wire“-Anwendungen, wogegen oft „Wire-to-Shaft“ (z.B. Photovoltaik zu Mühlenantrieb) oder „Shaft-to-Shaft“ (z.B. Windrad zu Kühlkompressor) gesucht werden, bei denen sich die Wirkungsgrad-Problematik ganz anders darstellt, meist mit überwältigendem Vorteil zugunsten von BOP.

- 3) **Die Untersuchung von günstigen Paarungen Gas/Flüssigkeit** als Daueraufgabe im Rahmen dieses Projektes wird versuchsmässig von der Fa. *Newrock, Zruc* betreut, die hierfür Teile ihrer Hochdruckbehälter-Prüfeinrichtung umgebaut hat. Die ersten Resultate zeigen, dass die Diffusion des Gases in der Flüssigkeit (hier Stickstoff in Hydrauliköl) sehr langsam ist und von der Füllart abhängt: bei günstigem Vorgehen schwimmt offensichtlich ein wenig durchlässiger Schaumpfropfen auf der Oel-Oberfläche und bleibt extrem stabil während Tagen oder sogar Wochen, das entnommene Oel bleibt klar solange der Spiegel nicht allzustark sinkt, hier ist ein weites Forschungsfeld zu betreten, das den Umfang dieses Projektes vermutlich überschreitet. Die dazugehörige Literatur-Recherche wurde von der UNI Augsburg übernommen.
- 4) **Der Erfahrungsaustausch und der Vergleich mit anderen Speichersystemen** wurde durch Teilnahme an verschiedenen Konferenzen vorangetrieben, wobei auch die Beiträge über BOP kritisch durchleuchtet und eingehend diskutiert wurden, insbesondere an zwei VDI-Tagungen in Würzburg (*VDI-Berichte 1681 (1) und 1734 (2)*); ausserdem erlaubt die Beteiligung an einem EU-Speichertechnologie-Netzwerk (*INVESTIRE*) über die Fa. *Alternativas CMR, Spanien* und mit Unterstützung der Fa. *Dynatex, Morges* die klare Orientierung der Ausgestaltungen und eine begründete Positionierung der BOP-Technologie gegenüber Elektrochemischen Speicher, Schwungradspeicher, Supercaps,

Supraleiter, Brennstoff-Zellen usw. Ein diesbezüglicher Bericht seitens des Netzwerkes wird im ersten Halbjahr 2003 erscheinen, aber in grober Zusammenfassung kann schon jetzt gesagt werden, dass in den Hauptkriterien für stationäre Wire-to-Wire Speicher (Zyklusfestigkeit, Energieerfassung, Preis, Lebensdauer und Umweltbelastung > Grauernergie-Analyse seitens *Newrock* in Anhang III) oberste Bewertungen erreicht werden und dank Sondereigenschaften wie schnelles Laden, grosse Auswahl an Behältertypen (ultra-leichte Kohlenfaserzylinder bis zu preiswerten Stahlflaschen) und fast unendliche Lagerbarkeit sicherlich schnell Teilmärkte erobern kann (eine detaillierte vergleichende Darstellung der Speichertechnologien mit Hydraulik ist auch auf Seite 188 von (3) zu finden, wo schon bestehende Anwendungen erwähnt werden; im gleichen Werk auf Seite 85 ist die Methode zur Spaltverlustbestimmung in drehenden Hydraulikmaschinen aufgeführt, ein entscheidendes Kriterium bezüglich des Herzstückes des BOP-Konzeptes).



Weight and Volumes for 3 types of 10 kWh storages

*) CNG 4 carbon filament wound cylinders

Bild 2: Vergleich zwischen BOP und Panzerplattenbatterien; Supercaps, SMES und langsamlaufende Schwungradspeicher sind in der Baugrösse dem Flüssigkolben (A) ähnlich, Faser-Schwungradspeicher liegen zwischen Panzerplatten-Batterie und Interface-BOP (B). (> (2))

Nationale Zusammenarbeit

Der inländische Beitrag zum BOP – Projekt besteht vor allem aus der Beratungsarbeit der verschiedenen Zulieferfirmen im Hydraulikbereich und dem Einsatz in einem vertraglichen Rahmen von *Brückmann Elektronik*, der bis zur kreativen Begleitung von Teilentwicklungen reicht.

Eine Zusammenarbeit im EPFL mit Prof. Favrat vom LENI (*Laboratoire d'Énergétique Industrielle*) wurde erwogen und mittels Korrespondenz-Austausch mit Besuch in Lausanne ausgelotet: die Arbeiten in Lausanne betreffen aber zurzeit die Ausstattung von Antriebssystemen mit Supercaps, (wobei auch ein Handwerkzeug-Pneumatiksystem mit einem Niederdruck-Behälter optimiert wurde), wogegen das BOP-Projekt das Wandlersystem zwischen Luft und Nutzenergie derart gestalten will, dass annehmbare Wirkungsgrade mit grosser Lebensdauer garantiert werden können. Eine Hilfestellung auf Universitätsebene wäre nur dann sinnvoll und willkommen, falls ein Institut sich dieser Problematik annehmen würde, die nur bedingt mit speziellen Optimisierungs-Algorithmen für Mikroprozessoren zu tun hat: es ist also ein weiteres Vortasten erwünscht.

