

# Chemische Speicher



**HZB**  
Prof. Dr. Roel van de Krol  
roel.vandekrol@  
helmholtz-berlin.de

**Fraunhofer IWES**  
Philipp Härtel  
philipp.haertel@iwes.fraunhofer.de  
Dr. Bernd Krautkremer  
bernd.krautkremer@  
iwes.fraunhofer.de

**DLR**  
Dr. Antje Wörner  
antje.woerner@dlr.de

**IZES**  
Dr. Bodo Groß  
gross@izes.de

In den bevorstehenden Phasen der Energiewende werden chemische Energiespeicher für die mittel- und langfristige Speicherung großer Energiemengen stark an Bedeutung gewinnen, um die fluktuierenden erneuerbaren Energien dem Bedarf anzupassen.

In Zeiten von Stromüberschüssen aus erneuerbaren Energien kann nicht benötigter Strom mittels Wasserelektrolyse zur Erzeugung von Wasserstoff genutzt werden (Power-to-Gas). Dieser kann beliebig gespeichert und im Bedarfsfall zur netzunterstützenden Rückverstromung und/oder als Kraftstoff eingesetzt werden.

In Verbindung mit CO oder CO<sub>2</sub> – z. B. aus Biogasanlagen oder fossilen Kraftwerken – kann Wasserstoff in Methan und andere flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. (Abbildung 1)

## Fraunhofer IWES

Im hessischen Eichhof forscht das Fraunhofer IWES an der Methanisierung von Wasserstoff aus Überschussstrom unter Einsatz des im Biogas enthaltenen Kohlendioxids. Erstmals wird dabei über einen längeren Zeitraum das Kohlendioxid ohne vorherige Abtrennung des Methans direkt methanisiert. Hierbei wird der Prozessschritt der Biogasaufbereitung eingespart. Es soll ein konstant hoher Methangehalt im Produkt-

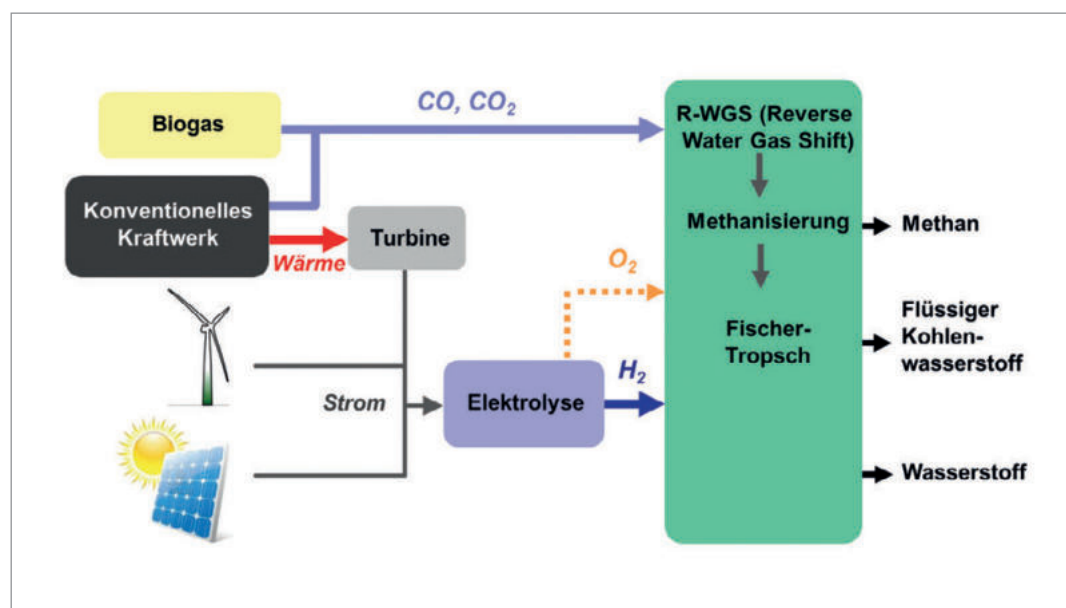
gas von deutlich über 90% erreicht werden, auch bei unterschiedlichem Kohlendioxidgehalt im Biogas. Das Produktgas aus der Methanisierung wird zwischengespeichert und in Zeiten hohen Strombedarfes in Strom umgewandelt und in das öffentliche Stromnetz eingespeist.

