



INSTORAGE

Innovative Storage Technologies



PROJEKTBERICHT 12.02.2023

Projektteam:

REITGRUBER MARIA, MAIER MATTHIAS, RINNHOFFER CHRISTOPH, ROSENZOPF THOMAS, WECHNER LUKAS

shiftTank Mentor

Dr.mont. Dipl.-Ing. Christoph Ponak

Dipl.-Ing. Anna Traupmann

Kurzfassung Deutsch

Um die Dekarbonisierungsziele des Paris Agreements zu erreichen ist der Ausbau erneuerbarer Energien unerlässlich. Da diese Form der Energieerzeugung nicht gesteuert werden kann und je nach Wetterlage schwankt sind Energiespeicher ein wichtiger Baustein der erfolgreichen Energiewende.

Dieser Bericht beschäftigt sich mit innovativen Speichertechnologien die in Zukunft zur Zwischenspeicherung von Energie verwendet werden können. Die Analyse fokussiert sich dabei auf Technologien die noch im frühen Entwicklungsstadium sind, aber großes Potential für zukünftige Anwendungen haben. Dabei werden der Status Quo, wirtschaftliche, sowie technologische Aspekte der Technologien aufgezeigt und mögliche zukünftige Anwendungen diskutiert. Im Zuge dieser Untersuchung werden elektrische Energiespeicher, Wasserstoffspeicher, erneuerbare Treibstoffe und thermochemische Wärmespeicher analysiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass Metall-Luftbatterien und Flüssigmetallbatterien bei einer Reduktion der Herstellungskosten großes Potential zum großflächigem Einsatz durch ihre hohe Energieeffizienz und Rezyklierbarkeit haben. Die Speicherung von Wasserstoff in LOHC, in Feststoffen oder in Form einer Power Paste sind noch in der frühen Entwicklungsphase haben jedoch hohe Energiedichten und einen einfachen Transport als Vorteil. Bei erneuerbaren Treibstoffen ist die schon bestehende Infrastruktur der größte Vorteil. Sorptionsspeicher haben als zukünftige Wärmespeicher ein großes Potential durch ihre hohe Energiedichte, für einen großflächigen Einsatz ist aber noch viel Forschung im Bezug auf Materialien, Wärmeübergang und dem Systemaufbau notwendig.

Abstract

In order to achieve the decarbonisation goals of the Paris Agreement, the expansion of renewable energies is indispensable. Since this form of energy generation fluctuates depending on the weather, energy storage systems are an important component of the successful energy transition.

This report discusses innovative storage technologies that can be used in the future for the intermediate storage of energy. The presented analysis is limited to technologies that are still in the early stages of development but have great potential for future applications. The status quo, economic and technological aspects of the technologies are presented and possible future applications are discussed. In the course of this report, electrical energy storage, hydrogen storage, renewable fuels and thermochemical heat storage are analysed. The results show that metal-air batteries and liquid metal batteries have great potential for large-scale use due to their high energy efficiency and recyclability if the manufacturing costs are reduced. The storage of hydrogen in LOHC, in solids or in the form of a power paste are still in the early development phase, but have high energy densities and easy transport as an advantage. For renewable fuels, the infrastructure already in place is the biggest advantage. Sorption storage systems have great potential as future heat storage systems due to their high energy density, but a lot of research is still needed in terms of materials, heat transfer and system design for large-scale use.

Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

CAPEX – Capital Expenditures

OPEX – Operational Expenditures

DoD – Depth of discharge

LCOS – Levelised cost of storage

TRL – Technology Readiness Level (wurden basierend auf Recherchen abgeschätzt)

MRL – Market Readiness Level (wurden basierend auf Recherchen abgeschätzt)

Inhaltsverzeichnis

1	Erklärung der Vorgehensweise	7
1.1	Problemstellung	7
1.2	Zielsetzung	7
2	Elektrische Energiespeicher	8
2.1	Beschreibung der Technologien	8
2.1.1	Metall-Luft Batterie	8
2.1.2	Flüssigmetallbatterie	14
2.1.3	Superkondensatoren	20
2.2	Status Quo – Reifegrad	23
2.3	Wirtschaftliche Evaluierung	23
2.4	Technologische Evaluierung	24
2.5	Ökologische Betrachtung	25
3	Wasserstoffspeicher	26
3.1	Erklärung der Technologien	26
3.1.1	Liquid organic hydrogen carrier (LOHC)	26
3.1.2	Power Paste	42
3.1.3	Wasserstoffspeicherung in Feststoffen	49
3.2	Status Quo – Reifegrad	52
3.3	Wirtschaftliche Evaluierung	52
3.4	Technologische Evaluierung	53
3.5	Ökologische Betrachtung	54
4	Erneuerbare Treibstoffe	55
4.1	Erklärung der Technologien	55
4.1.1	Metal Fuels	55
4.2	Synthetische, erneuerbare Treibstoffe	65
4.2.1	Technologien	65
4.2.2	Überblick & SWOT Analyse	68
4.2.3	Ausblick	68
4.3	Status Quo – Reifegrad - Wirtschaftliche Evaluierung	69
4.4	Technologische Evaluierung	70
5	Thermochemische Wärmespeicher	71
5.1	Sorptionsspeicher	72
5.2	Sorptionsmittel	73
5.3	Status Quo	74
5.4	Ausblick	76
6	Überblick zu den Technologien	78

6.1	Elektrochemische Energiespeicher	78
6.2	Erneuerbare Treibstoffe	79
7	Zusammenfassung	80
8	Anhang	83
8.1	Readiness Levels	83
9	Abbildungsverzeichnis	84
10	Literaturverzeichnis	

1 Erklärung der Vorgehensweise

1.1 Problemstellung

Die Integration erneuerbarer Energien in das Energiesystem bringt viele Herausforderungen mit sich. Um die zeitliche und örtliche Diskrepanz der Erzeugung und Nutzung zu lösen, gibt es verschiedene Ansätze, die gemeinhin als Flexibilisierungsoptionen bezeichnet werden. Je mehr volatile Energiequellen (Windkraft, Photovoltaik) in das Stromnetz eingebunden werden, umso mehr Bedeutung gewinnen diese. Volatiles Erzeugungsverhalten gepaart mit nur teilflexiblem Lastverhalten bedingen Zeiten, in denen die Stromproduktion erneuerbarer Energien größer als die nachgefragte Leistung ist, und Zeiten, in denen Gegenteiliges der Fall ist. Es gilt, Stromproduktion in Zeiten von Überdeckung zu nutzen, sowie Unterdeckungen zu füllen. Ein essenzielles Instrument, um diese Aufgabe zu bewältigen, wird die Speicherung von Energie sein - sowohl im elektrischen Bereich als auch sektorenübergreifend (Wärme, chemische Energieträger). Heutzutage sind als elektrische Energiespeicher primär Pumpspeicherkraftwerke und auch in geringem Ausmaß Lithium-Ionen-Batterien in Verwendung. Der Mammutaufgabe, stark volatile erneuerbare Energien großflächig in das Energiesystem zu integrieren, sind sie allein aber nicht gewachsen. Es wird Disruptionen bei der Speicherung elektrischer Energie, aber auch viel stärkere Kopplung verschiedener Energieformen benötigen. Die Schnittstelle zwischen elektrischer Energie und anderen Energieformen wird im Allgemeinen als Power-to-X bezeichnet, wobei Power-to-H₂ zurzeit im Rampenlicht steht. Wasserstoff wird üblicherweise unter Hochdruck gespeichert, was eine aufwändige Prozesskette und Sicherheitstechnik bedingt - neue Speicherkonzepte könnten hier Abhilfe schaffen. Andere Power-to-X Verfahren wie z.B. Power-to-Heat oder Power-to-Liquids sind teilweise schon in Verwendung und werden in Zukunft an Bedeutung gewinnen. Auch diese sind auf geeignete Speicher angewiesen, welche in diesem Bericht untersucht werden.

1.2 Zielsetzung

Nicht nur der elektrische Energiesektor, sondern auch Wärmeversorgung, Mobilität und industrielle Prozesse müssen stark dekarbonisiert werden, wobei aus genannten Gründen Energiespeicher notwendig sein werden. Wir haben uns als Ziel gesetzt, dafür in Frage kommende Technologien qualitativ als auch quantitativ mithilfe relevanter Kennzahlen zu analysieren und einen Ausblick zu geben. Der Fokus liegt hierbei auf elektrischer Energiespeicherung, H₂ – Speichern sowie erneuerbaren Treibstoffen. In diesen Sektoren wurden teils stark disruptive, aber auch viel diskutierte Technologien auf Basis einer einheitlichen Kennzahlenanalyse untersucht und miteinander verglichen. Dieser Bericht soll ein Überblick über deren Funktionsweisen und Anwendungsgebiete sein sowie eine kontextbasierte Evaluierung der Technologien darstellen.

2 Elektrische Energiespeicher

In diesem Kapitel werden Energiespeicher behandelt, deren Input & Output elektrische Energie ist.

2.1 Beschreibung der Technologien

2.1.1 Metall-Luft Batterie

2.1.1.1 Überblick

Metall-Luft Batterien sind schon seit Mitte des 20. Jahrhunderts Gegenstand der Forschung, nun stehen sie erneut im Fokus. Durch die Änderung hin zu mehr elektrischen Anwendungen vor allem in der Mobilität, werden Speichertechnologien für CO₂ arme Energie mit hoher Energiedichte benötigt. Metall-Luft Systeme können hier einen wichtigen Beitrag leisten da zumindest die theoretischen Energiedichten, die der etablierten Li-Ionen Technologie übertreffen (z.B. Zink-Luft 1085 Wh/kg, Lithium-Luft 3463 Wh/kg, Li-Ionen 250 Wh/kg) [1, 2, 3, 4]. Als Anodenmaterialien werden Metalle wie Aluminium, Magnesium, Zink, Silizium, Natrium und Lithium untersucht [1, 2]. Zink als Beispiel kommt in großen Mengen vor, ist gut rezyklierbar und zeichnet sich durch hohe Sicherheit, Umweltfreundlichkeit und damit verbunden geringen Kosten aus. Im Folgenden wird auf das Zink-Luft System etwas näher eingegangen. [5]

2.1.1.2 Technische Beschreibung

Der klassische Aufbau einer Metall-Luft-Batterie besteht aus einer Metallanode, einem Elektrolyten, dieser kann fest, wässrig oder organisch sein und einer Gasdiffusionselektrode (GDE), welche die Zufuhr der Sauerstoffkomponente aus der Luft ermöglicht. Hier für Metall-Sauerstoff-Systeme am Beispiel des alkalischen Zn/O₂ Systems dargestellt (Abb. 1). [6]

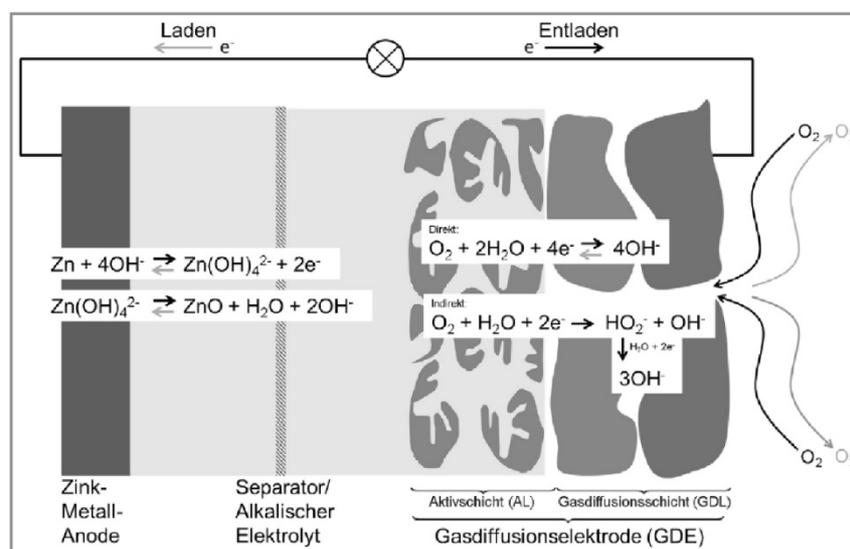


Abb. 1 Aufbau eines alkalischen Zn/O₂-Systems und die Reaktionen während des Entladens (ORR= oxygen reduction reaction) und Ladens (OER= oxygen evolution reaction) der Zelle [6].

Die Funktion der Metall-Luft-Batterien begründet sich grundsätzlich auf zwei Halbzellreaktionen (1) (2) dabei wird das Metall oxidiert und Sauerstoff in Gegenwart von Wasser zu Hydroxid-Ionen reduziert (3). [7, 8, 9, 10]

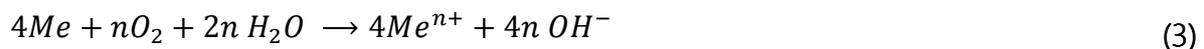
Anode:



Kathode:



Gesamtreaktion:



2.1.1.3 Technische Probleme

In Metall-Luft-Batterien werden in der Regel neutrale oder alkalische Elektrolyte verwendet. Saure Elektrolyte scheiden häufig aus, da sie die eingesetzten Metalle korrodieren würden. Bei der Konstruktion einer leistungsfähigen Batterie muss jedoch bedacht werden, dass einige Metalle auf Grund ihres negativen Standardelektrodenpotentials auch mit Wasser reagieren können. Gleichung (4) beschreibt diesen Vorgang, wobei „n“ besagt, wie viele Elektronen von dem eingesetzten Metall abgegeben werden.



Diese Reaktion erfolgt parallel zur gewünschten Hauptreaktion und wird daher als „Nebenreaktion“ oder „Selbstentladungsreaktion“ bezeichnet. Die Selbstentladung läuft während des Entladevorgangs und teilweise auch bei Nichtbelastung der Batterie ab und führt somit zu einer Verminderung der Batterielebensdauer und zu Kapazitätsverlusten.

Eine der vielen Herausforderungen der Metall-Luft-Batterien ist die Sauerstoff-Reaktion an der Kathode [7, 8, 9, 10]. Läuft die Reaktion zu langsam wird der Zelle zu wenig Sauerstoff zur Verfügung gestellt was zu Leistungseinbußen führt und somit den Anwendungsbereich auf Anwendungen mit geringem Stromverbrauch reduziert. Des Weiteren wird über die GDE nicht nur Sauerstoff, sondern auch andere Bestandteile der Luft in die Zelle übertragen. Kohlenstoffdioxid bewirkt eine Neutralisationsreaktion und bildet mit dem Elektrolyten Kaliumcarbonat (5) wodurch die Leistung der Batterie sinkt.



Zudem kann das Kaliumcarbonat unter Umständen an und in der reduzierenden Kohlelektrode auskristallisieren und so deren Poren verstopfen, durch die der Sauerstoff eindiffundieren soll [11] Um eine kontinuierliche Reaktion zu ermöglichen, muss die Kathode so beschaffen sein, dass einerseits der Stoffumsatz an Sauerstoff groß genug ist und dieser andererseits schnell genug in die Zelle nachdiffundieren kann. Eine Steigerung der Stoffumsätze wird beispielsweise durch den Einsatz von Katalysatoren erreicht. Dabei eignen sich Mangandioxid und Perowskit-ähnliche Verbindungen gut als Katalysator [9, 12, 13, 14].

Mangandioxid ist durch seine gute katalytische Aktivität hinsichtlich der Reduktion von Sauerstoff hervorzuheben [12]. Eine andere Möglichkeit, Sauerstoff ausreichend umzusetzen, besteht in der Vergrößerung der Kathodenoberfläche. [15]

Anodenseitig treten auch einige Probleme auf, welche im Folgenden am Beispiel von Zink-basierten Systemen dargestellt werden. Eine große Herausforderung bei wiederaufladbaren Systemen ist das Dendritenwachstum bei Wiederabscheidung des Metalls während des Ladens der Zelle. Als wesentliche Degradationsmechanismen und damit Herausforderungen der Zinkanode lassen sich folgende Prozesse zusammenfassen: [5, 16, 17]

–Passivierung:

Hierbei bildet sich aufgrund von Wechselwirkungen und Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten eine passivierende Schicht, die sich aufgrund meist verschlechterter Leitfähigkeit auf die Reversibilität auswirkt. Außerdem ist durch verschlechterte Diffusionsprozesse keine optimale Zinkausnutzung gegeben, was die erreichbare Energiedichte limitiert. Legierungsbestandteile und spezielle Oberflächenmorphologien der Zinkmaterialien können die Passivierung reduzieren.

–Dendritenbildung:

Während der Zyklisierung von Zinkanoden kommt es zur Auflösung und Wiederabscheidung von Zink. Dendritenbildung und- wachstum erfolgt an der Oberfläche der Zinkanode, an thermodynamisch bevorzugten Stellen, es findet daher keine gleichmäßige Wiederabscheidung statt. Im ungünstigsten Fall führen diese nadelförmigen Abscheidungen zu einem Kurzschluss der Zelle. Additive (auch elektrolytseitig) können eine lokale Zn-Keimbildung limitieren.

–ShapeChange:

Die geringe Reversibilität der Zinkelektroden hängt ebenfalls mit der Morphologie- und Formänderung der Partikel während des Zyklisierens zusammen. Hierbei wird das strukturelle Gefüge der Elektroden-schicht verändert/gestört und verursacht ungleichmäßige Zink-Transportprozesse, was die Dendritenbildung fördert. Zur Aufrechterhaltung der Gleichmäßigkeit, vor allem hinsichtlich der Leitfähigkeiten der Elektroden-schicht, können Additive eingesetzt werden.

–Nasskorrosion:

Während der Korrosion von Zink im wässrigen Elektrolyten erfolgt eine Gasentwicklung auf der Anodenoberfläche. Dies kann zu Spannungsverlusten auf Grund eines zusätzlich auftretenden Elektrolytwiderstandes führen. Auch dies führt zu einer ungleichmäßigen Wiederauflösung und-abscheidung des Zinks. Im Bereich pH 4–12 ist dies am geringsten ausgeprägt. Oberflächenaktive Elektrolytadditive oder Zinklegierungen und Beschichtungen können diese elektrochemische Korrosion verringern. [18, 19]

Ein großer Vorteil der Metall-Luft-Batterien besteht darin, dass der in der Kathode zu reduzierende Sauerstoff in der Regel unbegrenzt zur Verfügung steht und nicht im System mitgetragen werden muss. Dies ermöglicht eine deutliche Verminderung des Gewichts

durch die Verkleinerung der Batterie und steigert damit die Energiedichte. Wird die Größe der Batterie beibehalten, ergibt sich dadurch mehr Platz für den anodischen Reaktionspartner. [15] Weder Lazy-Battery-Effekt (geringere Akkuspannung nach Teilentladung) noch Memory-Effekt treten bei Zink-Luft-Akkus auf. [20] Aus oben genannten Gründen wäre ein Einsatz außerhalb einer sauerstoffreichen Atmosphäre wie zb. in der Raumfahrt für den Betrieb eines Rovers oder Satelliten unmöglich, bzw. müsste Sauerstoff als Reaktionspartner in der Zelle mitgeführt werden was die Vorteile gegenüber der Li-Ionen Technologie relativiert.

2.1.1.4 Wirtschaftliche Betrachtung

Die bereits etablierten Zink-Luft-Systeme in Form von Knopfzellen können bis zu 98 % recycelt werden und die Herstellungskosten liegen mit rund zehn Euro pro Kilowattstunde sehr niedrig. Entsprechend reizvoll ist eine Weiterentwicklung für Wirtschaft und Wissenschaft, denn diese Akkuform besitzt das Potenzial, Energie grüner und günstiger zu speichern als bisherige Systeme [20]. Der MRL der Knopfzellen liegt im Bereich 6-9.

Anwendungsspezifische Szenarien für die Marktfähigkeit von Metall-Luft-Systemen müssen noch weiter erforscht werden da ihr Einsatz neben der Elektromobilität, ebenfalls stationäre Speicher, autonome Systeme oder mobile Kleinstgeräte betreffen kann. Die Technologiereife von sekundären Zn/O₂-Systemen ist sicherlich höher als die der Li/O₂-Technologie, wobei trotz Rückgangs der Aufmerksamkeit seitens der Automobilindustrie weitere Forschungsaktivitäten angestrebt werden sollten, auch wenn der Weg zur praktischen Anwendung noch ein langer ist. [21] Der MRL von Li/O₂ Systemen liegt im Bereich 2-4.

2.1.1.5 Realisierung in der Praxis

Zink-Luft Batterien werden ähnlich der obigen Beschreibung seit 1960 in Hörgeräten und anderen Kleingeräten als Einweg-Knopfzellen eingesetzt. [1, 2] Der TRL dieser Knopfzellen liegt im Bereich 8-9.

Seit 1993 werden Zink-Luft Batterie Systeme von der Deutsche Post AG auf ihre Eignung in Elektrofahrzeugen untersucht. Hierbei wurde aber auf das Konzept der Mechanischen Aufladung gesetzt, bei welcher das umgesetzte Metall aus der Zelle entfernt und eine neue Anode eingesetzt wird. Es liegt eine Variante einer Brennstoffzelle mit Zink als festem Brennstoff vor. Der Wartungsaufwand und das Recycling des Zinkschlammes sind sehr aufwendig, weswegen dieser Ansatz, wenn überhaupt, nur im Flottenbetrieb denkbar ist. [22] Der TRL der mechanischen Aufladung liegt im Bereich 4-6.

Seit einigen Jahrzehnten wird ebenfalls an der Nutzung von Lithiummetall in Batterien geforscht [23]. Die Umsetzung ist allerdings schwierig, wobei vor allem zwei Faktoren zu nennen sind: Während des Entladens und Ladens kommt es infolge der Auflösung und Wiederabscheidung von Lithium zur Bildung von sogenannten Li-Dendriten (*Abb. 2*), die wie oben genannt zu einem Kurzschluss in den Zellen führen können. Dies ist aus sicherheitstechnischen Gründen ein großes Problem. Es ist nur eine geringe Entlade-/Ladeeffizienz für Lithium gegeben. Dies hat mehrere Ursachen, wie z.B. die kontinuierliche

Bildung der solid electrolyte interface (SEI) einer Art Passivierungsschicht aus Elektrolytrückständen und der damit verbundenen Bildung von irreversiblen Lithiumverbindungen und dem Verbrauch von Lithium. [24] Der TRL von Li-Systemen liegt im Bereich 3-5.

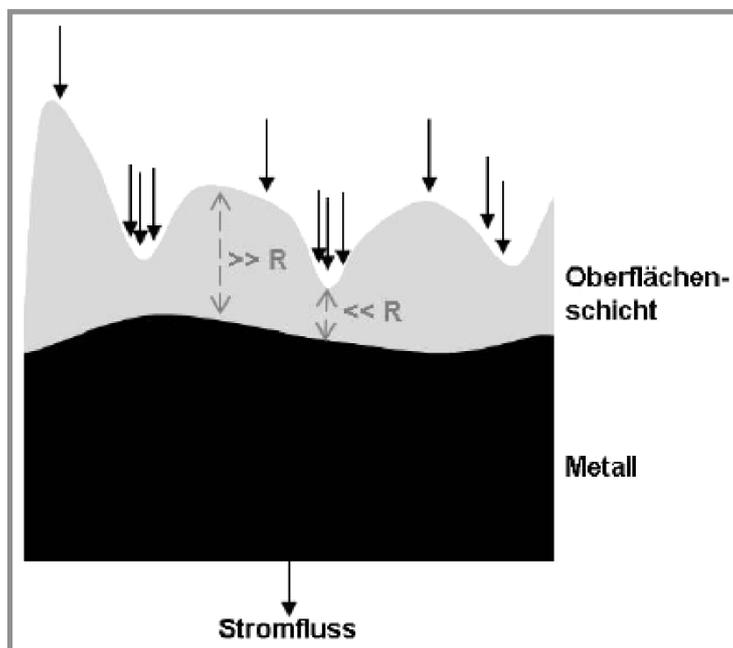


Abb. 2 Schematische Zeichnung zur Dendritenbildung auf der Metallanode. Das Dendritenwachstum wird durch Widerstands sowie Konzentrationsunterschiede an der Oberfläche begünstigt. Des Weiteren sind Oberflächendefekte gute Keimstellen für die Metallablagerungen [24].

2.1.1.6 Ausblick

In der untenstehenden Tabelle sind einige elektrische Eckdaten des Li-Luft und des Zn-Luft Systems aufgeführt, im Vergleich zur theoretischen Energiedichte des Li-Ion Akkus (250 Wh/kg) zeigt sich das Potential der Technologie.

System	Theoretische Spannung [V]	Theoretische spez. Kapazität [Ah kg ⁻¹]	Theoretische Energiedichte [Wh kg ⁻¹]	Reaktion
Zn/O ₂	1,65	658	1085	$Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons ZnO$
Li/O ₂	2,96	1170	3463	$2Li + O_2 \rightleftharpoons Li_2O_2$

Abb. 3 Parameter der wässrigen, alkalischen Zn/O₂ und organischen, aprotischen Li/O₂ -Zelle [3]

Ein kanadisches Unternehmen namens Zinc8 arbeitet derzeit mit Hochdruck daran, die nächste Generation der Zink-Luft-Akkus zu entwickeln, um die Lithium-Ionen-Technologie größtenteils obsolet zu machen. Über eine Entwicklungszeit von insgesamt 14 Jahren hat das Unternehmen 84 Millionen US-Dollar investiert, um die Bildung der kristallinen Zinkrückstände an der Batterie zu unterbinden. Im Fokus der Forschung steht üblicherweise der Einsatz eines Elektrolyten, um die Zinkrückstände (die Dendriten) zu entfernen. Zinc8 hingegen entwickelte einen Prozess, der die Dendriten nicht entfernt, sondern großflächige

Partikel bildet. Diese können daraufhin wieder im Akku gelagert werden, so dass eine Nutzung als wiederaufladbarer Akku mit hoher Ladekapazität problemlos möglich ist. Allerdings ist bis dahin noch einiges an Entwicklungszeit notwendig. Selbst Zinc8 rechnet mit einer kommerziellen Nutzung erst ab 2023. [20]

Aufbauend auf der etablierten Primärzelle könnte die Zink-Luft-Technologie weiterentwickelt und für heutige Akku-Anwendungen von den Kleingeräten wie Tablets oder Elektrowerkzeug bis hin zu Speichern auf Netzebene verwendet werden. Sie könnten auch beim aktuell diskutierten Problem der Saisonalen Speicherung ihren Beitrag leisten. Die hohe Energieeffizienz, die gute Recyclierbarkeit, die bessere Umweltverträglichkeit sowie die geringeren Kosten in der Herstellung sind klare Vorteile gegenüber der Li-Ion Technologie. Dies rechtfertigt weitere Forschungsarbeit um die Metall-Luft Zelle als konkurrenzfähige zukünftige Akkutechnologie hervorzubringen.

2.1.2 Flüssigmetallbatterie

2.1.2.1 Überblick

Flüssigmetallbatterien (eng. liquid metal batteries, LMB) sind elektrochemische Zellen, die sich durch einen gänzlich flüssigen Inhalt (beide Elektroden sowie Elektrolyt¹) auszeichnen. Die ersten Zellen dieser Art werden bereits seit den 1920ern in der Metallurgie verwendet, um Aluminium zu produzieren (Hoopes – Zelle). Diese sind auch heute noch in Verwendung und haben Lebensdauern von 20 Jahren und mehr. Der grundsätzliche Aufbau ist sehr ähnlich mit heutigen LMBs. In den 1960ern forschten mehrere Firmen und Labore an der Nutzung dieser Zellen für die elektrochemische Energiespeicherung (General Motors, Atomics International, Argonne National Laboratory). Die Forschung wurde aber Ende der 60er aufgegeben und fiel in Vergessenheit. [25, pp. D-G] In den 1980ern gab es neue Bemühungen, eine Flüssigmetall-Batterie mit einer niedrigeren Betriebstemperatur zu entwickeln. Aus dem Zeolite Battery Research Africa Project (ZEBRA) ging eine neue Batteriezusammensetzung hervor, die zwar eine geringere Betriebstemperatur erreichte (245 °C), sich aber aus Kostengründen nicht durchsetzen konnte. [26, p. 5]

Aufgrund der Zunahme von erneuerbaren Energien im Stromnetz gewannen Großspeicher als Flexibilisierungsoption zum Ausgleich der Volatilität in der letzten Zeit immer mehr an Interesse. Dadurch wird die Suche nach neuen Speichertechnologien, welche dieser Aufgabe gewachsen sind, getrieben. Wichtige Eigenschaften für relevante Speicher sind u.a. große Mengen an elektrischer Energie zu wirtschaftlichen Preisen speichern zu können, flexibel in der Leistungsabgabe und Aufnahme zu sein und lange Lebensdauer ohne große Kapazitätsverluste aufzuweisen. In diesem Kontext wird heute wieder an der Idee der LMB geforscht, da sie vielversprechende Eigenschaften zur Erfüllung dieser Aufgaben hat.

