

(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
26. Januar 2012 (26.01.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/010343 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 1/04 (2006.01) **H01M 8/18** (2006.01)
H01M 8/06 (2006.01) **C01B 3/06** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/058136

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Mai 2011 (19.05.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 027 690.1 20. Juli 2010 (20.07.2010) 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): **ISE, Martin** [DE/DE];
Böhlach 78, 91058 Erlangen (DE). **LANDES, Harald**
[DE/DE]; Waldstr. 38, 90607 Rückersdorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 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, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

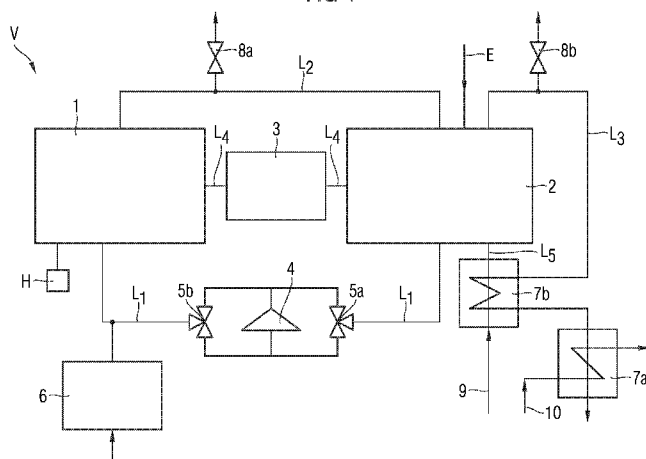
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: ENERGY STORAGE DEVICE AND METHOD FOR THE REVERSIBLE STORAGE OF ENERGY

(54) Bezeichnung : ENERGIESPEICHERVORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM REVERSIBLEN SPEICHERN VON
ENERGIE

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to an energy storage device for the reversible storage of energy. Said device comprises a reversibly designed metal/metal oxide store for the indirect storage of energy in the form of at least one fluid material, a reversibly designed electrolysis device for providing and using the fluid material in at least one electrolysis reaction and liquid exchange means for exchanging liquid materials between the reversibly designed metal/metal oxide store and the electrolysis device, wherein in particular the metal/metal oxide store is arranged spatially separated from the electrolysis device. The invention further relates to a corresponding method and to a corresponding use of said energy storage device.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/010343 A1



Die Erfindung betrifft eine Energiespeichervorrichtung zum reversiblen Speichern von Energie. Diese umfasst einen reversibel ausgebildeten Metall-/Metalloxidspeicher zum mittelbaren Speichern der Energie in Form zumindest eines fluiden Stoffes, eine reversibel ausgebildete Elektrolyse-Einrichtung zum Bereitstellen und Verwenden des fluiden Stoffes bei zumindest einer Elektrolyse-Reaktion, sowie Fluidaustauschmittel zum Austauschen von fluiden Stoffen zwischen dem reversibel ausgebildeten Metall-/Metalloxidspeicher und der Elektrolyse-Einrichtung, wobei insbesondere der Metall-/Metalloxidspeicher von der Elektrolyse-Einrichtung räumlich getrennt angeordnet ist sowie ein entsprechendes Verfahren und eine entsprechende Verwendung.

Beschreibung

Energiespeichervorrichtung und Verfahren zum reversiblen Speichern von Energie

5

Die Erfindung betrifft eine Energiespeichervorrichtung zum reversiblen Speichern von Energie, insbesondere aus regenerativen Energiequellen sowie ein entsprechendes Verfahren.

10 Durch die immer größer werdende Nutzung von Energie aus regenerativen Energiequellen, beispielsweise aus Windenergie oder Solarenergie, sind Maßnahmen zur Speicherung von immer größeren Mengen der damit erzeugten Energiemengen notwendig. Da die Erzeugung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen
15 Wetterbedingungen unterliegt, wie beispielsweise der Wolkenbedeckung oder der Windstärke, schwankt die Erzeugung von elektrischer Energie und die Planbarkeit für die Verfügbarkeit der elektrischen Energie wird erheblich erschwert.

