

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Januar 2010 (07.01.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/000681 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*H01M 4/38* (2006.01)      *C25C 3/02* (2006.01)  
*C05C 1/00* (2006.01)      *H01M 6/04* (2006.01)  
*C22B 26/12* (2006.01)      *H01M 6/02* (2006.01)  
*C25C 1/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/058081

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Juni 2009 (29.06.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2008 031 437.4 4. Juli 2008 (04.07.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMID, Günter** [DE/DE]; Lange Straße 13, 91334 Hemhofen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)



WO 2010/000681 A2

(54) Title: MOBILE ENERGY CARRIER AND ENERGY STORE

(54) Bezeichnung: MOBILER ENERGIE TRÄGER UND ENERGIESPEICHER

(57) Abstract: The invention relates to a mobile energy carrier with which energy in the form of materials from zones distributed widely throughout the world, for example with a large amount of solar energy, wind energy or other CO<sub>2</sub>-neutral energy, for example the equator, can be transported to zones where there is a high energy requirement, for example Europe.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen mobilen Energieträger mit dem Energie in Form von Materie von weit in der Welt verteilten Zonen mit beispielsweise viel Solarenergie, Windenergie oder sonstiger CO<sub>2</sub>-neutraler Energie, wie z. B. dem Äquator, in Zonen mit viel Energiebedarf, wie z. B. Europa, transportiert werden kann.

## Mobiler Energieträger und Energiespeicher

5 Die Erfindung betrifft einen mobilen Energieträger und Energiespeicher mit dem Energie in Form von Materie von weit in der Welt verteilten Zonen mit beispielsweise viel Solarenergie, Windenergie oder sonstiger CO<sub>2</sub>-neutraler Energie, wie z. B. dem Äquator, in Zonen mit viel Energiebedarf, wie z. B. Europa, transportiert werden kann.

Es ist ein allgemeines Problem, dass Energie knapp und teuer ist, die Ölreserven der Welt begrenzt sind und der CO<sub>2</sub>-Ausstoß bei der Energienutzung kontrolliert werden muss.

15 Daher besteht immer der Bedarf, Energieträger zu schaffen, die nutzbare, möglichst CO<sub>2</sub>-neutrale Energieträger in den Industriezonen zur Verfügung stellen.

20 Es gab schon etliche Anstrengungen, die in den natürlich vorkommenden Gesteinen oder Sand gespeicherte Energie grenzüberschreitend nutzbar zu machen. Insbesondere im Zusammenhang mit der Siliziumgewinnung wurden schon Versuche gemacht, aus Quarz oder Sand Energie zu gewinnen. Dies geschieht über kohlenwasserstoffanaloge Verbindungen, die chemisch über einige energieintensive Zwischenschritte erhalten werden müssen.

Es scheiterte aber bislang immer an der negativen Energiebilanz, die bei Berücksichtigung aller Faktoren wie Freisetzung der enthaltenen Energie, Transport, etc., entsteht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, einen mobilen Energieträger zu schaffen, durch den, bei positiver Energiebilanz, Energie beispielsweise als Sonnenenergie am Äquator aufgenommen und in Mitteleuropa wieder freigesetzt werden kann. Der Energieträger kann aber auch dazu eingesetzt werden, um Überschussenergie in Industrieländern zu speichern.

Gegenstand der Erfindung und Lösung der Aufgabe ist ein Energieträger in Form von elementarem Metall, wobei das Metall ein elektropositives Metall ist. Weiterhin ist die Verwendung  
5 eines elektropositiven Metalls als Energieträger und -speicher Gegenstand der Erfindung.

Als Energieträger wird vorliegend ein Material bezeichnet, dass die gestellte Aufgabe löst, das heißt, das CO<sub>2</sub>-neutrale  
10 und erneuerbare Energie rund um den Globus aufnimmt, dann möglichst kosteneffektiv transportiert werden kann und jederzeit die gespeicherte Energie wieder freisetzt.