¹ Mit Ausnahmen, beispielsweise wurde 2020 an der Universität Stanford eine LMB entwickelt, die einen festen Elektrolyten verwendet [135]

Mit einer LiSbPb – LMB (Abb. 5) bei einer Betriebstemperatur von 450 °C wurden 2014 folgende Werte erreicht: Bei einer Stromdichte von 275 mA/cm² ergaben sich 98% Faraday – Effizienz² und ein energetischer Wirkungsgrad von 73%. Gemessene Kapazitätsverluste nach 450 Lade/Entladezyklen projizieren eine Kapazität von 85% nach 10 Jahren täglichem Laden und Entladen. Bei Stromdichten von 500 mA/cm² ist nur eine Verringerung der Kapazität auf 87% messbar, bei 1000 mA/cm² sind es 54%. Dies ist besonders vorteilhaft für Anwendungen wie Frequenzstabilisierung. [27, pp. 1-3]

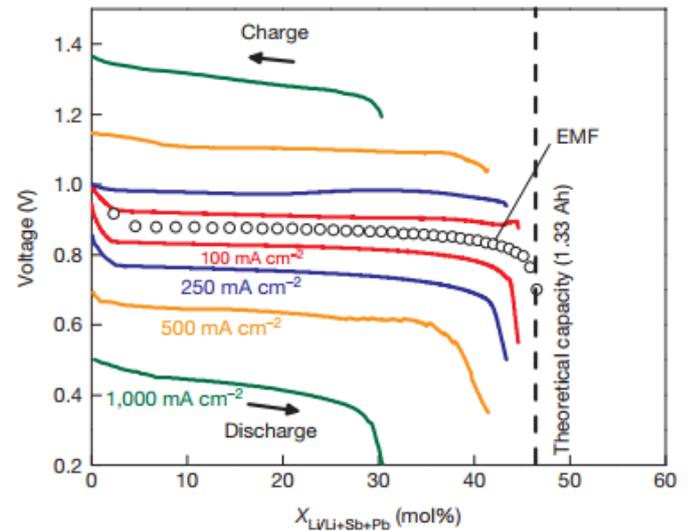


Abb. 6: Zellspannung einer LiSbPb – LMB als $f(C\text{-Rate})$ [27, p. 2]

2.1.2.3 Technische Probleme

Hohe Betriebstemperaturen

Hohe Temperaturen führen zu Problemen mit Korrosion, Dichtungen und thermischen Management. Dies ist eine der größten Herausforderungen von LMBs. Eine Senkung der Temperatur führt zu höheren energetischen Wirkungsgraden und ist somit anzustreben. Eine Senkung der Betriebstemperatur kann durch Verwendung von Legierungen erreicht werden, wobei die untere Schwelle durch die Eutektikale gegeben ist. [25, p. J] Neue Forschungen zeigen Fortschritte sogar bis hin zu Raumtemperatur. [28]

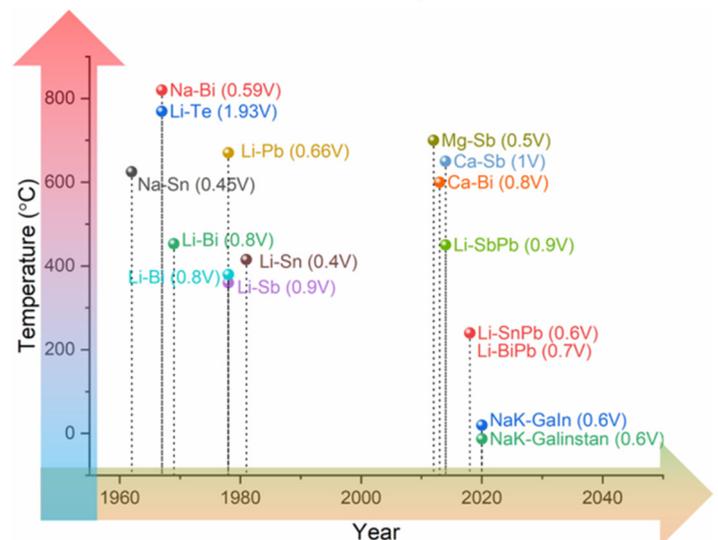


Abb. 7: Betriebstemperaturen verschiedener LMBs [26, p. 9]

Elektrolytmaterial

Geeignete Elektrolyten benötigen eine Reihe von Eigenschaften: niedriger Schmelzpunkt, Dichte zwischen A und B, hohe Leitfähigkeit, keine irreversiblen Nebenreaktionen, Zersetzungsspannung über der Zellspannung und vor allem geringe metallische Löslichkeit. Letztere ist eine wichtige Charakteristik, da die Lösung von Elektroden im Elektrolyten zur Selbstentladung führt. Legierungen besitzen zwar eine geringere Zellspannung als reine Elemente, wirken sich aber positiv auf die Selbstentladung aufgrund von Löslichkeit von A im Elektrolyten aus wie in (7) beschrieben: [25, p. K]

$$A_{in\ Elektrode} \leftrightarrow A_{in\ Elektrolyt}$$

² Der Faraday-Wirkungsgrad ist eine Größe, welche die Effizienz der elektrochemischen Reaktion beschreibt. Der tatsächliche Wirkungsgrad (auch energetischer Wirkungsgrad) kann erheblich abweichen

$$\Delta_R G^0 = -RT * \ln K_{eq}, \quad K_{eq} = \frac{a_{A_{in\ Elektrode}}}{a_{A_{in\ Elektrolyt}}} \quad (7)$$

Für die genannte LiSbPb – LMB wurde eine Selbstentladung von 0.6 mA/cm² gemessen. Die Studie kommt somit zum Ergebnis, dass Legierungen von Metallen mit hohem Schmelzpunkt und hohem Potential (Sb) mit einem anderem billigen Metall (Pb) sinnvoll ist. [27, pp. 1,2]

Taylor – Instabilitäten

Die Elektrolytschicht muss für kleine sowie für große Zellen so dünn wie möglich sein, um Ohm'sche Verluste zu vermeiden. Übliche Stärken sind 4-10mm. [29]. Dies führt jedoch bei hohen Zellströmen zu Problemen. Durch die von dem Ladungsstrom hervorgerufenen Lorentzkräfte können sogenannte Taylor Instabilitäten angeregt werden und ein Kurzschluss auftreten. Die Beschreibung dieses Vorgangs ist ein strömungsmechanisch komplexes Thema, welches unter anderem vom Helmholtzzentrum Dresden-Rossendorf erforscht wird. [30]

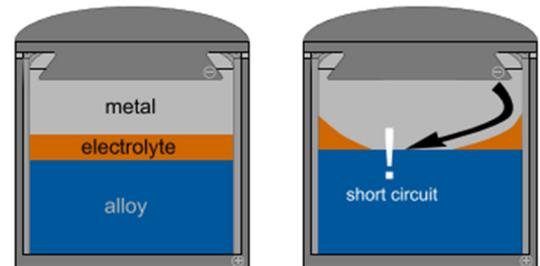


Abb. 8: Taylor Instabilität
[29, p. 3]

2.1.2.4 Wirtschaftliche Betrachtung

Im Gegensatz zu Produkten mit komplizierten Fertigungsmechanismen (wie Li-Ionen Akkus) unterliegen die relativ simplen aufgebauten LMBs keiner „economy of scale“. Ein wichtiger Kostenfaktor (Ann. etwa ¼ der Gesamtkosten) sind die Materialkosten der Elektroden, die ein guter Indikator für CAPEX sind, da aufgrund geringer Energiedichte größere Mengen an Material benötigt werden um entsprechende Energiemengen speichern zu können. Die Rohstoffpreise geeigneter Metalle unterliegen einem mehr oder weniger volatilen Markt und sind in Abb. 9 illustriert. Die sich ergebenden Kosten unterliegen auch anderen Einflüssen, weshalb beispielsweise Aluminium-basierte Elektroden zwar auf den ersten Blick ökonomisch sinnvoll erscheinen, aber aufgrund von technischen Faktoren, wie zu niedrigen Zellspannungen, ausscheiden. [25, pp. J,O]

Eine Studie aus 2014 zu einer LiSbPb – LMB kam zu Elektrodenkosten von 65 \$ pro kWh. [27, p. 3]

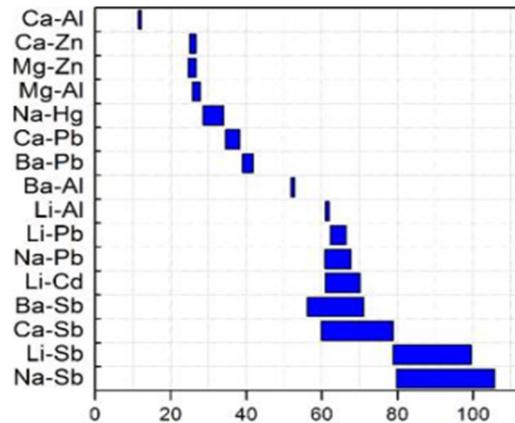


Abb. 9: Elektrodenmaterialpreise [\$/kWh] [25, p.]

Der relevanteste Konkurrent zu LMBs ist der Li-Ionen Akkumulator. Um sich langfristig durchsetzen zu können, müssen die Kosten mit Li-Ionen mithalten können. Abb. 10 zeigt einen Vergleich der CAPEX von verschiedenen historischen LMBs (sowie Kostenangaben der Firma AMBRI, siehe „Chem C“) zu vergangenen und in die Zukunft projizierten Preisen (Zellen + Pack) von Li-Ionen Akkus (Berechnungen von Bloomberg New Energy Finance, EVO 2017).

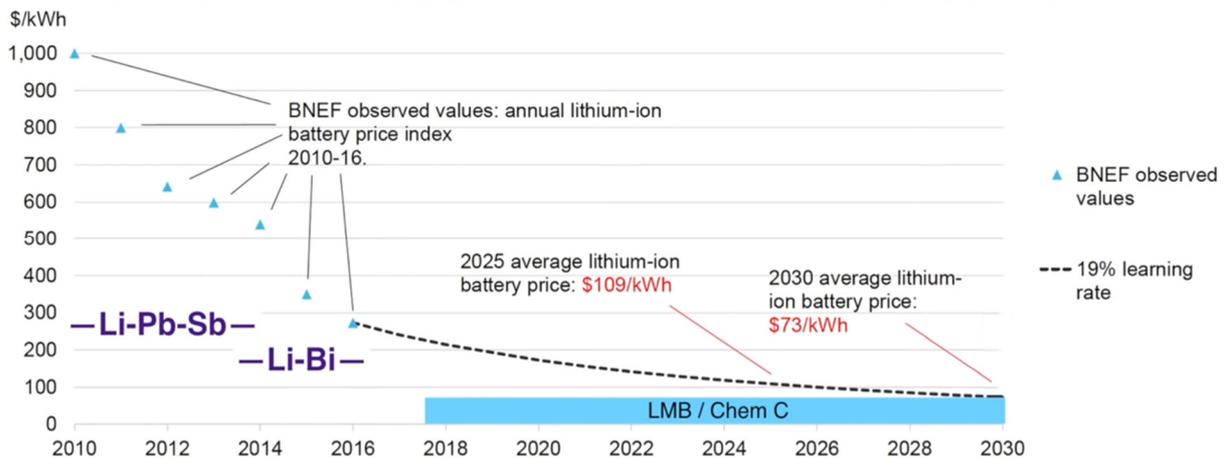


Abb. 10: Kostenvergleich LMB vs. Li-Ionen Akku [31]

2.1.2.5 Realisierung in der Praxis

Ein Unternehmen, das an der Kommerzialisierung von LMBs arbeitet, ist die amerikanische Firma AMBRI, die aus einer Forschungsgruppe von Donald Sadoway am MIT hervorging. Hierbei sind in der Vergangenheit temperaturbezogene Probleme mit Dichtungen und Korrosion aufgetreten, welche zu Fortschrittsverzögerungen geführt haben, aber durch eine neue Elektrodenzusammensetzung verbessert werden konnten. Momentan (03/2021) läuft ein Projekt mit der Firma TerraScale, wo eine Pilotanlage einer LMB installiert wird. Für 2022 ist eine Anlage mit 1MWh Kapazität geplant. Die Gründe, warum die LMB über einem Li-Ionen Akku favorisiert wurde, sind: [32] [33]

- Unter keinen Umständen können brennbare Gase austreten, wodurch von LMB keine Brandgefährdung ausgeht
- Die Effizienz liegt nahe am Li-Ionen Akku, allerdings wird eine Energie zur Kühlung der LMB benötigt und täglicher Betrieb hält die LMB auf Betriebstemperatur.
- Es muss nicht mehr Kapazität als nötig installiert werden, um Degradierung zu kompensieren

Ambri gibt für die LMB folgende Werte an: Kapazität bis 1 MWh bei einer Anlage mit der Größe eines 10-Fuß Schiffscontainers, 250 kW Spitzenleistung, Energieeffizienz im Bereich von 80% und Reaktionszeit von <500ms. [34]

2.1.3 Superkondensatoren

2.1.3.1 Überblick

Speichersysteme, die in Stromnetzen eingesetzt werden, lassen sich in energieintensive und leistungsintensive Speichersysteme einteilen. Für energieintensive Anwendungen (z. B. das Heben von Lasten) werden Systeme mit einer hohen Energiespeicherfähigkeit benötigt, wofür Li-Ionen Batterien in Frage kommen. Kurzfristige Stromausfälle beispielsweise erfordern hingegen eine hohe Strommenge über einen kurzen Zeitraum [35]. Dafür können elektrischen Doppelschichtkondensatoren (EDLCs, auch Superkondensatoren oder SuperCaps genannt) eingesetzt werden [36].

Ebenso können diese in Kombination mit erneuerbaren Energiequellen, wie etwa Wind- und Sonnenenergie, angewandt werden. Die limitierte Verfügbarkeit und Intermittenz dieser Energiequellen verlangt nach flexiblen Speichersystemen, um eine sichere Versorgung zu gewährleisten [36].

Superkondensatoren zeichnen sich mit ihrer Fähigkeit aus, sehr hohe Strommengen in kürzester Zeit bereitstellen zu können. Zudem haben sie eine hohe Lebensdauer, sind sehr temperaturbeständig und können in wenigen Sekunden ge- und entladen werden [37].

Allerdings werden Superkondensatoren aufgrund ihrer geringen Energiedichte andere Speichersysteme, wie z.B. Batterien, in vielen Fällen nicht ersetzen können, werden aber sehr wohl mit ihnen kombiniert werden können [36].

2.1.3.2 Technische Beschreibung

Kondensatoren funktionieren generell anders als Batterien. Sie speichern elektrische Energie nicht auf elektrochemischer Basis, sondern als statisches elektrisches Feld. Dabei sind zwei elektrisch leitende Metallplatten von einer isolierenden Schicht (= Dielektrikum) getrennt. Legt man zwischen den Platten ein Spannungsfeld an, so baut sich dort ein elektrisches Feld auf. Auf einer Platte akkumulieren sich Elektronen, die bei der Entladung zurück in den Stromkreis fließen [38].

Die Kapazität von Kondensatoren wird in Farad (F) gemessen und gibt die maximale Energiemenge an, die ein Kondensator speichern kann. Ein Kondensator mit einer Kapazität von einem Farad kann ein Coulomb an elektrischer Ladung bei einer Spannung von einem Volt speichern. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$C \propto \frac{A}{d} \quad (8)$$

C ... Kapazität [F]

A ... Fläche der Elektroden [m²]

d... Abstand zwischen den Elektroden [m]

Die Energie eines Kondensators setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$E = \frac{1}{2} * C * U^2 \quad (9)$$

Wobei U [V] die Spannung am Kondensator ist.

Herkömmliche Kondensatoren haben typischerweise eine Kapazität von weniger als einem Farad, SuperCaps können hingegen Werte von Tausenden bis zu Millionen Farad erreichen [37]. SuperCaps nutzen, im Gegensatz zu herkömmlichen Kondensatoren, eine elektrochemische Doppelschicht als Dielektrikum. Dabei sind die Elektroden von einem Elektrolyt umgeben. Legt man eine Spannung an die Platten an, entstehen eine positiv geladene Schicht an der Elektrodenoberfläche sowie eine Schicht aus negativ geladenen Ionen im Elektrolyten, die von Wassermolekülen getrennt werden. [38] Laut (8) ist die Kapazität des Kondensators umso höher, je höher die Oberfläche der Elektroden ist. Um diese zu vergrößern, können die Platten vergrößert werden, was aber viel Platz verbrauchen würde. Stattdessen können für Elektroden nanoporöses Material mit einer hohen spezifischen Oberfläche, beispielsweise Aktivkohle, verwendet werden (Abb. 11).

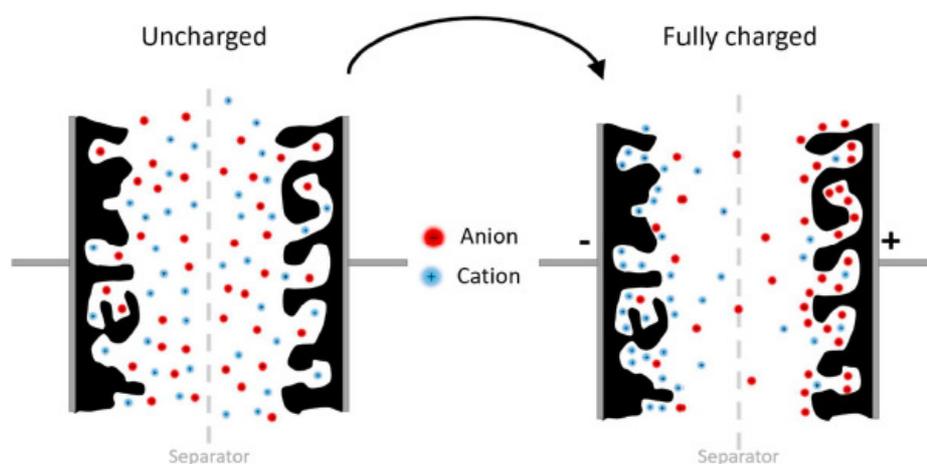


Abb. 11 Schematische Darstellung der Doppelschichtbildung in einem SuperCap aus zwei porösen Kohlenstoff-Elektroden [36]

Aktivkohle ist aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche, guten elektrischen Leitfähigkeit, hohen Verfügbarkeit, niedrigen Produktionskosten und Atoxizität das am meisten verwendete Elektrodenmaterial [36].

In der nachfolgenden Tabelle sind Kennwerte für Superkondensatoren und Lithium-Ionen-Batterien gegenübergestellt.

	Superkondensator	Li-Ion Batterie
Ladezeit	1-10 s	1-60 min
Spezifische Leistung [W/kg]	~10.000	~1.000 - 3.000
Dienstlebensdauer im Auto	10+ Jahre	5 – 10 Jahre
Betriebstemperatur	-55°C - +90°C	-20°C - +60°C

Tabelle 1: Kennwerte für SuperCaps und Li-Ion-Batterien (36)

Aktuell wird ein weiteres, leistungsfähiges und dabei nachhaltiges Graphen-Hybridmaterial für Superkondensatoren entwickelt. Darin ist das Graphen mit einem mikroporösen Metallrahmen (Metal Organic Framework, MOF) verbunden und dient als positive Elektrode im Energiespeicher. Kombiniert mit einer auf Titan und Kohlenstoff basierenden negativen Elektrode erzielt der Kondensator eine Energiedichte von bis zu 73 Wh/kg, was in etwa der eines Nickel-Metallhydrid Akkus entspricht [39].

2.1.3.3 Technische Probleme

Die Hauptprobleme der Superkondensatoren sind deren sehr geringe Energiedichte, hohe Kosten pro Wh und die geringfügig höhere Selbstentladung im Vergleich zu Batterien. SuperCaps sind außerdem bei einer Maximalspannung von ca. 2,8 Volt verwendbar, höhere Spannungen würden die Lebensdauer reduzieren. Um die Betriebsspannung zu erhöhen, können Superkondensatoren in Reihe geschaltet werden, was wiederum die Gesamtkapazität erniedrigt und den Innenwiderstand erhöht.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil der SuperCaps gegenüber der Batterie ist deren Entladung. Während die Spannung bei Batterien nur geringfügig vom Ladezustand abhängt, sinkt die Spannung des Superkondensators linear mit der Zeit. [37].

2.1.3.4 Wirtschaftliche Betrachtung

Bisher verhindert der verglichen mit Batterien hohe Preis der Superkondensatoren (Tab. 1) deren breiten Einsatz [40]. Der Grund für die hohen Kosten liegt in noch mangelnder Erfahrung und beschränkten Produktionsraten. Es kann aber angenommen werden, dass die Kosten mit weiteren Produktionssteigerungen zurückgehen werden. Die hohen Investitionskosten können zu einem gewissen Teil durch den niedrigen Wartungsaufwand beglichen werden, denn Ergebnissen der INVESTIRE-Forschungsprojektes zufolge bedürfen Superkondensatoren überhaupt keiner Wartung [41]. Allgemein sind Kondensatoren bereits eine gut etablierte Technologie, die in Kleingeräten eingesetzt wird. Vom vollständigen Ersatz der Li-Ionen Batterie durch den Superkondensator ist man aber noch weit entfernt. Die Werte für TRL und MRL (siehe Kapitel 2.2) wurden daher als eher niedrig eingeschätzt.

2.1.3.5 Realisierung in der Praxis

Superkondensatoren eignen sich besonders gut als Spannungspuffer, was etwa bei der ständig wechselnden Sonneneinstrahlung bei Photovoltaikzellen sinnvoll ist. Durch den Einsatz von SuperCaps können diese Schwankungen beinahe vollständig ausgeglichen werden [41]. Außerdem können Superkondensatoren beispielsweise zur Energie-Rückgewinnung in Fahrzeugen eingesetzt werden. Regenerative Bremssysteme nehmen die Energie vom Bremsen auf und wandeln sie in Strom um, welcher verwendet werden kann, um z.B. den Start-Stopp-Betrieb zu versorgen. Eine direkte Speicherung in einer Batterie würde zu Problemen beim Laden und bei der Lebensdauer der Batterie führen [37]. In einigen Anwendungen ersetzen Superkondensatoren die Batterien sogar vollständig. Omnibusse auf dichten Stadtverkehrslinien in der Schweiz nutzen Haltestellen, um während

der Aufnahme neuer Passagiere die Superkondensatoren aufzuladen. Dies kann das Gewicht des Busses und Kosten für einen Austausch von Batterien erheblich reduzieren [37].

2.2 Status Quo – Reifegrad

In diesem Kapitel wird der Reifegrad der im Kapitel 2.1 beschriebenen Technologien analysiert, dazu wurde nachfolgend eine Übersichtstabelle erstellt, in der geschätzte TRL (Technology-Readiness-Level) und MRL (Market-Readiness-Level) für jede Technologie zusammengefasst sind.

Technologie	TRL	MRL
Metall-Luft Batterie	3-9	2-9
LMB	6	6-7
Superkondensatoren	4-6	3-5

Tabelle 2: Übersicht TRL/MRL elektrische Energiespeicher

2.3 Wirtschaftliche Evaluierung

In der nachfolgenden Tabelle werden Kosten (hier: direkte Kosten ohne AC-DC Wandlung, Batteriemanagementsysteme etc. zur besseren Vergleichbarkeit) der in Kapitel 2.1 beschriebenen Technologien betrachtet

Technologie	Direkte Kosten für eine Speicherung [€/kWh] ³	Direkter CAPEX	OPEX
LMB	0.03-0.07 (LiSbPb, 2014)	100-200 €/kWh	Batteriemangement
Superkondensatoren	0.01	> 10.000 €/kWh	kaum Wartungsbedarf
Metall-Luft Batterie	~10 bei Knopfzellen ⁴ Bei Akkumulatoren ⁵	~10 €/kWh ⁶	Austausch der Anode beim mechanischen Auflade-Verfahren, u.U. Batteriemangement
Li-Ionen Akku als Vergleich	0.05-0.08 ⁷	150-250 €/kWh ⁸	Batteriemangement, Kühlung

Tabelle 3: Übersicht wirtschaftliche Kennzahlen elektrischer Energiespeicher

³ Annahme direkte Speicherkosten \approx CAPEX/(Zyklenzahl*Wirkungsgrad*DoD)

⁴ Zink-Luft Knopfzellensysteme, „single-use“

⁵ Da keine Akkusysteme im Einsatz sind, können keine Kosten nach obiger Gleichung angegeben werden

⁶ Zink-Luft Knopfzellensysteme, „single-use“

⁷ Annahmen: 4000 Zyklen, 80% DoD. Der LCOS für das komplette Batteriesystem ist viel höher – siehe LCOS (ohne Strompreis) für 400 (a) bzw. 200 (b) Zyklen/Jahr ist 0.2 (a) – 0.4 (b) €/kWh [135]

⁸ Siehe Abb. 10, bzw. Prognose der CAPEX für utility scale Li-Ion Speicher [135]

2.4 Technologische Evaluierung

In der nachfolgenden Tabelle werden die in Kapitel 2.1 beschriebenen Technologien anhand von technischen Kennzahlen verglichen.

Technologie	Energie- dichte [kWh/kg]	Verhältnis Energie zu Leistung [kWh/kW]	Kreislauf- Wirkungsgrad [%]	Selbstentladung	Kapazität [kWh]
Super- Kondensatoren	0.005 [37]	0.0005	98 [42]	40-50% pro Monat [42]	0.003 kWh ⁹ [42]
LMB	0.1 ¹⁰	1.6 – 4 ¹¹	73 ¹²	$0.9 \frac{W}{kWh}$ ¹³	Bis 10 ³
Metall-Luft Batterie	1,085-3,463	- ¹⁴	<98% ¹⁵	-	Große Spanne
Li-Ionen Akku als Vergleich	0.1	Sehr große Spanne möglich	95% [43]	$0.07 \frac{W}{kWh}$ ¹⁶	Große Spanne

Tabelle 4: Übersicht technischer Kennzahlen elektrischer Energiespeicher

⁹ Berechnet mittels (9) mit $U = 2,7 \text{ V}$ und $C = 3000 \text{ F}$

¹⁰ LiSbPb – LMB mit 62 Ah [27, p. 8]

¹¹ Angaben lt. AMBRI [34]

¹² LiSbPb – LMB, 2014

¹³ LiSbPb – LMB mit 1,33 Ah, Ann. Selbstentladeverlust [W] = Selbstentladestrom * EMV

¹⁴ Keine Daten zur Leistung

¹⁵ Zink-Luft Knopfzellensysteme, Recycling zu 98% möglich, Kreislauf durch Herstellung einer neuen Zelle aus dem Recyclat

¹⁶ 5% Selbstentladung/Monat → 50 Wh / kWh und Monat (720h) [45]

2.5 Ökologische Betrachtung

In der nachfolgenden Tabelle werden der CO₂ – Fußabdruck, die Lebensdauer und begrenzende Faktoren der in Kapitel 2.1 beschriebenen Technologien qualitativ verglichen.

Technologie	CO ₂ - Fußabdruck	Lebensdauer [Zyklen]	Begrenzende Faktoren
Super-Kondensatoren	Ressourcen quasi unlimitiert verfügbar (Kohlenstoff), aber komplizierte Verarbeitung [44]	10 ⁶ [37]	Geringe Energiedichte, hohe Kosten pro kWh, Selbstentladung
LMB	Ressourcengewinnung je nach Elektroden-Material, Gehäuse	>3500 ¹⁷	Hohe Betriebstemperatur, Korrosion, Wirtschaftlichkeit
Metall-Luft Akku	Deutlich kleiner als bei Li-Ion vor allem bei Zink-Luft Systemen	-	Diffusion Sauerstoff, verstopfen der GDE, Dendritenwachstum, Passivierung, ShapeChange, Nasskorrosion
Li-Ionen Akku	Zellfertigung (55%) & Ressourcengewinnung, Elektroden, Gehäuse ¹⁸	1000-5000 [45]	-

Tabelle 5: Qualitativer Vergleich ökologischer & begrenzender Faktoren elektrischer Energiespeicher

¹⁷ Projizierte 85% Kapazität nach 10 Jahren bei LiSbPb bei täglicher Benutzung mit 100% DoD. Anmerkung: Es ist bei der Diskussion der Lebensdauer zu beachten, dass LMBs gegebenenfalls am Ende ihrer Lebensdauer zu einem vermutlich hohen Grad wiederverwendet werden können, da die Elektroden nicht (wie bei beispielsweise bei Li-Ionen Akkus durch Dendritenbildung) Objekt irreparabler Abnutzung sind.

¹⁸ Analyse für Li-Ionen Akku eines BEV [129]

3 Wasserstoffspeicher

Im folgenden Kapitel werden Technologien behandelt, welche den Energieträger Wasserstoff speichern. Wasserstoffforschung ist in aller Munde- keine Diskussion über das Energiesystem von Morgen kommt an diesem Thema vorbei. Die folgenden Technologien sollen verschiedene Speichermöglichkeiten neben der Hochdruckspeicherung erörtern und eventuelle Vorteile bzw. Nachteile aufzeigen.

3.1 Erklärung der Technologien

3.1.1 Liquid organic hydrogen carrier (LOHC)

3.1.1.1 Überblick

Im Gegensatz zur Speicherung von gasförmigem Wasserstoff unter Hochdruckbedingungen wird mit der LOHC- Technologie auf die Möglichkeit gesetzt, eine flüssige Trägersubstanz (= liquid organic hydrogen carrier) zu hydrieren. Die Lagerung bei Hochdruck entfällt somit. Stromspitzen aus Erneuerbarer Erzeugung (z.B.: PV, Wind) können genutzt werden, um aus einer Wasserelektrolyse Wasserstoff zu erhalten. Nach erfolgreicher Elektrolyse wird der Wasserstoff im Reaktor chemisch an die LOHC Substanz gebunden. Das geschieht mittels Hydrierung mithilfe eines Katalysators. [46] Das aus der Hydrierungsreaktion erhaltene Molekül kann bei H₂-Bedarf unter Wärmezufuhr zur Dehydrierung und somit zur Wasserstofffreisetzung gezwungen werden. Somit hat man eine sichere Möglichkeit den Wasserstoff je nach Bedarf zu speichern oder wieder freizusetzen. Da es sich bei den derzeit verfolgten Trägersubstanzen um Substanzen ähnlich den fossilen Treibstoffen handelt, ist eine Nutzung der vorhandenen Tankinfrastruktur möglich. Wichtig hierbei: Das Trägermolekül an sich dient lediglich dazu den Wasserstoff aufzunehmen bzw. abzugeben. D.h. es wird im Prozess der Energiefreisetzung nicht verbrannt und führt somit zu keinen CO₂-Emissionen.