Das Fraunhofer IWES widmet sich außerdem der Technologiebewertung von Power-to-Gas und anderen Speichertechnologien in zukünftigen Energieversorgungssystemen mithilfe europäischer Kraftwerks- und Speichereinsatzplanung.

Der Bedeutungsgewinn chemischer Speichertechnologien lässt sich sowohl durch den zunehmenden Bedarf an Langzeitspeicherung als auch durch die prinzipielle Möglichkeit zur Entlastung von Netzengpassituationen begründen. Durch die konvergente Nutzung von Strom- und Gasnetzen bietet die Power-to-Gas-Technologie eine zeitliche und räumliche Flexibilitätsoption für das Energieversorgungssystem.

Um die aus energiesystemtechnischer Sicht ökonomisch optimalen Leistungskapazitäten der Power-to-Gas-Technologie und deren räumliche Verteilung zu bestimmen (Abbildung 2), werden am Fraunhofer IWES Simulationen des deutschen und europäischen Energieversorgungssystems durchgeführt. Um hierbei belastbare Aussagen ableiten zu können, ist es un-

Abbildung 1  
Chemische Speicher aus erneuerbarem Überschussstrom



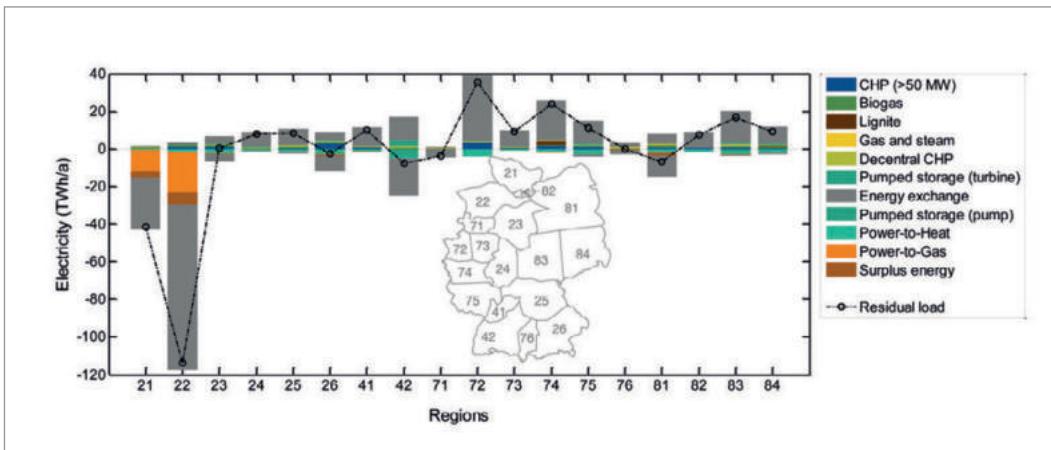


Abbildung 2  
Räumlich aufgelöste flexible Stromerzeugung und Energieaustausch zwischen Regionen bei 10 GW installierter Power-to-Gas-Kapazität und 8 GW installierter Power-to-Heat-Kapazität.

