

# Entwicklung und Untersuchung von Eisen-Redox-Speichermassen für einen thermochemischen Wasserstoffspeicher

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

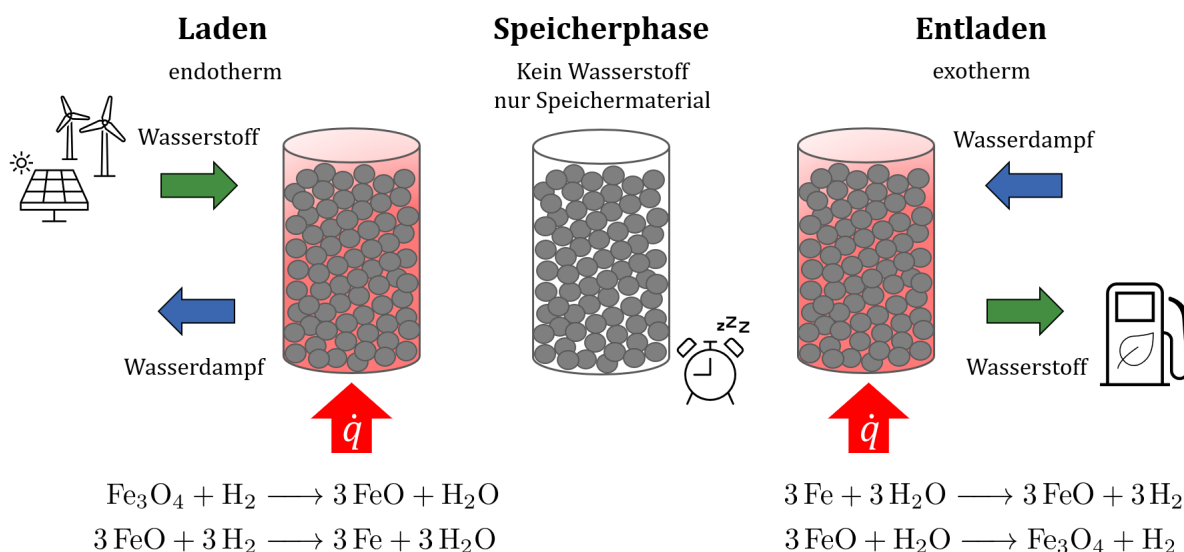
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von Lea Huber

### Kurzzusammenfassung

Um das globale Ziel der Reduzierung der Treibhausgasemissionen zu erreichen, ist ein rascher Übergang von fossilen Brennstoffen zu einer Energieversorgung auf Basis erneuerbarer Energien erforderlich. Aufgrund der wetterbedingten und saisonalen Schwankungen erneuerbarer Energien steht die Energieversorgung jedoch vor neuen Herausforderungen. Um diese Schwankungen auszugleichen, können Energiespeicher eingesetzt werden, um ein zeitliches Gleichgewicht herzustellen. Eine Möglichkeit, überschüssige Energie aus erneuerbaren Quellen zu speichern, besteht darin, sie in grünen Wasserstoff umzuwandeln. Zu diesem Zweck kann überschüssige erneuerbare elektrische Energie genutzt werden, um Wasser mit Hilfe eines Elektrolyseurs in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten. Grüner Wasserstoff kann so gespeichert und wiederverwendet werden, sobald der Energiebedarf steigt.

Diese Dissertation widmete sich der Entwicklung und experimentellen Untersuchung von Eisen-Redox-Speicherproben für den Einsatz in einem thermochemischen Eisen-Redox-Wasserstoffspeicher, der eine umweltfreundliche und sichere Speicherung erneuerbarer Energien ermöglicht. Das Eisen-Redox-Speicherprinzip basiert auf der wiederholten Reduktion und Oxidation (Redox) von Eisenoxid/Eisen-Speichermassen bei einer Temperatur im Bereich von 500°C bis 800°C und atmosphärischen Druckbedingungen. Bei der Einspeicherung wird der grüne Wasserstoff aus erneuerbaren Energien in den Eisen-Redox-Speicher eingeleitet, wodurch das Eisenoxid zu Eisen reduziert wird. Aufgrund der vorherrschenden atmosphärischen Prozessbedingungen kann der Wasserstoff zudem ohne eine zusätzliche, verlustbehaftete Kompression eingespeichert werden. Beim Ausspeichern wird Wasserdampf in den Speicher eingeleitet, welcher das Eisen oxidiert. Der hieraus entstehende Wasserstoff kann bspw. über eine nachgeschaltete Brennstoffzelle wieder zu elektrischer Energie umgewandelt oder direkt als Kraftstoff eingesetzt werden. Während der Speicherphase befindet sich kein Wasserstoff im Speicher, sondern lediglich die kugelförmigen Speicherproben (Eisen/Eisenoxid). Dies ermöglicht eine sichere Speicherung von Wasserstoff. In **Abbildung 1** ist das Funktionsprinzip des Eisen-Redox-Speichers schematisch dargestellt.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des Reaktionsprinzips des Eisen-Redox-Wasserstoffspeichers für eine Prozesstemperatur von 570°C bis 800°C.