Hervorzuhebende Forschung betreibt das Helmholtz-Institut Erlangen-Nürnberg für erneuerbare Energien (HI ERN) als Außenstelle des Forschungszentrums Jülich. Neben anderen ist hier vor allem die Gruppe rund um Prof. Dr. Peter Wasserscheid zu nennen. Stand 12.März 2021: die weltweit größte Anlage für die Einspeicherung von grünem Wasserstoff in LOHC entsteht gerade im CHEMPARK Dormagen- das Projekt wird vom HI ERN wissenschaftlich begleitet. [47]

3.1.1.2 Technische Beschreibung

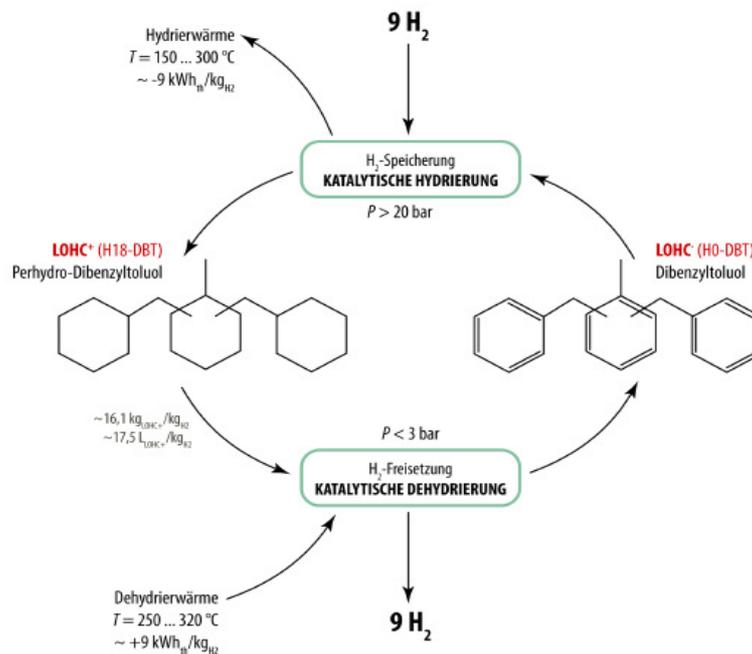


Abb. 12 LOHC-Konzept [48]

In Abb. 12 ist der reversible LOHC Prozess dargestellt. Die aktuelle Forschung setzt auf Dibenzyltoluol (=H0-DBT oder LOHC-) als Trägersubstanz. Perhydro-DBT bzw. H18-DBT oder einfach nur LOHC+ bezeichnet die hydrierte Form des Moleküls. Der Hydrierschritt ist exotherm ($\Delta H_R = \text{neg.}$) und gibt eine Wärmemenge von $-9 \text{ kWh}/\text{kg}_{\text{H}_2}$ (bzw. $-65,4 \text{ kJ/mol H}_2$). Folglich beträgt die benötigte Wärmemenge (ideal gesehen) um den Wasserstoff im endothermen Dehydrierschritt erneut aus dem Trägermolekül freizusetzen $+9 \text{ kWh}/\text{kg}_{\text{H}_2}$ (bzw. $+65,4 \text{ kJ/mol H}_2$) ($\Delta H_R = \text{pos.}$). Für ein effizientes LOHC System ist eine Nutzung der entstehenden Abwärme bzw. eine Einbindung externer Abwärmern (für den Dehydrierschritt) unbedingt zu berücksichtigen. Daraus ergeben sich vor allem für stationäre Anwendungen interessante Kopplungsmöglichkeiten. Durchdachte Prozesswärmeführung könnte die Ausspeicherung des Wasserstoffs effizienter machen und somit den Gesamtwirkungsgrad einer solchen Anlage erhöhen. Zugleich könnte die freiwerdende Einspeicherungswärme zur Heizung oder Vorwärmung anderer Industrieprozesse (z.B.: Luftvorwärmung (LuVo)) genutzt werden. Neben stationären Anwendungen sind auch mobile Anwendungen denkbar.

3.1.1.3 Technische Betrachtung

3.1.1.3.1 Energiedichte

Das IISB (=Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie) in Erlangen schreibt:

„Die LOHC-Technologie ermöglicht die Langzeitspeicherung von Wasserstoff unter Umgebungsbedingungen mit einer Energiedichte, die an flüssigen Wasserstoff heranreicht (etwa 2 MWh/m³).“ [49]

Im Vergleich hierzu eine Darstellung der Energiedichten von anderen Wasserstoffspeicher - Varianten, Erdgas und Benzin.

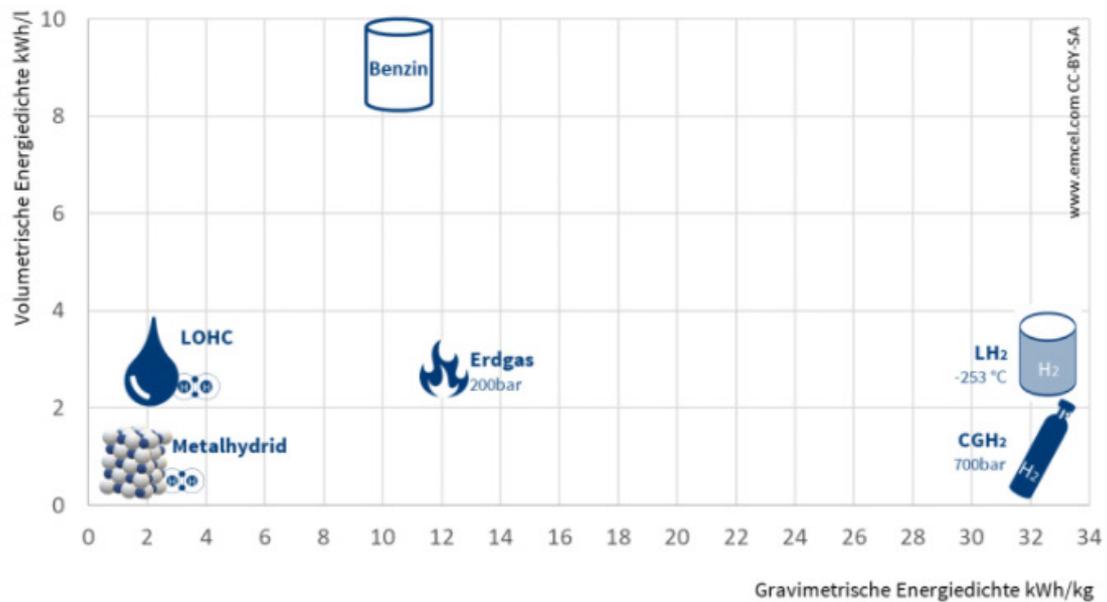


Abb. 13 Vergleich Energiedichten [50]

3.1.1.3.2 Wirkungsgrad und Effizienz

Wie bereits erwähnt ist für einen möglichst hohen Systemwirkungsgrad ein geschicktes Ausnutzen der Hydrierwärme für die Dehydrierreaktion erforderlich. Tabelle 6 listet verschiedene Anwendungsszenarien einschließlich deren Wirkungsgrade auf. Die Spalte "Best case" bezieht sich auf folgende Modulkombination: SOEC- Elektrolyse (Festoxid Elektrolyse), Wärmespeicher: solar beheizt, PEM-Brennstoffzelle [51]

Wirkungsgrad	Verbrennungs-Motor	PEM Brennstoffzelle	Festoxid Brennstoffzelle (=SOFC)	Best case ¹⁹
Elektrolyse	70 %	70 %	70 %	85 %
Hydrierung	98 %	98 %	98 %	98 %
Dehydrierung	100 %	73 % ²⁰ (100 %) ²¹	100 %	100 %
Rückverstromung	42 %	55 %	50 %	55 %
η (Strom zu Strom)	29 %	28 % (38 %)	34 %	46%
η (Strom zu Strom mit Wärmenutzung)	>80 %	>80 %	>80 %	>80 %

Tabelle 6: Vergleich energetischer Prozesswirkungsgrade [51]

3.1.1.3.3 TRL

Prof. Dr. Michael Beckmann und Christoph Pieper von der TU Dresden haben die Ergebnisse einer Studie zusammengefasst, in welcher für verschiedene für die Energiewende (in Deutschland) in Frage kommenden Technologien ein Technical Readiness Assessment (TRA) durchgeführt wurde. [52] Zusammengefasst mit anderen H₂-Speichertechnologien (Metallhydride, adsorptive Speicherung von H₂ und flüssigem Wasserstoff) kommt die LOHC Technologie auf ein TRL von (4-6). Der Hauptgrund für die noch eher niedrigere Bewertung ist die fehlende Scalability und das thermische Management dieser Technologien:

"(...) the main drawback is the thermal management of these technologies. Discharging requires temperatures at the range of 200 °C which are difficult to provide in the context of highly intermittent and flexible operation." [52]

¹⁹ Best Case: SOEC – Elektrolyse, solar beheizter Wärmespeicher, PEM-Brennstoffzelle [51]

²⁰ Dehydrierwärme durch Wasserstoffverbrennung bereitgestellt

²¹ Dehydrierwärme aus einem Wärmespeicher bereitgestellt

3.1.1.4 Technische Probleme

Katalysatoroptimierung

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydrier- und Dehydrier-Reaktion ist maßgebend für die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktionskinetik). Diesen Schritt kann man, wie auch in anderen Reaktionen, durch Verwendung eines Katalysators beschleunigen. Im Falle der Forschung in Jülich setzt man auf sogenannte Eierschalenkatalysatoren. Die katalytische Wirkung bringt das aufgebrauchte Platin. Zur Optimierung bedarf es noch an weiterer Forschung. [51]

Reaktoroptimierung

Die Dehydrierungsreaktion fordert für die Konzeptionierung des Reaktorraumes einer LOHC-Anlage besondere Anforderungen.

"Entscheidend ist hierbei, dass pro Liter H18-DBT bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C circa 1070 L H₂ (1 bar, 300 °C) freigesetzt werden. Diesem enormen Gasvolumen muss das einfache Ausströmen aus der Reaktionszone ermöglicht werden, ohne dass die Verweilzeit der Flüssigkeit und ihr Kontakt mit dem Katalysator negativ beeinflusst werden." [53]

LOHC-Direkt-Brennstoffzelle

Die Variante der Direkt-LOHC-Brennstoffzelle ist noch reine Vision- es wurde noch nichts geforscht. (Stand 2015) (später mehr dazu im Abschnitt 3.1.1.5.2)

Umfunktionierung von Verbrennungsmotoren

Wasserstoff in einem Verbrennungsmotor zu verbrennen und somit zum Antrieb zu nützen ist technisch bereits gut umsetzbar: Die Dimensionierung der Anlage für einen Pkw mit Verbrennungsmotor stellt allerdings noch eine große Hürde dar. Anlagen mit gewünschtem Wirkungsgrad sind im Moment noch zu groß. (siehe unten: Abschnitt Mobile Anwendungen.)

Bottle-neck Dehydrierung

Die Dehydrierungsreaktion läuft ab einer bestimmten Temperatur (ca.250-320°C) ab. Unterschreitet man diese Temperatur muss man mehr Wärme zuführen. Auch möglich wären ablaufende Parallelreaktionen bei zu hohen Temperaturen welche zu unerwünschten Nebenprodukten führen könnten. Diese Gegebenheiten könnten für die Konzeptionierung zum Problem werden. Im Falle der Anwendung in der Mobilität benötigt man eine Wärmerückführung (vom Verbrennungsmotor bzw. von der Brennstoffzelle, zum Reaktor) kombiniert mit temperaturregelnden Anwendungen. Dies in kompakter Form mit gutem Wirkungsgrad umzusetzen könnte sich als äußerst schwierig herausstellen.

3.1.1.5 Mögliche Anwendungen

3.1.1.5.1 Stationäre Anwendung

Ein Vorzeigebeispiel für die stationäre Nutzung ist der LOHC-Container am Fraunhofer Institut für Integrierte Systeme und Bauelemente-Technologie (IISB) in Erlangen.

„Das Demonstrationssystem am IISB weist eine elektrische Lade- und Entladeleistung von 25 kW bei einer Speicherkapazität von 600 kWh Wasserstoffenergie auf. Über einen zusätzlichen Tankcontainer ließe sich die Speicherkapazität auf 30 MWh Wasserstoff ausweiten.“ [49]

Ein weiterer Vorteil bietet die Exportierbarkeit der LOHC-Technologie. Beispielsweise könnten Anlagen in Gegenden mit schlechter Energieinfrastruktur, wie z.B. Südafrika profitieren. Die elektrische Versorgung mittels Dieselgeneratoren könnte durch ein System aus PV+ Elektrolyseur+ LOHC-Speicher+ Solarthermischer Wärmespeicher profitieren.



Abb. 14 Dezentrale Energieversorgung mit LOHC Technologie [51]

3.1.1.5.2 Mobile Anwendungen

Konzepte für PKW:

- **Umfunktionierung von Verbrennungsmotoren:** Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor könnten so konzeptioniert werden, den aus dem Trägermolekül freigesetzten Wasserstoff direkt zu verbrennen. (Selbstverständlich soll das DBT dabei nicht verbrannt werden.) Die Wärme des Verbrennungsprozesses könnte, rückführend genutzt die Dehydrierungsreaktion fördern. Jedoch fehlt es hier noch an Entwicklung (Stand 2018), da die Anlagengröße noch zu groß ist für herkömmlichen Pkw Platz zu finden. [54]
- **LOHC-basierter Range Extender:** Das Fahrzeug beinhaltet 4 Grundbausteine für den Antrieb: ein LOHC-Tanksystem, einen H₂-Erzeuger (für Dehydrierung) und eine Brennstoffzelle, die eine Batterie auflädt. Die in der Brennstoffzelle anfallende Wärme wird zum H₂-Erzeuger rückgeführt, um die endotherme Reaktion voranzutreiben. Das "entladene" LOHC Molekül (H₀-DBT) wird zurück in den Tank geführt. Bei einer Betankung von 80 l H₁₈DBT beläuft sich die geschätzte Reichweite auf 500 km. [51]
- **Direkt-LOHC-Brennstoffzelle (rein technologische Vision):** Mit der Überlegung, den Hydrier- und Dehydrier-Schritt zu koppeln, könnte man eine Direkt LOHC Brennstoffzelle entwickeln. Potenzielle Vorteile:
 - Einsparung des H₂-Erzeuger Aggregats
 - an keiner Stelle wird mit elementarem Wasserstoff gearbeitet
 - Kombination von endothermer H⁺-Abspaltung mit exothermer H₂-Verbrennung
 - Geschätzte Reichweitenerhöhung um ca. 200 km (Betankung 80 l LOHC-Material) [51]



Abb. 15 Gegenüberstellung von LOHC Long Range Extender und LOHC-Direkt-Brennstoffzelle [51]

3.1.1.6 Wirtschaftliche Betrachtung

3.1.1.6.1 Allgemeines zur Wasserstoffwirtschaft

Die wirtschaftlichen Gesichtspunkte einer LOHC Anlage, sowie von Wasserstoffspeicher-Technologien im Allgemeinen, hängen auch von der Wirtschaftlichkeit des gesamten Erzeugungs- und Nutzungsprozesses ab. Wenn sich die komplette Prozesskette rechnet, ist ein schneller Ausbau von LOHC-(und anderen H₂-Speichersystemen) realistisch. Die (Haupt)- Prozessschritte im Einzelnen:²²

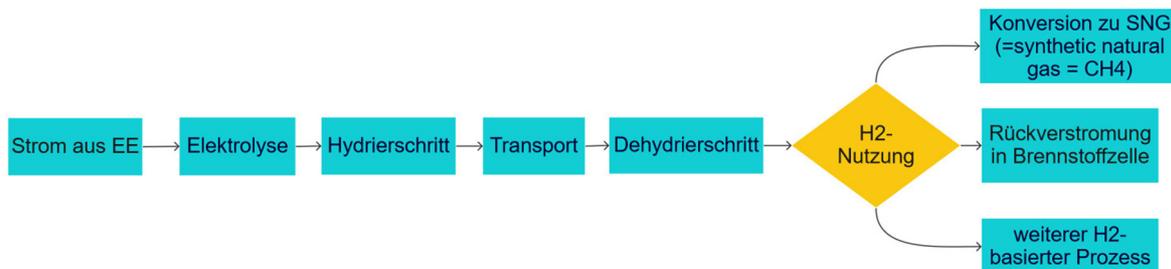


Abb. 16: Überblick über die LOHC - Prozesskette

Um die Kosten für eine (möglichst nachhaltige) Speicherung anzugeben, müssen die Kosten für die Produktion (z.B. durch Elektrolyse) des H₂ (Man spricht auch von Wasserstoffgestehungskosten) berechnet werden. Dieses setzen sich aus folgenden Kostenblöcken zusammen:

Kosten für:

- Strombezug (inkl. Entgelte, Abgaben und Umlagen)
- Wasser
- Elektrolyseur Kapitalkosten (abhängig von Volllaststunden) + Betriebskosten (abhängig von Wirkungsgrad) [55]

Die Wasserstoffgestehungskosten hängen stark von Leistung, Wirkungsgrad und Betriebsweise des Elektrolyseurs ab- ob dieser im Teillast oder im Vollastbetrieb (=Arbeitspunkt bei maximaler Leistung) betrieben wird. Die Kosten steigen mit sinkender Auslastung des Elektrolyseurs. Weiters hängt der Preis davon ab ob zentral oder dezentral produziert wird. [56]

In einem Bericht des deutschen Bundestages mit dem Titel "Kosten der Produktion von grünem Wasserstoff" [57] werden Aussagen der Deutschen Energie Agentur GmbH zusammengefasst:

Derzeit sei der Wechsel von fossil erzeugtem Wasserstoff (Dampfreformation) zu strombasierten Wasserstoff aufgrund der hohen Gestehungskosten und der hohen Investitionen nicht wirtschaftlich. Auch die genannten Abgaben und Umlagen für Strom seien hinderlich. Eine deutliche Senkung der Produktionskosten kann einerseits durch

²² Die 1. Variante würde somit eine Power to Gas- Route beschreiben welcher als Zwischenschritt eine LOHC Speicherung beinhaltet

Senkung der Gestehungskosten und andererseits durch Ausnützen von Kostensenkungspotentialen, im Hinblick auf Skalierung und Markthochlauf, erreicht werden. [55]

„Auch die Produktionskosten für strombasierten Wasserstoff weisen eine erhebliche Bandbreite, zwischen 7,2 ct/ kWh und 21,5 ct / kWh auf (...). Die Schwankungen ergeben sich hauptsächlich aus den CAPEX der Elektrolyseure, den Stromkosten und den Volllaststunden. Es wird erwartet, dass diese Kosten bis 2050 nahezu halbiert werden können.“ [55]

Um diese Kostenbandbreite etwas einzuschränken, blicken wir im nächsten Abschnitt auf Ergebnisse einer durchgeführten Wirtschaftlichkeitsanalyse vom Forschungszentrum Jülich.

3.1.1.6.2 Durchgeführte Modellberechnungen

Da eine detaillierte Betrachtung von CAPEX und OPEX in verschiedenen Anwendungsszenarios der LOHC Speichertechnologie über den Rahmen dieses Kapitels hinausgehen würde, wird hier auf ein Beispielszenario (LOHC für Betrieb von Wasserstoffzügen) aus einer Publikation des Forschungszentrum Jülich eingegangen. Diese beinhaltet unter anderem eine Wirtschaftlichkeitsberechnung für den Betrieb einer Wasserstofftankstelle im Vergleich mit einer Dieseltankstelle. Der Transport läuft über LKW, welche über die gewählten Beispielstrecken der bayrischen Oberlandbahn verkehren. Als die drei Hauptkostenbestandteile galten Kosten für die Wasserstoffproduktion, den Transport und jene welche an der Tankstelle anfallen, wobei je nach Kostenart weitere Differenzierungen gemacht wurden. (Beispielsweise ob der erzeugte Wasserstoff aus einem Dampfreforming-Prozess oder aus einer Elektrolyse stammt.) Anhand eines Referenzfalles und dessen Analyse werden drei verschiedene Varianten berechnet und mit dem Referenzfall verglichen. [48] Die folgenden Betrachtungen stammen aus der Ergebnisanalyse des Referenzfalles.²³

²³ (Referenzfall und die drei weiteren Varianten beziehen sich alle auf einen Zeitraum von einem Tag an welchem die Kosten entstehen. Für den Referenzfall werden bei einer Fahrleistung von 11 093 km pro Tag 3350 kg H₂ produziert) [48]

1. Wasserstoffproduktionskosten

Wie schon erwähnt hängen die Kosten der H₂-Produktion von mehreren Faktoren ab. Die folgende Unterteilung berücksichtigt die folgenden Kriterien: [48]



Abb. 17 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Produktionsfaktoren [48]

Abb. 18 zeigt die Produktionskosten für die verschiedenen Varianten in €/kgH₂. Ein auffälliger Kostensprung folgt aus der energieintensiven und damit teuren Verflüssigung. Eine markante Preisniveauerhöhung ist beim Vergleich von SMR und Elektrolyse zu sehen. Im Szenario 2050 mit ausgebauter EE sinken die Elektrolysekosten, und die dezentrale Erzeugung ist teurer als zentrale. [48]

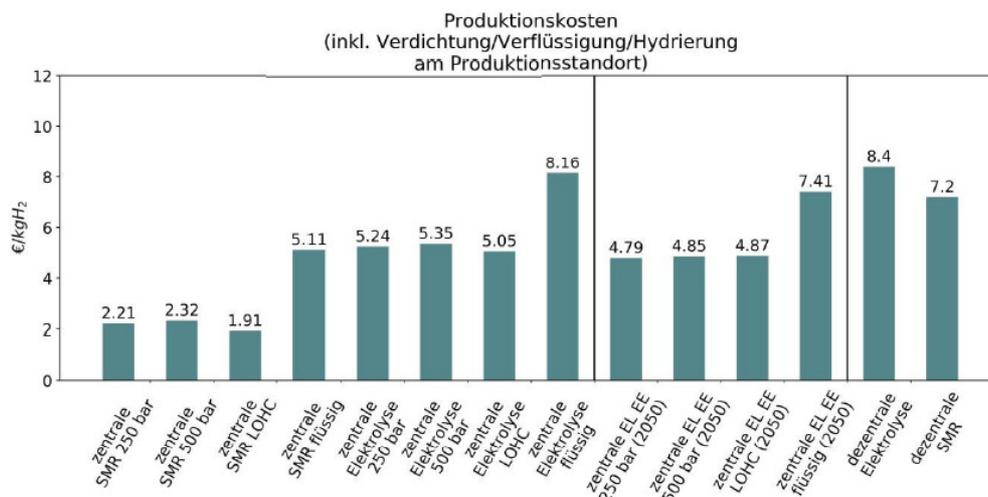


Abb. 18 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Produktionskosten im Vergleich [48]

2. Transportkosten

Zu Beginn, bei 0 km, sind die einzigen Kosten die der Investition in Trucks und Trailer. Die Investition in die Variante 500 bar Trailer ist höher als die in 250 bar Trailer. „Mit zunehmender Entfernung steigen die Kraftstoff- und Fahrerkosten, sowie die, nach den idealisierten Betriebsannahmen notwendigen zusätzlichen Trucks.“ [48] Somit müssen mit größerer Distanz mehr Trucks angeschafft werden. Die 500 bar Variante zahlt sich, aufgrund größerer Kapazität dieser Trailer, ab einer Distanz von ca. 80 km aus. Eine ähnliche Situation ergibt sich beim Vergleich von Flüssig und LOHC Transport. Aufgrund der viel höheren Kapazitäten der beiden Varianten im Vergleich zum gasförmigen Transport sind die Kosten deutlich geringer. [48]

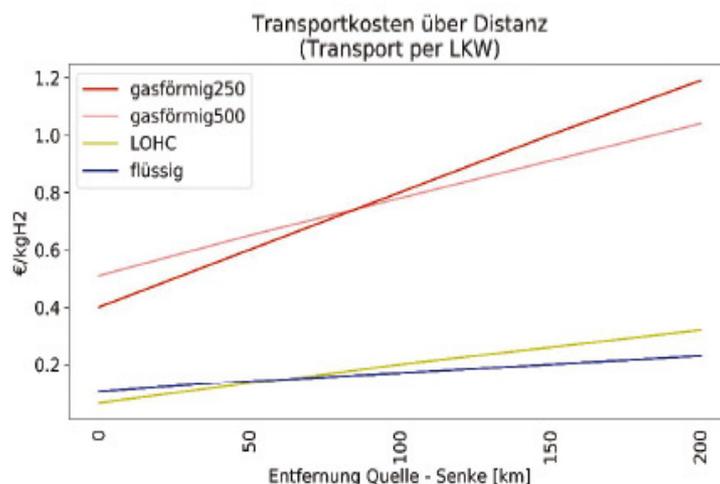


Abb. 19 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Transportkosten im Vergleich [48]

3. Tankstellenkosten

In den Tankstellenkosten sind neben den Tankstellennebenkosten, analog zur Produktion, vor allem die Kosten des Umwandelungsschrittes von Bedeutung:

Gasförmig → Verdichtung auf Tankdruckniveau

Bei der 500 bar Anlieferung ergeben sich geringere Kosten (= 0,47 €/kg H₂) da das höhere Anlieferungsdruckniveau (im Gegensatz zu den 250 bar) genutzt werden kann → kleinere Verdichtungskosten. [48]

LOHC → Dehydrierungsschritt

Wegen des niedrigen Druckniveaus des Wasserstoffs nach der Dehydrierung fallen höhere Kosten für die notwendige Verdichtung auf Tankdruckniveau an. Zusätzlich ist Energie für die LOHC Pumpe und die Dehydrierung notwendig. [48]

Flüssig → Verdampfung des H₂

Sehr günstig im Vergleich da nur die nicht energieintensiven Komponenten Kryopumpe und Verdampfer benötigt werden. [48]

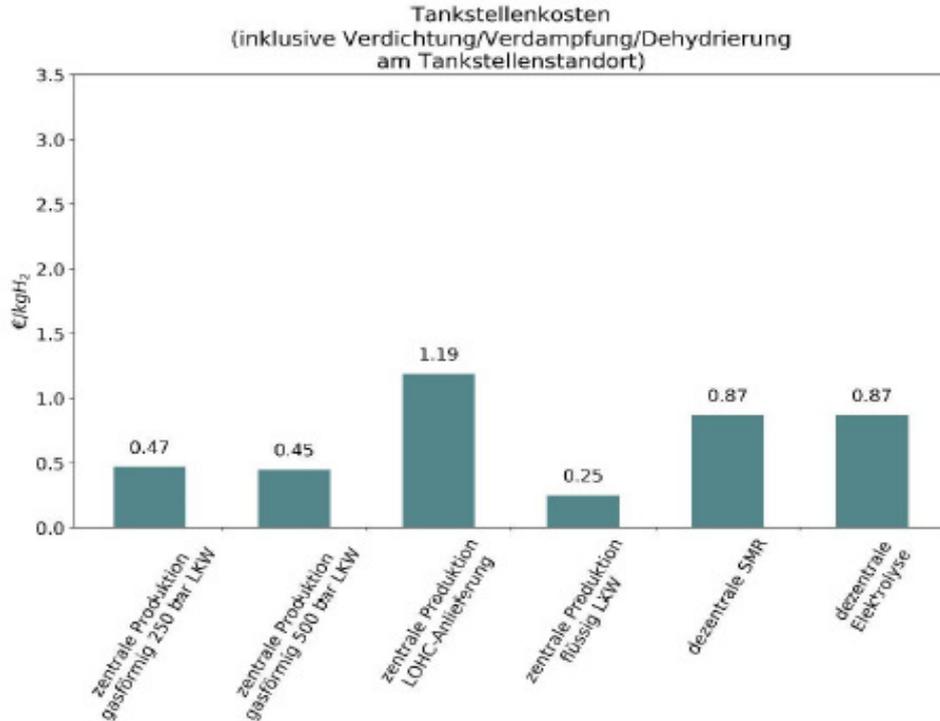


Abb. 20 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Tankstellenkosten im Vergleich [48]

Gesamtkosten H₂ (für den Fall von Elektrolyseproduktion mit EE)

Die Gesamtkosten erhält man, wenn man die drei oberen Kostenanteile zusammenführt. In Abb. 21 sind die Gesamtkosten der Variante mit Elektrolyse mit Strom aus EE (Szenario 2050) dargestellt. Der Gaswasserstoff-Pfad ist in diesem Szenario für alle Senken (= Tankstellenstandorte) der günstigste. Mit Kosten im Bereich von 5,98- 6,17 €/kgH₂. Dies ist in der Annahme eines Szenario-Wertes für die Stromkosten von 0,06 €/kWh begründet. „Die im Verhältnis energieintensivere Verdichtung wird so im Vergleich zur kapitalintensiveren Hydrierung günstiger.“ [48] Transport- und Tankstellennebenkosten wurden mit heutigen Werten berechnet. Ebenfalls wurden eventuell fallende Energieverbrauchs- oder Investitionskosten bis 2050 nicht berücksichtigt und mit heutigen Werten berechnet. [48]

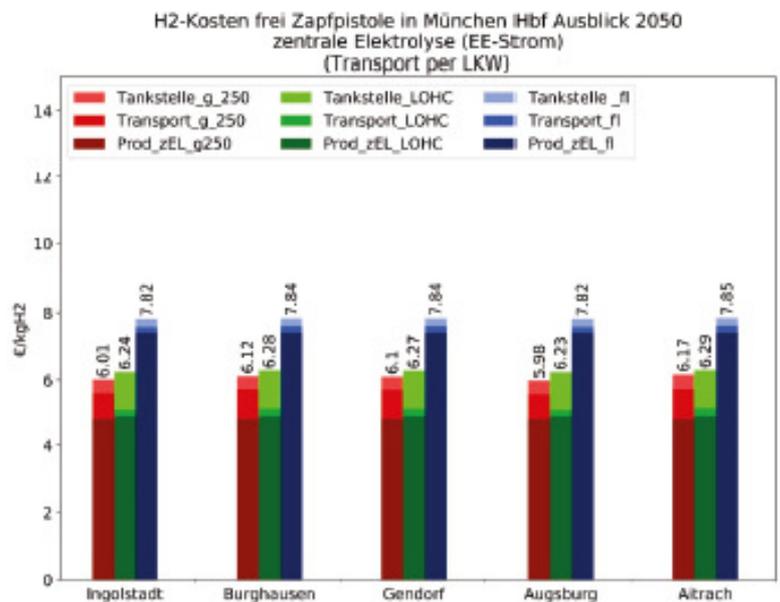


Abb. 21 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Gesamt H₂-Kosten in München HBF für zentrale Elektrolyse mit EE-Strom (Szenario 2050) [48]

Stellt man die Gesamtkosten in Abhängigkeit zur Distanz dar sieht man, dass die Kosten für Gas-H₂ und LOHC (beide jeweils aus Dampfreforming) recht eng beieinander liegen. Der Flüssig-H₂- Pfad liegt aufgrund des kostenintensiven Verflüssigungsschrittes in der Produktion deutlich höher. Da die Kosten für die Elektrolyse (gelbe Kurven) deutlich höher im Vergleich zu SMR (rote Kurven) sind, sind die Kurven um den Betrag der steigenden Produktionskosten parallel verschoben. [48]

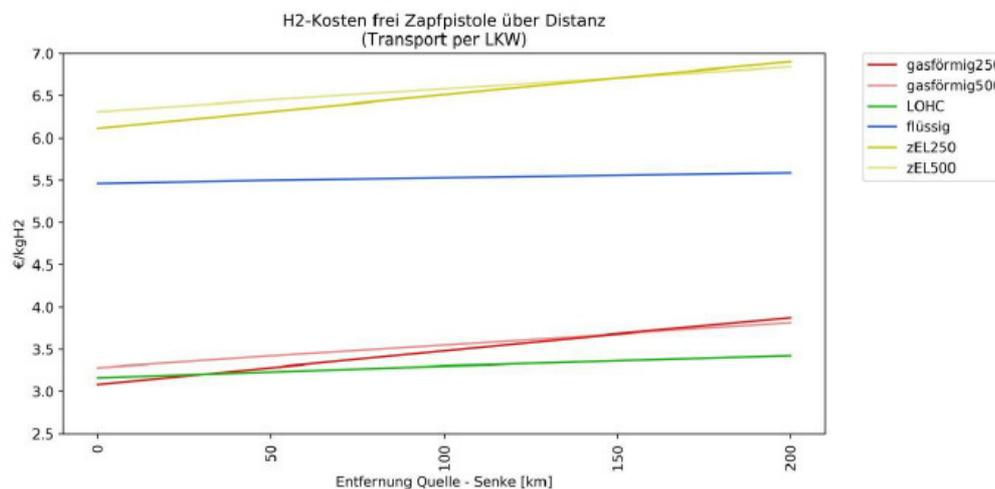


Abb. 22 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Gesamt H₂-Kosten über Distanz, Produktion per SMR und zentraler Elektrolyse (21)

3.1.1.6.3 Wirtschaftliche Kennzahlen

Kosten für eine Speicherung [€/kWh]

Kosten Erzeugung samt Speicherung in LOHC von 1 kWh grünen H₂ (Elektrolyseur versorgt mit Strom aus EE) → Menge: 0,03 kg H₂ entspricht ca. 1 kWh (siehe Kapitel 3.1.2.3)

Anhand des Wertes entnommen aus obiger Darstellung der Produktionskosten im Vergleich (Wert für zentrale Elektrolyse LOHC) = 5,05 €/kgH₂

Kosten für eine Speicherung = 5,05 €/kgH₂ * 0,03 kg H₂/kWh = 0,1515 €/kWh

OPEX

Die jährlichen Betriebskosten werden vereinfacht als Gesamtwasserstoffkosten über ein Jahr betrachtet. Für die Berechnung wird die in der Einleitung erwähnte Tagesproduktionsmenge von 3350 kg H₂ für die Versorgung von einer der 5 Tankstellen herangezogen. Für das Elektrolyse mit EE- Stromversorgungsszenario werden die Gesamtwasserstoffkosten aus der Situation: Gesamt H₂-Kosten in München HBF für zentrale Elektrolyse mit EE-Strom (siehe oben, Abb. 21) dargestellt herangezogen. Als Referenz wird die Route Gendorf- München HBF gewählt.