Quelle: Jentsch et al. (2014): Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy Scenario, Energy Procedia, 46, 254–261

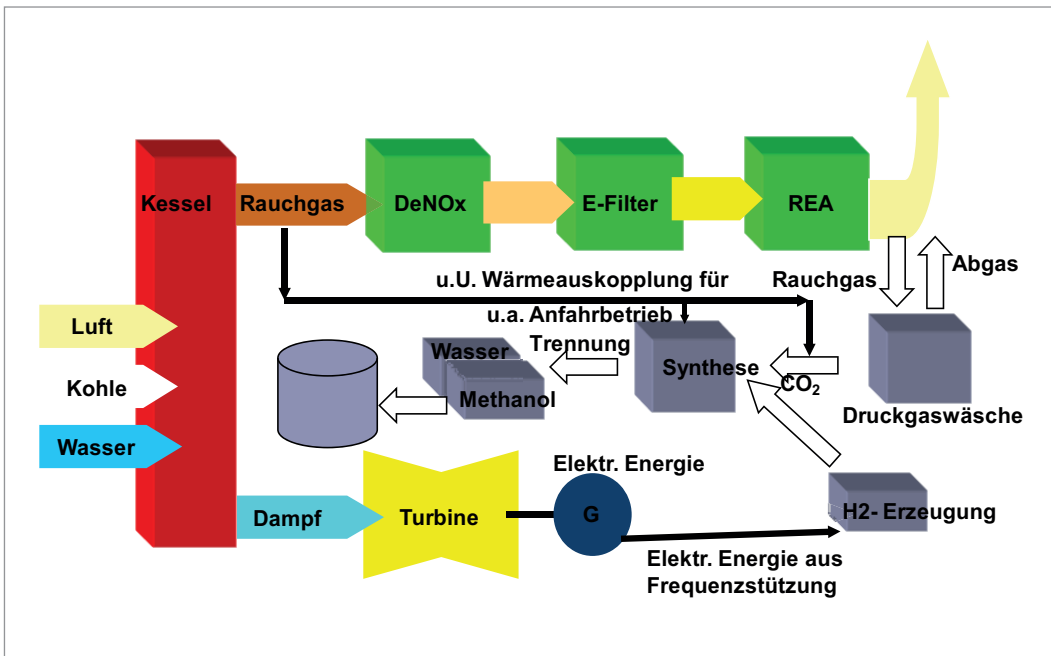


Abbildung 3  
Blockschema der Abgasreinigung und der Methanolgewinnung im konventionellen, fossil befeuerten Kraftwerk; IZES gGmbH, STEAG New Energies GmbH Patent Nr. EP 2047071

bedingt notwendig, die chemischen Speichertechnologien mit konkurrierenden Flexibilitätsoptionen wie z. B. Power-to-Heat-Technologien zu simulieren.

### IZES

Das IZES ist beteiligt an der Erforschung eines Verfahrens zur Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen von fossil befeuerten Kraftwerksanlagen: Dabei werden Wasserstoff und das Kohlendioxid aus dem im Rauchgas der Kraftwerksanlage zu Kohlenwasserstoffen synthetisiert. Die so erzeugten Kohlenwasserstoffe (z. B. Methanol) lassen sich einfacher als Wasserstoff nutzen und z. B. über herkömmliche Strukturen als Kraftstoffe vertreiben.

Der für die Synthese benötigte Wasserstoff wird elektrolytisch gewonnen unter Einsatz eines Teils der

durch die Kraftwerksanlage erzeugten Elektroenergie. Dazu wird eine im Rahmen der Primärregelung der Netzfrequenz kurzfristig abrufbare Reserve eingesetzt. Im Falle einer erforderlichen Stützung der Netzfrequenz im Rahmen der Primärregelung lässt sich die Elektrolyse unterbrechen und der betreffende Energieanteil kurzfristig ins Netz einspeisen.

Die für die Synthese ggf. erforderliche Wärme wird aus dem Rauchgas ausgekoppelt, die bei der Synthese frei werdende Wärme wird in die Verbrennungsluft eingekoppelt.