20 Um tägliche Schwankungen auszugleichen als auch eine langfristige Speicherung wegen der jahreszeitlichen Schwankungen der Energieerzeugung aus regenerativen Quellen zu ermöglichen, ist eine Speicherung/Pufferung der erzeugten elektrischen Energie wünschenswert. Bisher wurde die elektrische
25 Energie aus regenerativen Energiequellen aufgrund ihrer verhältnismäßig geringen Leistung in der Regel direkt in das Stromnetz eingespeist und gegebenenfalls hierfür konventionelle Kraftwerke dafür entsprechend gedrosselt, so dass eine Speicherung der erzeugten elektrischen Energie aus regenerativen
30 Energiequellen nicht notwendig war. Für kleine Mengen erzeugter elektrischer Energie stehen hierfür bereits bekannte Batterien bzw. Akkumulatoren, genauer Blei- und Lithium-Ionen-Akkumulatoren oder NaS-Batterien, zur Verfügung.

35 Eine zusätzliche Form der Speicherung elektrischer Energie ist beispielsweise auch durch eine Elektrolyse gegeben, das heißt, ein fluider Stoff, beispielsweise Wasser, wird hierbei zumindest teilweise in seine Bestandteile zerlegt und zumin-

dest ein Bestandteil wird gespeichert. Soll nun die gespeicherte Energie wieder abgerufen werden, reagieren zwei Bestandteile, umfassend den gespeicherten Bestandteil, zu dem ursprünglichen Stoff. Bei dieser Reaktion entsteht wiederum
5 Energie, die dann, umgewandelt in elektrische Energie, in das Stromnetz bei entsprechendem Bedarf wieder eingespeist werden kann. Verwendung finden hier bisher die Niedertemperatur-Elektrolyseure mit alkalischen Elektrolyten oder Polymer-Elektrolytmembranen. Derartige Elektrolyseure weisen jedoch
10 einen relativ niedrigen Wirkungsgrad auf. Zudem wird viel Energie für die Komprimierung des bei der Elektrolyse entstehenden Wasserstoffs benötigt, falls Wasser durch die Elektrolyse in seine Bestandteile zerlegt wird.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Energiespeichervorrichtung zum reversiblen Speichern von Energie zur Verfügung zu stellen, welche die vorstehend genannten Nachteile beseitigt, insbesondere einen verbesserten Wirkungsgrad aufweist und gleichzeitig einfach und kostengünstig
20 herstellbar ist.

Die Aufgabe wird durch eine Energiespeichervorrichtung zum reversiblen Speichern von Energie, insbesondere aus regenerativen Energiequellen, umfassend einen reversibel ausgebildeten Metall-/Metalloxidspeicher zum mittelbaren Speichern der
25 Energie in Form zumindest eines fluiden Stoffes, eine reversibel ausgebildete Elektrolyse-Einrichtung zum Bereitstellen und Verwenden des fluiden Stoffes bei zumindest einer Elektrolyse-Reaktion, sowie Fluidaustauschmittel zum Austauschen
30 von fluiden Stoffen zwischen dem reversibel ausgebildeten Metall-/Metalloxidspeicher und der Elektrolyse-Einrichtung, wobei insbesondere der Metall-/Metalloxidspeicher von der Elektrolyse-Einrichtung räumlich getrennt angeordnet ist sowie durch ein Verfahren zum reversiblen Speichern von Ener-
35 gie, insbesondere aus regenerativen Energiequellen, vorzugsweise geeignet zum Ablauf auf einer Vorrichtung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1-8, umfassend die Schritte:

Zuführen erzeugter elektrischer Energie, insbesondere hergestellt aus regenerativen Energiequellen, zu einer reversibel ausgebildeten Elektrolyse-Einrichtung, Erzeugen zumindest eines fluiden Stoffes durch Elektrolyse mittels der Elektrolyse-Einrichtung,