Der Energieträger ist geeignet, direkt in Form von primären  
15 elektrochemischen Zellen zur Stromerzeugung, durch Reaktion mit Luftstickstoff zur Herstellung von Düngemitteln und gleichzeitig zur Erzeugung thermischer Energie, sowie allein durch Verbrennung zur Energiegewinnung genutzt zu werden. Der Energieträger ist weit am Anfang einer möglichen Energiekette  
20 angesiedelt.

Die Herstellung von Solarzellen ermöglicht die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie. Der hier  
erstmal vorgestellte Energieträger und -speicher kann für  
25 die Speicherung von photovoltaisch erzeugter Energie eingesetzt werden.

Bevorzugt wird ein Metall genommen, das in ausreichender Menge verfügbar ist. Lithium ist mit einem Vorkommen von 0,006 %  
30 der Erdoberfläche vergleichbar mit Kupfer und Wolfram an natürlichem Vorkommen. Lithium besitzt gegenüber den anderen Alkali- und Erdalkalimetalle Vorteile in Hinblick auf Transporteigenschaften und Freisetzung der Energie. Hervorzuheben sind auch weitere elektropositive Elemente, die als Energiespeicher und -träger im Sinne der Erfindung gewertet werden  
35 können wie Zink, Magnesium Aluminium und/oder die Lanthanoiden, die ebenfalls in einer ausreichenden Menge vorkommen und hier als Energieträger eingesetzt werden können.

Bevorzugt ist das Metall ein stark elektropositives Metall, das zudem leicht ist. Insbesondere geeignet sind Metalle wie Lithium. Lithium mit einer Dichte von  $0,534 \text{ g/cm}^3$  nach dem festen Wasserstoff das leichteste aller festen Elemente.

Durch die besondere Elektronenkonfiguration am Lithium in elementarer Form hat dieses Metall die höchste Elektropositivität überhaupt, da die Bereitschaft, das einzige Elektron auf der 2 s Schale abzugeben, sehr hoch ist. So hat Lithium das negativste Potential überhaupt von  $-3,045 \text{ Volt}$ .

Der Energiespeicherzyklus läuft damit wie folgt ab: Zunächst wird der Energieträger Lithium aus dem natürlich vorkommenden Lithiumcarbonat oder daraus abgeleiteter Salze durch Schmelzflusselektrolyse hergestellt.

Wie die weiteren Alkalimetalle wie Natrium und Kalium reagiert es heftig mit Wasser und Luft, allerdings weniger stark.

Demnach kann es vorzugsweise in Form von massiven Gebinden transportiert werden, damit möglichst wenig Angriffsfläche für Luft- und Wasser vorhanden ist. So kann Lithium solarthermisch aufgeschmolzen werden und in flüssiger Form gepumpt werden. Zur Lagerung lässt man den Energieträger erstarren. Die gilt ebenso für die anderen Alkalimetalle und in eingeschränktem Maße auch für Zink.

Eine alternative Transportform ist auch Lithiumhydrid, das in fester Form transportiert wird. Denkbar ist auch der Einsatz anderer Lithiumderivate, wie beispielsweise von Lithium-Komplexverbindungen.

Zur Freisetzung der Energie wird vor allem die Reaktion mit Wasser oder Luftsauerstoff verwendet. Die entstehenden Hydroxide bzw. Oxide werden wieder im den Kreislauf zurück geführt.

Die im Falle einer Havarie bei der Reaktion mit Sauerstoff oder Wasser entstehenden Produkte sind alle wasserlöslich und werden durch CO<sub>2</sub> neutralisiert. Daher ist im Gegensatz zur  
5 Nuklearenergie keine langfristige Schädigung der Umwelt zu erwarten.

Lithium wird bereits als aktives Material in negativen Elektroden verwendet. Aufgrund des Standardpotentials von etwa -  
10 3,5 Volt (dem negativsten aller chemischen Elemente und der daraus realisierbaren hohen Zellspannung sowie der hohen theoretischen Kapazität von 3,86 Ah/g ist Lithium ein „ideales“ negatives Elektrodenmaterial (Kathodenmaterial) für elektrochemische Zellen. Daher kann in primären elektrochemischen  
15 Zellen beispielsweise in Kombination mit einer Luftanode elektrische Energie gewonnen werden.

