

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.

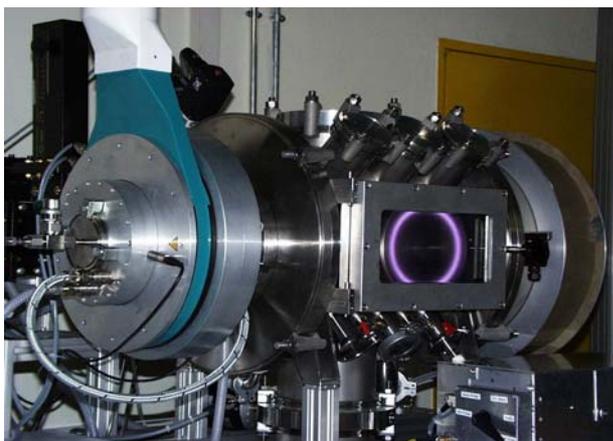


Fig. 4a: HV-Plasmakammer an EIG

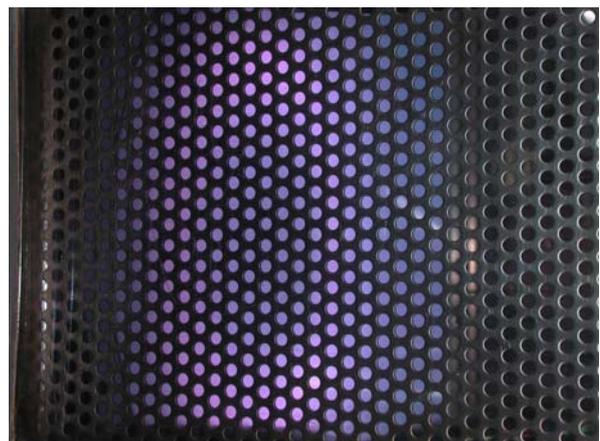


Fig. 4b DC-Magnetron Entladung: Titanoxid

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).