### DLR

Das DLR erforscht im Rahmen der Helmholtz-Energieallianz synthetische flüssige Kohlenwasserstoffe (SynKWS). Diese könnten für die Speicherfrage, aber

auch für den Transport langfristig einen wesentlichen Beitrag zur Transformation des Energiesystems leisten. Kohlenwasserstoffe, welche bei Umgebungsbedingungen flüssig sind, benötigen keine speziellen Lager- oder Transportbehälter und erfordern auch über viele Monate keine Energie bei der Lagerung. Zudem besitzen sie die höchste verfügbare Energiedichte. Gegenüber Wasserstoff ist die Handhabbarkeit wesentlich einfacher und sicherer.

Für ihre Bereitstellung aus Strom ist ein mehrstufiger, mit Wirkungsgradverlusten behafteter Prozess notwendig, welcher im Detail noch nicht genügend analysiert und in der Gesamtprozesskette bei weitem noch nicht optimiert ist.

Die zu untersuchende Prozesskette beinhaltet ein spezielles Fischer-Tropsch-Verfahren, welches ermöglicht, gezielt einen vollsynthetischen Speicherstoff zu entwickeln. Die gezielte Synthese der flüssigen Kohlenwasserstoffe erfolgt aus  $\text{CO}_2$  und (z. B. mit Windstrom) elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff. Der bislang ungenutzte, hochreine Elektrolyse-Sauerstoff wird für Synthesegas aus der Vergasung von festen Brennstoffen (Refuse Derived Fuels, Biomasse) genutzt.

Eine zusätzliche Kopplung der benötigten und frei werdenden Prozesswärme ist dabei ein zentrales Element der Gesamtsystemoptimierung.

Die umweltfreundliche Nutzung des Energiespeicherstoffes wird sowohl für hocheffiziente Großkraftwerke als auch für dezentrale Anlagen beim Verbraucher oder bei der Stromerzeugung vor Ort untersucht. Die Analyse der technischen Prozessketten wird eine Bewertung des Wirkungsgradpotenzials des untersuchten Gesamtprozesses von anfallender Energie bis hin zur Nutzung ermöglichen. Gleichzeitig erfolgt eine systemanalytische Bewertung und Potenzialabschätzung synthetischer flüssiger Kohlenwasserstoffe als chemische Energiespeicher in einem Energiesystem der Zukunft mit deutlich gesteigertem Anteil erneuerbarer Energien.

## HZB

Das HZB-Institut für Solare Brennstoffe untersucht, wie man mit Sonnenlicht möglichst kostengünstig Wasserstoff gewinnt. Dazu sollte der gesamte Prozess in einem integrierten System ablaufen. Das kann man z. B. mit einem „künstlichen Blatt“ erreichen, das die natürliche Photosynthese nachahmt. Hier wird eine elektrochemische Reaktion hervorgerufen, durch die man auf der einen Seite des Blattes Sauerstoff und auf der anderen Seite Wasserstoff erhält.

Dieser fotochemische Ansatz hat die gleichen Vorteile wie die Elektrolyse: die einfache Trennung von Wasser

in Wasserstoff und Sauerstoff. Doch bei einem System, bei dem eine PV-Anlage mit einem herkömmlichen Elektrolyseur gekoppelt wird, kann es bei schwacher Beleuchtungsstärke der PV-Zellen geschehen, dass die Photospannung unter einen kritischen Wert abfällt und die Wasserspaltung abbricht, da diese Elektrolyseure oft eine schlechte Teillastfähigkeit besitzen. Dagegen können foto-elektrochemische Zellen unter bestimmten Bedingungen auch unter fluktuierenden Bedingungen der Lichtintensität (z. B. Tag-Nacht-Zyklus) noch gut arbeiten.