Internationale Zusammenarbeit

Die Beteiligung über *Alternativas CMR* am INVESTIRE-Netzwerk (CONTRACT No ENK5-CT-2000-20336 Thematic Network) hat mit Hilfe von *Dynatex, Morges* – Herr Michel Viloz eine reichhaltige Ernte an Informationen eingebracht, insbesondere im Rahmen des *Work Package Storage Technology 8 (Pneumatic Storage / Compressed Air)*; als grenzüberschreitende Zusammenarbeit kann auch die Aufnahme der Fa. *Newrock, Zruc* in das Projekt bewertet werden, die insbesondere in der Faser-Behältertechnologie zu Hause ist (> Anhang III), ebenso wie die Beratung von Prof. M. Guillon, *Vernou-en-Sologne*, der u.a. durch die Integration von hydraulischen Speichertechnologien in Flugzeugen und Raketen bekannt ist (>3).

Bewertung 2001 und Ausblick 2002

Da das Projekt erst im 2. Semester an lief sind (noch) keine Rückschläge zu verzeichnen, allerdings fallen die Hürden auf, die beim quellenmässigen und intellektuellen Eindringen in die Dynamik der Gasdiffusion in Flüssigkeiten auftauchen, so dass man z.Zt. überspitzt feststellen muss, dass die Maschine läuft aber wir wissen noch nicht warum. Die erste Korrektur betrifft somit den erhöhten Einsatz in der diesbezüglichen Literatur-Aufbereitung.

Im direkten Bezug auf die eingangs erwähnten Projektziele galt es auch, das Fehlen an Hightech-Glamour abzubauen, und zwar über eine didaktisch wirkende und schnell nachvollziehbare Begründungskette deren vorläufiger Ansatz in Anhang II festgehalten ist, wobei im Anhang IV die Entwicklungsaufgaben aufgeführt sind, die sich aus dieser Wirkkette ergeben, sowie die Hürden, die zu erwarten sind. Hierfür ist die Bestandaufnahme von Prof. M. Dehli, *Esslingen* ausserordentlich hilfreich, zumal hier die Wirkung einer vervielfältigung der Kompressionsstufen bis hin zur reversiblen Isothermen Verdichtung (die einer unendlichen Stufenzahl von isentropen Verdichtungen entspricht) eindrücklich beschrieben und begründet wird. (siehe (1), Seite 179): hier knüpft ja das BOP-Prinzip an, das auf einen Wärmeaustausch während der Kompression/Entspannung beruht und dies dank einer topologischen Ausgestaltung ohne erheblichen Steuerungsaufwand ermöglicht.

Im Jahr 2003 steht sinngemäss die Verlustverminderung des Transformators auf dem Programm, die vor allem das Schwungrad (Umbau der Topologie? Heliumhülle? Lagerung?) und die Hydraulik (Entkoppelung, Druckabfälle, Steuerung, Lärm) betrifft.

Referenzen

- [1] **Druckluft-Erzeugung, Aufbereitung, Verteilung, Anwendung, Planung** VDI- Bericht 1681, Tagung Veitshöchheim 23/24 April 2002, insbesondere M. Dehli: *Untersuchungen zur energiesparenden Druckluftherzeugung mit ein- und mehrstufigen Verdichtern*, Seite 179, ISBN 3-18-091681-8
- [2] **Energiespeicher-Fortschritte und Betriebserfahrungen** VDI- Bericht 1734, Tagung Veitshöchheim 5/6 November 2002, insbesondere *Vergleich der Speicherenergien SMES / Schwungrad / Batterie / Kondensator*, Seite 68, ISBN 3-18-091734-2

- [3] Marcel GUILLON: **Commande et Asservissement Hydrauliques et Electro-hydrauliques**, insbesondere Energieinhalte von Druckspeichern (Seite 184), Berechnung von Verlusten in rotierenden Spaltsystemen (Seite 84) und Vergleich von Energiespeichern mit Hydraulik (Seite 188). Tec-Doc Lavoisier, 1992, **ISBN 2-85206-756-0**