Beispielhaft sei an der Verwendung von Lithium aufgezeigt, welche Vorteile der Einsatz der erfindungsgemäß vorgeschlagenen mobilen Energieträger gegenüber dem Stand der Technik,  
20 wie beispielsweise die Energiegewinnung aus Öl, bringt.

Lithium kann elektrochemisch aus natürlich vorkommenden Gesteinen oder Abfallprodukten aus der Natrium-Kaliumsalzverarbeitung (in Form des Carbonats) durch Elektrolyse, insbesondere durch Schmelzelektrolyse hergestellt werden. Lithiumhydrid kann durch eine solarthermische Reaktion bei erhöhter Temperatur direkt aus den Elementen hergestellt werden.

30 Zur Elektrolyse können alle Arten von erneuerbaren Energien eingesetzt werden. Insbesondere Windenergie, Sonnenenergie, Biogas-energie oder Überproduktion aus Atomkraftwerken kann zur Gewinnung des reinen Lithiums in elementarer Form eingesetzt werden.

35

Das Lithium wird in Form des reinen Metalls oder in Form des Hydrids transportiert. Dabei sind Vorsichtsmaßnahmen erforderlich, allerdings beispielsweise beim Transport über See

kann das Metall in doppelwandigen Schiffen geführt werden, wobei die Umweltrisiken des Transports geringer als die beim Öltransport sind, weil alle Reaktionsprodukte mit Wasser oder Luftsauerstoff des Lithiums wasserlöslich sind.

5

Lithium ( $0,54 \text{ g/cm}^3$ ) oder Lithiumhydrid ( $0,76 \text{ g/cm}^3$ ) haben eine deutlich geringere Dichte als Wasser. Schiffe oder Container, die mit dem Energiespeicher beladen sind, sind daher unsinkbar. Dies gilt in eingeschränktem Maße auch für die anderen Alkalimetalle.

10

Zum Beladen oder Entladen kann das Lithiummetall, das einen vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt von ca.  $180^\circ\text{C}$  hat, beispielsweise gepumpt werden. Lithium verfügt über den größten Flüssigkeitsbereich unter allen Alkalimetallen.

15

In Form des reinen Metalls oder des Metallhydrids können die elektropositiven Metalle wie Lithium und deren Homologen Natrium, Kalium und auch Zink, Aluminium, Magnesium und die Lanthanoide demnach als Energieträger eingesetzt werden.

20

Es wird deshalb vorgeschlagen, elementares Metall wie Lithium oder Lithiumhydrid weltweit an geeigneten Stellen mit erneuerbarer Energie herzustellen und das Metall dann in geeigneten, beispielsweise hermetisch gegen Luft und Sauerstoff versiegelten Containern nach Europa oder in sonstige Energie verbrauchende Zonen zu transportieren, wo die in dem Metall oder Metallhydrid gespeicherte potentielle Energie durch Umsetzung mit Sauerstoff („Verbrennung“) oder mit Wasser umweltneutral freigesetzt werden kann.

25

30

Die thermische Energie, die bei der Verbrennung von Lithium freigesetzt wird, ist mit  $-599,1 \text{ kJ/mol}$  oder  $-143,1 \text{ kcal/mol}$  oder  $-20,4 \text{ kcal/g}$  ungefähr dreimal so hoch wie die der Kohle.

35

Im Gegensatz zur Kohle wird aber bei der Lithium-Verbrennung kein Abgasproblem auftreten, da Lithium quantitativ zum Oxid verbrennt, das nicht gelagert werden muss, sondern aus dem,

nach geeignetem, Transport wieder an geeigneter Stelle in der Welt das Metall in reiner Form gewonnen wird.

5 Mehr Energie wird sogar noch bei der Reaktion des Metalls mit Wasser frei. Das entstehende Abfallprodukt ist Lithiumhydroxid, das ebenfalls wie das bei der Verbrennung entstandene Oxid als Rohstoff für die Lithiumgewinnung einsetzbar ist.