Die größte Herausforderung des Eisen-Redox-Speicherprozesses stellen die Alterungseffekte dar, die durch die wiederholte Redox-Reaktion (Lade- und Entladevorgang) auftreten und zu einer geringen Zyklen-Beständigkeit führen. Ziel der Arbeit war die Entwicklung, Untersuchung und Optimierung von Speichermassen für einen thermochemischen Eisen-Redox-Wasserstoffspeicher, um eine sichere, umweltfreundliche und sektorenübergreifende Speichermöglichkeit für erneuerbare Energien zu schaffen.

In dieser Dissertation wurden eisenbasierte Speichermaterialien für den Einsatz in einem thermochemischen Eisen-Redox-Wasserstoffspeicher untersucht. Dabei lag das Ziel im ersten Ansatz bei der Identifizierung und Erforschung von Alterungseffekten, die durch die wiederholte Redox-Reaktion einsetzen. Die Ergebnisse der reinen Eisenoxid-Proben verdeutlichen das rasche Einsetzen von Alterungseffekten infolge der wiederholten Redox-Reaktion. Hierbei wurde bereits nach fünf Redox-Zyklen bei 700°C eine Abnahme der nutzbaren Wasserstoff-Speicherkapazität um 26% sowie eine stark verdichtete Probenbeschaffenheit beobachtet.

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse erfolgte die weiterführende Untersuchung unterschiedlicher Einflussfaktoren (Herstellungsprozess, Prozesstemperatur, Probenbeschaffenheit und Probenzusammensetzung). Ein zentraler Bestandteil der Untersuchungen waren die Kinetik-Messungen in einer simultan thermischen Analyse-Anlage. Um die Veränderung der Phasenzusammensetzung zu analysieren, wurden Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Die Untersuchung der makroskopischen Probenbeschaffenheit erfolgte mithilfe von Mikro-Computertomographie- und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen. Zudem wurde die orts aufgelöste Elementarverteilung durch energiedispersive Röntgenspektroskopie-Aufnahmen bestimmt.

Hinsichtlich des Herstellungsprozesses wurde bei Eisen-Redox-Speicherproben mit einem höheren Wassergehalt bereits im gesinterten Zustand eine homogenere Verteilung von Eisen-Redox-Material und Poren erzielt. Dies spiegelte sich in einer vergleichsweise höheren Reaktionsgeschwindigkeit und Zyklen-Beständigkeit wider. Um die Alterungseffekte zu minimieren, wurde die Zugabe unterschiedlicher Stützmaterialien und der Einfluss auf die Zyklen-Beständigkeit getestet. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass durch die Optimierung des Herstellungsverfahrens und der Probenzusammensetzung die Entwicklung von Eisen-Redox-Speicherproben erreicht wurde, die eine Zyklen-Beständigkeit (konstante Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffspeicherkapazität) von bis zu 119 Redox-Zyklen aufweisen.

### **Prüfungsausschuss:**

Vorsitzender:	apl. Prof. Dr. Rainer Müller
1. Prüfer (Erstgutachter):	Prof. Dr. Arno Pfitzner
2. Prüfer (Zweitgutachter):	Prof. Dr. Belal Dawoud
3. Prüfer:	Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

**Kontakt:** Dr. Lea Huber

E-Mail [leahuber@gmx.net](mailto:leahuber@gmx.net)

LinkedIn [www.linkedin.com/in/lea-huber2](http://www.linkedin.com/in/lea-huber2)