Jährliche Betriebskosten = 6,27 €/kgH₂ * 3350 kg H₂/d * 365 d/a ≈ 7,667 Mio. €/a

CAPEX

Die CAPEX sind sehr variabel und hängen hauptsächlich an der Größe bzw. der Auslegung der Anlage. Die Hauptkostenbestandteile sind die Kosten für Elektrolyseur, Reaktor, Dehydrier-Einheit, Wasserstoffreinigung, LKW und Trailer. Eine detaillierte Betrachtung würde an dieser Stelle den Rahmen dieses Kapitels übersteigen. Jedoch werden diese in einer weiteren Studie [58] evaluiert.

3.1.1.7 Umwelt- und Sicherheitsaspekte

Im folgenden Abschnitt sollen ökologisch, umwelt- und sicherheitstechnische Aspekte der LOHC Technologie besprochen werden.

Transport- CO₂- Fußabdruck

Im Sinne der Nachhaltigkeit macht der Betrieb der Elektrolyseure für die Erzeugung des einzuspeichernden Wasserstoffs nur Sinn, wenn dies mit Energie aus EE geschieht. Da Potentiale für EE nicht überall gleich groß sind ist ein Export von H₂-reichen LOHC notwendig. H₂-armes LOHC kann wiederum dorthin gebracht werden, um erneut Wasserstoff einzuspeichern. Somit müssen die durch den Transport entstehenden Schadstoffe in der Prozesskette berücksichtigt werden. Zur ganzheitlichen Betrachtung werden in folgender Tabelle klimarelevante Emissionen der verschiedenen Transportmittel aufgelistet.

Emissionen	Einheit	Lkw	Güterbahn	Binnenschiff	Flugzeug
Treibhausgase	g/ tkm	111	17	30	713
CO	g/ tkm	0,086	0,011	0,081	-
Flüchtige Kohlenwasserstoffe	g/ tkm	0,037	0,002	0,028	-
NOx	g/ tkm	0,244	0,026	0,382	-
Feinstaub	g/ tkm	0,006	0,001	0,009	-

Tabelle 7: Vergleich anwendungsbezogener Emissionen [59]

Stoffdaten und Toxizität

DBT ($C_{21}H_{20}$) ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff und ist bei Raumtemperatur eine farblose bis gelbliche Flüssigkeit dessen Dichte in der Nähe von Wasser liegt ($1,04 \text{ g/cm}^3$ bei $T = 20^\circ\text{C}$). Der Siedepunkt liegt bei 390°C . [60] Laut der GESTIS Stoffdatenbank ist DBT (unter anderem) der Wassergefährdungsklasse 2 - als deutlich wassergefährdend-zuzuordnen. Außerdem sollte man ein Freisetzen in die Umwelt vermeiden und kann für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung schädlich sein.

Sicherheit:

Im Zusammenhang mit Wasserstoffspeicherung wird immer wieder auf die Sicherheitsproblematik verwiesen. Elementarer gasförmiger Wasserstoff zündet bei Funkenflug. Gasförmiger Wasserstoff der sich in großem Luftvolumen, z.B.: im Freien verteilen kann ist ungefährlich. Anders sieht es jedoch mit H_2 -Luft-Gemischen in engen Räumen mit begrenzten Luftvolumen aus. Ab einem gewissen Mischungsverhältnis erreicht man die UEG = untere Explosionsgrenze und es besteht Explosionsgefahr. Für eine Mischung aus Luft und Wasserstoff liegt diese Grenze bei 4 vol% H_2 . [61]

Daraus folgt, dass man bei der gasförmigen Speicherung in Drucktanks (z.B.: 300 bar Wasserstoffdruckflaschen) Mess- und Sicherheitstechnik benötigt, um bei eventuell auftretenden Wasserstoffaustritt reagieren zu können. Im Gegensatz dazu ist der Wasserstoff bei der LOHC Technologie, aufgrund der chemischen Bindung des H_2 -Moleküls mit dem Trägermolekül, "gebändigt". Ein weiterer großer Vorteil ist die Beobachtung, dass das H_2 beladene DBT auch bei Funkenflug nicht zündet, im Gegensatz zu herkömmlichen Treibstoffen wie Benzin. [51]



Abb. 23 Sicherheit von beladenem LOHC vs. Benzin [51]

3.1.1.8 Ausblick

Bereits heute wird Wasserstoff als der Energieträger der Zukunft gehandelt besonders im Kontext des Ausbaus eines intelligent vernetzten Energiesystems mit zunehmend erneuerbarer Erzeugung. In einem solchen System besitzt die LOHC Speichertechnologie durchaus Potential. Auch die Möglichkeit von Kopplungsstrategien stellt einen Vorteil dar. Beispielsweise können stationäre LOHC Anlagen mit industriellen Abwärmeströmen gekoppelt werden. Die Wärmebereitstellung wird für die Dehydrierung benötigt. Über diese Koppelung kann der Gesamtwirkungsgrad gesteigert werden. Zukünftige Verbesserung in der Aggregatentwicklung könnten Brennstoffzellenantriebe ermöglichen. Weitere Vorteile wären die Exportierbarkeit und Sicherheit der Technologie und die weitgehende Nutzung bestehender Infrastruktur. Im Moment wäre ein LOHC Betrieb noch nicht wirtschaftlich (da die H₂-Kosten noch sehr hoch sind). Jedoch darf man bei verbesserter Skalierbarkeit von (vor allem grünen) Wasserstoff in den nächsten Jahren auf konkrete Schritte zum Ausbau hoffen.

3.1.2 Power Paste

3.1.2.1 Überblick

Eine weitere neuartige und interessante Möglichkeit Wasserstoff zu speichern bietet die *POWERPASTE* vom Fraunhofer Institut IFAM (Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials) mit Sitz in Dresden. Im Gegensatz zur flüssigen Form des LOHC Speichermediums ist die *POWERPASTE* (im Folgenden mit PP abgekürzt), wie der Name schon verrät, eine pastöse Masse. Bei der Paste handelt es sich im Wesentlichen um das Metallhydrid MgH_2 (Magnesiumhydrid). Diese wurde mit Additiven modifiziert, um die besonderen Speichereigenschaften zu gewährleisten. Der auch hier chemisch gebundene Wasserstoff wird dann durch eine Hydrolyse Reaktion freigesetzt. Die Forscher am IFAM versprechen vielseitige Einsatzmöglichkeiten, sehr hohe Energiedichten und Wirtschaftlichkeit von Anwendungen in Brennstoffzellensystemen, welche die PP als Energielieferanten nutzen können. Die Aufbewahrung der Paste ist in Kartuschen vorgesehen. Somit benötigt man in diesem Fall keine zusätzliche Infrastruktur. In diesem Kapitel sollen etwaige Vor- und Nachteile gegenüber anderen Wasserstoffspeichern erörtert und hervorgehoben werden.



Abb. 24 Power Paste [62]

3.1.2.2 Technische Beschreibung

Wie bereits oben erwähnt besteht die PP aus MgH_2 und zugegebenen Additiven. Bei diesen Additiven handelt es sich um spezielle Mineralsalze und Ester. Diese sollen erst die möglichst schnell ablaufende Reaktion ermöglichen. Folgend abgebildet sind die Verläufe der Reaktionskinetik von den drei Hydrolyse-Reaktionen (rot: käuflich erwerbbares MgH_2 , blau: MgH_2 mit Additiven, orange: Zusammensetzung der PP). Aus Patentgründen werden diese im Paper zur PP nicht

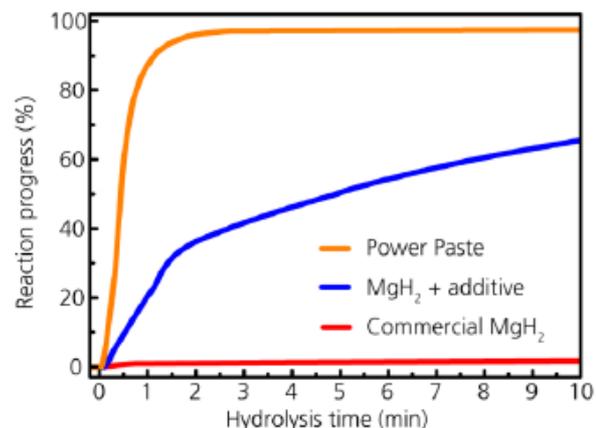
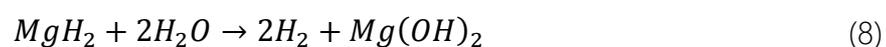


Abb. 25 Reaktionskinetik der PP im Vergleich [62]

explizit erwähnt. [62] Käuflich zu erwerbendes MgH_2 reagiert aufgrund der Bildung einer passivierenden oberflächlichen Schicht von $Mg(OH)_2$ nur sehr langsam mit Wasser, wodurch es sich ohne weitere Maßnahmen nicht direkt für die Hydrolyse eignet. [62] Der Reaktionsmechanismus bei der Hydrolyse beschreibt sich wie folgt:



Dem in Kartuschen befindlichen Magnesiumhydrid muss also lediglich Wasser zugeführt werden, um den gespeicherten Wasserstoff freizusetzen. Hierbei zu erwähnen ist, dass bei

dieser Reaktion die Hälfte des freigesetzten Wasserstoffs aus dem Wassermolekül stammt. Die bei der Hydrolyse freiwerdende Reaktionswärme beträgt: -276 kJ/mol [63].

Verfahrenstechnische Aspekte

Das Magazin „HZwei – Das Magazin für Wasserstoff und Brennstoffzellen“ veröffentlichte in der Oktober 2020- Ausgabe selbst einen Bericht über die PP. Neben wirtschaftlichen Aspekten werden vor allem Energiebilanzen und mögliche verfahrenstechnische Optimierungen erläutert. [64] Die Möglichkeit eines Magnesium-basierten Wasserstoff Kreislaufprozesses wird im Artikel dargestellt. Eine Umstellung der „(...) Produktionsweise von Magnesium innerhalb der nächsten zehn Jahre hin zu einem weitgehend CO₂-neutralen, energieeffizienten und kostengünstigeren Herstellungsverfahren“ [64] halten die Hersteller aufgrund aufkommender Mg- Nachfrage für realistisch. Ein auf der Schmelzflusselektrolyse basierendes Herstellungsverfahren soll Mg- Herstellung und damit gekoppelten Mg-MgH₂ Kreislauf etablieren. [64]

„Bei der Etablierung eines solchen Wasserstoffkreislaufs wäre schon heute mit industriell verfügbaren Prozessen eine realistische Gesamtenergiebilanz von etwa 80 Prozent von Wasserstoff zu Wasserstoff selbst ohne Abwärmenutzung möglich, wenn die Energieeinsparung durch eine Nutzung des erzeugten Chlors mit in die Bilanz einbezogen wird.“ [64]

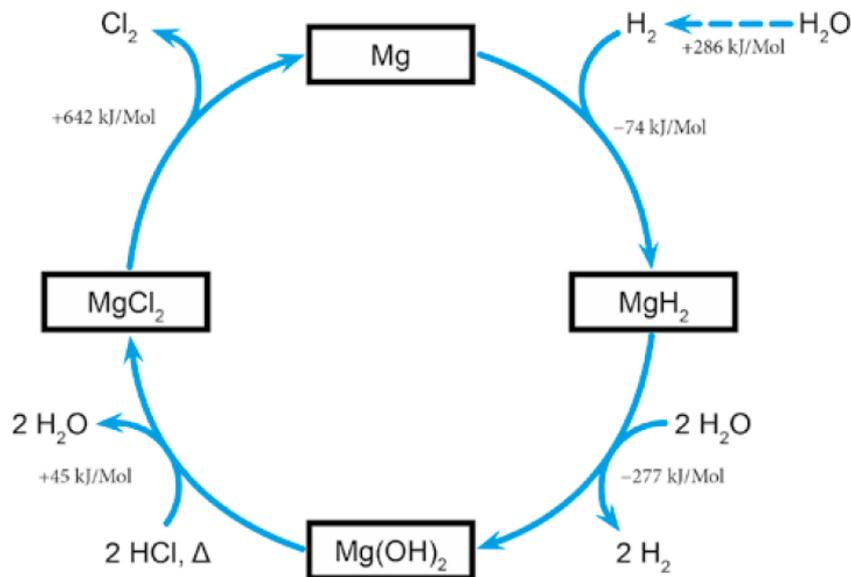
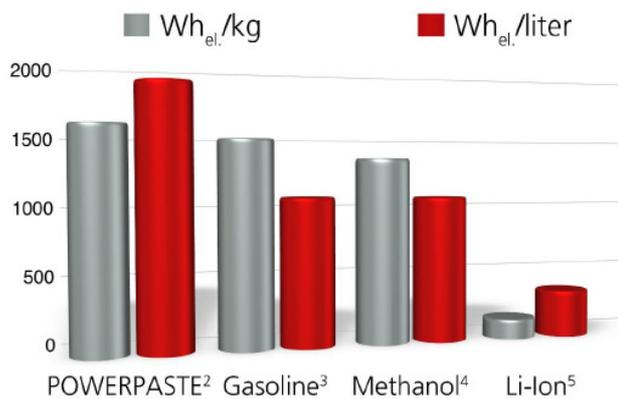


Abb. 26 Magnesiumbasierter Wasserstoffkreislauf via Magnesium, Magnesiumhydrid und Hydrolyse [64]

3.1.2.3 Technische Betrachtung

Besonders der Vergleich mit anderen Energieträgern wird hervorgehoben. Da das geplante Anwendungsportfolio der PP vor allem Kleinanwendungen beinhaltet ist der Vergleich mit der Li-Ionen Batterie besonders interessant. Allerdings sei hier bereits erwähnt, dass die Paste im Gegensatz zum Li-Ionen Akku nicht erneut (bzw. nicht ohne größeren Aufwand) wieder aufgeladen werden kann. (dazu später mehr im Absatz: 3.1.2.5)



- ² At an efficiency of ~ 0.50. Conversion with a PEM fuel cell of a 1 kW system under realistic load changes.
³ At an efficiency of ~ 0.17. Conversion with an internal combustion engine of a 1 kW system under realistic load changes.
⁴ At an efficiency of ~ 0.25. Conversion with a DMFC fuel of a 1 kW system under realistic load changes.
⁵ At an efficiency of ~ 0.95. Conversion under optimal conditions.

Abb. 28 Vergleich Energiedichten [62]

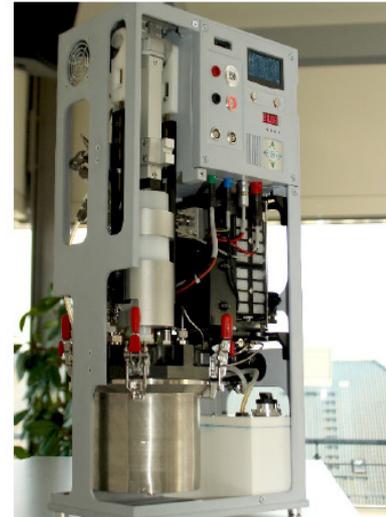


Abb. 27 TRL 5
Demonstrationsanlage [67]

Die Hersteller geben einen Wasserstoffmassenanteil von knapp 10 % an. Dadurch beinhaltet 1 kg PP ca. 100 g H₂. (Heizwert H₂ = 33,3 kWh/kg [65]) Der Energieinhalt von 100g H₂ entspricht somit $\frac{33000 \text{ Wh}}{1 \text{ kg H}_2} * \frac{0,100 \text{ kg H}_2}{1 \text{ kg Paste}} = 3330 \text{ Wh/kg Paste}$. Der unten dargestellte Wert beinhaltet also bereits die Verluste- Multipliziert man die 3330 Wh/kg mit dem angegebenen Wert des Wirkungsgrads für eine Umwandlung in einer PEM – Brennstoffzelle kommt man (ca.) auf die dargestellten 1600 Wh/kg.

TRL

Der Technical Readiness Level der PP lässt sich mit 5 [66] angeben da es schon einen Versuchsaufbau in Einsatzumgebung (eines Stromgenerators) gibt, welcher den Wasserstoff aus der Paste in einer 100 W PEM-Brennstoffzelle verstromt. [67] (siehe Abb.27)

Pilotanlage

Derzeit entsteht am ZESS (Fraunhofer Projektzentrum für Energiespeicher und Systeme) unter Leitung des IFAM die weltweit erste Produktionsanlage im Technikums Maßstab. Bei Vollausslastung der Anlage soll so eine Jahresmenge von bis zu 4 Tonnen realisiert werden (was schlussendlich 4300 Nm³ H₂ durch die Hydrolyse liefern würde.) [64]

Mögliche Anwendungen

Die im Folgenden erwähnten Einsatzmöglichkeiten werden von den Entwicklern genannt und decken einen Leistungsbereich von 100W- 10 kW ab.

- Drohnen
- Selbstfahrende Wasser- und Unterwasserfahrzeuge
- Leichte Elektrofahrzeuge und Elektrofahrräder
- Medizintechnische Anwendungen
- Camping und Outdoor- Equipment [62]

Da diese Anwendungen alle im kleinen Leistungsbereich sind und diese derzeit vor allem mit Li-Ionen Akkus betrieben werden, ist zu erwarten, dass es sich am Anfang schwierig gestalten wird sich im Wettbewerb zu etablieren.

Weitere Anwendungen welche laut IFAM in Frage kommen sind:

- Energieversorgung für Baustellen
- Beobachtungs- und Sicherheitstechnik
- Reserve- und Hilfsgeneratoren [62]

3.1.2.4 Wirtschaftliche Betrachtung

Allgemein gilt auch hier, wie im Falle LOHC, dass die Wasserstoffwirtschaft in den nächsten Jahren zu einem erwarteten Aufschwung kommen wird. Dennoch waren Investitionen bis jetzt nur für Nischenmärkte attraktiv. Als Grund werden Treibstoffmangel sowie fehlende Infrastruktur für Brennstoffzellen genannt. [62]

Bei LOHC und PP kann bereits bestehende Infrastruktur genutzt werden (z.B.: beladenes LOHC mit Tankwagen bzw. PP mit Lieferwagen zur Tankstelle). Somit hätte man eine der zwei oben genannten Schwierigkeiten praktisch gelöst.

Market Readiness Level

MRL der PowerPaste wird auf 4-5 geschätzt.

Kosten für eine Speicherung [€/kWh]²⁴

Um die Kosten für eine (möglichst nachhaltige) Speicherung anzugeben, müssen die Kosten für die Elektrolyse des H₂ (Man spricht auch von Wasserstoffgestehungskosten), die Kosten für die Synthese von Magnesiumhydrid und die Kosten für die Abfüllung in die Kartuschen betrachtet werden. Da die Abfüllungskosten an dieser Stelle nur geschätzt werden können, werden sie hier vernachlässigt. Der hier errechnete Wert ist als qualitativer Schätzwert zu sehen.

- Kosten Erzeugung von 1 kWh grünen H₂ (Elektrolyseur versorgt mit Strom aus EE); Menge: 0,03 kg H₂ ≈ 1 kWh (siehe Kapitel 3.1.2.3) = 0,1435 €
- Kosten Paste (MgH₂): "Bereits mit konventionell hergestelltem Magnesium lassen sich nach eigenen Rechnungen Pastenkosten von mittelfristig etwa 2 bis 3 Euro/kg realisieren." [64] Wegen des 10% Massenanteils H₂ in der PP:

$$m_{PP} = 0.03 \text{ kg H}_2 * \frac{1 \text{ kg PP}}{0.1 \text{ kg H}_2} = 0.3 \text{ kg PP}$$

$$\text{Kosten Paste} = \frac{2 - 3 \text{ €}}{\text{kg PP}} * 0.3 \text{ kg PP} = 0.6 \text{ €} - 0.9 \text{ €}$$

Somit ergeben sich die Kosten einer Speicherung zu: 0,6 + 0,1435 = 0,745 €/kWh bzw.:
0,9 + 0,1435 = 1,0435 €/kWh

CAPEX

Bezüglich der Investitionskosten zieht das IFAM den Vergleich zu Kosten, welche beim Bau einer Tankstelle mit Druckwasserstoffversorgung entstehen würden. Da die Paste auch fließ- und pumpfähig ist könnte man das Angebot der PP an z.B.: Tankstellen mit herkömmlichen Abfüllanlagen und Lagerung in Fässern realisieren. Dies wird seitens der IFAM mit Investitionen von einigen zehntausend Euro (je nach Nachfrage) geschätzt, im Gegensatz zu Druckwasserstoffzapfsäulen welche 1-2 Mio. Euro pro Säule ausmachen. [67]

OPEX

Zu den Kosten für den Betrieb zählen nicht nur die Herstellkosten der Paste (siehe Kosten für eine Speicherung), sondern auch Kosten für Transport und Lagerung, welche hier vernachlässigt wurden.

Produktionskosten:

An dieser Stelle sei nochmals auf die zuvor im Kapitel 3.1.2.3 erwähnte geplante Jahrespastenproduktion von maximal 4 Tonnen verwiesen. Exaktere Angaben seien erst nach der Realisierung dieser Produktion angegeben werden.

"So können die technischen und betriebswirtschaftlichen Skalierungseffekte der Produktion ermittelt werden, um sichere Prognosen für die nachfolgende Überführung auf den Industriemaßstab abgeben zu können." [64]

²⁴ Die Kosten für den Recyclingprozess nicht beinhaltet

3.1.2.5 Umwelt- und Sicherheitsfaktoren

Entsorgung/Recycling

Ein Nachteil gegenüber der LOHC-Technologie ist die Tatsache, dass dieser Umwandlungsprozess nicht reversibel ist. (Es gibt im geplanten Ablauf keinen erneuten Hydrierungsschritt nach der Dehydrierung wie im Falle von LOHC)

Somit ist die PP ein Einwegprodukt und die Reststoffe $Mg(OH)_2$ und die zugegebenen Additive) müssen umweltgerecht entsorgt bzw. recycelt werden. Dies ist ein zusätzlicher Aufwand, welcher bei dieser Speichertechnologie betrieben werden muss.

Im Interview mit IFAM Forscher Markus Vogt berichtet futurezone.at:

„Wenn die PP einmal mit Wasser reagiert und seinen Wasserstoff freigesetzt hat, bleibt ein Rückstand übrig, der die Konsistenz von Pudding hat, erklärt Vogt. Momentan wird dieser Rückstand in Beuteln gesammelt. ‚Er hat noch Nutzen für andere Anwendungen, aber die Energie ist raus‘, sagt Vogt. ‚Man kann durch chemische Prozesse aber wieder neues Magnesiumhydrid daraus machen.‘ “ [68]

Um welche chemischen Aufbereitungsprozesse es sich genau handelt wurde im futurezone Artikel jedoch nicht erwähnt. Im Paper geben die Forscher ebenfalls an die PP sei *„easily disposable or recyclable“* [62]. Leider fehlen auch hier weitere Details.

Somit kann nur abgeschätzt werden, dass diese Prozesse möglicherweise viel energieintensiver als vergleichsweise der Transport und Umfüllung von H_2 – armen DBT um erneut hydriert zu werden.

Berechnet man mithilfe der Molmassen die umgesetzten Massen für die relevante Hydrierungs- und Hydrolysereaktion sieht man, dass für die Umsetzung einer gewissen Masse an PP, mehr als das Doppelte an Reststoff entsteht [69]

<p>Molmassen:</p> <p>Mg: 24,3g/mol</p> <p>H: 1g/mol</p> <p>O: 16g/mol</p>	<p>I. Hydrierung: $Mg + H_2 \rightarrow MgH_2$]</p> <p>24,3g Magnesium + 2g Wasserstoff => 26,3g Magnesiumhydrid</p> <p>II. Hydrolyse [$MgH_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + Mg(OH)_2$]</p> <p>26,3g Magnesiumhydrid + 36g Wasser => 4g Wasserstoff + 58,3g Magnesiumhydroxid</p>
---	--

Abb. 29: Umsetzung Magnesium in der PP

Somit ist bei der Anwendung der PP im Sinne der Nachhaltigkeit, die notwendige Energie für die Aufbereitung des $Mg(OH)_2$ unbedingt zu berücksichtigen.

Synthese von Magnesiumhydrid

Weiters sind herkömmliche Methoden MgH_2 zu synthetisieren teuer und energieintensiv.

„Zur Synthese von Magnesium aus den Elementen Magnesium und Wasserstoffgas sind Verfahren beschrieben worden, die jedoch entweder sehr hohe Drücke und Temperaturen oder kompliziert handhabbare und zum Teil toxische Katalysatoren benötigen. Diese Verfahren sind daher ökonomisch (und ökologisch) ungünstig.“ [70]

3.1.2.6 Ausblick

Die POWERPASTE bietet eine äußerst interessante Möglichkeit Wasserstoff in einfacher Tubenform zu speichern, eine große Anzahl an (Klein-)Anwendungen könnte ohne aufwändige neue Infrastruktur produziert und vertrieben werden. Auch wenn diese Punkte großes Potential versprechen, sollte man unbedingt auch die Herausforderungen und Probleme, welche diese Speichervariante mit sich bringt, beachten. Einige der genannten ökorelevanten Probleme:

- PP ist ein Einwegprodukt- d.h. die Prozesskette ist nicht reversibel wie im Falle von LOHC
- problematische MgH_2 - Synthese
- Aufwendige und energieintensive Reststoffaufbereitung

geben viel Grund zur Kritik. Die vom IFAM ausgegebenen Informationen über die PP (z.B.: in [62]) sind für eine umfassende Analyse und Beurteilung teilweise unzureichend, da einige Fragen offen bleiben. Der erwähnte Artikel aus dem Wasserstoffmagazin „HZwei“ liefert mehr Informationen zur Wirtschaftlichkeit, sowie zur Verfahrenstechnik und Energiebilanz des Pastenherstellungs- und speicherprozesses. Zu einer noch genaueren Beurteilung ergreifende Strategien, wie beispielsweise ein LCA (life cycle assesment= Lebenszyklusanalyse) könnten in Erwägung gezogen werden.

Zweifelsohne wird Wasserstoff ein prägendes und zentrales Thema des Energiesystems der Zukunft sein. Ausbau und Investitionen in die Wasserstoffwirtschaft werden wichtige Schritte sein, um auch die Notwendigkeit der Wasserstoffspeicher und weiters deren Forschung zu fördern.

Das US Department of Energy (DOE) definiert Kriterien für Onboard-Wasserstoffspeicher: Die Zielvorgabe für die gravimetrische Speicherkapazität von Systemen liegt bei 4,5 Gew.-% (1,5 kWh/kg) für das Jahr 2020 und soll bis 2025 auf 5,5 Gew.-% (1,8 kWh/kg) erhöht werden. Die Anlagen sollen mit einem minimalen Förderdruck von 5 bar und mit maximal 12 bar arbeiten, wobei die Fördertemperatur zwischen -40 °C und 85 °C liegen soll. Die Füllzeit der Systeme sollte zwischen 3 und 5 min liegen und mindestens 1500 Füllzyklen (von 25 % bis voll) aushalten.

3.1.3.2 Technische Betrachtung

Chemische Adsorption

Metalle können durch Absorption und Diffusion dissoziierter H_2 -Moleküle in das Grundmaterial atomaren Wasserstoff in ihre Kristallstruktur einbauen, was meist von Wärmefreisetzung begleitet wird. Diese Reaktion findet üblicherweise zwischen 3 und 30 bar und bei moderaten Temperaturen statt. Abhängig von den Metallen in der Verbindung können sie zwischen 1,4 und 7,6 Gew.-% Wasserstoff speichern und funktionieren von Raumtemperatur bis 600K. Das Hauptproblem für den effizienten Einsatz von Metallhydriden in Speicheranwendungen ist zum einen der geringe Wasserstoffgehalt in intermetallischen Verbindungen und die hohen Temperaturen, die zur Freisetzung von Wasserstoff erforderlich sind, einhergehend mit der langsamen Kinetik der Leichtmetallhydride. So genannte Metal Organic Frameworks (MOFs) könnten dieses Problem beheben. Sie sind Koordinationsnetzwerke von Metallkomplexen mit multifunktionalen organischen Liganden, die die Struktur verbinden. Sie besitzen komplexe Strukturen und können bis zu 7,1 Gew.-% H_2 bei 77 K und 40 bar aufnehmen [71].

