# Materialentwicklung im digitalen Labor – Neue Ansätze zur Umwandlung und Speicherung von Solarenergie

*Josua Vieten*

***Die Umwandlung von Solarenergie mit thermochemischen Methoden ermöglicht die Nutzung regenerativ erzeugter Energie unabhängig von der aktuellen Sonneneinstrahlung. Wissenschaftler des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt und des Lawrence Berkeley National Laboratory (USA) entwickeln dazu passgenau neue Materialien mit Hilfe von computergestützten Methoden und Laborexperimenten.***

Erneuerbare Energieträger sind zur Reduktion der Treibhausgasemissionen unverzichtbar. Durch staatliche Subventionen und stark sinkende Kosten liegt deren Anteil an der öffentlichen Netto-Stromerzeugung mittlerweile bei über 40 % [1]. Für den weiteren Ausbau der Erneuerbaren wird der Bedarf an geeigneten Speichertechnologien jedoch immer bedeutender. Dies gilt insbesondere auch für Anwendungen im industriellen Bereich und im Verkehrssektor.

## Ein chemischer Speicher für Sonnenenergie

Die Energiedichte von Batteriespeichern reicht heute bei weitem nicht aus, um z. B. interkontinentalen Luftverkehr zu ermöglichen. Für diese Anwendungen, genauso wie für die chemische Industrie und für den Straßenverkehr auf Langstrecken, sind auf absehbare Zeit weiterhin Kraftstoffe notwendig. Alternativen zu herkömmlichen fossilen Brennstoffen sind z. B. Wasserstoff, Ammoniak oder synthetische Kraftstoffe. Werden diese Brennstoffe mit Solarenergie anstatt mit fossilem Strom hergestellt, fällt die Umweltbilanz noch besser aus. Die dahingehende Forschung ist eine der wesentlichen Aufgaben des Instituts für Solarforschung am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt.

Konzentrierende Solarsysteme bündeln das Sonnenlicht, so dass hohe Temperaturen von bis zu 1.000 Grad Celsius und mehr erreicht werden können. In kommerziellen Solarkraftwerken nutzen Dampfturbinen diese Wärmeenergie zur direkten Erzeugung von Strom. Alternativ können die solar erzeugten hohen Temperaturen die Energie für die Herstellung von Brennstoffen liefern, indem sie ein sog. Redoxmaterial erhitzen und zur Reaktion bringen (siehe Abb. 1). Das Material gibt bei hoher Temperatur Sauerstoff ab und geht dadurch in einen reduzierten (also weniger oxidierten) Zustand über. Sobald es in einem zweiten Schritt wieder abkühlt, ist es chemisch gesehen nicht mehr im Gleichgewicht und bestrebt, den Sauerstoff wieder aufzunehmen, z. B. aus der Luft. Dadurch gelangt es wieder in den stärker oxidierten Ausgangszustand.

Manche dieser Redoxmaterialien können so auch Wasser in seine Bestandteile zerlegen. Sie nehmen den im Wasser ($H_2O$) gebundenen Sauerstoff (O) auf und lassen umweltfreundlich erzeugten Wasserstoff ($H_2$) übrig. Das Redoxmaterial wird dabei nicht verbraucht, sondern verändert lediglich seinen Zustand von oxidiert zu reduziert und zurück – im Idealfall unbegrenzt oft. Dieser thermochemische Kreisprozess macht es möglich, die Solarenergie chemisch zu speichern.

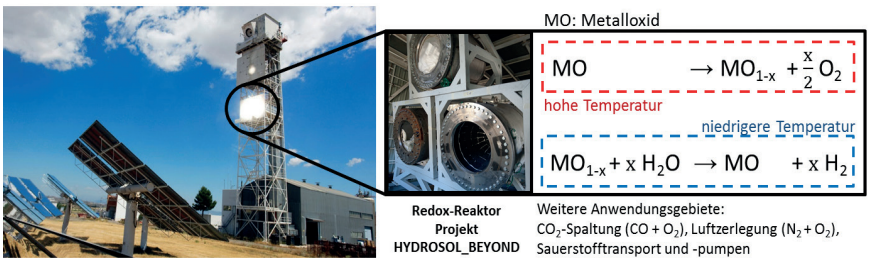


**Abb. 1** **In einem Redox-Reaktor wird ein Metalloxid erhitzt, das so Sauerstoff abgibt und anschließend in einem zweiten Schritt bei niedrigeren Temperaturen den verlorenen Sauerstoff wieder aufnimmt, und so zum Beispiel den Wasserstoff ohne $CO_2$-Emissionen aus Wasser abspaltet**
**Grafik angepasst, Original: © DLR/Ernsting**