Speichern des fluiden Stoffes in einem insbesondere räumlich von der Elektrolyse-Einrichtung getrennten Metall-/Metall-oxidspeicher,

Zuführen des zumindest einen gespeicherten fluiden Stoffes aus dem Metall-/Metalloxidspeicher zu der Elektrolyse-Einrichtung,

Erzeugen von elektrischer Energie anhand umgekehrter Elektrolyse mittels der Elektrolyse-Einrichtung mit dem zumindest einen fluiden Stoff, gelöst.

Weitere vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen definiert.

Vorteilhafterweise ist der Metall-/Metalloxidspeicher als Eisen-/Eisenoxidspeicher und/oder die Elektrolyse-Einrichtung als Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung ausgebildet. Der Vorteil dabei ist, dass bei der Ausbildung des Speichers als Eisen-/Eisenoxidspeicher dieser hinsichtlich bezogen auf die speicherbare Energiemenge kostengünstig ist, da der Preis für das Eisen-Rohmaterial niedrig ist. So kostet das Eisen-Rohmaterial nur ca. 0,3 EUR pro kW-Stunde. Gleichzeitig ist entsprechende Energiedichte sehr hoch, da pro drei Eisen-Atome bis zu vier Sauerstoffatome gebunden werden können, so dass bezogen auf das Volumen von reinen Fe_3O_4 , ca. 70 % der Energiedichte von Erdöl erreicht werden können. Ist die Elektrolyse-Einrichtung als Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung ausgebildet, kann die zu speichernde elektrische Energie der reversiblen Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung effektiv genutzt werden, da beispielsweise eine Zersetzungsspannung für Wasserdampf bei hohen Temperaturen geringer ist als bei niedrigeren Temperaturen. Damit lässt sich bei einem autothermen Betrieb ein elektrischer Wirkungsgrad von bis zu 94 % bezogen auf eine Äquivalenzspannung entsprechend dem unteren Heizwert von gas-

förmigem Wasserstoff erreichen. Auf diese Weise lassen sich mindestens 50% der eingespeisten elektrischen Energie auch als energische Energie zurückgewinnen abzüglich etwaiger geringer Verluste durch Hilfsaggregate.

5

Zweckmäßigerweise sind Wärmeaustauschmittel und/oder Wärmeerzeugungsmittel angeordnet, um Wärmeenergie zwischen dem Metall-/Metalloxidspeicher und der Elektrolyse-Einrichtung auszutauschen und/oder um Wärme zum Betrieb der Energiespeichervorrichtung mit einer bestimmten Temperatur zur Verfügung zu stellen. Der Vorteil dabei ist, dass beispielsweise die beim Betrieb der Elektrolyse-Einrichtung als Brennstoffzelle, also im umgekehrten Elektrolyse-Betrieb, entstehende Wärme, dem Metall-/Metalloxidspeicher zugeführt werden kann, so dass gegebenenfalls lediglich eine Heizung benötigt wird, um den Metall-/Metalloxidspeicher zunächst auf Betriebstemperatur zu bringen; diese kann anschließend abgeschaltet werden, so dass es den Wirkungsgrad der Energiespeichervorrichtung weiter erhöht.

20

Vorteilhafterweise ist ein Starthilfsmittel zum Starten der Energiespeichervorrichtung angeordnet, insbesondere ein Verdampfer, vorzugsweise ein Wasserverdampfer. Durch einen Verdampfer kann die Energiespeichervorrichtung sowohl im Speicherbetrieb, respektive Ladebetrieb, als auch im Bereitstellungsbetrieb, respektive Entladebetrieb, gestartet werden. Gleichzeitig kann das Starthilfsmittel auch dazu dienen, Leckageverluste zu kompensieren. Bei Verwendung eines Wasserverdampfers können so Leckageverluste der gasförmigen Stoffe Wasserdampf und Wasserstoff kompensiert werden.