Physikalische Adsorption in nanoporösem Material

Wasserstoff wird üblicherweise in nanoporösen Kohlenstoffen bei kryogenen Temperaturen (< 100 K) und Drücken bis zu 100 bar adsorbiert. Bei sehr niedrigen Drücken ($\sim 10^{-6}$ mbar, typisch für ein Gassorptionsexperiment), werden die Mikroporen (Porenbreiten < 2 nm) des Materials mit Gasmolekülen gefüllt [71].

3.1.3.3 Technische Probleme

Typischerweise haben viele der auf physikalischer Adsorption basierenden Materialien bei kryogenen Temperaturen (77 K) und hohen Drücken gute Wasserstoffspeicherkapazitäten, bei Umgebungstemperatur und -druck sinken diese jedoch auf unter 1 Gew.-%. Außerdem werden für die Kühlung große Mengen an Stickstoff benötigt.

MOFs sind Materialien, die komplexe und kostenintensive Herstellprozesse erfordern. Das Entweichen des Wasserstoffs erfolgt zudem bei sehr hohen Temperaturen, beispielsweise benötigt MgH_2 eine Temperatur von etwa 573 K. Als weiterer Nachteil ist das hohe Gewicht der Metallhydride zu nennen [72].

3.1.3.4 Wirtschaftliche Betrachtung

Die physikalische Sorption zur Speicherung von Wasserstoff steckt noch tief in der Forschung, somit wurden TRL und MRL als eher niedrig eingeschätzt (siehe Kapitel 3.2). Den höchsten Kostenanteil dieser Technologie macht wahrscheinlich die Herstellung der Trägermaterialien aus.

3.1.3.5 Realisierung in der Praxis

In Deutschland beschäftigen sich zahlreiche universitäre Einrichtungen mit der Entwicklung und Funktion neuer MOFs. Auf industrieller Seite wurde die Thematik bereits sehr früh von der BASF, einem Chemiekonzern mit Sitz in Ludwigshafen am Rhein, aufgegriffen. Eine erfolgreiche Vermarktung durch die BASF ist bis heute nicht publik, der Geschäftsbereich wurde mit dem Schwerpunkt Gasspeicherung für mobile Anwendungen in die USA verlagert. In den USA beschäftigen sich zahlreiche größere Firmen mit der Anwendung von MOFs (Exxon Mobil, DuPont, 3M, etc.) [73].

3.2 Status Quo – Reifegrad

In diesem Kapitel wird der Reifegrad der in Kapitel 3.1 beschriebenen Technologien analysiert, dazu wurde nachfolgend eine Übersichtstabelle erstellt, in der geschätzte TRL und MRL für jede Technologie zusammengefasst sind.

Technologie	TRL	MRL
LOHC	4-6	5-7
Power Paste	5	4-5
H ₂ in Feststoffen	4	3

Tabelle 8: Übersicht TRL/MRL Wasserstoffspeicher

3.3 Wirtschaftliche Evaluierung

In nachfolgender Tabelle werden wirtschaftliche Kennzahlen der in Kapitel 3.1 beschriebenen Technologien auf qualitativer Ebene sowie durch ungefähre Einschätzung Speicherkosten miteinander verglichen.

Technologie	Kosten für eine Speicherung [€/kWh]	CAPEX [€/kWh]	OPEX
LOHC	0,1515 €/kWh	Hauptkostenbestandteile Kosten für Elektrolyseur, Reaktor, Dehydrier-Einheit, Wasserstoffreinigung, LKW und Trailer.	Gesamtwasserstoffkosten: Produktion, Transport, Tankstelle
Power Paste	0,745-1,0435	Hauptkostenbestandteile: Reaktor für Hydrierung, Verfahrenstechnik für Ausbereitung von Mg(OH) ₂ , LKW und Trailer	Genaue Aussagen erst nach geplanter Jahresproduktion von maximal 4 Tonnen möglich
H ₂ in Feststoffen	8-9 [74]	Hohe Kosten in der Herstellung, spezielle, angepasste Tankstellen notwendig	Wenig Wartungsaufwand, Auf- und Entladung können kostenintensiv sein

Tabelle 9: Wirtschaftliche Kennzahlen Wasserstoffspeicher

3.4 Technologische Evaluierung

In nachfolgender Tabelle werden technische Kennzahlen der in Kapitel 3.1 beschriebenen Technologien miteinander verglichen.

Technologie	Energie- dichte [kWh/kg]	Verhältnis Energie zu Leistung [kWh/kW]	Kreislauf- Wirkungsgrad [%]	Selbstentladung [%/Tag]	Kapazität [kWh]
LOHC	2	(Abhängig von Elektrolyseleistung = variabel)	>80 % (Best Case mit Wärmenutzung)	-	Von gewünschter Tankgröße abh.
Power Paste [62]	1,6 ²⁵	1,6 ²⁶	0,50 ²⁷	Keine ²⁸	Für 1 kg Paste: 1,6
H ₂ in Feststoffen	0,4 [75]	1,5 [74]	40 [76]	Kaum, sehr dichte Tanks	1,0 kWh/L System (0,030 kg H ₂ /L) [74]

Tabelle 10: Technische Kennzahlen Wasserstoffspeicher

²⁵ Aus Abb. 27: Vergleich Energiedichten [62]

²⁶ Ebd.

²⁷ Ebd.

²⁸ Vgl. Ebd.

3.5 Ökologische Betrachtung

In nachfolgender Tabelle werden ökologische & begrenzende Faktoren der in Kapitel 3.1 beschriebenen Technologien angeführt.

Technologie	CO ₂ -Fußabdruck [kg_CO ₂ /kWh]	Lebensdauer [a]	Begrenzende Faktoren
LOHC	Hauptsächlich abh.von Wasserstoffproduktion (Elektrolyse oder Reforming) → wenn nicht mit rein EE betrieben dann erhöhter CO ₂ -Fußabdruck, Transport CO ₂	2 ²⁹ [48]	DBT ist wassergefährdend (Gefährdungsklasse 2), Eventuell weite Transporte notwendig
Power Paste	Bezüglich Wasserstoffproduktion analog wie bei LOHC, Bei PP kommt noch aufwendiges Aufbereiten von Mg(OH) ₂ hinzu	5 [62]	Synthese von MgH ₂ teuer und mit toxischen Katalysatoren, Recycling und Aufbereitungsproblematik mit Mg(OH) ₂ – aufwendiges Verfahren, energieintensiv
H ₂ in Feststoffen	Wasserstoffgewinnung problematisch, Herstellung der Trägermedien aufwändig (MOFs: oft seltene Metalle notwendig)	Hoch	Aufwendige Tankstellen, hohe Kosten

Tabelle 11: Qualitativer Vergleich ökologischer & begrenzender Faktoren Wasserstoffspeicher

²⁹ von Autoren geschätzte Lebensdauer der Katalysatoren für die Dehydrierung

4 Erneuerbare Treibstoffe

In diesem Kapitel werden Energiespeicher behandelt, deren Output chemische Energieträger sind. Diese könnten in vielfältiger Art und Weise verwendet werden. Input kann einerseits elektrische Energie, aber auch thermische Energie sein.

4.1 Erklärung der Technologien

4.1.1 Metal Fuels

4.1.1.1 Überblick

Metal Fuels, im weiteren auch Metallbrennstoffe genannt, sind als recycelbare Träger sauberer Energie vielversprechende Alternativen zu fossilen Brennstoffen im Hinblick auf eine zukünftige kohlenstoffarme Gesellschaft. Kohlenstoffarme Energieträger mit hoher Energiedichte werden benötigt, um die vielfältigen unverzichtbaren Rollen fossiler Brennstoffe zu ersetzen, unter anderem für die elektrische und thermische Energieerzeugung, als Kraftstoff für Transportflotten und für den globalen Energiehandel. Metalle haben diese geforderten hohen Energiedichten und werden daher aktuell in vielen Batterien und auch als Raketentreibstoff eingesetzt. Metallbrennstoffe können mit Luft verbrannt oder mit Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffgas umgesetzt werden, dies kann theoretisch beliebig skaliert werden. Die Einsatzmöglichkeiten reichen von Fahrzeugen bis zu stationären Kraftwerksanlagen. Bei den Verbrennungsprodukten handelt es sich, anders als bei Kohlenwasserstoffen, um Feststoffe, die gesammelt und dann mit kohlenstofffreien Elektrolyseverfahren recycelt werden können. Werden diese mit sauberer Energie (aus erneuerbarer Erzeugung) betrieben, können Metalle als recycelbare kohlenstofffreie „solar-fuels“ oder „electro-fuels“ verwendet werden. Ein wesentliches technologisches Hindernis für den verstärkten Einsatz von Metallbrennstoffen ist der derzeitige Mangel an sauberen und effizienten Brenn-/Reaktor- bzw. Motorentechnologien, um die chemische Energie in Antriebs- oder elektrische Energie umzuwandeln. Metallbrennstoffe können eine wichtige Technologieoption in einer zukünftigen kohlenstoffarmen Gesellschaft sein und verdienen eine konzentrierte Aufmerksamkeit, um diese offenen Fragen anzugehen. [77]

4.1.1.2 Technische Beschreibung

Bei der Suche nach Metallbrennstoffen lohnt sich ein Blick ins Periodensystem der Elemente. Abb. 31 zeigt einen Ausschnitt des Periodensystems geeigneter Metalle für die Verwendung als Metallbrennstoff. Da der Brennstoff durch Sauerstoff aus der Luft oxidiert werden muss, sind nur Gruppen 1-14 von Interesse. Darüber hinaus ist es wünschenswert, dass der Brennstoff eine hohe spezifische Energie hat, daher sind nur Elemente innerhalb der Perioden 1-4 praktisch sinnvoll. Eine wichtige Energieträgeroption ist die Verwendung von Metallen als recycelbare Metallbrennstoffe, die sowohl mit Wasser als auch mit Luft als Oxidationsmittel reagiert oder verbrannt werden können. [78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87] [88, 89, 90]

Abb. 32 zeigt die Energiedichte und spezifische Energie verschiedener Metallbrennstoffe im Vergleich mit fossilen und anderen kohlenstoffarmen Kraftstoffen wie Wasserstoff oder Biomasse. Metalle, unter allen Elementen, haben die höchste volumetrische Energiedichte im Hinblick auf die Wärmeproduktion, solange sie in Luft verbrannt werden. Sie sind daher die energetisch dichtesten chemischen Brennstoffe, die zur Verfügung stehen [80]. Bor zeichnet sich in dieser Betrachtung unter der Annahme, dass die Masse des verwendeten Wasserstoffspeichers berücksichtigt wird, durch die höchste spezifische Energie aus. [77]

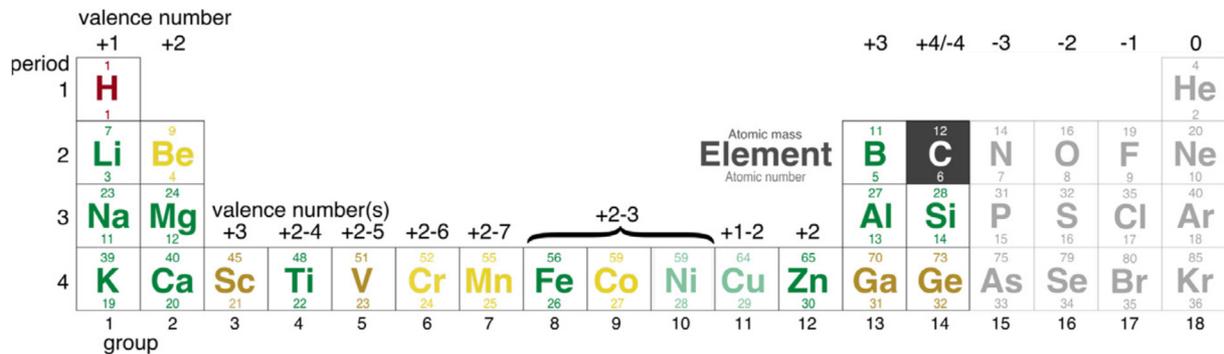


Abb. 31 Ausschnitt des Periodensystems, in dem die Elemente hervorgehoben sind, die sich als Metallbrennstoffe eignen. Die Gruppen 15-18 sind ausgeblendet, da diese Elemente nicht mit Luftsauerstoff in geeigneter Weise reagieren können. Metalle, die wahrscheinlich zu teuer für die Verwendung als Kraftstoffe sind, sind hier Gold eingefärbt, diejenigen, die giftig sind, oder deren Oxide giftig sind, sind gelb eingefärbt. Somit bleiben als geeignete Metallbrennstoffe Lithium (Li), Bor(B), Magnesium (Mg), Aluminium (Al), Silizium (Si), Eisen (Fe) und Zink (Zn) hier Grün eingefärbt [77].

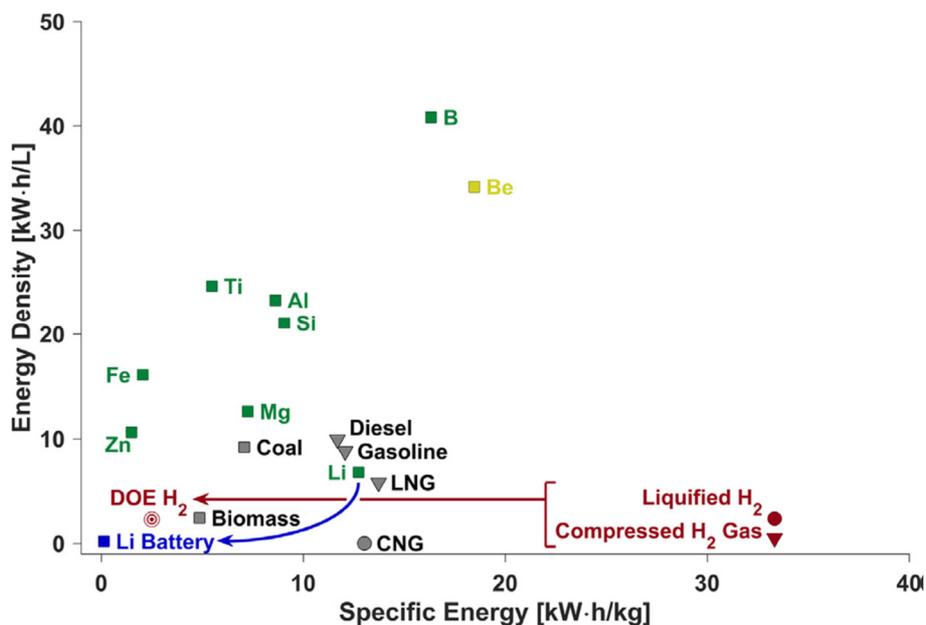


Abb. 32 Energiedichte und spezifische Energie verschiedener Metallbrennstoffe im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Lithium-Batterien. [81] [82]

Betrachtet man die Verfügbarkeit, gehören die Metalle Silizium, Aluminium und Eisen zu den häufigsten Elementen in der Erdkruste [80]. Eisen ist heute mit Abstand das am häufigsten verwendete Metall und ein vielversprechender Metallbrennstoff. [81]

Weiters von Interesse sind:

- Silizium, da es aus Sand (SiO_2), Wasser und Solarenergie hergestellt werden kann [78, 80, 83]
- Aluminium [79, 82] und Magnesium aufgrund ihrer hohen Energiedichte, den niedrigen Kosten und dem Potenzial, sie mit niedrigen Kohlenstoffemissionen zu recyceln [77]
- Bor [87] und Zink [91], da sie, wenn sie mit Wasser reagieren, Wasserstoff für die Stromerzeugung oder andere Anwendungen produzieren können.
- Alkalimetalle wie Lithium [89] und Natrium, ebenfalls aufgrund der Möglichkeit, sie zu recyceln [92].

Andere Metalle, wie Titan, könnten auch für spezifische Anwendungen geeignet sein, jedoch spielen hier die Kosten eine entscheidende Rolle. [90]

4.1.1.3 Recycling/Reduktionsprozesse von Metallbrennstoffen

Metallbrennstoffe produzieren feste Verbrennungsprodukte in Form von Metalloxid, die von eventuell anderen Verbrennungs-/Reaktionsprodukten getrennt und dann für ein späteres Recycling gelagert werden und durch Verwendung sauberer Primärenergiequellen, in sogenannten Null-Emission Reduktionsanlagen reduziert werden. [90]

Ein solcher Recyclingprozess ist der „magnesium-injection cycle“ oder kurz MAGIC [93]. Der MAGIC-Prozess basiert auf der Reaktion von Magnesiumbrennstoffen mit Wasser, um Wasserstoff und Dampf zu erzeugen, der eine Turbine antreiben kann. Die resultierenden Magnesiumoxid-Reaktionsprodukte werden gesammelt und zu reaktiven Metall-Brennstoffen mit Hilfe eines solarbetriebenen Lasers recycelt. Dieser erzeugt hohe lokale Temperaturen, um die Reduktion zu ermöglichen [93]. Die Lebenszyklus-Energiespeichereffizienz³⁰ dieser vorgeschlagenen Metallreduktionstechnologie muss aber noch nachgewiesen werden. [93] Der TRL liegt im Bereich 3-5.

Eine etwas anderer Anwendungsbereich von Metallbrennstoffen ist sie als Teilprozess für CCU/CCS Prozesse zu verwenden. Hier werden Metallbrennstoffe mit Luft oxidiert und das entstandene Oxid wird verwendet, um kohlenwasserstoffbasierte Energieträger wie vergaste Kohle, Biomasse oder Siedlungsabfälle unter Wärmefreisetzung zu oxidieren. Dabei wird das Oxid selbst zum reinen Metall reduziert und kann im Kreis geführt werden. Somit ist die Oxidation der Kohlenwasserstoffe frei von N_2 und das reine Kohlendioxid des Abgasstromes kann nach abtrennen von Wasser mittels eines geeigneten Verfahrens eingelagert oder weiterverarbeitet werden [81, 85]. Die freiwerdende Wärme des Kohlenwasserstoffs wird dazu verwendet die Reduktionsreaktion am laufen zu halten. Nach der Reduktion durch die Kohlenwasserstoffe werden die Metalle wieder im ersten Reaktor mit Luft oxidiert, um Wärme oder in weiterer Folge elektrische Energie bereitzustellen. [94, 95, 96, 85]

³⁰ Berücksichtigt die Verminderung der Speichereffizienz über den Lebenszyklus durch z.B. Passivierung

Bei der oben beschriebenen Anwendung in CCU/CCS Prozessen besteht die Variante, die Metallbrennstoff-Schleife zu öffnen und die beiden Stufen des Reaktors nicht direkt nacheinander laufen zu lassen. Die reaktiven Metallbrennstoffe, die durch Reaktion der Metalloxide mit fossilen oder Biomassebrennstoffen erzeugt werden, können extern verbrannt werden und dann wieder der Anlage zur Reduktion zugeführt werden [81, 85, 89, 97]. Das zentral erzeugte Kohlendioxid kann abgeschieden werden, und die Metallbrennstoffe produzieren keine CO₂-Emissionen am Einsatzort. Es gibt somit keine Netto-Kohlenstoffemissionen aus den Metallbrennstoffen, sofern das CO₂ aus den fossilen Ressourcen gespeichert wird.

Im CCU/CCS Prozess können Metallbrennstoffe aber auch als kohlenstoffnegativer Energievektor [98] fungieren, wenn Biomasse als primäre Energiequelle verwendet wird. In einem solchen Brennstoffkreislauf wird CO₂, das während des Pflanzenwachstums aus der Atmosphäre absorbiert wird, abgeschieden und gespeichert, was zu einer Netto-Reduktion der atmosphärischen CO₂-Konzentrationen führt.

Ein weiteres Verfahren basiert auf der direkten Reduktion von Eisenoxid zu Eisen durch Einsatz von Wasserstoff. Beispiele dafür sind das Dampf-Eisen-Redox-Verfahren [85, 99] oder das Midrex-Verfahren, welches eine kohlenstofffreie Metallbrennstoff-Produktion mit industriell erhältlichen Technologien vorsieht [100]. So besteht die Möglichkeit, den durch Elektrolyse erzeugten grünen Wasserstoff [101] in Form von Eisenbrennstoff zu speichern, anstatt ihn zu komprimierten oder als kryogenen Wasserstoff einzuspeichern.

Ohne solche mehrstufigen Prozesse zur Reduzierung von Metallen durchlaufen zu müssen, besteht auch die Möglichkeit, Metalle direkt mit sauberer Energie durch Elektrolyse zu produzieren, die gemeinhin als „electrowinning“ bezeichnet wird. Sie ist ähnlich der Verfahren, die verwendet werden, um Wasser in Wasserstoff zu elektrolysieren [90]. Abb. 33 a) zeigt eine Reihe von Optionen zur Reduktion von Eisenoxid in Eisen, die Kohlenstoff, Wasserstoff oder Strom als energetische Eingänge verwenden, [102, 103] während Abb. 33 b) eine vereinfachte emissionsfreie Eisenelektrolysezelle [104] zeigt. Die Elektrolyse führt zu einer Energiespeichereffizienz von über 80%. [105, 106, 107] Darüber hinaus verspricht die Elektrolyse von Metallen unter Einsatz von Salzen mit niederen Schmelzpunkten, sogenannten ionischen Flüssigkeiten, Metalle mit Null-CO₂-Emissionen bei hoher Energieeffizienz zu produzieren. [108]

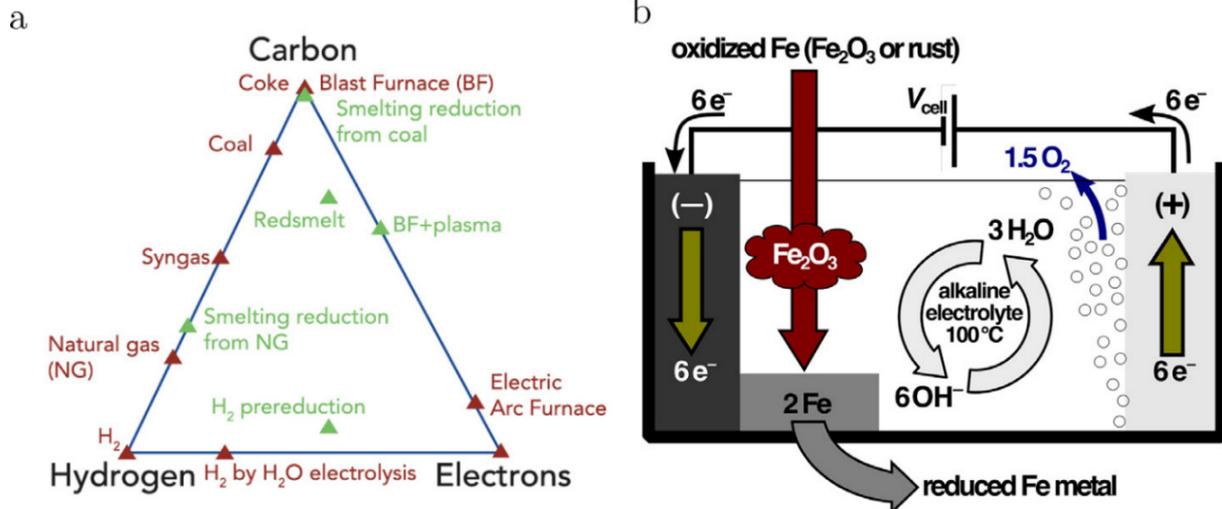


Abb. 33 a) Mögliche Wege zur Reduktion von Eisen (Fe) aus Eisenoxid (Fe_2O_3) mit Kohlenstoff, Wasserstoff oder Elektrizität (Elektronen). Beachten Sie, dass die Wege entlang der Basis des Dreiecks ohne intrinsische CO_2 -Emissionen durchgeführt werden können. b) Schema einer alkalischen Niedertemperatur-Elektrolysezelle zur Herstellung von Eisen aus Eisenoxid mit Sauerstoffgas als Nebenprodukt, gemeinhin als „electrowinning“ bezeichnet [102] [103] [104] [77].

4.1.1.4 Technische Probleme

Die technischen Probleme liegen im Augenblick hauptsächlich an den fehlenden Verbrennungsaggregaten für die diversen Einsatzmöglichkeiten. Denkbar sind Metall-Wasser-Reaktoren oder eine direkte Verbrennung in einer Art Wirbelschicht siehe Realisierung in der Praxis. Jedoch ist hier noch einiges an Forschungsarbeit und Investition zu leisten, um konkrete Probleme festzumachen. Im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen ist zu nennen, dass die Verbrennungsprodukte bei Metallen als Feststoffe vorliegen und daher mitgeführt werden müssen. Im Transportbereich führt das zu verringerter Frachtkapazität bzw. bei Flugzeugen eventuell sogar zu Problemen bei der Landung. Auch die Förderung aus den Tanks ist bei den Metallbrennstoffen neu zu erdenken da anders als bei Flüssigkeiten diese erst mobilisiert werden müssen. Dies könnte durch Fluidisierung mit Luft oder durch klassische mechanische Förderaggregate realisiert werden.

Es gibt Ideen für die Verbrennung von Metallpulvern mit Luft in klassischen Verbrennungsmotoren [80, 109, 110, 111], um die gesamte chemische Energie als Wärme freisetzen zu können. Dies führt wie vorher besprochen zu hohen Wirkungsgraden. Problem hierbei sind aber die langen Verbrennungszeiten, die mit Partikeln in Mikrogröße verbunden sind. Es kommt zur unvollständigen Verbrennung und einem damit verbundenen Wirkungsgradverlust, wenn die Metallpulver in klassischen Verbrennungsmotoren bei hoher Drehzahl verbrannt werden. [109]

Ein Lösungsansatz bei Verbrennungsmotoren, könnte der Einsatz kleinerer Partikel (Nanopartikel) [109, 110, 111] sein, jedoch sind diese aufwendiger und dadurch teurer in der Herstellung. Nanopartikel oder ihre Metalloxid-Verbrennungsprodukte haben die Neigung, an der Zylinderwand anzuhafte was Verschleißprobleme verursacht [109]. Beim Verbrennen von Nanopartikeln führt die Produktion von Nanooxiden zu Schwierigkeiten da es bei der Trennung der Oxide vom Abgas, zu Verlusten des zu recycelnden Oxids kommen

kann. Außerdem können Emissionen von Nanooxiden oder unverbrannten Nanopartikeln zu erheblichen Gesundheitsproblemen führen, was deren Nutzen gegenüber Kohlenwasserstoffen deutlich relativiert. [80]

Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung von Dieselmotoren mit niedriger Drehzahl, ähnlich wie bei der Verbrennung von Biomasseschlämmen oder Schwerölen in Dieselmotoren. [112]

4.1.1.5 Wirtschaftliche Betrachtung

Es liegen nicht viele Lebenszyklus- oder Energiezyklusanalysen vor, um die Verwendung von Metallen als Kraftstoffe zu bewerten, aber Schätzungen besagen, dass der thermische Wirkungsgrad der Aluminiumnutzung als Energieträger rund 43 % beträgt, während der elektrische Wirkungsgrad bei etwa 20-30% liegt [78, 79]. Bei Anwendung in Verbrennungsmotoren sind geringere Gesamtwirkungsgrade als bei anderen Verbrennungskonzepten zu erwarten (siehe Realisierung in der Praxis: Nasszyklus) [86], ebenso bei Bor-basierten Metallbrennstoffen da diese in der Herstellung sehr energieintensiv sind [87]. Die geschätzten Wirkungsgrade ähneln denen für Hochleistungsbatterien oder Wasserstoff als Energieträger. Der Vorteil der Metallbrennstoffe gegenüber Wasserstoff liegt darin, dass er die mit Wasserstoff verbundenen Schwierigkeiten löst, einschließlich: geringe Leistung und volumetrische Energiedichte, endliche Speicherdauer (als kryogene Flüssigkeit) und ernste Sicherheitsbedenken bei versehentlicher Freisetzung oder absichtlichem Angriff. [113] Die Betriebskosten eines Metallbrennstoffs sollten aufgrund der einfachen Verarbeitung und der Fähigkeit, das Material immer wieder zu recyceln, günstiger sein als die Kosten einer Batterie, die auf demselben Material basiert. Wenn effiziente Elektrolyse (80%) zur Herstellung verwendet wird und effiziente Kraftwerke (50%) diese einsetzen, um die chemische Energie des Brennstoffs in On-Demand-Leistung umzuwandeln, ist es möglich, Gesamtwirkungsgrade zu erreichen, die bei etwa 40% liegen, was aufgrund thermodynamischer Überlegungen nahe am Optimum ist. [77] MRL der Metal Fuels liegt im Bereich 0-2.

4.1.1.6 Realisierung in der Praxis

Effiziente kohlenstofffreie Stromerzeugungssysteme mit hoher Energie- und Leistungsdichte werden in einer Reihe von Maßstäben benötigt, um Haushalte und Industrieanlagen zu versorgen, bis hin zum Beitrag zur überregionalen Stromversorgung. Auch als Kraftstoff für Transportfahrzeuge wie Personenkraftwagen, Lastkraftwagen, Schwerlastmaschinen, Eisenbahnlokomotiven, Schiffe und Flugzeuge. [82]

Wenn Metallpulver als recycelbare kohlenstofffreie Kraftstoffe verwendet werden sollen, werden effiziente Motoren oder andere Antriebssysteme benötigt. Um hohe Energie- und Leistungsdichten zu liefern, müssen metallbetriebene Systeme den Metallbrennstoff mit atmosphärischer Luft bei hohen Drücken und Temperaturen verbrennen, wie es heute bei allen modernen Motoren mit Kohlenwasserstoffkraftstoffen üblich ist. Es wurden zwei Hauptrouten vorgeschlagen, um die in Metallbrennstoffen enthaltene chemische Energie bei hoher Leistungsdichte effizient nutzen können:

1.Nasszyklus: Reaktion von Metallen mit Wasser bei hohen Temperaturen, um Wärme und Wasserstoff für die spätere Verwendung in Gasmotoren oder Brennstoffzellen, zu produzieren, mit Metallen wie Aluminium und Magnesium [82]. TRL des Nasszyklus liegt im Bereich 0-4.

2.Trockenzyklus: direkte Verbrennung von Metallen mit Luft, um externe Verbrennungsmotoren zu betreiben, mit Metallen wie Eisen und Silizium. [81] TRL des Trockenzyklus liegt im Bereich 0-4.