## Das Tauziehen um den Sauerstoff

Diese Idee ist nicht neu [2], jedoch sind Material- und Prozessentwicklung sehr komplex und bieten der Forschung noch ein weites Betätigungsfeld. In der Theorie ist diese Methode der Wasserstofferzeugung sehr effizient, da Wärme direkt als chemische Energie gespeichert werden kann. So muss nicht erst mit relativ hohen Verlusten elektrischer Strom erzeugt werden. Ob ein Material aber geeignet ist, effizient in einem solchen Kreisprozess eingesetzt werden zu können, hängt von seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften ab.

Als Redoxmaterialien werden meist Metalloxide eingesetzt, also Verbindungen von Metallen mit Sauerstoff. Vereinfacht gesprochen, bindet nicht jedes Metall den Sauerstoff gleich stark. Ist die Bindung des Sauerstoffs an das Material sehr stark, so muss viel Energie aufgewendet werden, um den reduzierten Zustand zu erreichen. Es ist also eine hohe Temperatur zur Reduktion des Metalloxides nötig. Dadurch ist aber auch das Bestreben des Materials groß, einmal verlorenen Sauerstoff wieder aufzunehmen. Die Bindung des Sauerstoffs an den Wasserstoff im Wassermolekül ist jedoch ebenfalls sehr stark. Nur wenn die Bindung des Sauerstoffs an das Metall noch stärker ist als die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung im Wassermolekül, kann Wasserstoff aus dem Wasser freigesetzt werden.

Dieses „Tauziehen“ (siehe Abb. 2) lässt sich physikochemisch durch thermodynamische Größen beschreiben, nämlich die Reaktionsenthalpie und -entropie. Die Enthalpie ist dabei die Wärmetönung der Reaktion, also beschreibt, ob Wärme frei wird oder aufgenommen wird. Die Entropie ist ein Maß für die „Unordnung“ im System. Da alles im Universum immer nach größtmöglicher Unordnung strebt, sind Zustände hoher Entropie begünstigt. Ein ideales Redoxmaterial benötigt keine zu hohen Temperaturen zur Reduktion, zeigt jedoch auch ein hinreichend starkes Bestreben, Sauerstoff aus dem Wassermolekül abzuspalten. Hier gibt es also einen Optimalbereich, der von den jeweiligen Prozessbedingungen abhängt.

Wie hoch Reaktionsenthalpie und -entropie sind, lässt sich im Labor bestimmen. In einer Thermowaage wird das zu untersuchende Redoxmaterial unter kontrollierten Bedingungen erhitzt und es werden verschiedene Temperaturen und Sauerstoffkonzentrationen eingestellt. Das Material reagiert durch Sauerstoffaufnahme oder -abgabe, welche sich in einer Massenänderung niederschlägt, die gemessen werden kann. Über die van't Hoff-Methode können aus der Änderung des Sauerstoffgehalts Reaktionsenthalpie und -entropie bestimmt werden. Zum Einsatz kommen hier meist nicht-stöchiometrische Metalloxide. Diese geben den gebundenen Sauerstoff gleichmäßig über einen großen Temperaturbereich ab, anstatt ihn plötzlich freizusetzen. Dies ermöglicht den flexibleren Einsatz bei verschiedenen Temperaturen. Zu dieser Materialklasse gehören vor allem die Perowskite, aber auch Verbindungen wie Ceroxid.

Perowskite bestehen aus zwei verschiedenen Metallen und Sauerstoff. Sie finden vielfältige Anwendungen in Wissenschaft und Technik, beispielsweise in der Sensorik und zunehmend auch in Solarzellen. Durch teilweisen oder vollständigen Austausch eines oder beider Metalle gelingt es, die Eigenschaften der Perowskite zu beeinflussen. Beim teilweisen Austausch von Metallspezies entstehen häufig sog. feste Lösungen als Mischform zwischen den reinen Verbindungen. Diese festen Lösungen haben oft Redoxeigenschaften, die zwischen denen der Ausgangsstoffe liegen. Beispielsweise lässt sich Strontiumeisenoxid ($SrFeO_3$) bereits bei niedrigen Temperaturen zur Sauerstoffabgabe bewegen, Strontiummanganoxid ($SrMnO_3$) erst bei hohen Temperaturen. Feste Lösungen wie $SrMn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ reagieren bei Temperaturen zwischen den beiden Extremen.