Am HZB-Institut für Solare Brennstoffe werden so genannte Superstrat-Solarzellen modifiziert, die eine sehr effiziente Architektur besitzen, um mit geeigneten Katalysatoren Wasserstoff aus Wasser zu produzieren. Das Superstrat-Design ermöglicht, dass das Licht auf der Vorderseite einfällt, während nur die Rückseite mit den Katalysatoren und dem Wasser in Berührung kommt. Somit bleibt die Solarzelle frei von Abschattungseffekten durch aufgebrauchte Katalysatoren. Ebenso wird eine Streuung des Lichts an bei der Elektrolyse erzeugten Gasblasen verhindert. Um den mit dem Elektrolyten in Kontakt stehendem Rückkontakt der Superstratzelle vor Korrosion zu schützen, werden die Katalysatoren in einen leitfähigen Kunststoff eingebettet und so versiegelt auf dem Rückkontakt aufgebracht. Das ermöglicht bei einem Wirkungsgrad der Superstratzelle von 5 % eine stabile Ausbeute bei der Wasserstoffentwicklung von etwa 3,7 Prozent des Sonnenlichts. Diese Konstruktion ist in bisherigen Versuchen über 18 Stunden stabil. Dieser Zeitraum ist sehr gut für eine Zelle dieser Art, aber noch weit entfernt von praktischen Anwendungen. Außerdem müssen die teuren Katalysatoren wie Platin und  $\text{RuO}_2$  langfristig noch durch preiswertere Stoffe ersetzt werden.

## Photo-Anode aus Metalloxid

Ein weiterer Schritt ist die Suche nach stabileren Halbleitern. Dabei gelangt man schnell zu Metalloxiden, die chemisch stabil sowie einfach und billig herzustellen sind.

In den letzten 30 Jahren wurden viele Metalloxide erforscht:  $\text{TiO}_2$  Titandioxid,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Eisenoxid,  $\text{WO}_3$  Wolframoxid,  $\text{Cu}_2\text{O}$  Kupferoxid. Dabei wurde systematisch untersucht, wie die Prozesse vom Lichteinfall über die Ladungstrennung bis zur Wasserspaltung ablaufen, um diese weiter zu optimieren. Keines der Materialien konnte aber bisher die Anforderungen erfüllen, weil Metalloxide im Vergleich zum Silizium die Ladungsträger sehr schlecht transportieren.

Das HZB erforscht seit ein paar Jahren das Metalloxid Bismutvanadat. Eigentlich ist dieses Material als Halbleiter ungeeignet, da es ebenfalls eine sehr niedrige

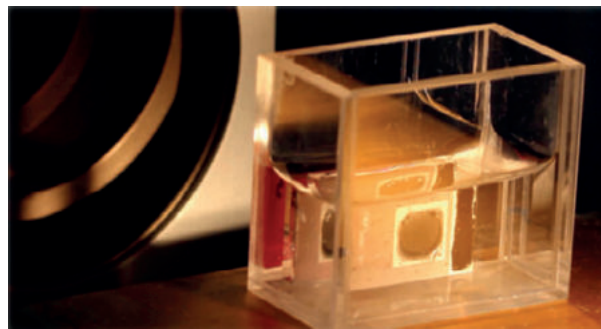


Abbildung 4  
**„Künstliches Blatt“**  
 Diese mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren beschichtete Solarzelle funktioniert wie ein „künstliches Blatt“, indem sie Sonnenlicht nutzt, um Wasser aufzuspalten und Wasserstoffgas zu erzeugen.