10 Ein weiterer wichtiger Vorteil des Lithiums als Energiespeicher ist ein direkter Zugang zur Herstellung von Düngemitteln, die für die Versorgung der Weltbevölkerung mit Nahrungsmitteln unabdingbar sind. In der Biogasgewinnung könnten sie, wenn auch mit geringer Effizienz ebenfalls eingesetzt werden.

15

Dabei wird Lithium direkt mit Luftsauerstoff zu Lithiumnitrid umgesetzt. Die Reaktion läuft bereits bei Raumtemperatur langsam ab, kann aber durch Temperaturerhöhung gesteuert werden. Im Anschluss daran reagiert Lithiumnitrid mit Wasser zu 20 Ammoniak und Lithiumhydroxid. Ammoniak stellt eine der wichtigsten Stickstoffquellen der chemischen Industrie dar. Große Mengen Ammoniak werden für die Herstellung von Düngemitteln verwendet. Dabei werden große Mengen thermischer Energie frei. Ammoniak kann nach dem Ostwaldverfahren verbrannt werden. Die dabei entstehende Salpetersäure wird durch Ammoniak 25 neutralisiert. Das entstandene Ammoniumnitrat kann direkt in der Landwirtschaft verwendet werden.

30 Damit wird durch die Verwendung von Lithium als Energieträger und -speicher die Herstellung von Düngemitteln ohne Verwendung fossiler Brennstoffe ermöglicht. Solarenergie wird dabei in einem hochwertigen Düngemittel gespeichert. Lithium dient als Mediator.

35 Eine primäre elektrochemische Zelle ist ein Energiespeicher, beispielsweise ein galvanisches Element, bei dem die gespeicherte Energie sofort zur Verfügung steht und das - im Gegen-

satz zu den sekundären elektrochemischen Zellen, den so genannten Akkus, prinzipiell nicht wieder aufladbar ist.

Erfindungsgemäß wird erstmals vorgeschlagen, ein elektroposi-  
5 tives Metall, insbesondere Lithium, zur Lösung des allgemeinen  
Energieproblems einzusetzen. Dazu wurde überraschend ge-  
funden, dass Lithium durch seine Leichtigkeit, sein extremes  
Normalpotential und seinen großen Flüssigkeitsbereich sich  
tatsächlich für den Transport von Energie, besser und mit we-  
10 niger Risiken für die Umwelt als Erdöl, eignet. Dies insbe-  
sondere auch deshalb, weil Lithium bei der Umsetzung mit Was-  
ser oder Sauerstoff wasserlösliche Produkte bildet, die, wenn  
sie einmal abreagiert haben, mit  $\text{CO}_2$  neutralisierbar sind  
(1 g LiOH bindet 450 ml  $\text{CO}_2$ ). Zusätzlich dient Lithium zur  
15 Fixierung von Luftstickstoff, um ihn für biologische Kreis-  
läufe, wie beispielsweise in der Düngemittelbranche, nutzbar  
zu machen.



## Patentansprüche

1. Mobiler Energieträger und Energiespeicher in Form von elementarem Metall, wobei das Metall ein elektropositives Metall ist.
- 5
2. Energieträger nach Anspruch 1, der aus Lithium, einer Lithiumlegierung, Lithiumhydrid und/oder einem anderen Lithiumderivat ist.
- 10
3. Energieträger nach Anspruch 1 oder 2, der ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall umfasst.
4. Energieträger nach einem der vorstehenden Ansprüche, der Zink, Magnesium, Aluminium, und/oder ein Metall aus der Lanthanoidengruppe umfasst.
- 15
5. Verwendung einer Sauerstoffverbindung eines elektropositiven Metalls als Rohstoff zur Herstellung eines mobilen Energieträgers oder -speichers nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 20
6. Verwendung von Lithium zur Erzeugung von Lithiumnitrid und anschließender Umsetzung zu stickstoffhaltigen Düngemitteln.
7. Verwendung von Lithium in primären elektrochemischen Zellen.
- 25