Durch Anpassen des Eisen-/Mangan-Verhältnisses lässt sich im vorhin genannten Beispiel ein Stück weit die Redoxenthalpie und damit die Reaktionstemperatur anpassen. Dies gilt für viele dieser Mischphasen, dabei muss jedoch auch darauf geachtet werden, dass die entsprechende Verbindung chemisch stabil ist (stabile Perowskit-Kristallstruktur). Dieser Prozess des maßgeschneiderten Entwickelns von Materialien wird auch als „Materialdesign“ bezeichnet. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass sich weder $SrFeO_3$ noch $SrMnO_3$ für die thermochemische Wasser-spaltung eignen, jedoch sehr wohl als Sauerstoffpumpmaterial. Mit Hilfe solcher Materialien lässt sich der bei der Reduktion des Wasserspaltmaterials entstehende Sauerstoff binden, so dass sich das Metalloxid für die Wasserspaltung leichter reduzieren lässt [3].

Überhaupt ist die thermochemische Wasserspaltung nur eine von mehreren möglichen Anwendungen dieser Technik. Vielversprechend ist zum Beispiel auch die Anwendung in der Luftzerlegung zur klimafreundlichen Herstellung von sehr reinem Stickstoff im industriellen Maßstab zur Ammoniakproduktion [4]. Außerdem kann auch Kohlenstoffdioxid ($CO_2$) thermochemisch gespalten werden, so dass Kohlenstoffmonoxid (CO) entsteht. CO und Wasserstoff dienen als Grundstoff zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen. So können z.B. synthetische Treibstoffe für die Luftfahrt gewonnen werden [5]. Solange das dafür nötige $CO_2$ zunächst aus der Luft entfernt wird, gelten diese Treibstoffe als klimaneutral.

## Materialdesign: Passgenaue Materialentwicklung im Computer

Die Digitalisierung macht auch vor der Chemie nicht halt: Heute werden viele Schritte der Materialentwicklung zunehmend mit computergestützten Methoden durchgeführt. Dies ermöglicht eine effiziente Vorauswahl von Materialien und spart viele Stunden an experimenteller Laborarbeit. Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und anderer Methoden können Redoxmaterialien computerchemisch simuliert werden. Dies ist vor allem in den letzten Jahren eine immer erfolgreichere Methode, nicht zuletzt auch durch die massive Steigerung der Rechenleistung moderner wissenschaftlicher Rechenzentren. In den USA wurde dazu beispielweise die Online-Datenbank Materials Project (www.materialsproject.org) ins Leben gerufen [6]. Derzeit befinden sich dort Daten zu über 135.000 anorganischen Materialien und über 75.000 Nutzer sind registriert (Stand Feb. 2019).

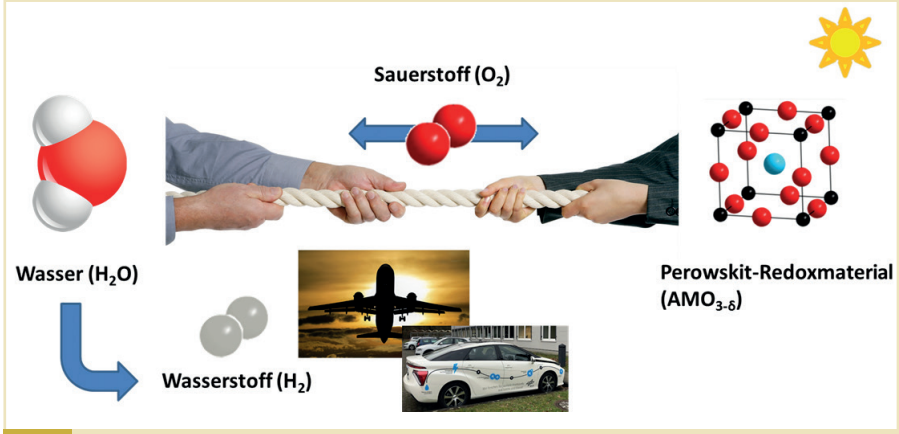


**Abb. 2** Zur thermochemischen Wasserspaltung muss das Metalloxid (hier ein Perowskit) das „Tauziehen“ um den Sauerstoff gegen das Wassermolekül gewinnen. So bleibt Wasserstoff übrig, welcher zum Beispiel im Straßen- und Luftverkehr als Treibstoff dienen kann. Dieses Tauziehen wird durch physikochemische Größen beschrieben, welche gemessen und berechnet werden können