ANHANG I

VERGLEICH ZWISCHEN BOP & PANZERPLATTEN-BLEIBATTERIEN

Eigenschaft / Bezeichnung	BOP – Speicher	Bleibatterie
Erfassung des Ladezustandes	<u>genau mittels Manometer</u>	über Spannung; ungenau da altersabhängig, Messung bedeutet Betriebsunterbruch.
Gefahrenpotential	<u>Leckstrahl, ansonsten Ex.Schutztauglich</u>	Knallgas am Ende des Ladevorganges / Säure
Maximale Lade- bzw. Entladeleistung	<u>beliebig, hängt von der Hydraulikauslegung ab</u>	Speicherkapazität begrenzt Strom auf 0,1Ah
Korrosion durch Stratifizierung der Säure	<u>keine, kann überdimensioniert werden</u>	sehr stark, falls Vollaftung nicht erreichbar
Spannungsschwankungen	<u>5%, durch Schwungradregelung gegeben</u>	- 11,5 % / +20% (Standard-Ladungen)
Selbstentladezeit mit Erhalt der Spannung (40C,10kWh,1kW)	14 Tage	<u>ca. 180 Tage</u>
Selbstentladezeit ohne Erhalt	<u>Jahre</u>	ca. 180 Tage
Andauernde Vollentladung	<u>kein Schaden</u>	Totalschaden
Erhalt der Speicherkapazität	<u>Dauerfest</u>	Abnahme mit Alter & Entladegeschw.
Geräuschbildung	intermittierend 70dB	<u>kein Geräusch</u>
Zyklenfestigkeit	<u>>15000 (ISO 11439)</u>	stark begrenzt, die folgenden Angaben gelten bei 3000 Zykl. / 5h
Wirkungsgrade (Welle-Welle) (Strom-Strom)	A: <u>84%</u> B: 68% A: 68% B: 60%	65%(neu), 50%(alt) <u>80%(neu)</u> , 60%(alt)
Grosshandelspreis bei 10 kWh in EUR / Wh	A: 1,0 B: <u>0,1</u> / 0,4	0,3 – 0,5
Energie pro Gew. (Wh/kg)	A: 1,75 B: 23 / <u>50</u>	6-9
Energie pro Vol. (Wh/l)	A: 1,6 B: <u>24</u>	13-14

NB.: die erste Zahl beim B-Speicher bezieht sich auf Stahlspeicher, die zweite auf Vollkunststoff-Kohlefaserspeicher

ANHANG II
CYPHELLY & Cie

ENERGIESPEICHERUNG IN GASEN

Bedingungen für konkurrenzfähige Energiespeicherung in verdichteten Gasen	Lösungsansatz für beide BOP – Systeme	
	Flüssigkolben (Syst.A)	Interface (Syst.B)
Höchste Wirkungsgrade mittels Isothermer Verdichtung und Entspannung	Dank Wärmeaustausch mit der Umgebung während des Prozesses	
	Der Arbeitskolben und das Speichervolumen sind identisch, daher vorzüglicher Wärmeaustausch bei langsamem Vorgang.	Wärmetauscher im Arbeitskolbenraum kombiniert mit Ljungström-Effekt (thermischer Haut-Effekt)
Genaue Steuerung der Entspannung (bei mehrstufigen Kompressoren zu kompliziert)	Fliessender Übergang ohne Verschiebungsphase, daher keine Steuerung erforderlich	Nur 1 Ventil im Strang steuert den Übergang von Verschiebung zu Entspannung dank der 2-Stufen-Topologie, die erst durch den Wegfall der thermischen Begrenzung möglich wird
Anpassung der Leistung beim Laden und bei der Entnahme (Ziel: 1 : 100)	Pulsdauermodulierung im Hydraulikteil mit Glättung durch Schwungrad; dies ist möglich dank der winzigen Trägheit zwischen Motor/ Pumpe und Gas in beiden Versionen.	
... und entsprechender Verringerung der Leerlaufverluste	Durch Trennung der Hydraulik vom Schwungrad während den Schulpausen.	
Grosse Lebensdauer bei annehmbaren Kosten	Die Ausgestaltung als geschlossenes System mit Stickstoff-Füllung sichert Korrosionsfreiheit.	Das kleine Speichervolumen gefüllt mit Luft erlaubt den Einsatz von hochwertigen Materialien.
... und grosser Betriebssicherheit	Die grösste Panne ist durch das Auswechseln der steckbaren Hydraulik-Baugruppe zu beheben, die nur einen Bruchteil des Preises und des Gewichtes ausmacht.	