Die beiden Zyklen werden schematisch in *Abb. 34* dargestellt, wobei für jeden Zyklus zwei Routen angezeigt werden.

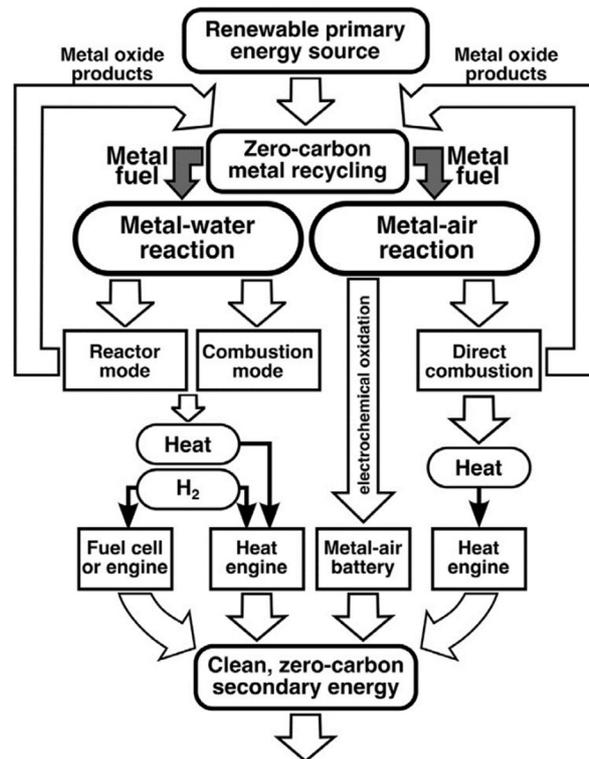


Abb. 34 Schematische Darstellung des Metallkraftstoffkonzepts, das die verschiedenen Wege der Nutzung von Metallbrennstoffen zeigt. Die Metall-Wasser-Reaktion (Wet Cycle) kann in einem Reaktor oder Verbrennungsaggregat betrieben werden und erzeugt Wärme und Wasserstoff als Zwischenprodukt, der in einer Vielzahl von Motoren oder Brennstoffzellen verbrannt werden kann. Die Metall-Luft-Reaktion (Dry Cycle) kann als elektrochemische Reaktion in einer Metall-Luft-Batterie oder durch Hochtemperatur-Metall-Luft-Verbrennung realisiert werden, um einen Motor anzutreiben. In jedem Fall wird saubere Primärenergie im Metallbrennstoff gespeichert, der dann bei Bedarf verbraucht wird, um saubere Sekundärenergie am Einsatzort zu erzeugen. Die produzierten Metalloxide werden wieder zu Metallbrennstoffen recycelt [77].

Der Dry Cycle (Metall-Luft-Reaktion) kann entweder durch eine elektrochemische Niedertemperaturreaktion innerhalb einer Metall-Luft-Batterie oder eine Hochtemperatur-Verbrennungsreaktion mit Luft realisiert werden wie in Abb. 35. Die direkte Verbrennung von Metallen mit Luft erreicht die maximal mögliche Energiedichte jeder Metall-Luft-Batterie und vermeidet gleichzeitig die Probleme im Zusammenhang mit Metall-Luft-Batterien, die zuvor diskutiert wurden.

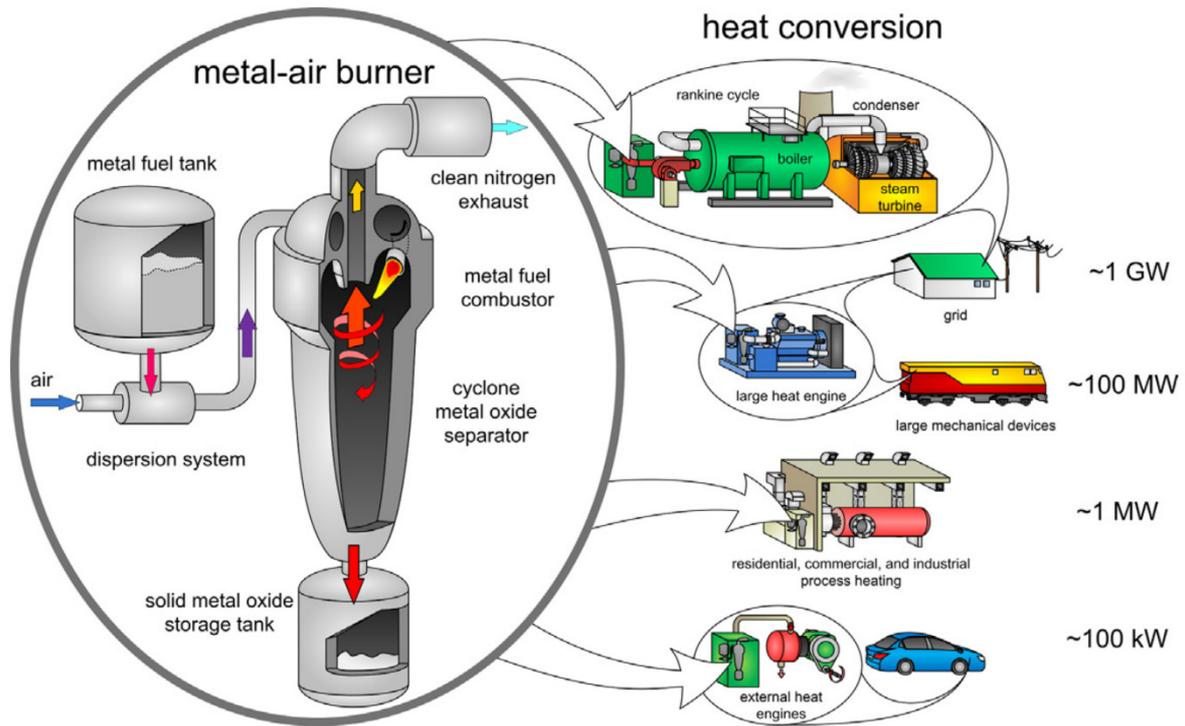


Abb. 35 Metall-Luft-Reaktor und mögliche Energieerzeugungslösungen ähnlich einer Wirbelschichtverbrennung [81]

Der Nasszyklus (Metall-Wasser-Reaktion) kann entweder durch eine Niedertemperatur-Metall-Wasser-Reaktion oder eine Hochtemperatur-Metall-Wasser-Verbrennung realisiert werden. Das Mitführen von Wasser stellt vor allem im Fahrzeugbereich ein großes Problem dar. Für stationäre Anwendungen oder auf Schiffen wäre dies jedoch denkbar. [82] Der Metall-Wasser Reaktor siehe Abb. 36 bietet die Möglichkeit Hochtemperatur-Wasserstoff sehr schnell herzustellen, dies führt zu einer hohen Leistungsdichte des Wasserstoff-Produktionssystems (106 kW/L). [82]

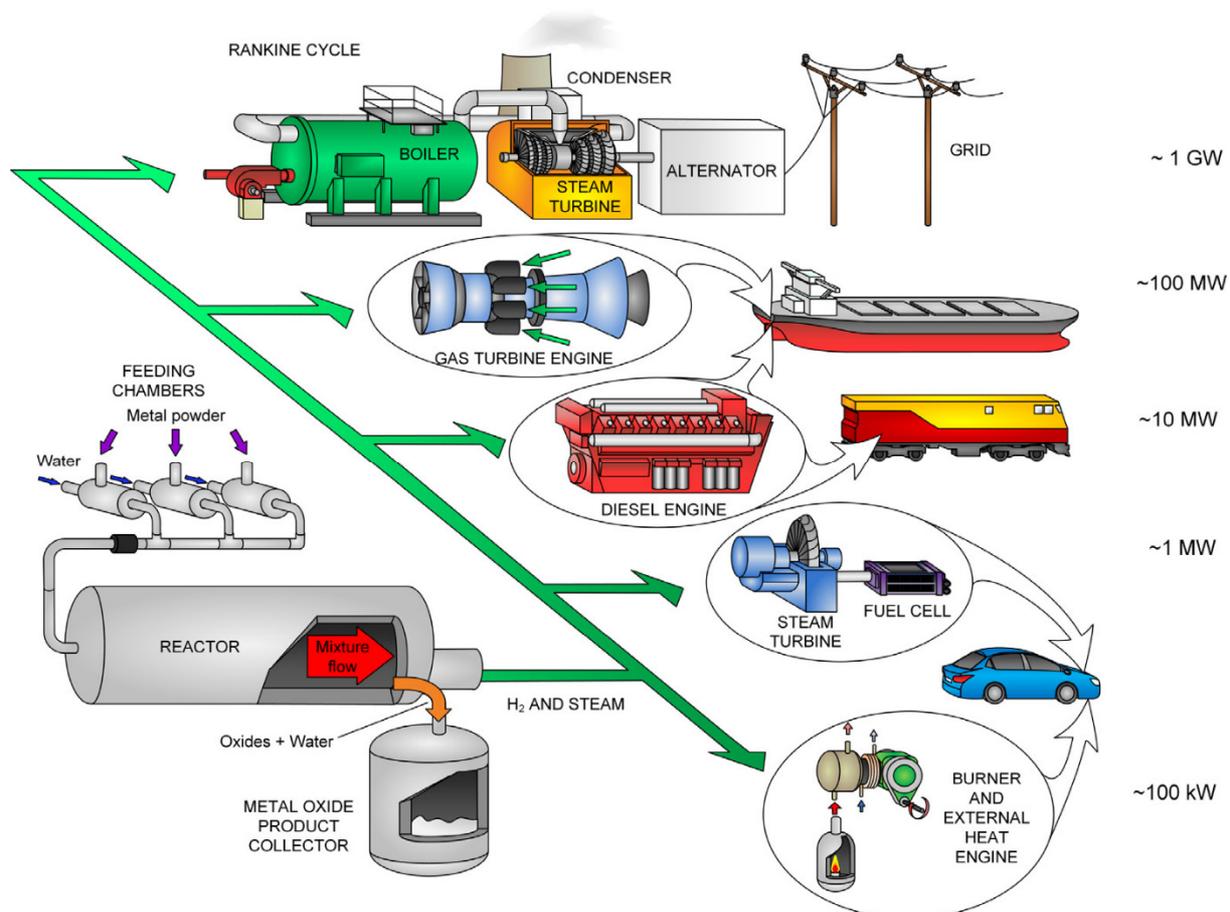


Abb. 36 Metall-Wasser-Reaktor und mögliche Energieerzeugungslösungen, die durch heißes Wasserstoff-Dampf-Gemisch aus der Metall-Wasser-Reaktion angetrieben werden [82].

4.1.1.7 Ausblick

Aktuelle fossile Energieträger erreichen in kalorischen Prozessen Wirkungsgrade von an die 60%. Daher kann man durchaus argumentieren die Entwicklung der Metallbrennstoffe als effiziente, recyclebare, CO₂-freie Energieträger voranzutreiben. Eine Stärke des Metall-Kraftstoff-Konzepts ist in der Fähigkeit, die bestehende Infrastruktur für Metallproduktion, -lagerung und -transport zu nutzen, die zur Verringerung der Kohlendioxidemissionen nachgerüstet werden kann, anstatt eine völlig neue Infrastruktur zu bauen [77]. Es gilt herauszufinden, welche Metalle sich unter welchen Bedingungen am besten für den jeweiligen Einsatzzweck eignen. Es müssen geeignete CO₂ neutrale Recyclingprozesse und Verbrennungsaggregate entwickelt werden und mit den bestehenden Technologien verknüpft werden. Des Weiteren müssen mehr Lebenszyklus-Analysen im Hinblick auf CO₂ Emissionen, Effizienz und Wirtschaftlichkeit angestrengt werden. Es gibt klare Vorteile gegenüber Wasserstoff oder Lithium-Ionen Technologie daher müssen Metallbrennstoffe auf Augenhöhe mit den etablierten Technologien diskutiert werden. In Verbindung mit der Metall erzeugenden Industrie und im Hinblick auf gut vernetzte hybride Energiesysteme könnten Metallbrennstoffe ein Schlüsselstein zu einer CO₂ neutralen Energiebereitstellung sein.

4.2 Synthetische, erneuerbare Treibstoffe

In diesem Kapitel werden erneuerbare Treibstoffe basierend auf Wasserstoff näher betrachtet. Dazu gehört das Gas Methan und die flüssigen Kraftstoffe Kerosin, Benzin, Diesel, Methanol und Ammoniak, siehe *Abb. 37*. In diesen Stoffen kann, basierend auf erneuerbarer Stromerzeugung und der Weiterverarbeitung zu Wasserstoff in Elektrolyseuren, sehr viel Energie chemisch gespeichert werden. Dafür sind aber auch einige Umwandlungsschritte und erhebliche Energieverluste verbunden, die in diesem Kapitel näher erläutert werden. Großer Vorteil dieser Speicher ist die existierende Infrastruktur als Erdgasnetz oder das bestehende Tankstellennetz, die für die Weiternutzung und Verteilung ohne Mehrinvestition verwendet werden könnte.

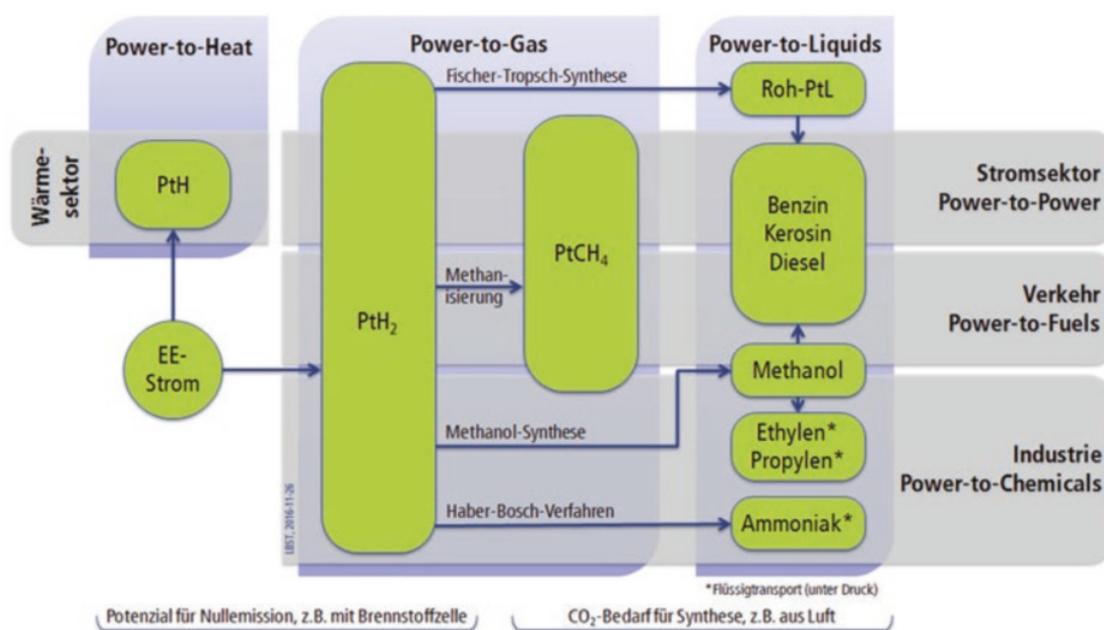


Abb. 37 Übersicht erneuerbare Treibstoffe [114]

4.2.1 Technologien

Der Ausgangsstoff für die folgenden Technologien ist immer grüner Strom aus erneuerbaren Energiequellen, der zuerst in einem beliebigen Elektrolyseur in Wasserstoff umgewandelt wird und danach für die Weiterverarbeitung zu Treibstoffen bereitsteht. Grundsätzlich kann zwischen Kohlenstoff und Stickstoff basierten synthetischen Treibstoffen unterschieden werden. Bei Kohlenstoff basierten kann das benötigte CO₂ für die Prozesse aus konzentrierten Quellen wie fossile Kraftwerke oder auch Biogasaufbereitungsanlagen kommen. Je nach Quelle ergeben sich auch hier Kosten für die Bereitstellung, einerseits die Investitionskosten für die Abscheidungsanlage, als auch die Stromkosten für den Betrieb der Anlage. Bei der Abtrennung von CO₂ aus der Umgebungsluft werden zum Beispiel vom Schweizer Unternehmen Climeworks ca. 0,28 kWh Strom pro kg CO₂ benötigt. Stickstoff kann durch eine Luftverflüssigungsanlage aus der Luft gewonnen werden. Stickstoff ist zu 78,09 Volumprozent in der Luft enthalten, Kohlenstoffdioxid nur mit 400 Teilen pro einer Million Teilchen. [115]

4.2.1.1 Methanisierung

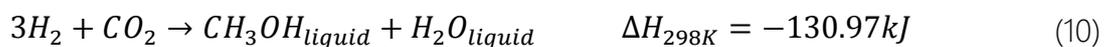
Bei der Methanisierung wird Methan aus Wasserstoff unter der Zugabe von Kohlendioxid in einem katalytischen oder biologischen Verfahren erzeugt. Das Endprodukt kann, gegenüber reinem Wasserstoff, einfach in das bestehende Erdgasnetz eingespeist werden und in bestehenden Prozessen verwendet werden. Die katalytische Methanisierung basiert auf dem Sabatier-Prozess, bei dem Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan und Wasser reagiert.



Der Prozess findet bei etwa 200-400°C statt und verläuft exotherm. Zur Effizienzsteigerung bietet sich die Hochtemperaturelektrolyse als vorgeschalteten Prozess an, dabei kann die bei der Methanisierung anfallende Wärme für die Elektrolyse bereitgestellt werden. Der Prozess findet bei ca. 5 bar Überdruck statt, es werden Katalysatoren wie Nickel, Ruthenium, Platin, Eisen, oder Kobalt eingesetzt. Das entstehende Gas hat eine CH₄ Konzentration von über 92%. Weiters gibt es noch die biologische Methanisierung, die bei Biogasanlagen als Zusatz zur normalen Vergärung eingesetzt werden kann. Dafür wird in das Biogas Wasserstoff im Fermenter der Biogasanlage zugeführt, das dort enthaltene CO₂ reagiert mit dem H₂ und so kann der Methangehalt des Biogases auf bis zu 70% gesteigert werden [114].

4.2.1.2 Methanol Synthese

Die Methanol Synthese ist eine exotherme Reaktion, das entstehende Methanol kann entweder direkt verwendet werden oder mit weiteren Schritten zu Benzin oder Kerosin verarbeitet werden.



Das Verfahren nutzt Kupfer-Aluminiumoxid Katalysatoren, was eine Herstellung ohne Kohlenmonoxid ermöglicht. Dafür müssen aber Drücke von ca. 300 bar vorhanden sein. Da Methanol ein Grundstoff für sehr viele Prozesse ist, ist diese Technologie schon sehr ausgereift. Vielversprechend ist vor allem die Weiterentwicklung zu Dimethylether durch Dehydrierung. Damit könnte ein exzellentes Dieselsubstitut geschaffen werden. Auch LOHC können von Methanol synthetisiert werden. Die Methanol Gestehungskosten aus der Synthese sind mit 700-1400€/t noch weit über dem Weltmarktpreis von ca. 400 €/t (2013). [116]

4.2.1.3 Haber Bosch Ammoniak Synthese Prozess

Das Haber Bosch Verfahren zur Ammoniak Produktion wird schon heute im großen Maßstab betrieben. Dabei reagieren die Gase Stickstoff und Wasserstoff bei etwa 200 bar und 450°C an einem Eisenkatalysator. Der Stickstoff wird über die Luftverflüssigung gewonnen. Meist wird das gasförmige Reaktionsprodukt durch Kühlung oder Absorption in Wasser verflüssigt. Forschungen gehen in die Richtung Ammoniak auch direkt in einer Brennstoffzelle herzustellen. Grundsätzlich ist dieses Verfahren das einzige, das ohne

Kohlenstoff auskommt. Ammoniak kann in Verbrennungskraftmaschinen und Gasturbinen mit kleinen Anpassungen verwendet werden. Vorteilig ist, dass Stickstoff in großen Mengen in der Luft enthalten ist und somit ein billiges Ausgangsprodukt darstellt. Der Umstieg auf nachhaltige Produktion von Ammoniak wird in Zukunft vor allem die Energieeffizienz und die Weiterentwicklung der agilen Produktion in kleineren Standorten entscheiden. [115]

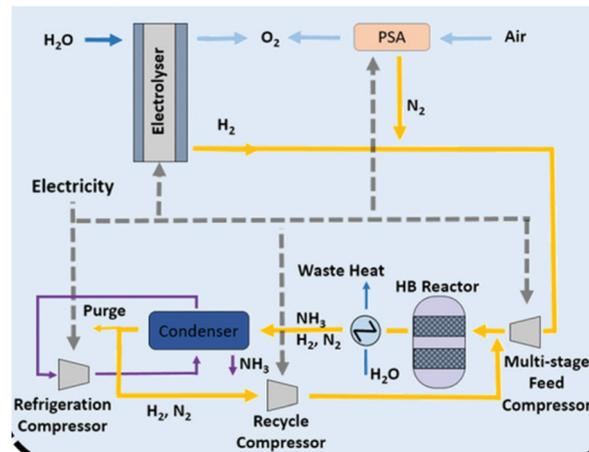
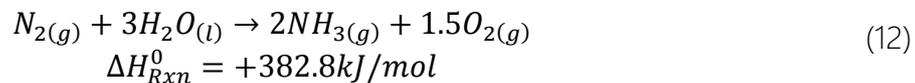
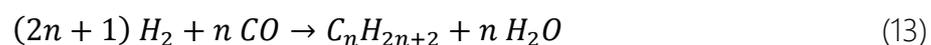


Abb. 38 Ammoniakherstellung aus elektrischem Strom [117]

Das hergestellte Ammoniak ist die einzige kohlenstofffreie Alternative die die Anforderungen der hohen gravimetrischen Energiedichte erfüllt. Ammoniak kann zu anderen stickstoffbasierten Fluiden weiterverarbeitet werden. Weiters werden riesige Mengen Ammoniak für die Düngemittelherstellung benötigt. Mögliche Prozesse, die gerade erforscht werden, sind das elektrische Haber-Bosch Verfahren mit verschiedenen Elektrolyseuren, Niederdruck elektrisches Haber-Bosch Verfahren mit Absorption und biologische, fotokatalytische Prozesse. [115]

4.2.1.4 Fischer Tropsch Synthese

Bei der Fischer-Tropsch Synthese werden Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zu einem rohen, flüssigen Treibstoff umgewandelt, der dann noch veredelt wird. Dabei muss CO zuvor mit einer Wassergas Shift Reaktion hergestellt werden. Dieses Verfahren wird schon lange großtechnisch zur Herstellung von synthetischen Treibstoffen aus Kohle verwendet. Entwicklungen hierbei gehen in Richtung Flexibilität der Last, der Wirkungsgradverbesserungen und der Verkleinerung der Reaktionssysteme.



4.2.2 Überblick & SWOT Analyse

Folgend werden die allgemeinen Stärken, Schwächen, Chancen und Risiken von erneuerbar hergestellten, synthetischen Treibstoffen tabellarisch vorgestellt.

Chemikalie	Vorteile	Nachteile
Methan	Vorhandene Infrastruktur, viele Reaktorkonzepte möglich	Hoher Preis
Methanol	Vielseitig einsetzbar, flüssig, möglicher Benzinersatz	Höhere Preis, niedrigste Energiedichte
Ammoniak	Bereits große Abnehmer vorhanden, kein CO ₂ als Ausgangsstoff benötigt, Möglichkeit zur Dezentralisierung, bester Wirkungsgrad	Prozess schlecht erforscht
Andere synthetische Treibstoffe	Vorhandene Infrastruktur, flüssig, höchste Energiedichte	Viele Umwandlungsschritte, CO als Ausgangsstoff benötigt, weitere Verarbeitung

Tabelle 12: Vergleich unterschiedlicher Treibstoffe

Stärken	Schwächen
Kompatibel mit bestehender Infrastruktur, hohe Energiedichte, große erneuerbare Produktions-Potentiale, CO ₂ neutrale Herstellung möglich, bei Umgebungsdruck speicherbar	Hohe Kosten, viele Umwandlungsschritte, geringerer Wirkungsgrad im Gegensatz zu Wasserstoff oder Strom
Chancen	Risiken
Dezentrales System möglich, direkte Umwandlung von Strom in Treibstoff, Energieimporte aus Ländern mit hohem Solar & Windpotenzial möglich	Weiternutzung konventioneller Antriebstechnologien, CO ₂ aus fossilen Quellen, Energie für Erzeugung aus fossilen Quellen

Tabelle 13: SWOT – Analyse erneuerbare Treibstoffe

4.2.3 Ausblick

Die Entwicklung von synthetischen Treibstoffen hängt vor allem von der Weiterentwicklung von Wasserstofftechnologien ab, da es für alle vorgestellten Prozesse als Ausgangsstoff dient. Grundsätzlich stellen synthetische Treibstoffe den hochwertigsten Energieträger für die Speicherung dar. Sie haben eine hohe Energiedichte, können leicht, ohne Verluste gespeichert werden und sind sehr vielseitig einsetzbar. Nachteilig sind die vielen Umwandlungsschritte und der daraus folgende niedrige Wirkungsgrad von elektrischer Energie hin zur chemisch gespeicherten Energie im Treibstoff. Dabei wird es vor allem von der preislichen Entwicklung der Investitionskosten der Technologien, möglichen Wirkungsgradverbesserungen, und der Einführung einer CO₂ Steuer abhängen, ob sich die Technologien durchsetzen. Da die vorgestellten Stoffe Methanol, Methan und Ammoniak derzeit noch weitestgehend basierend auf fossiler Energie hergestellt werden, ist die Umstellung hin zu erneuerbaren Grundstoffen für die chemische Industrie der erste Schritt. Damit könnten schon basierend auf elektrischer Energie, CO₂ aus CCS die Hauptgrundstoffe der chemischen Industrie erneuerbar hergestellt werden, was schon zu einer extremen CO₂

Einsparung führen würde. Generell würde vor allem eine Kohlenstoffdioxid-Bepreisung, synthetische Treibstoffe ökonomisch machen. Durch die vielen anderen Anwendungsgebiete werden chemische Treibstoffe als Speicher erst spät am Markt verwendet werden. Das Ziel zuvor ist die nachhaltige Abdeckung des aktuellen Bedarfs.

4.3 Status Quo – Reifegrad - Wirtschaftliche Evaluierung

In der folgenden Tabelle 14 werden die verschiedenen synthetischen Treibstoffe nach wirtschaftlichen und entwicklungstechnischen Kriterien verglichen. Dabei ergibt sich eine große Gestehungskostenspanne, die auf verschiedenste Technologieansätze und Größenordnungen der Ansätze zurückgeführt werden können. Weiters können Unterschiede in den Markt und Technologischen Reifegraden erkannt werden, am weitesten ist hierbei die Methanol Synthese entwickelt, auch das Fischer-Tropsch Verfahren wird schon großtechnisch angewandt.

Technologie	Kosten [€/kWh]	CAPEX [€/kWh Treibstoff]	OPEX	MRL	TRL ³¹
Methanisierung (CO ₂ : aus Luft / aus Biogasaufbereitung)	0,13 ³² -0,4 ³³	600-2500	Sauerstoff, CO ₂ , Strom, Wärme	4	5
Methanol Synthese	0,41-0,46	850-900	CO ₂ , Strom	9	9
Haber Bosch Ammoniak Synthese Prozess ³⁴	0,15	1250	Stickstoff, Strom,	3	5
Fischer-Tropsch Synthese	0,41 – 0,47	750-900	CO ₂ , Strom, Wärme	5 – Diesel 9 - Benzin	6 – Diesel 9 - Benzin
Metal fuels	-	-	Strom, Recycling, Rücktransport	1-2	1-4

Tabelle 14: Wirtschaftliche Evaluierung erneuerbare Treibstoffe

³¹ TRL der synthetischen Treibstoffe gelten für Betrieb mit erneuerbarer Energie. Dafür wird die vorgeschaltete Elektrolyse und ein dynamischer Betrieb vorausgesetzt. Im normalen Betrieb basierende auf fossilen Kraftstoffen beträgt der Faktor für alle Technologien 9

³² Mehr als 3000 Laststunden, große Anlage

³³ Ca. 1200 Laststunden, kleine Anlage

³⁴ Niederdruck Absorbtionsreaktor 20 bar

4.4 Technologische Evaluierung

In der folgenden Tabelle 15 werden energietechnische und physikalische Eigenschaften der Treibstoffe aufgezeigt.