Mit Hilfe von theoretischen Methoden lässt sich die Redoxenthalpie berechnen, und die Redoxentropie kann für viele Materialien durch Modelle gut angenähert werden. Eine wesentliche Neuheit der im Rahmen der Dissertation des Autors entwickelten Modelle liegt in der Beschreibung der thermodynamischen Größen für feste Lösungen. Diese enthalten bis zu fünf verschiedene chemische Elemente, und die Berechnung solch komplexer Systeme war bis vor kurzer Zeit aufgrund mangelnder Rechenleistung nicht möglich. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. K. A. Persson am Lawrence Berkeley National Laboratory (Kalifornien, USA) wurden diese Berechnungen nun durchgeführt. Ebenfalls beteiligt waren Wissenschaftler der ETH Zürich und des State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering (SKLMF) in China.

## Eine Perowskit-Suchmaschine

Letztendlich entscheidet der Energiebedarf des Gesamtprozesses darüber, ob ein bestimmtes Material sinnvoll einsetzbar ist. Um das zu entscheiden, wird ein einfaches Prozessmodell angewendet, welches die Reaktorparameter oder die Auslegung des Solarteils der Anlage nicht berücksichtigt. Hier liegt der Fokus lediglich im Vergleich verschiedener Materialien. Dadurch ist eine Vorauswahl der Materialien möglich, welche dann intensiver untersucht werden können. Die Optimierung des Reaktors und des Gesamtprozesses erfolgt erst in einem späteren Schritt. Wichtig zur Berücksichtigung des Energiebedarfs eines Materials ist es, nicht nur die Energie für die chemische Reaktion zu berücksichtigen. Einen wesentlichen Anteil hat zum Beispiel auch die sensible Wärme.

Typische thermochemische Kreisprozesse weisen Temperaturunterschiede zwischen dem Hoch- und Niedertemperaturschritt von einigen hundert Grad Celsius auf. Das bedeutet, dass das gesamte Redoxmaterial im Reduktionsschritt erst einmal auf diese hohe Temperatur gebracht werden muss, was pro Einheit an Produkt viel Energie kostet – umso mehr falls das Redoxmaterial bei der Sauerstoffabgabe pro Kilogramm zurückhaltend ist. Der Energiebedarf kann hierbei durch Wärmerückgewinnung deutlich gesenkt werden. Weiterhin zu berücksichtigen ist die Pumpenergie zur Entfernung von Sauerstoff im Hochtemperaturschritt, da die Reduktion des Redoxmaterials idealerweise bei vermindertem Sauerstoffdruck durchgeführt wird. Zu guter Letzt ist speziell bei der thermochemischen Wasserspaltung auch der Energieaufwand zur Erhitzung und Verdampfung des Wassers entscheidend. Viele Redoxmaterialien benötigen keine hohen Reduktionstemperaturen, haben aber auch nur eine geringe Umsatzrate, die Ausbeute an Wasserstoff pro eingesetzem Molekül Wasser ist also niedrig. In diesem Fall muss ein großer Überschuss an Wasser zur Verfügung gestellt werden, um nennenswerte Mengen an Wasserstoff zu erzeugen, und dieses Wasser muss energieintensiv verdampft werden.

All diese Faktoren müssen bei der Materialauswahl berücksichtigt werden. So lässt sich der Energiebedarf beispielweise pro produziertem Kilogramm Wasserstoff unter gegebenen Reaktionsbedingungen aufsummieren. Dies ermöglicht es, die Materialien nach Energiebedarf zu ordnen. Genau dieses Prinzip steht hinter der neu entwickelten Perowskit-Suchmaschine (siehe Abb. 3). Der Nutzer gibt die Reaktionsbedingungen innerhalb bestimmter Grenzen vor und definiert die Wärmerückgewinnungs-Effizienz. Heraus kommt ein anschauliches Diagramm, welches von den über 240 berechneten Materialien diejenigen mit dem theoretisch geringsten Energiebedarf zeigt.

Die Suchmaschine ist zusammen mit einem Tool zur Berechnung von Sauerstoffabgabe, Temperatur und Sauerstoffpartialdruck als RedoxThermoCSP öffentlich online verfügbar [7]. Dazu wird die Infrastruktur von MPContribs genutzt, eine Plattform von Materials Project für Beiträge externer Wissenschaftler. Im Hintergrund wird dabei eine eigens entwickelte Softwarebibliothek (in der Programmiersprache PythonTM) verwendet, welche auf Daten aus Materials Project zurückgreift und quelloffen verfügbar ist [8]. Die angewandten Methoden und Modelle, sowie der genaue wissenschaftliche Hintergrund sind in einem Fachartikel detailliert beschrieben [9].