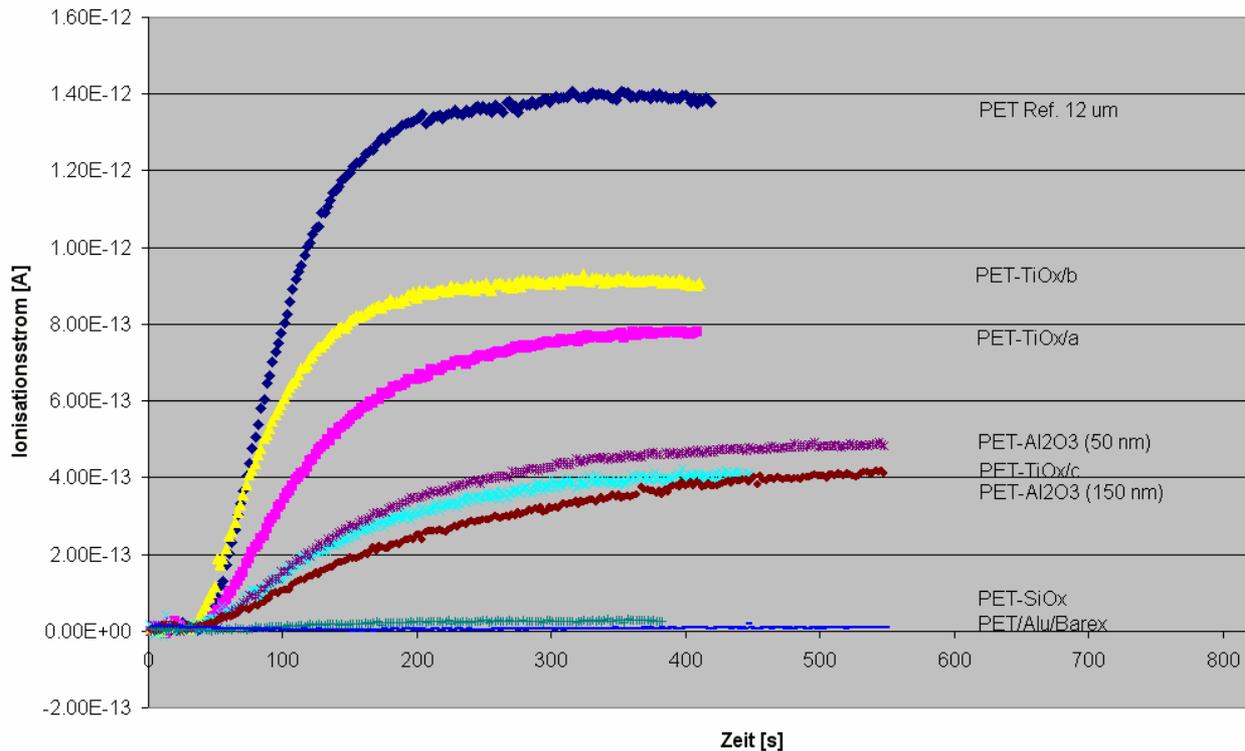


Fig. 5: Permeation von Sauerstoff bei 23 °C und 2 bar in Funktion der Zeit.
 Die Proben PET-Referenz (12 µm), PET-SiO_x und PET/Alu/Barex sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

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.

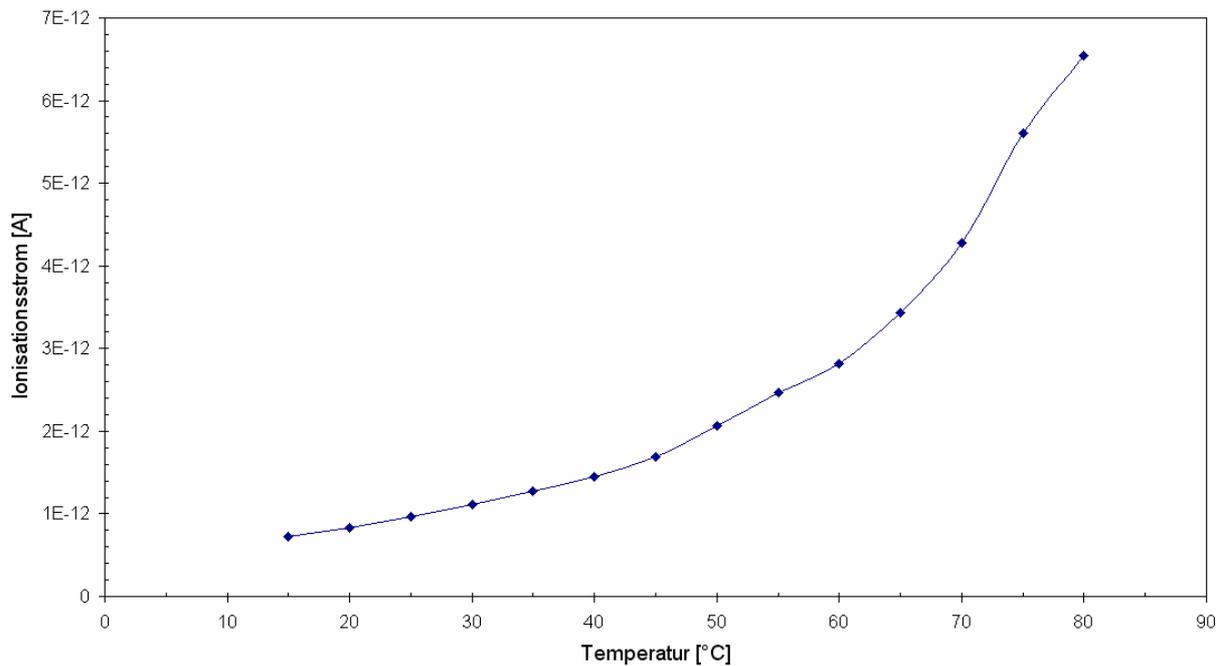


Fig. 6: Temperaturabhängigkeit der Sauerstoff-Permeation durch eine PET-Folie (12 μ m).

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) abzuschneiden.

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.