30

Zweckmäßigerweise sind passive und/oder aktive Steuermittel für die Fluidaustauschmittel angeordnet zum Vorgeben einer Richtung für den Fluidaustausch. Die passiven und/oder aktiven Steuermittel sind zur Kontrolle der jeweiligen Fluidströme innerhalb der Energiespeichervorrichtung angeordnet. Auf diese Weise kann die Energiespeichervorrichtung sowohl im Speicher- als auch im Bereitstellungsbetrieb einfach und zu-

35

verlässig betrieben werden. Durch die Anordnung der passiven und/oder aktiven Steuermittel ist es möglich, eine Strömungsrichtung des fluiden Stoffes bzw. der fluiden Stoffe umzukehren, das heißt es wird eine homogenere Nutzung des Metall-
5 /Metalloxidspeichers bzw. der reversiblen Elektrolyse-Einrichtung ermöglicht. Passive Steuermittel können beispielsweise Ventile, insbesondere Dreiwegeventile umfassen.

10 Zweckmäßigerweise umfassen die aktiven Steuermittel ein Gebläse, insbesondere ein Hochtemperatur-Gebläse. Der Vorteil dabei ist, dass dem fluiden Stoff nicht Wärme entzogen und anschließend wieder zugeführt werden muss bei einer Beförderung durch das Hochtemperaturgebläse. Außerdem wird eine mögliche Kondensation von Stoffen vermieden und so ein zuverlässiger Transport des gleichen Stoffes gewährleistet.
15

Vorteilhafterweise sind Abwärmenutzungsmittel, insbesondere für die Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung vorgesehen zur Umwandlung von überschüssiger Abwärme in vorzugsweise elektrische Energie. Auf diese Weise ist es möglich, die bei einem umgekehrten Elektrolysebetrieb der Elektrolyse-Einrichtung entstehende überschüssige Abwärme zu nutzen. Damit kann der Gesamtwirkungsgrad der Energiespeichervorrichtung weiter erhöht werden.
25

Vorteilhafterweise liegt die Betriebstemperatur zumindest des Metall-/Metalloxidspeichers und/oder der Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung oberhalb von ca. 500°C, insbesondere oberhalb von ca. 750°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 800°C und 1000°C. Der Vorteil dabei ist, dass damit die Energiespeichervorrichtung bei ihrer optimalen Betriebstemperatur betrieben wird, so dass ein möglichst hoher Wirkungsgrad erreicht wird; die Effizienz der Energiespeichervorrichtung wird damit erheblich verbessert.
30

35

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnungen.

Dabei zeigt:

- Figur 1 in schematischer Form einen Aufbau einer Energiespeichervorrichtung gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- Figur 2 eine Energiespeichervorrichtung gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- Figur 3 ein Verfahren gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 1 zeigt in schematischer Form einen Aufbau einer Energiespeichervorrichtung gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

In Fig. 1 bezeichnet Bezugszeichen V eine Energiespeichervorrichtung V gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Sie umfasst einen Metall-/Metalloxidspeicher 1 und eine Festoxid-Elektrolyseeinrichtung 2, die über Leitungen L_1 , L_2 für einen Austausch von Fluiden, hier Wasserdampf bzw. gasförmiger Wasserstoff, miteinander verbunden sind. Zusätzlich sind in der Leitung L_1 ein Hochtemperatur-Gebläse 4 sowie stromab- bzw. aufwärts des Hochtemperaturgebläses 4 Dreiwegeventile 5a, 5b angeordnet. Das Hochtemperatur-Gebläse 4 sowie die Dreiwegeventile 5a, 5b dienen zur Steuerung der Richtung des durch die Leitungen L_1 und L_2 strömenden Fluids vom Metall-/Metalloxidspeicher 1 zur Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung 2 bzw. umgekehrt.