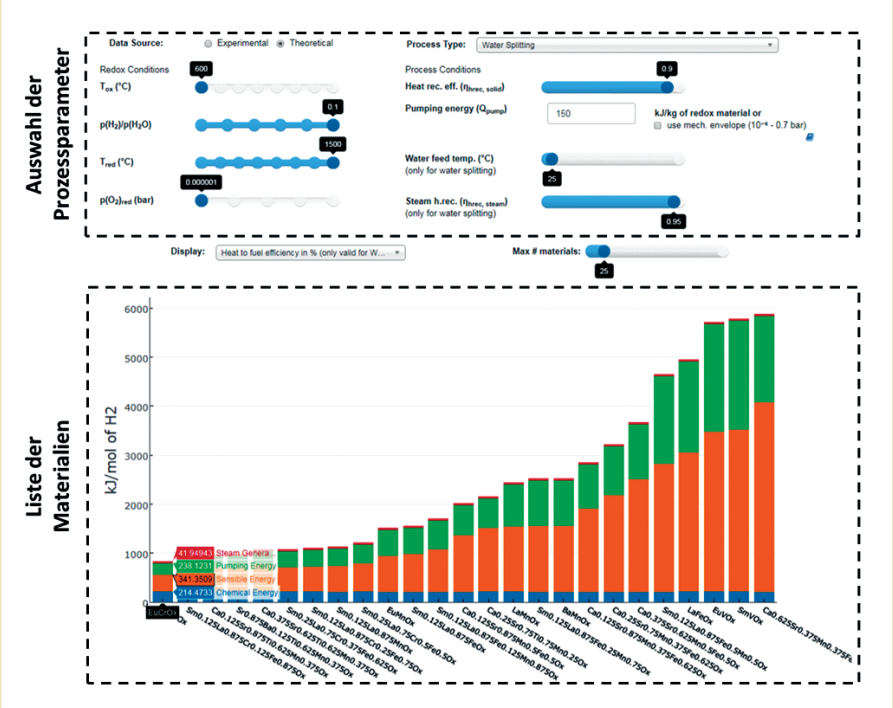


**Abb. 3** Auszug aus RedoxThermoCSP [7-9]. Nutzer können innerhalb vordefinierter Grenzen Prozessparameter wie Temperaturen und Sauerstoffdrücke wählen und die Wärmerückgewinnungseffizienz vorgeben. Das Programm berechnet den Energiebedarf pro Produkteinheit, zum Beispiel pro mol $H_2$, und sortiert die Materialien nach ihrem Energiebedarf im Prozess

Die Datenbank ermöglicht eine Vorauswahl von Materialien und erspart dem Nutzer eine Vielzahl experimenteller Arbeitsstunden. Experimente können dadurch aber keinesfalls ersetzt werden – theoretische Modelle haben ihre Grenzen. Außerdem muss bei der Materialauswahl auch darauf geachtet werden, dass diese chemisch stabil, preisgünstig, und auch möglichst nicht giftig sind. Hier ist weiterhin der Sachverstand von Chemikern, Materialwissenschaftlern und Ingenieuren notwendig. Computerchemische Methoden sind jedoch eine sehr hilfreiche Unterstützung und beschleunigen Innovationen durch schnelleres Finden neuer Materialien. Das Prinzip „Versuch und Irrtum“ wird zunehmend durch Vorab-Rechnungen ersetzt.

## Der Weg zu klimafreundlichen Industrieprozessen

Unsere Ergebnisse zeigen einen Weg hin zu neuen Redoxmaterialien für verschiedene solarthermochemische Prozesse. Insgesamt betrachtet entscheidet häufig die Wärmerückgewinnungseffizienz darüber, ob diese Prozesse im Vergleich mit existierenden Technologien konkurrenzfähig sind. Insbesondere die Wärmeübertragung zwischen Feststoffen muss hier noch deutlich verbessert werden.