Technologie	Gravimetrische Energiedichte [kWh/kg]	Volumetrische Energiedichte [kWh/m ³]	Dichte [kg/m ³] flüssig	Wirkungsgrad: Strom zu Chemikalie [%]
Methanisierung (CO ₂ : aus Luft / Biogasaufbereitung)	14	5880	420	45 / 52
Methanol Synthese	5,6	4441	793	50
Haber Bosch Ammoniak Synthese Prozess	6,25	4250	680	67
Fischer-Tropsch Synthese	12-13	10000	800	50
Metal fuels	1,5-18	7500-40500	535-7870 ³⁵	Bis zu 20/43 ³⁶

Tabelle 15: Technologische Evaluierung erneuerbare Treibstoffe

³⁵ Feststoffdichte

³⁶ Gesamtwirkungsgrad elektrisch/therm. abhängig von Metall sowie Herstellungs-/Verbrennungsverfahren

5 Thermochemische Wärmespeicher

Der Bedarf an Wärme beträgt in Österreich rund 50% des Endenergieverbrauchs. Bezeichnend ist hierbei der räumliche und zeitliche Versatz der Wärmeerzeugung und des Wärmebedarfs. Dieser entsteht durch die großen industrielle Anlagen wo Wärme als Nebenprodukt im Prozess entsteht und die meist kleineren Haushalte als Verbraucher. Der zeitliche Versatz bezieht sich auf den Wärmebedarf im Winter und den gegensätzlichen Kältebedarf im Sommer. Bei vielen industriellen Prozessen wird Wärme frei, wobei sich die Speicherung durch die hohen Verluste durch die nicht perfekte Isolierung von Warmwasserkesseln und die oft große räumlichen und zeitliche Distanz von Restwärme und Bedarf nicht als wirtschaftlich erweist. Wärme kann grundsätzlich in sensibler, latenter oder chemischer Form gespeichert werden, wobei die Kapazität von sensiblen Wärmespeichern mit der Zeit abnimmt. Thermochemische Wärmespeicher können hier als Abhilfe dienen da die Energie nicht als Wärme, sondern als chemische Energie gespeichert werden kann und somit fast keine Verluste, vor allem über große Zeithorizonte, auftreten [118]. Grundsätzlich bei thermochemischen Sorptionsspeichern zwischen Absorptions- und Adsorptions-Speichern unterschieden werden. [119]

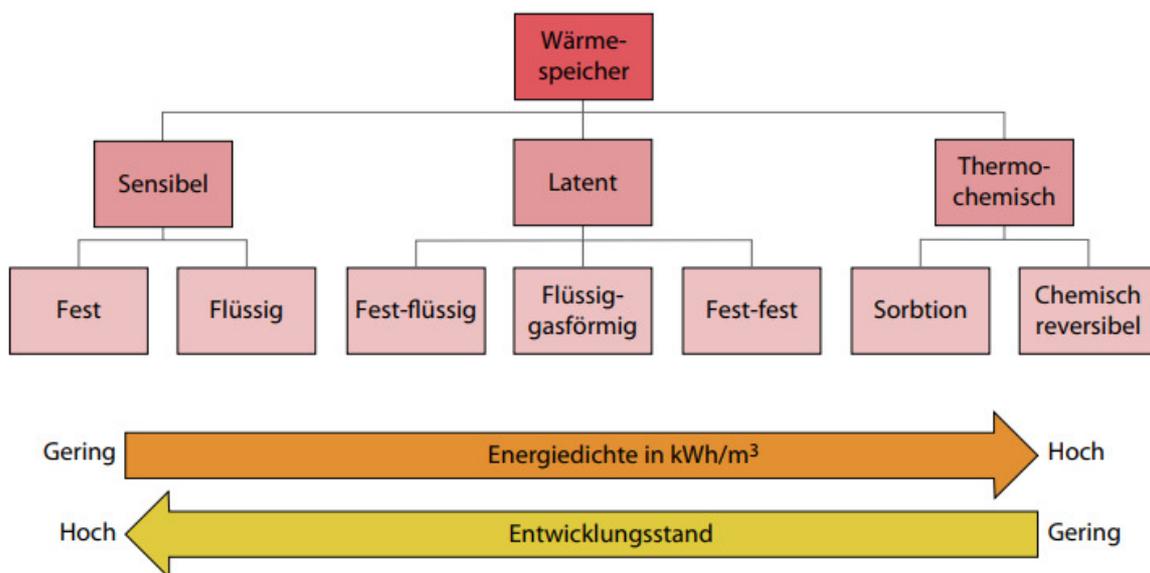


Abb. 39 Übersicht Wärmespeicher [120]

5.1 Sorptionsspeicher

Sorptionsspeicher nutzen physikalische oder chemische Bindungsenergie zur Energiespeicherung. Der Sorptionsprozess braucht zwei Komponenten: das Sorptionsmittel (meist flüssig oder fest) und das Sorbat, den aufgenommenen Stoff bei einer Sorption, meistens dampfförmiges Wasser. Im Ladeprozess (Desorption) werden das Sorptionsmittel und das Sorbat in einer endothermen Reaktion getrennt (siehe *Abb. 40* oben, links). Beide Bestandteile können nun einzeln gespeichert werden, grundsätzlich ohne Energieverluste. Beim Entladen (Ad/Absorption) reagieren diese Bestandteile wieder miteinander in einer exothermen Reaktion (siehe *Abb. 40* unten, links). Der ganze Prozess des Sorbats (Wasser) findet bei Unterdruck statt um einen dampfförmigen Zustand zu erhalten und die Reaktionstemperatur auf die des Sorptionsmittels anzupassen. Meist wird Wasser als Sorbat verwendet wobei man dann von Trocknung und Wasseraufnahme spricht. Das Funktionsprinzip beruht auf der Auf- und Abnahme des Sorbat/Wassergehalts im Sorptionsmittel, wobei diese Reaktionen chemisch/physikalische Reaktionen sind. [121]

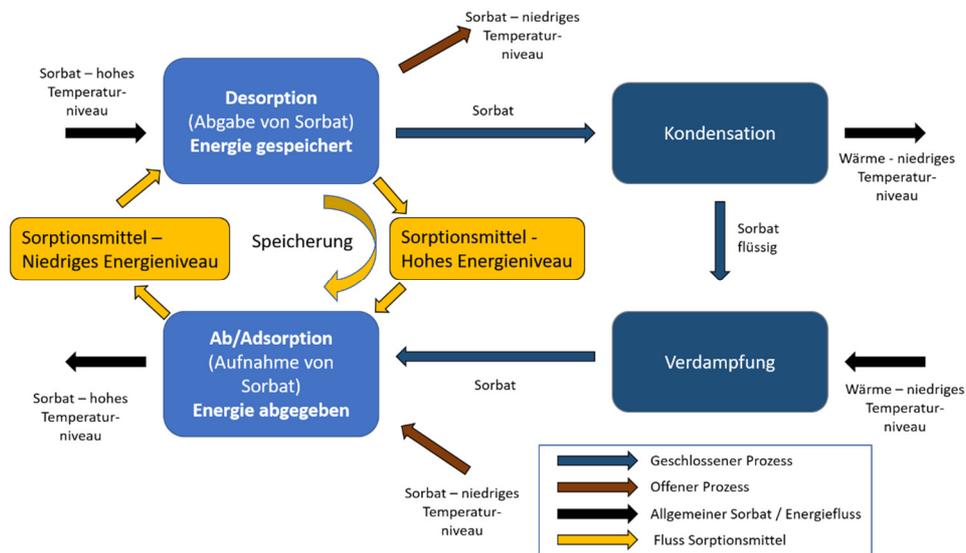


Abb. 40 Funktionsprinzip Sorptionsspeicher

Generelle Vorteile von thermochemischen Wärmespeichern sind [122]:

- Höhere Energiedichten – weniger Volumina pro kWh benötigt (2x höher als latente Wärmespeicher, 8-10x höher als sensible Wärmespeicher)
- Fast keine Wärmeverluste über der Zeit, bei Raumtemperatur speicherbar
- Niedrige Ladetemperaturen möglich

Als Nachteile können folgende Punkte aufgezählt werden [122]:

- Komplexität der Be- und Entladung
- Höhere Investitionskosten
- Kreislauf und Degradationsprobleme
- Noch in Grundlagenforschung

Sorptionssysteme können in offene und geschlossene Systeme unterschieden werden. Offene Systeme funktionieren normalerweise bei Umgebungsdruck und tauschen Energie und Stoff mit der Umwelt. Das Sorbat wird dabei mit einem anderen Stoff transportiert, zum Beispiel Wasserdampf in der Umgebungsluft. Oft muss die Umgebungsluft befeuchtet werden, um brauchbare Dampfdrücke zu erreichen. Weiters ist der Temperaturhub durch die geringe thermische Masse (geringer Massenanteil des Sorbats) beschränkt. Vorteile von offenen Systemen sind die Einfachheit, der gut kontrollierbare Wärmeaustausch und geringere Investitionskosten. Nachteilig sind die Beschränkung auf ungefährliche nicht toxische Sorptionsmittel, Zusatzkosten durch Ventilatoren, Befeuchter und die hohen Druckverluste bei großem Massenstrom. Bei geschlossenen Systemen wird der Fluss durch den Druckunterschied zwischen den Systemkomponenten sichergestellt. Es können hier höhere Entladetemperaturen mit gleichem Dampfdruck erreicht werden und es wird keine Masse mit der Umgebung ausgetauscht. Nachteilig ist die notwendige Evakuierung des Systems und die daraus folgende geringere Energiedichte des Sorbats. Weiters werden zusätzliche Bauteile wie ein Kondensator und Verdampfer nötig, was auch im Betrieb zusätzliche Energie benötigt. Die Haupteinschränkung ist hier der Wärmeübergang zwischen Sorptionsmittel und Sorbat. [121]

5.2 Sorptionsmittel

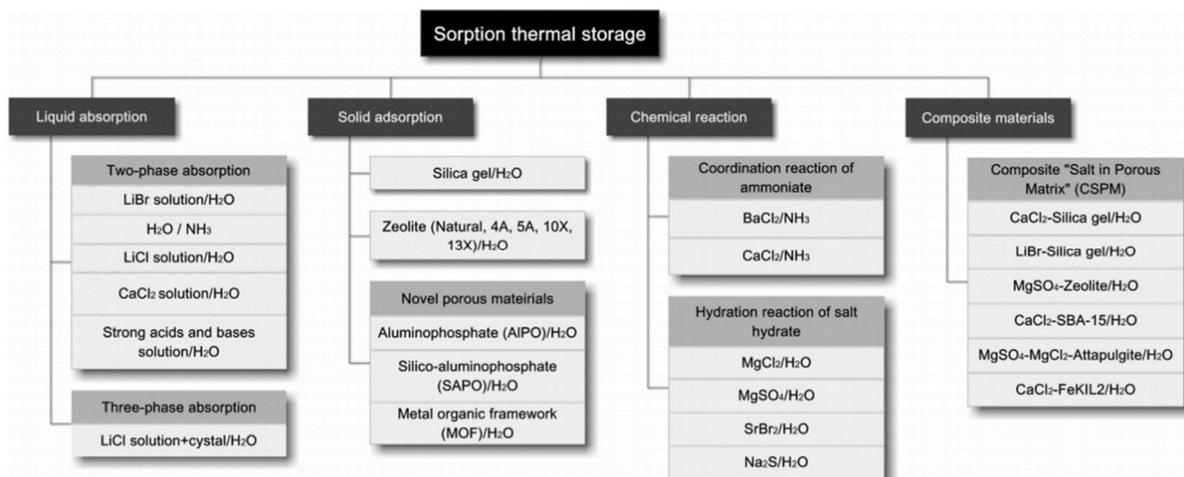


Abb. 41 Übersicht Sorptionsmaterialien [123]

Bezüglich der Sorptionsmaterialien kann nach Art der Ab-, Adsorption, chemischer Reaktion unterschieden werden. Darüber hinaus werden noch Komposit-Materialien verwendet, die aus mindestens zwei verschiedenen Stoffen bestehen. Typische Feststoff Sorptionsmittel sind Silicagel und Zeolithe. Sie haben eine hohe innere Oberfläche und sind stark hygroskopisch. Flüssigabsorptionsstoffe sind Lithiumbromid (LiBr) und Lithiumchlorid (LiCl). Andererseits kann Ammoniak oder Salzhydrate wie zB. Magnesiumchlorid (MgCl₂), Natriumsulfit (Na₂S) oder Strontiumbromid (SrBr₂) als Sorptionsmittel verwendet werden. Neuere Entwicklungen sind Komposit-Materialien, die aus einer Trägermatrix und dem Sorptionsmittel selbst bestehen, hier wird ein guter Kompromiss zwischen mechanischer Stabilität und ausreichend Energiedichte gefunden werden. Weiters sind Metall-Organische

Frameworks (MOF) und Aluminiumphosphate (SAPO) vielversprechende Entwicklungen. [123]

Folgend werden die Materialien mit verschiedensten Stoffwerten und in verschiedensten Aspekten bewertet und tabellarisch aufgelistet.

5.3 Status Quo

In den folgenden Tabellen werden die unterschiedlichen Materialien zuerst allgemein verglichen, dann werden der MRL und der TRL abgeschätzt. Generell muss zwischen den Absorptionsfeststoffe Silicagel und Zeolith 13X, den Salzhydraten die chemisch reagieren, den Komposit-Materialien und den flüssigen Absorptionsstoffen unterschieden werden. Die flüssigen können hierbei kristallisieren, wenn sie Wärme aufnehmen, das heißt es wird das Wasser ausgetrieben, bis sie kristallisieren und so kann viel mehr Reaktionsenergie in diesem 3-phasigen Prozess gespeichert werden.

Material	Temperaturen-Lade/Entlade [°C]	Dichte [kg/m ³]	Volumetrische Energiedichte [kWh/m ³]	Gravimetrische Energiedichte [Wh/kg]	MRL	TRL
Silicagel	90/35	535	70	131	4	6
Zeolith 13X	180/40	800	120	150	6	8
Salzhydrate (MgCl ₂)	130	1569	785	500	1	4
Komposit: MgSO ₄ /Zeolith	150/30	923	166	180	1	4
LiBr	135/35	3460	480-1200	139-347	1	3
LiCl	75/35	2070	430-950	208-460	1	3

Tabelle 16: Technische Parameter Sorptionsspeichermaterialien [123]

Generelle Anforderungen für leistungsfähige Sorptionsmittel sind: hohe Energiedichte, hohe Sorbataufnahmefähigkeit, guter Wärmetransport vom und zum Sorptionsmittel. Weiters sind ein guter Stofftransport vom Sorbat durch das Sorptionsmittel, wenig Volumenausdehnung, nicht korrosiv, nicht toxisch und nicht explosionsfähig als Eigenschaften gefragt.

Material	Lade/Entlade Leistungen [kW]	CAPEX offen/geschlossen [€/kWh]	Toxizität	Notwendiges Volumen für 2800 ³⁷ kWh [m ³]	Wirkungsgrad [%]	Foto ³⁸
Silicagel		9 / 13		45		
Zeolith 13X		15 / 20		29		
Salzhydrate (MgCl ₂)		0,90 / 3		9		
Komposit: MgSO ₄ /Zeolith		1,30 / 7		23		
LiBr		40 / 13		3		
LiCl		16 / 6 ³⁹		4		

Tabelle 17: Unterschiede Sorptionsspeichermaterialien [121]

Material	Vorteile	Nachteile
Silicagel	Billiges, massenfähiges Material,	Niedrige Energiedichte,
Zeolith 13X	Natürliches Material, synthetisch herstellbar,	Hohe Materialkosten, geringe Energiedichte,
Salzhydrate (MgCl ₂)	Hohe Energiedichte, hohe Temperaturhübe	korrosiv, thermisch instabil
Komposit: MgSO ₄ /Zeolith	Höhere Energiedichte, thermisch stabil, viel Entwicklungspotentiale	hoher Preis, hoher Unterdruck notwendig
LiBr	3-phasiger Prozess möglich – hohe Energiedichte,	Wenig erforscht
LiCl	Hoher Wirkungsgrad, sehr hohe Energiedichte, 3-phasiger Prozess möglich	Wenig erforscht, korrosiv zu Aluminium, sehr teuer

Tabelle 18: Vor und Nachteile der verschiedenen Sorptionsspeicher [124]

³⁷ Heizwärmebedarf für einen Haushalt

³⁸ Quellen: https://de.made-in-china.com/co_jxmiao/product_13X-Zeolite-Molecular-Sieve-for-Oxygen-Generation-and-CO2-Absorption_rehsoinog.html, <https://www.express.de/html/dumont-consent/index.html?param=eyJyZWVpc3Nlbi1zb2xsdGVuLTMwMDk1MTgWP2NiPTE2MTg5MDAxMDgxOTkiLjYwZWZlcnJlci16mh0dHBzOi8vbW9iaWwuZmVzcy5kZS8iLjZzdWJkb21haW4iOiJ3d3cifQ==>, https://www.alibaba.com/product-detail/Magnesium-Chloride-MgCl2-price-per-ton_60418703835.html, https://www.researchgate.net/figure/SEM-micrograph-of-representative-area-of-calcined-mesoporous-zeolite-BEA-composite-sample_fig1_255746373, <http://www.axiomchemind.com/lithium-chloride.html>, <http://dk.hongjinchemical.com/inorganic-chemical/lithium-salt/lithium-bromide-cas-7550-35-8.html>

³⁹ Ohne/ mit Kristallisierung

Probleme welche die breite, großtechnische Nutzung bisher nicht möglich gemacht haben sind vor allem der Wärmeübergang zwischen dem Speichermaterial und dem Wärmetauscher bei der Ab- Adsorption. Hierbei treten durch die großen Wärmeübergangswiderstände, große Herausforderungen bei der Abfuhr der freiwerdenden Wärme durch die Ab- Adsorption auf. Mögliche Lösungen für dieses Thema sind wabenartige Strukturen des Adsorptionsmediums oder eine Beschichtung des Granulats mit Aluminium (SAPOs), welches die Wärme als Metall wesentlich besser leitet. Die Sorptionskapazität bleibt durch die offenen Kanäle in der Schicht vorhanden [118]. Durch diese Aluminiumschicht ist auch eine Versinterung der Kügelchen zu größeren Einheiten möglich. Weitere Einschränkungen für eine großtechnische Anwendung sind derzeit auch die speziell notwendigen Materialien als Adsorptionsmedium. Weiterentwicklungen gibt es auch bei den Adsorptionsmitteln. Neue Materialpaarungen bei denen Salze (CaCl_2 , MgCl_2 , LiBr) in die poröse Silicagelmatrix eingebracht werden, wecken hier die meisten Zukunftshoffnungen. Die Matrix übernimmt dabei die Adsorptionsfunktion und die Salze sorgen für eine bessere Wärmeleitung. [122]

5.4 Ausblick

Grundsätzliche Probleme bei der großtechnischen Verwendung von thermochemischen Sorptionsspeichern sind vor allem die Kosten und die noch nicht vollständige Erforschung der Reaktionssysteme. Derzeit sind meist nur Versuchsreaktoren im Einsatz. Sie haben zwar das höchste theoretische Energiepotential zur Speicherung thermischer Energie, jedoch sind bisher noch nicht viel höhere Energiedichten in Reaktoren erreicht worden, die eine Zusatzinvestition in diesem Ausmaß rechtfertigen würden. Je nach System können hier sehr hohe Zusatzkosten entstehen. In ersten Forschungen haben offene Systeme, durch ihr kompaktes Systemdesign und die nicht toxischen Materialien die besten Aussichten auf einen Durchbruch. Mit zukünftigen Entwicklungen im Wärmeübergang, bei neuen Komposit-Materialien, bei den 3 phasigen Materialien könnten Sorptionsspeicher in vielen neuen Anwendungsgebieten wo eine höhere Energiedichte gewünscht ist Anwendung finden. Weitere wichtige Entwicklungsschritte sind die Herabsetzung der Ladetemperatur, die großtechnische Erzeugung der verwendeten Materialien und die Verbesserung deren Prozessstabilität für die langfristige Anwendung. Für einen saisonalen Speicher von Solarenergie in den Wintermonaten, werden sich Sorptionsspeicher wegen ihrer Mehrkosten im Material wahrscheinlich nicht durchsetzen. Möglichkeiten für solche Energiespeicher sind für industrielle Abwärmenutzung von dezentralen Anlagen. Weiters können mit höheren Energiedichten Wärmespeicher in alten Gebäuden verwirklicht werden, wo derzeit noch der Platz fehlt.

Zusammenfassend können Sorptionsspeicher sinnvoll eingesetzt einen großen Teil zur erfolgreichen Wärmewende beitragen. Bei sinkenden Materialpreisen, materialtechnischen Forschungsfortschritten und steigenden Preisen für fossile Energie zur Wärmebereitstellung, könnte sich die Speicherung von industrieller Abwärme schnell amortisieren. Vor allem die Entwicklung von speziellen Komposit Materialien könnte dieser Technologie zum Durchbruch verhelfen, da so die Probleme beim Wärmeübergang beseitigt werden können. Auch die 3-phasigen Prozesse von liquiden Speichermaterialien wie Lithiumbromid oder Lithiumchlorid könnten viele Anwendungsgebiete haben da ihre Energiedichten sehr hoch sind.

6 Überblick zu den Technologien

6.1 Elektrochemische Energiespeicher

Technologie	<i>Li-Ionen Akku als Referenz</i>	Super-Kondensatoren	LMB	Metall-Luft Akku
Energiedichte				
Energie zu Leistung				
Lebensdauer				
CAPEX				
Selbstentladung				
Wirkungsgrad				
CO ₂		 -  (stark Materialabhängig)		
Mögliche Einsatzgebiete	Universell	Universell, nicht geeignet als Langzeitspeicher	Stationäre Energiespeicher	Universell

6.2 Erneuerbare Treibstoffe

Technologie	Energiedichte	CAPEX	CO ₂ - Fußabdruck ⁴⁰	Wirkungsgrad	Mögliche Einsatzgebiete
<i>Benzin als Referenz</i>					
Metal Fuels					PKW, LKW, Schiffe, stationäre Anwendungen (zentral/dezentral)
H ₂ in Feststoffen					PKW, stationär
LOHC					Nutzfahrzeuge, Züge, stationäre Anwendungen (in Industrienähe oder dezentral)
Power Paste					Kleinanwendungen: Z.B.: E-Scooter, E-Bikes, Drohnen, Camping & Outdoor Equipment, Reserve- und Hilfsgeneratoren
Grüner Ammoniak					Chemische Industrie, Treibstoff
Synthetisches Methan					Ersatz für Erdgas
Synthetisches Methanol					Basisprodukt für chemische Industrie

⁴⁰ Bereitstellungs- /Herstellungs-Emissionen

7 Zusammenfassung

Metall-Luftbatterie

Aufbauend auf der etablierten Primärzelle könnte die Zink-Luft-Technologie weiterentwickelt und für heutige Akku-Anwendungen von den Kleingeräten wie Tablets oder Elektrowerkzeug bis hin zu Speichern auf Netzebene verwendet werden. Sie könnten auch beim aktuell diskutierten Problem der saisonalen Speicherung ihren Beitrag leisten. Die hohe Energieeffizienz, die gute Rezyklierbarkeit, die bessere Umweltverträglichkeit sowie die geringeren Kosten in der Herstellung sind klare Vorteile gegenüber der Li-Ion Technologie. Dies rechtfertigt weitere Forschungsarbeit um die Metall-Luft Zelle als konkurrenzfähige zukünftige Akkutechnologie hervorzubringen.

Flüssigmetallbatterie / liquid metal battery

Das Konzept der LMB erscheint vielversprechend. Kostenmodellierungen zeigen, dass Wirtschaftlichkeit im Kontext der Konkurrenz in Form von Lithium-Ionen-Batterien gegeben sein kann, besonders in Anbetracht der Tatsache, dass die Rezyklierbarkeit und somit der Restwert vermutlich deutlich höher ist als bei vergleichbaren Batterietechnologien. Wenn die Suche nach neuen niedrigschmelzenden Elektroden-Materialien erfolgreich ist, ist es naheliegend, dass heutige Probleme wie Korrosion & Dichtungsmaterialien überwunden werden können, und eine Einführung am Markt möglich ist. Diese ist am ehesten für starken netzseitigen Einsatz im Verbund mit volatilen Erneuerbaren wie Photovoltaik oder Windkraft denkbar.

Superkondensatoren

Superkondensatoren sind in gewissen Anwendungen, vor allem in Kleingeräten, schon lange und bewährt im Einsatz. Was größere Energiemengen angeht haben sie sich bisher noch nicht am Markt durchsetzen können. Wegen ihrer geringen Energiedichte werden sie wohl kaum Batterien ersetzen können, wohl aber eventuell mit ihnen kombiniert werden, um das Beste aus beiden Technologien herauszuholen. Weitere Faktoren, die sie an einer großtechnischen Anwendung hindern sind die hohen Kosten in Herstellung und Betrieb und die hohe Selbstentladung. In Vergleich zu beispielsweise Li-Ionen Batterien sind sie jedoch sehr Verschleißresistent, können viel schneller aufgeladen werden, halten ca. 1000-mal so viele Lade- und Entladezyklen aus und haben eine um ein 10-faches höhere spezifische Leistung.

LOHC und PP

Beide Technologien bieten eine Alternative zur Speicherung von Wasserstoff bei Hochdruck im gasförmigen Zustand. Die Umsetzung hängt bei beiden jedoch daran, wie schnell sich die Skalierbarkeit des Wasserstoffs dahingehend entwickelt, damit sich zukünftige Investitionen auszahlen. Momentan sind die Wasserstoffgestehungskosten für den Markt noch zu hoch. Ein starker Rückgang dieser Kosten ist in Zukunft jedoch zu erwarten. Hinsichtlich der Reversibilität büßt die PowerPaste gegenüber dem LOHC- Kreislauf ein. Die Aufbereitung von $Mg(OH)_2$ zu MgH_2 ist energieintensiv und teuer. Ein Einsatz der PP in Nischenanwendungen, wie jene vom IFAM genannt, ist denkbar. Für Antriebssysteme mit

Wasserstoff käme aber nur LOHC in Frage, jedoch auch nur dann, wenn der geplante Forschungsfortschritt zügig voran geht. Eine effiziente Einbindung von Abwärmeströmen, um die endotherme Dehydrierung zu ermöglichen, verbessert maßgeblich die Effizienz einer LOHC Anlage. Somit wären stationäre Anwendungen in Industrienähe oder dezentral gelegene Anwendungen in Kombination mit einem Wärmespeichersystem interessante Optionen.

H₂ in Feststoffen

Physikalische oder chemische Adsorption von Wasserstoff in MOFs oder nanoporösen Kohlenstoffen bietet eine Möglichkeit, den Wasserstoff bei relativ geringen Drücken in einem geringen Volumen zu speichern. Die Tanks haben ein geringeres Gewicht als typische Hochdrucktanks und könnten somit einfacher transportiert werden. Die Größe und der Schaden einer potenziellen Explosion eines solchen Tanks kann durch den geringeren Innendruck stark verringert werden. Probleme dieser Technologie sind die komplexe und kostenintensive Herstellung der Speichermaterialien und die Art der Sorption und Freisetzung des Wasserstoffs, die stark variiert und somit angepasste Tankstellensysteme benötigt. MOFs zeichnen sich mit einer sehr hohen Speicherkapazität aus, nanoporöse Kohlenstoffe sind hingegen in hohen Mengen verfügbar und leichter herzustellen.

Metal-Fuels

Metallbrennstoffe erreichen in kalorischen Prozessen ähnliche Wirkungsgrade wie fossile Energieträger (bis zu 60%) jedoch CO₂ neutral. Daher sollte die Entwicklung der Metallbrennstoffe als effizienter, recyclebarer, CO₂ freier Energieträger vorangetrieben werden. Eine Stärke des Metall-Kraftstoff-Konzepts ist in der Fähigkeit, die bestehende Infrastruktur für Metallproduktion, -lagerung und -transport zu nutzen, die zur Verringerung der Kohlendioxidemissionen nachgerüstet werden kann, anstatt eine völlig neue Infrastruktur zu bauen. [77] Es gilt herauszufinden welche Metalle sich unter welchen Bedingungen am besten für den jeweiligen Einsatzzweck am besten eignen. Es müssen geeignete CO₂ neutrale Recyclingprozesse und Verbrennungsaggregate entwickelt werden und mit den bestehenden Technologien verknüpft werden. Des Weiteren müssen mehr Lebenszyklus-Analysen im Hinblick auf CO₂ Emissionen, Effizienz und Wirtschaftlichkeit angestrengt werden. Es gibt klare Vorteile gegenüber fossilen Brennstoffen, Wasserstoff oder Lithium-Ionen Technologie, daher müssen Metallbrennstoffe auf Augenhöhe mit den etablierten Technologien diskutiert werden. In Verbindung mit der metallherzeugenden Industrie und im Hinblick auf gut vernetzte hybride Energiesysteme könnten Metallbrennstoffe ein Schlüsselstein zu einer CO₂ neutralen Energiebereitstellung sein.

Synthetische Treibstoffe

Synthetische Treibstoffe haben den Vorteil der bestehenden Infrastrukturnutzung, der hohen Energiedichte und der vielen Anwendungsgebiete. Sie können direkt als Ersatz für Verbrennungsprozesse als auch als chemische Basisprodukte verwendet werden. Nachteilig ist das wieder zumeist Kohlenstoff als Basisprodukt verwendet wird und somit nur CO₂ Neutralität, mit einem Verzug des CO₂ Capturing von mehreren Jahren, erreicht werden kann. Weiters sind die Wirkungsgrade von Strom zu Chemikalie noch bei 50%. Grundsätzlich

machen die Verwendung und Herstellung von synthetischen Treibstoffen nur Sinn, wenn genügend Strom aus Erneuerbaren Quellen hergestellt wird. Dazu müsste der Ausbau dieser immens gefördert werden. Durch die vielen Umwandlungsprozesse und dem daraus folgenden niedrigen Wirkungsgrad ist der Einsatz von synthetischen Treibstoffen nur sinnvoll, wenn sonst keine andere Alternative zur Dekarbonisierung möglich ist.

Sorptionsspeicher

Chemische Speicherung von Wärme in Sorptionsspeichern ist vielversprechend. Jedoch gibt es noch sehr viele Einschränkungen in Bezug auf Materialien, Wärmeübergang und Systemaufbau. Dementsprechend ist noch sehr viel Forschung notwendig, um eine Marktreife zu erreichen. Am meisten Potenzial haben hier die Komposit Materialien, die speziell auf Lade- und Entladetemperaturen angepasst werden können. Forschungen gehen hier vor allem in Richtung der optimalen Wärmeübertragung und Zusammensetzung der verbundenen Stoffe. Weiters ist die Sorption mit Phasenänderung eine vielversprechende Technologie, die aber auch noch im Entwicklungsstadium ist. Anwendungen könnten vor allem bei Industrieprozessen wo enorme Mengen an Wärme am falschen Ort und zur falschen Zeit anfallen entstehen. Hier kann die Energie mittels Sorption gespeichert werden, durch die hohe Energiedichte effizient weiter transportiert werden und ohne Verluste an anderen Stellen genutzt werden. So können geografische Distanzen als auch große, saisonale Zeiträume ohne Transport und Speicherverluste überbrückt werden.