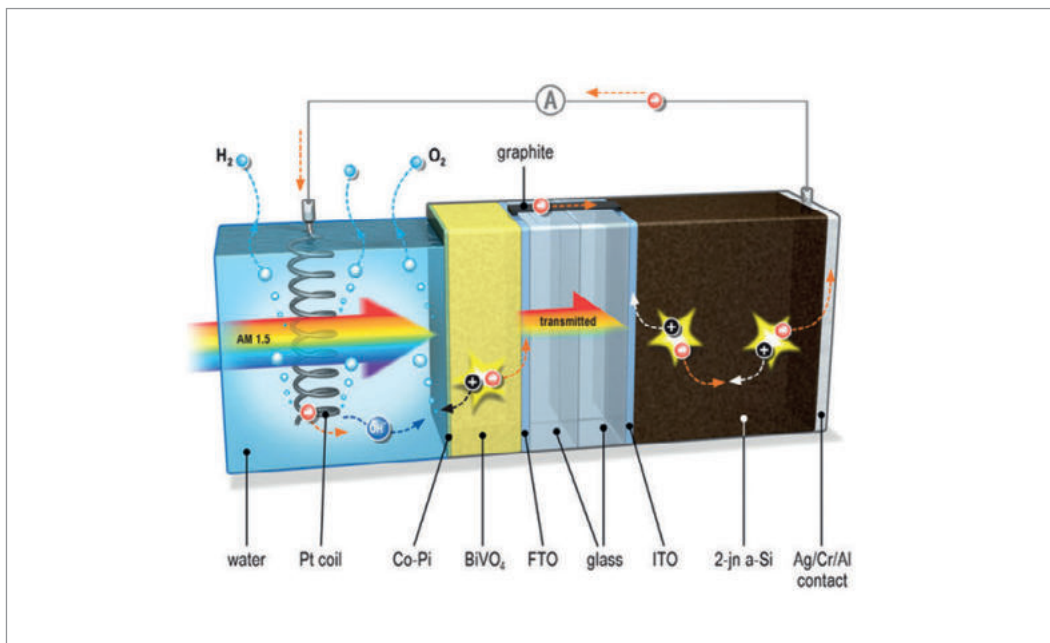


Abbildung 5  
**Aufbau des elektrochemischen Systems:**  
 Fällt Licht auf das System, entsteht eine elektrische Spannung. Die Metalloxid-Schicht fungiert als Photo-Anode, dort bildet sich Sauerstoff. Sie ist durch eine leitfähige Brücke aus Graphit (schwarz) mit der Solarzelle verbunden, sodass an der Metallspirale Wasserstoff gebildet werden kann.  
 Foto: TU Delft

Mobilität für durch Licht angeregte Ladungsträger hat. Doch durch den Einbau zusätzlicher Wolfram-Atome werden die Ladungen effizienter getrennt und deren Lebensdauer erhöht.

Bismutvanadat ist jedoch nicht in der Lage, selbstständig Wasser zu spalten. Daher wurde eine verhältnismäßig einfache Silizium-Dünnschichtzelle hinzugefügt. Nur die Bismutvanadatschicht kommt mit Wasser in Kontakt und fungiert so als Photo-Anode für die Bildung von Sauerstoff. Sie ist durch eine leitfähige Brücke aus Graphit mit der Solarzelle verbunden. Da nur die Metalloxid-Schicht mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt, bleibt die restliche Solarzelle vor Korrosion geschützt. Eine Platin-Spirale dient als Kathode, hier bildet sich Wasserstoff. Die so entwickelte Solarzelle hat eine Effizienz von fast 5%. Für eine wasserspaltende Schichtfolge ist das Weltrekord. Theoretisch könnten mit einer Photo-Anode aus Bismutvanadat Wirkungsgrade bis zu 9% in einer elektrochemischen Anordnung erreichbar sein.

## Fazit

Chemische Speicher können einen wichtigen Beitrag zur Energiewende leisten. Im Bereich Power-to-Gas hat Deutschland die Technologieführerschaft erreicht.

Die photochemische Wasserspaltung könnte eine Ergänzung sein zur Kombination von PV und Elektrolyse, doch die Forschung steht hier noch am Anfang. Die derzeitigen Herausforderungen liegen in der Suche nach Materialien mit einer kleineren Bandlücke als bei den Oxiden  $Fe_2O_3$  und  $WO_3$ , um mehr Licht zu absorbieren, und in der Erforschung der zugrundeliegenden Vorgänge. Eine der nächsten Aufgaben wird es sein, solche Systeme auf Quadratmetergröße hoch zu skalieren, damit sie relevante Mengen an Wasserstoff erzeugen können.