Thermochemische Prozesse sind vielversprechende Alternativen zu etablierten Technologien, wie der Wasserelektrolyse zur Gewinnung von Wasserstoff. Letztendlich wird die Praxis zeigen, ob der technologische Fortschritt den wirtschaftlichen Betrieb thermochemischer Kreisprozesse ermöglicht. Wichtig ist hierbei neben innovativen chemischen Methoden auch eine intensive und ergebnisoffene techno-ökonomische Analyse. Insbesondere die Erzeugung von hochreinem Sauerstoff und Stickstoff für industrielle Anwendungen in Kombination mit einer Vorreinigung durch Druckwechseladsorption (PSA), sowie das Pumpen von Sauerstoff haben sich in unseren Studien als vielversprechend herausgestellt [3, 10]. Da industrielle Prozesse für einen großen Anteil der weltweiten $CO_2$-Emissionen verantwortlich sind, ergibt sich durch den Einsatz thermochemischer Methoden ein bedeutendes Einsparpotenzial.

Im Hinblick auf ihre Möglichkeiten steht die Erforschung der Perowskite noch ganz am Anfang. Es wird sich zeigen, welche Überraschungen die vielseitig begabten Perowskite für uns als Forscher noch bereithalten.

## Literatur


[1] Schneider, K.; Burger, B.; Fraunhofer ISE: Pressemeldung (2019), https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/news/2018/nettostromerzeugung-2018.html

[2] Funk, J. E.; Reinstrom, R. M. Energy Requirements in Production of Hydrogen from Water. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Develop-ment (1966), 5 (3), 336-342.

[3] Brendelberger, S.; Vieten, J.; Vidyasa-gar, M. J.; Roeb, M.; Sattler, C. Demonstration of thermochemical oxygen pumping for atmosphere control in reduction reactions. Solar Energy (2018), 170, 273-279.

[4] Vieten, J.; Bulfin, B.; Call, F.; Lange, M.; Schmücker, M.; Francke, A.; Roeb, M.; Sattler, C. Perovskite oxides for application in thermochemical air separation and oxygen storage. Journal of Materials Chemistry A (2016), 4 (35), 13652-13659.

[5] Kumabe, K.; Sato, T.; Matsumoto, K.; Ishida, Y.; Hasegawa, T. Production of hydrocarbons in Fischer–Tropsch synthesis with Fe-based catalyst: Investigations of primary kerosene yield and carbon mass balance. Fuel (2010), 89 (8), 2088-2095.

[6] Jain, A.; Montoya, J.; Dwaraknath, S.; Zimmermann, N. E. R.; Dagdelen, J.; Horton, M.; Huck, P.; Winston, D.; Cholia, S.; Ong, S. P.; Persson, K. In Handbook of Materials Modeling: Methods: Theory and Modeling; Andreoni, W., Yip, S., Ed.; Springer International Publishing: Cham, (2018); pp 1-34.

[7] https://contribs.materialsproject.org/redox_thermo_csp/

[8] https://github.com/materialsproject/MPContribs/tree/master/mpcontribs-users/mpcontribs/users/redox_thermo_csp (08.02.2019)

[9] Vieten, J.; Bulfin, B.; Huck, P.; Horton, M.; Guban, D.; Zhu, L.; Lu, Y.; Persson, K.; Roeb, M.; Sattler, C. Materials design of perovskite solid solutions for thermochemical applications. Energy & Environmental Science (2019).

[10] Vieten, J.; Perovskite Materials Design for Two-Step Solar-Thermochemical Redox Cycles, Dissertation, TU Dresden (angenommen, 2019).



*J. Vieten, Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Solarforschung, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Köln*

*Josua.Vieten@dlr.de*



Der Autor dankt ausdrücklich den beteiligten Wissenschaftlern, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, insbesondere Dr. P. Huck, Dr. M. Horton und Prof. Dr. K. A. Persson vom Lawrence Berkeley National Laboratory in den USA (Energy Technology Area); Dr. M. Roeb (DLR, Institut für Solarforschung) und Prof. Dr. C. Sattler (DLR, Institut für Solarforschung und TU Dresden, Fakultät Maschinenwesen) und Dr. B. Bulfin (ETH Zürich).

Die hier vorgestellte Arbeit wurde gefördert durch die Helmholtz-Gemeinschaft im Rahmen des virtuellen Instituts SolarSynGas (VH-VI-509), im Rahmen des Klimaschutzwettbewerbs NRW im Projekt DÜSOL (EFRE-0800603), so-wie auf US-amerikanischer Seite durch das Department of Energy (DOE) unter Vertrag DE-AC02-05-CH11231 und Materials Project Program KC23MP.

Weitere Informationen unter:
www.et-magazin.de