8 Anhang

8.1 Readiness Levels

	Technology Readiness Level	Market Readiness Level
9	Qualifiziertes System, Nachweis des erfolgreichen Einsatzes	Produktdefinition wurde festgelegt
8	Qualifiziertes System, funktionstüchtig im Einsatzbereich	Kundennutzen wurde definiert
7	Prototyp im Einsatz	Analyse des Mitbewerbs und Marktpositionierung
6	Prototyp in Einsatzumgebung	Analyse des Branchenumfeldes
5	Versuchsaufbau in Einsatzumgebung	Ziele wurden festgelegt
4	Versuchsaufbau im Labor	Marktforschung wurde durchgeführt
3	Nachweis der Funktionstüchtigkeit einer Technologie	Analyse des Umfeldes und der Rahmenbedingungen
2	Beschreibung der Anwendung einer Technologie	potenzielle Geschäftsmöglichkeiten wurden identifiziert
1	Beobachtung und Beschreibung des Funktionsprinzips	Ungedeckter Bedarf am Markt wurde festgestellt

Tabelle 19: TRL& MRL – Skala [125]

9 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1 Aufbau eines alkalischen Zn/O₂-Systems und die Reaktionen während des Entladens (ORR= oxygen reduction reaction) und Ladens (OER= oxygen evolution reaction) der Zelle [6].
- Abb. 2 Schematische Zeichnung zur Dendritenbildung auf der Metallanode. Das Dendritenwachstum wird durch Widerstands sowie Konzentrationsunterschiede an der Oberfläche begünstigt. Des Weiteren sind Oberflächendefekte gute Keimstellen für die Metallablagerungen [24].
- Abb. 3 Parameter der wässrigen, alkalischen Zn/O₂ und organischen, aprotischen Li/O₂ - Zelle [3]
- Abb. 4: Funktionsweise einer LMB [25, p. B]
- Abb. 5: Beispiel einer LiSbPb – LMB [27, p. 5]
- Abb. 6: Zellspannung einer LiSbPb – LMB als f(C-Rate) [27, p. 2]
- Abb. 7: Betriebstemperaturen verschiedener LMBs [26, p. 9]
- Abb. 8: Taylor Instabilität [29, p. 3]
- Abb. 9: Elektrodenmaterialpreise [\$/kWh] [25, p. J]
- Abb. 10: Kostenvergleich LMB vs. Li-Ionen Akku [31]
- Abb. 11 Schematische Darstellung der Doppelschichtbildung in einem SuperCap aus zwei porösen Kohlenstoff-Elektroden [36]
- Abb. 12 LOHC-Konzept [48]
- Abb. 13 Vergleich Energiedichten [50]
- Abb. 14 Dezentrale Energieversorgung mit LOHC Technologie [51]
- Abb. 15 Gegenüberstellung von LOHC Long Range Extender und LOHC-Direkt-Brennstoffzelle [51]
- Abb. 16: Überblick über die LOHC - Prozesskette
- Abb. 17 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Produktionsfaktoren [48]
- Abb. 18 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Produktionskosten im Vergleich [48]
- Abb. 19 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Transportkosten im Vergleich [48]
- Abb. 20 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Tankstellenkosten im Vergleich [48]
- Abb. 21 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Gesamt H₂-Kosten in München HBF für zentrale Elektrolyse mit EE-Strom (Szenario 2050) [48]
- Abb. 22 Jülich Wirtschaftlichkeitsmodellierung: Gesamt H₂-Kosten über Distanz, Produktion per SMR und zentraler Elektrolyse (21)
- Abb. 23 Sicherheit von beladenem LOHC vs. Benzin [51]
- Abb. 24 Power Paste [62]
- Abb. 25 Reaktionskinetik der PP im Vergleich [62]
- Abb. 26 Magnesiumbasierter Wasserstoffkreislauf via Magnesium, Magnesiumhydrid und Hydrolyse [64]
- Abb. 27 TRL 5 Demonstrationsanlage [67]
- Abb. 28 Vergleich Energiedichten [62]
- Abb. 29: Umsetzung Magnesium in der PP
- Abb. 30 Verschiedene Speichermaterialien und deren gravimetrische Aufnahme bei entsprechender Temperatur der Wasserstoffabgabe dar [71]

Abb. 31 Ausschnitt des Periodensystems, in dem die Elemente hervorgehoben sind, die sich als Metallbrennstoffe eignen. Die Gruppen 15-18 sind ausgeblendet, da diese Elemente nicht mit Luftsauerstoff in geeigneter Weise reagieren können. Metalle, die wahrscheinlich zu teuer für die Verwendung als Kraftstoffe sind, sind hier Gold eingefärbt, diejenigen, die giftig sind, oder deren Oxide giftig sind, sind gelb eingefärbt. Somit bleiben als geeignete Metallbrennstoffe Lithium (Li), Bor(B), Magnesium (Mg), Aluminium (Al), Silizium (Si), Eisen (Fe) und Zink (Zn) hier Grün eingefärbt [77].

Abb. 32 Energiedichte und spezifische Energie verschiedener Metallbrennstoffe im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Lithium-Batterien. [81] [82]

Abb. 33 a) Mögliche Wege zur Reduktion von Eisen (Fe) aus Eisenoxid (Fe_2O_3) mit Kohlenstoff, Wasserstoff oder Elektrizität (Elektronen). Beachten Sie, dass die Wege entlang der Basis des Dreiecks ohne intrinsische CO_2 -Emissionen durchgeführt werden können. b) Schema einer alkalischen Niedertemperatur-Elektrolysezelle zur Herstellung von Eisen aus Eisenoxid mit Sauerstoffgas als Nebenprodukt, gemeinhin als „electrowinning“ bezeichnet [102] [103] [104] [77].

Abb. 34 Schematische Darstellung des Metallkraftstoffkonzepts, das die verschiedenen Wege der Nutzung von Metallbrennstoffen zeigt. Die Metall-Wasser-Reaktion (Wet Cycle) kann in einem Reaktor oder Verbrennungsaggregat betrieben werden und erzeugt Wärme und Wasserstoff als Zwischenprodukt, der in einer Vielzahl von Motoren oder Brennstoffzellen verbrannt werden kann. Die Metall-Luft-Reaktion (Dry Cycle) kann als elektrochemische Reaktion in einer Metall-Luft-Batterie oder durch Hochtemperatur-Metall-Luft-Verbrennung realisiert werden, um einen Motor anzutreiben. In jedem Fall wird saubere Primärenergie im Metallbrennstoff gespeichert, der dann bei Bedarf verbraucht wird, um saubere Sekundärenergie am Einsatzort zu erzeugen. Die produzierten Metalloxide werden wieder zu Metallbrennstoffen recycelt [77].

Abb. 35 Metall-Luft-Reaktor und mögliche Energieerzeugungslösungen ähnlich einer Wirbelschicht-verbrennung [81]

Abb. 36 Metall-Wasser-Reaktor und mögliche Energieerzeugungslösungen, die durch heißes Wasserstoff-Dampf-Gemisch aus der Metall-Wasser-Reaktion angetrieben werden [82].

Abb. 37 Übersicht erneuerbare Treibstoffe [114]

Abb. 38 Ammoniakherstellung aus elektrischem Strom [117]

Abb. 39 Übersicht Wärmespeicher [120]

Abb. 40 Funktionsprinzip Sorptionsspeicher

Abb. 41 Übersicht Sorptionsmaterialien [123]

Projektlogo erstellt mit DesignEvo, PearlMountain Graphics & Multimedia 2016, Unit D, 16/F, One Capital Place, 18 Luard Road, Wan Chai, Hong Kong, 14/F, Buliding 3, Dayuan International Center, No.688, Mid-section of Tianfu Ave., Chengdu, China

10 Literaturverzeichnis 2

- [1] Y. C. G. S. D. H. R. M. D. D. Ein-Eli, „Silicon-air batteries. *Electrochem. Commun.*,” Nr. 11, 1916–1918.
- [2] X. Z. X. Z. H. L. Y. B. J. L. L. H. Duan, „High-Capacity Silicon-Air Battery in Alkaline Solution.,” pp. 177-180, 2012.
- [3] X. W. Z. X. Z. Z. X. Zhang, „Green Energy Environ,“ Bd. 1, Nr. 1, pp. 4-17, 2016.
- [4] E. P. J. H. J. B. P. Y. L. Y. S. L. Grande, „*Adv. Materials*,” Bd. 27, Nr. 5, pp. 784-800, 2015.
- [5] X. G. Zhang, J. Garche, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand und B. Scrosati, „*Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*,” 2009.
- [6] G. P. T. C. C. K. a. F. E. Maryam Shapouri Ghazvini, „Electrodeposition of Zinc from 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate-water Mixtures: Investigations on the Applicability of the Electrolyte for Zn-Air Batteries,” Nr. 165/9, 2018.
- [7] Z. C. S. A. F. X. J. Y.-K. S. A. G. Y. L. F. N. J. C. u. P. G. B. Nam-Soon Choi, „Lithiumbatterien und elektrische Doppelschichtkondensatoren: aktuelle Herausforderungen,” 2012.
- [8] C.-W. L. M.-S. Y. Y.-K. S. Seung-Wook Eom, „The roles and electrochemical characterizations of activated carbon in zinc air battery cathodes,” Nr. 52/4, pp. 1592-1595, 2006.
- [9] X. P. M. A. H. Y. S.A. Gamboa, „Studies on the oxygen reduction catalyst for zinc–air battery electrode,” Nr. 124/1, pp. 278-284, 2003.
- [10] R. Xiangwu Zhang, „Lithium–oxygen batteries—Limiting factors that affect performance, “in *Journal of Power Sources*, Bd. 196/10, 2011, pp. 4436-4444.
- [11] D. R. T. B. (. Linden, *Linden Handbook of Batteries*, MacGraw-Hill Publ. Comp., 2002, p. Kapitel 38.2.1.
- [12] Z. H. W. Z. S. T. J. Wei, „Carbon-based air electrodes carrying MnO₂ in zinc-air batteries, “ *J. Power Sources*, pp. 83-85, 2000.
- [13] H. X. C. Y. L. A. X. P. X. L. F. Yang, „The mechanism of oxygen reduction on

- MnO₂-catalyzed air cathode in alkaline solution," pp. 127-134, 2003.
- [14] T. K. N. N. K. S. T. Z. D. L. Ohsaka, „Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts," *Electrochimica Acta*, Nr. 48, pp. 1015-1021, 2003.
- [15] M. H. I. R. B. M. M. O. Maximilian Klaus, „Metall-Luft-Batterien mit einer neuartigen Kohleelektrode," Bd. 21, Nr. 2, 16. April 2014.
- [16] M. H. J. G. C. D. P. M. Z. O. D. R. H. Arai, *Encyclopedia of Electrochemical Power*, Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [17] N. B. M. S. ., I. S. C. S. Thomas, *Corrosion*, Bd. 68/1, 2012.
- [18] B. B. V. Caramia, *Mater. Renewable Sustainable Energy*, 2014.
- [19] K. W. Z. M. P. Pei, „Appl . Energy," pp. 315-324, 2014.
- [20] i. Ken Fouhy, „Besser als Lithium-Ionen-Akkus: Sind Zink-Luft-Akkus die Zukunft der Batterien?," 03.06.2020, 09:26.
- [21] I. B. J. S. Daniela Fenske, „Die Rolle der Gasdiffusionselektroden und der Zink-Luft- und Lithium-Luft-Batterie," 2019.
- [22] J. O. B. Martin Winter, „Wiederaufladbare Batterien Teil1 Akkumulatoren mit wäßriger Elektrolytlösung," Bd. 33, Nr. 5, 1999.
- [23] F. D. J. X. J. Z. W. X. S. P. J.-G. Y. Shao, „Adv. Funct. Mater.," pp. 987-1004, 2013.
- [24] J. G. C. D. P. M. Z. O. D. R. B. S. K. Kanamura, „Encyclopedia of Electro chemical Power Sources," Amsterdam, 2009.
- [25] D. Sadoway, „Liquid Metal Batteries: Past, Present, and Future," *Chemical Reviews*, November 2012.
- [26] D. Yu, „Next-Generation Liquid Metal Batteries Based on the Chemistry of Fusible Alloys," *ACS Central Science*, Bd. 6, Nr. 8, 2020.
- [27] K. Wang, K. Jiang, B. Chung und e. al., „Lithium–antimony–lead liquid metal battery for grid-level energy storage," *Nature*, September 2014.

- [28] X. Leigang, „Liquid K–Na Alloy Anode Enables Dendrite-Free Potassium Batteries,“ *Advanced Materials*, Bd. 28, Nr. 43, 2016.
- [29] N. Weber, B. Pascal und e. al., „Sloshing instability and electrolyte layer rupture in liquid metal batteries,“ *Physics Today*, 2017.
- [30] T. Weier, „Flüssigmetallbatterien: Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf,“ 6 März 2021. [Online]. Available: <https://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=40421&pNid=0&pContLang=de>.
- [31] D. Sadoway, *The Liquid Metal Battery: Innovation in stationary electricity storage*, Dyson School of Design Engineering, Imperial College London: Energy Futures Lab, 2019.
- [32] J. Isles, „Liquid metal battery storage looks hot,“ *The Energy Industry Times*, Nr. <https://teitimes.com/teaser/2021-02/#pf7>, 2021.
- [33] Greentech Media, „greentechmedia.com,“ 3 August 2018. [Online]. Available: <https://www.greentechmedia.com/articles/read/ambri-is-still-alive-and-chasing-its-liquid-metal-battery-dreams>. [Zugriff am 30 04 2021].
- [34] AMBRI, „Technology: AMBRI,“ 07 03 2021. [Online]. Available: <https://ambri.com/technology/>.
- [35] [Online]. Available: <https://www.energie-experten.org/erneuerbare-energien/oekostrom/energiespeicher/superkondensator>.
- [36] C. Koczwar, „Performance evaluation and in situ X-Ray scattering of ordered mesoporous carbons for electrochemical energy storage applications“.
- [37] F. Corbett, „Superkondensatoren als langlebige Lösung in batteriebetriebenen Anwendungen“.
- [38] [Online]. Available: <https://energyload.eu/stromspeicher/superkondensator/#superkondensator>.
- [39] [Online]. Available: <https://www.solarify.eu/2021/02/13/534-0-superkondensatoren-statt-batterien/>.
- [40] A. Katrin, „Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren zur Stabilisierung fluktuierender photovoltaischer Leistung“.
- [41] S. Erben, „Wirtschaftlicher, energetischer und ökologischer Vergleich von Technologien zur Speicherung elektrischer Energie“.

- [42] [Online]. Available: <https://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/die-stille-kraft-der-superkondensatoren.161449.html#:~:text=Auf%20der%20anderen%20Seite%20entladen, Zeitraum%20um%20etwa%205%20%25%20selbstentladen..>
- [43] ITP Renewables, „Lithium Ion Battery Test Centre,“ [Online]. Available: <https://batterytestcentre.com.au/project/lithium-ion/>. [Zugriff am 30.04.2021].
- [44] [Online]. Available: <https://www.revierkohle.de/superkondensatoren-stehen-energiespeicher-vor-dem-durchbruch/>.
- [45] D. Sauer, „Technology Overview on Electricity Storage - Overview on the potential and on the deployment perspectives of electricity storage technologies,“ RWTH Aachen, 2012.
- [46] „ingenieur.de,“ 20.04.2018. [Online]. Available: <https://www.ingenieur.de/technik/forschung/heisst-die-loesung-fuer-das-treibstoffproblem-lohc/>. [Zugriff am 26.03.2021].
- [47] L. Reinhardt, „hi-ern.de,“ März 2021. [Online]. Available: https://www.hi-ern.de/hi-ern/DE/Home/Meldungen/2021/120321_PW_3Fragen_de.html. [Zugriff am 1. April 2021].
- [48] P. Wasserscheid, T. Grube, D. Sternfeld, M. Essl, M. Robinius und D. Stolten, *Neue Optionen für einen wirtschaftlichen Betrieb von Wasserstoffzügen durch Nutzung der LOHC-Technologie?*, Jülich: Zentralbibliothek, Verlag, 2019.
- [49] „www.energie.fraunhofer.de,“ 2021. [Online]. Available: https://www.energie.fraunhofer.de/de/messen-veranstaltungen/Allianz_EnergyStorage2018/energystorage_A03.html.
- [50] EMCEL GmbH, „emcel.com,“ EMCEL GmbH, 16. Dezember 2019. [Online]. Available: <https://emcel.com/de/wasserstoffspeicherung/>. [Zugriff am 25. April 2021].
- [51] „Materialien und Prozesse für die Energiewende (Jülicher Festvortrag zum Jahresabschluss 2015),“ 2015.
- [52] P. D. M. Beckmann und C. Pieper, „Readiness level of technologies for the “Energiewende”: Results from VGB Scientific Advisory Board study,“ München, 2018.
- [53] P. D.-I. W. Arlt, „Machbarkeitsstudie; Wasserstoff und Speicherung im Schwerlastverkehr,“ Erlangen, 2017.

- [54] VDI Verlag GmbH, „ingenieur.de,“ VDI Verlag GmbH, 20 April 2018. [Online]. Available: <https://www.ingenieur.de/technik/forschung/heisst-die-loesung-fuer-das-treibstoffproblem-lohc/>. [Zugriff am 6 April 2021].
- [55] C. Jugel, „prognos.com,“ Deutsche Energie-Agentur GmbH, 8 Oktober 2019. [Online]. Available: https://www.prognos.com/uploads/tx_atwpubdb/Hintergrundpapier_. [Zugriff am 2 Mai 2021].
- [56] C. Fichter und L. Wagner, „erneuerbareenergien.de,“ Schlütersche Fachmedien GmbH, 3 Oktober 2020. [Online]. Available: <https://www.erneuerbareenergien.de/wasserstoff-wirtschaftlichkeit-im-visier>. [Zugriff am 2 Mai 2021].
- [57] D. Bundetag, „Kosten der Produktion von grünem Wasserstoff,“ 2020.
- [58] M. Reuß, M. Robinius, T. Grube , P. Preuster, P. Wasserscheid und D. Stolten, *Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply*, 2017.
- [59] Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI), „forschungsinformationssystem.de,“ 06 Jänner 2003. [Online]. Available: <https://www.forschungsinformationssystem.de/servlet/is/39787/>. [Zugriff am 25 April 2021].
- [60] Wikimedia, „Wikipedia,“ [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Dibenzyltoluol>. [Zugriff am 25 April 2021].
- [61] „Wikipedia,“ Wikimedia Foundation Inc., [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Explosionsgrenze>. [Zugriff am 25 April 2021].
- [62] Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, „POWERPASTE FOR OFF-GRID POWER SUPPLY,“ Dresden, 2019.
- [63] M. Tegel, S. Schöne, B. Kieback und L. Röntzsch, *An efficient hydrolysis of MgH₂-based materials*, Dresden: Elsevier, 2016.
- [64] L. Röntzsch , M. Vogt, T. Weißgärber und F. Heubner , „NACHHALTIGE WASSERSTOFF-ONDEMAND-LÖSUNG; Gesteuerte Hydrolysereaktion zur ubiquitären Wasserstoffversorgung,“ *HZwei – Das Magazin für Wasserstoff und Brennstoffzellen*,

Nr. Heft 4, 2020.

- [65] R. Paschotta, „energie-lexikon.info,“ 19 Jänner 2021. [Online].
Available: <https://www.energie-lexikon.info/wasserstoff.html>. [Zugriff am 27 April 2021].
- [66] R. L. T. - I. - Markt, „wko.at,“ WKO (Wirtschaftskammer Österreich), [Online].
Available: <https://www.wko.at/service/innovation-technologie-digitalisierung/readiness-levels-technologie-innovation-markt.html>. [Zugriff am 28 April 2021].
- [67] F. IFAM, *FORSCHUNG KOMPAKT; Energiespeicher für Kleinfahrzeuge; Wasserstoffantriebe für E-Scooter und Co.*, Dresden, 2021.
- [68] K. David, „futurezone.at,“ Telekurier Online Medien GmbH, 12 Februar 2021. [Online].
Available: <https://futurezone.at/science/wasserstoff-aus-der-tube/401185594#:~:text=aber%20wieder%20etablieren.%22-,Recycling,ist%20raus%22%2C%20sagt%20Vogt..>
[Zugriff am 27 April 2021].
- [69] „heise.de,“ Heise Medien, 12 Februar 2021. [Online]. Available: <https://www.heise.de/forum/Telepolis/Kommentare/Konrads-Spezialkleber-gibt-s-jetzt-wirklich/Die-Powerpaste-macht-Abfall-mehr-als-das-doppelte-Gewicht/posting-38364462/show/>. [Zugriff am 28 April 2021].
- [70] Wikipedia, „Wikipedia,“ Wikimedia Foundation Inc., 31 Juli 2018. [Online]. [Zugriff am 28 April 2021].
- [71] S. M. Stock, „The potential of biomass-derived activated carbons for hydrogen storage,“ 2021.
- [72] S. Liao, M. Mathe, H. W. Langmi, M. N. Musyoka und J. Ren, „Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review,“ *ScienceDirect*, 2016.
- [73] S. Kaskel, B. Böhlinger und J. Caro, „Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs),“ *ProcessNet*, 2014.
- [74] [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [75] T. Güney, *Auslegung eines Metallhydrid-Wirbelschichtreaktors zur Speicherung von Wasserstoff und Durchführung einer Wirtschaftlichkeitsanalyse*, 2016.
- [76] [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffwirtschaft#:~:text=>

Bei%20der%20Wasserstoffherstellung%2C%20%2Dspeicherung%20und,bei%20der%20Methanisierung%20bei%2039%20%25..

- [77] J. M. Bergthorson, „Recyclable metal fuels for clean and compact zero-carbon power,” 2018.
- [78] H. S. Auner N, „Silicon as energy carrier—facts and perspectives,” *Energy*, pp. 1395-402, 2006.
- [79] Z. A. V. M. Shkolnikov El, „Aluminum as energy carrier: feasibility analysis and current technologies overview,” *Renew Sustain Energy Rev*, Nr. 15(9), pp. 4611-23, 2011.
- [80] W. D., „Nanofuel as a potential secondary energy carrier,” *Energy Environ Science*, pp. 591-600, 2010.
- [81] G. S. S. M. J. P. P. J. F. D. Bergthorson JM, „Direct combustion of recyclable metal fuels for zero-carbon heat and power,” *Applied Energy*, pp. 368-82, 2015.
- [82] Y. Y. P. J. G. W. S. M. V. J. Bergthorson JM, „Metalwater combustion for clean propulsion and power generation,” *Applied Energy*, pp. 13-27, 2017.
- [83] B. WE, „The sustainable global energy economy: hydrogen or silicon?,” *Nat Resour Res*, pp. 197-204, 2008.
- [84] K. P. R. A. P. R. M. J. T. Y. Steinfeld A, „Solar-processed metals as clean energy carriers and water-splitters,” *Int J Hydrogen Energy*, pp. 767-74, 1998.
- [85] P. C. Mignard D, „A review of the sponge iron process for the storage and transmission of remotely generated marine energy,” pp. 5039-49, 2007.
- [86] L. W. J. R. Utgikar VP, „Nanometallic fuels for transportation a well to wheels analysis,” *Int J Energy Res*, pp. 99-108, 2007.
- [87] K. J. E. M. Abu-Hamed T, „The use of boron for thermochemical storage and distribution of solar energy,” *Solar Energy*, pp. 93-101, 2007.
- [88] L. D. L. M. N. M. Wang HZ, „A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys,” *Renew Sustain Energy Rev*, pp. 845-53, 2009.
- [89] B. J. F. P. S. V. T. D. S. G. A. Schiemann M, „review on lithium combustion,” *Appl Energy*, 2016.

- [90] B. J. Julien P, „Enabling the metal fuel economy: green recycling of metal fuels,
" *Sustain Energy Fuels*, pp. 615-25, 2017.
- [91] E. M. Vishnevetsky I, „Production of hydrogen from solar zinc in steam,
" *Int J Hydrogen Energy*, pp. 2791-802, 2007.
- [92] S. AG, „A new sustainable hydrogen clean energy paradigm,
" *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 4244-55, 2018.
- [93] U. S. I. K. Y. K. B. C. M. M. Yabe T, „Demonstrated fossil-fuel-free energy cycle using
magnesium and laser," *Appl Phys Lett*, 2006.
- [94] L. A. C. P. Mattisson T, „The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping
combustion of methane with inherent separation of CO₂," *Fuel*, 2001.
- [95] A. A. G.-L. F. G. P. D. D. L. Adanez J, „Progress in chemical looping combustion and
reforming technologies," *Progress in Energy and Combustion Science*, pp. 215-82, 2012.
- [96] L. A, „Chemical-looping combustion of solid fuels status of development," *Applied Energy*, 2014.
- [97] M. A. F. R. M. I. Thursfield A, „Chemical looping and oxygen permeable ceramic
membranes for hydrogen production — a review," *Energy Environ Sci*, 2012.
- [98] B. WM, „Negative carbon intensity of renewable energy technologies involving biomass or
carbon dioxide as inputs," *Renew Sustain Energy Rev*, pp. 6507-21, 2012.
- [99] C. Q. P. J. H. J. B. N. Lorente E, „Conceptual design and modelling of the steam-iron
process and fuel cell integrated system," *Int J Hydrogen Energy*, pp. 5554-62, 2009.
- [100] W. L. S. F. Jiang X, „Shaft furnace direct reduction technology Midrex and energiron,
" *Adv Mater Res* , pp. 805-806, 654-9, 2013.
- [101] L. J. N. D. B. T. Cox CR, „Ten-percent solar-to-fuel conversion with nonprecious materials,
" *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, pp. 14057-61, 2014.
- [102] A. A, „Features and challenges of molten oxide electrolytes for metal extraction,
" *Journal Electrochemical Society*, 2015.
- [103] H. F. D. G. Birat JP, „O₂ Mitigation technologies in the steel industry:a benchmarking

- study based on process calculations," *Stahl und Eisen*, pp. 69-72, 2003.
- [104] A. A. Lavelaine H, „Optimized design of an iron electrowinning cell," *Rev Metallurgie*, pp. 460-71, 2009.
- [105] B. TR, „A new energy-efficient and environmentally friendly process to produce aluminum," pp. 267-71, 2013.
- [106] L. H. V. G. B. J. L. F. Allanore A, „Iron metal production by bulk electrolysis of iron ore particles in aqueous media," *Journal Electrochemical Society*, 2008.
- [107] A. A, „Contribution of electricity to materials processing: historical and current perspectives," pp. 130-5, 2013.
- [108] M. D. R. R. Kamavaram V, „Electrorefining of aluminum alloy in ionic liquids at low temperatures," pp. 43-58.
- [109] R. A. S. B. L. S. R. R. Beach D, „Solid-state combustion of metallic nanoparticles: new possibilities for an alternative energy carrier," *Journal Energy Resources Technology*, pp. 29-32, 2007.
- [110] K. G. K. A. B. C. L. M. D. B. G. Mandilas C, „Study of basic oxidation and combustion characteristics of aluminum nanoparticles under enginelike conditions," *Energy & Fuels*, pp. 3430-41, 2014.
- [111] K. G. K. A. B. C. L. M. D. B. G. Mandilas C, „Study of oxidation and combustion characteristics of iron nanoparticles under idealized and enginelike conditions," *Energy & Fuels*, pp. 4318-30, 2016.
- [112] V. G. V. B. C. B. R. X. Piriou B, „Potential direct use of solid biomass in internal combustion engines," *Prog Energy Combust Sci*, pp. 169-88, 2013.
- [113] L. B. M. M. Wagner FT, „Electrochemistry and the future of the automobile," *J Phys Chem Lett*, pp. 2204-19, 2010.
- [114] J. Töpler und L. Jochen, *Wasserstoff und Brennstoffzelle*, Berlin: Springer Verlag, 2017.
- [115] A. Grindberg Dana, O. Elishav, A. Bardow, G. E. Shter und G. S. G. Grader, „Nitrogen-Based Fuels: A Power-to-Fuel-to-Power," *Alternative Fuels*, pp. 1-8, 2016.
- [116] J. Meyer, M. Jakuttis, S. Binder und A. Hornung, „ENERGETISCHE UND WIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNG EINER DEZENTRALEN METHANOLSYNTHESE ZUR SPEICHERUNG VON

ERNEUERBARER ENERGIE," in *13. Symposium Energieinnovation*, Graz, 2014.

- [117] C. Smith, A. K. Hill und L. Rorrente-Murciano, „Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape," *Energy & Environmental Science*, p. 14, 2020.
- [118] F. FEP Fraunhofer, „Wärmespeicher mit Zeolithen," 06 11 2020. [Online]. Available: <https://www.haute-innovation.com/magazin/energie/waermespeicher-mit-zeolithen/>. [Zugriff am 06 03 2021].
- [119] Z. X. R. W. Abel Mehari, „Thermally-pressurized sorption heat storage cycle with low charging," *Energy*, p. 13, 09 10 2019.
- [120] M. Sterner und I. Stadler, *Energiespeicher*, Heidelberg: Springer Verlag, 2014.
- [121] L. Scapino, H. A. Zondag, J. Van Bael, J. Diriken und C. C. Rindt, „Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale," *Applied Energy*, p. 29, 2017.
- [122] S. P. C. S. R. Devrim Aydin n, „The latest advancements on thermochemical heat storage systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 12, 14 9 2014.
- [123] N. Yu, R. Wang und L. Wang, „Sorption thermal storage for solar energy," *Progress in Energy and Combustion Science*, pp. 489-514, 2013.
- [124] L. Hui, N. K. Edem, L. P. Nolwenn und L. Lingai, „Evaluation of a seasonal storage system of solar energy for house heating using different absorption couples," *Energy Conversion and Management*, pp. 2427-2436, 2011.
- [125] WKO, „Wirtschaftskammer Österreich," [Online]. Available: <https://www.wko.at/service/innovation-technologie-digitalisierung/readiness-levels-technologie-innovation-markt.html>. [Zugriff am 14 05 2021].
- [126] J. Yang, „High-Energy-Density Solid-Electrolyte-Based Liquid Li-S and Li-Se Batteries," *Joule*, Bd. 4, Nr. 1, 2020.
- [127] V. Jülch, „Comparison of electricity storage options using levelized cost of storage," *Applied Energy*, Nr. 183, 2016.

- [128] V. Eero und G. M. e. al., „Impact of weighted average cost of capital, capital expenditure, and other parameters on future utility-scale PV levelised cost of electricity,“ *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 2019.
- [129] Statista, „Statista.com,“ 2019. [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1074324/umfrage/zusammensetzung-der-co2-emissionen-bei-der-herstellung-von-e-autobatterien/>. [Zugriff am 30 04 2021].
- [130] L. D. L. M. Wang H, „Energy analysis of hydrogen and electricity production from aluminum-based processes,“ *Appl Energy*, pp. 100-5, 2012.
- [131] J. X. C. G. Wang D, „Solid state reactions: an electrochemical approach in molten salts,“ *Annu Rep Sect C Phys Chem*, pp. 104, 189, 2008.
- [132] H. & Partners, „Weltweite Preisentwicklung für Lithium-Ionen-Akkus in ausgewählten Jahren von 2010 bis 2019 und eine Prognose bis 2025 (in Euro/kWh),“ Statista, 2020.
- [133] F. D, „Metallurgy: iron production electrified,“ *Nature*, pp. 324-5, 2013.
- [134] I. B. J. S. Daniela Fenske, „Die Rolle der Gasdiffusionselektroden und der Zink-Luft- und Lithium-Luft-Batterie,“ 2019.
- [135] K. K. C. A. F. D. Abdelkader AM, „DC Voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides,“ *Chemical Reviews*, pp. 2863-86, 2013.