ANHANG III

COUT ENERGETIQUE DE LA FABRICATION DE RESERVOIRS DE TYPE CNG4
Réservoirs haute pression réalisé par bobinage filamentaire verre/époxy ou carbone/époxy
sur liner polyéthylène

Volume 100l Pression de travail 200bars

2° Cas Réservoir CARBONE/EPOXY Pression d'éclatement supérieure à 600bars
 Liste des matières premières, masse, et coût énergétique par poste

fabrication polyéthylène	9kg (1)	198kWh	
rotomoulage du liner		9kWh	
laiton (pour valve)	3kg (avant usinage)		????
usinage valve		3kWh	
bobinage filamentaire		1kWh	
époxy+durcisseur	13kg (2)	286kWh	
acétone de nettoyage	1l (3)	1kWh	
fibres de carbone	21kg (4)	892kWh	
étuvage		1kWh	
essais réservoirs (dont essai hydraulique)		1kWh	
déplacements pour livraison	(5)	12kWh	
"Frais Généraux" énergétiques	(6)	1kWh	
sous-total		1405kWh	
+7% pertes diverses	(7)	98kWh	
total		1503kWh	

(1) 22kWh/kg PE

(2) 22kWh/kg époxy et durcisseur (= 2fois l'équivalent pétrole ??) A préciser

(3) 16kWh/kg soit 12kWh/l acétone, comptée 1,2kWh/l car supposée recyclée 10 fois

(4) 42,5kWh/kg fibre de carbone (ordre de grandeur)

(5) Nous avons pris 1litre d'Equivalent Pétrole à titre indicatif.

(6) Consommations énergétiques chauffage, ventilation, bureautique, bloc sanitaire, évalués 10000kWh amortis sur 10000 réservoirs (annuels)

(7) (4% pertes matières premières en cours de fabrication,

2% rebuts de fabrication,

1% réservoirs ayant subis essais destructifs, donc non commercialisables)

P.S. Les coûts énergétiques des postes mineurs sont seulement indicatifs!

Par exemple la consommation de l'étuve dépend de ses dimensions, de son isolation thermique, de son taux de remplissage, du taux d'avancée de la réaction (exothermique) au moment de l'entrée en étuve....

Newrock HIWIND
 Tel/fax 00 420 327 531 418

P.S. 58

28522 ZRUC

Tchéquie
 newrock@pvtinet.cz

ANHANG IV

ENTWICKLUNGSAUFGABEN und WICHTIGSTE HÜRDEN

Problembeschreibung	Lösung A (Flüssigkolben)	Lösung B (Interface)
Effizienter HYDRAULIKTRANSFORMER Gas / Drehzahl	Überschaubar, da käufliche Elemente eingesetzt werden ohne grosse Änderungen <i>Läuft auf Prüfstand</i>	Komplex, da stark abgewandelte Hydraulikelemente zu erarbeiten sind <i>In der Entwurfsphase</i>
SCHWUNGRAD mit aut. Kupplung zum Transformier hin.	Iterativer Vorgang mit vielen kleinen Verbesserungen um unter 10 W bei 3000 Upm und 0,5 kgm ² zu kommen <i>Läuft auf Prüfstand in erster Version</i>	
Geeignete HYDRAULIK-FLÜSSIGKEIT	Umfangreich und ungewiss soll bei freier Oberfläche kleinstmögliche Gaslösung (Bunsenkoeff.) aufweisen, damit Speichergas mit einfachen Mitteln zurückgefördert werden kann.	Nur ca. 5 Möglichkeiten: soll bei freier Oberfläche zündhemmend sein (Diesel-effekt), hier ist der Bunsenkoeff. zweitrangig; da das Ölvolumen klein ist, ist die Auswahl nicht Preisrelevant
Anzuwendendes NORMENWERK & rechtliche Aspekte	Der Einsatz von Industrie-Gasflaschen muss TÜV-geprüft werden; mittlerweile können Geräte mit Hydro-Akkus (Blase/Kolben) in Betrieb gehen (hoher Preis)	Hier können die Industrie-Gasflaschen bedenkenlos gebraucht werden (Saug-trocknung). Bei Einsatz von CNG 4: BAM-Verträglichkeitsprüfung des Liners .
MOTOR/GENERATOR für „wire-to-wire“ Betrieb	Befriedigende Wirkungsgrade (>90%) werden mit mehreren Produkten erreicht, jedoch mit unannehmbaren Leerlaufverlusten (Leistungsaufwand bei Spannungserhalt); es werden einige Lösungswege untersucht, entweder durch inneren Umbau oder durch Zuschalten. <i>Stand: 35W bei 4500 Upm bei Spannungserhalt</i>	
ANWENDUNGEN mit Anpassungen	Als Konkurrenzprodukt zur Bleibatterie braucht die BOP kaum besondere Ausgestaltungen, vorausgesetzt die oben aufgeführten Aufgaben werden bewältigt. Die erwähnten Eigenschaften der BOP erlauben jedoch –insbesondere dank der schnellen Aufladbarkeit–eine Fülle von Anwendungen im Bereich grosser Leistungen bei kleiner Speicherkapazität, so der Querlift der Fa. HORLACHER, der für eine Leistung von 10 kW mit einer Speicherung von 0,5 kWh auskommt, mit Aufladung an den Endstationen: dies ist eine Sonderkonstruktion!	