An der Leitung L_2 ist ein Auskoppelungsventil 8a angeordnet, um Wasserstoffgas und/oder Wasserdampf auskoppeln zu können. Zusätzlich zur fluidischen Kopplung von Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung 2 und Metall-/Metalloxidspeicher 1 mittels der Leitungen L_1 , L_2 sind Wärmeaustauschmittel 3 angeordnet, die über Leitungen L_4 oder ähnliches einerseits mit der Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung 2 und andererseits mit dem Metall-/Metalloxid-Speicher 1 zum Austausch von Wärme thermisch gekoppelt sind.

An der Leitung L_1 ist weiter ein Wasserverdampfer 6 angeordnet, der zum Einbringen von Wasserdampf in die Energiespeichervorrichtung V dient. Mittels des Wasserverdampfers 6 ist dann ein Starten der Energiespeichervorrichtung sowohl im Elektrolyse-Modus als auch im umgekehrten Elektrolyse- bzw. Entlade-Modus, respektive Lade-Modus, möglich. An der Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung 2 ist eine weitere Leitung L_3 angeschlossen, die zum einen über ein weiteres Auskoppelventil 8b verfügt, um gasförmigen Sauerstoff auskoppeln zu können. Im weiteren Verlauf der Leitung L_3 mündet diese in einen ersten Wärmetauscher 7b, der für die Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung 2 benötigte Luft 9 zuführt und bei dieser eine Temperaturerhöhung bewirkt. Stromabwärts des Wärmetauschers 7b ist ein weiterer Wärmetauscher 7a angeordnet, der zur Auskopplung überschüssiger Wärme aus der Energiespeichervorrichtung V dient. Hierzu strömt ein entsprechendes Wärmeträgermedium 10 durch den Wärmetauscher 7a.

Im Folgenden wird nun im Detail das Zusammenwirken der einzelnen Komponenten für einen Energiespeicher bzw. zum Abruf elektrischer Energie beschrieben:

Zum Starten der Energiespeichervorrichtung V, um von außen zugeführte elektrische Energie E zu speichern, wird zunächst der Wasserverdampfer 6 mit Energie beaufschlagt und darin befindliches bzw. diesem Verdampfer 6 zugeführtes flüssiges Wasser verdampft. Über die Leitungen L_1 , die Ventile 5b, das Hochtemperaturgebläse 4, das Ventil 5a wird der Wasserdampf dann in die Festoxid-Elektrolyseeinrichtung 2 eingespeist. Dort wird dieser dann mittels der zugeführten elektrischen Energie E in Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse zerlegt.

Der Sauerstoff wird dann über die Leitung L_3 abgeführt und kann zur weiteren Verarbeitung beispielsweise über das Ventil 8b abgegriffen werden. Bei diesem Elektrolysevorgang befindet sich die Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung 2 auf einer Tempe-

ratur von ca. 900°C. Der Wasserstoff wird nun zusammen mit eventuellem Wasserdampf über die Leitungen L₂ gemäß Fig. 1 in den Eisen-/Eisenoxidspeicher 1 mittels des Hochtemperaturgebläses 4 sowie der Ventile 5a, 5b gefördert.

5

Um den Wasserstoff nun zu speichern, reagiert der Wasserstoff mit dem Eisenoxid des Eisen-/Eisenoxidspeichers 1, beispielsweise $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$. Das so entstehende Wasser bzw. der Wasserdampf sind nun über die Leitung L₁, die Ventile 5b, 5a mittels des Gebläses 4 zur Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung 2 transportiert, wobei dort das Wasser wiederum in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird.

15

Im umgekehrten Fall, d. h. um die Energie in Form des reduzierten Eisenoxids aus dem Eisen-/Eisenoxidspeicher 1 abzurufen, wird nun über den Wasserverdampfer 6 mittels des Hochtemperaturgebläses 4 und des Ventils 5b Wasserdampf in den Eisen-/Eisenoxidspeicher transportiert. Der dabei entstehende Wasserstoff wird mittels der Reaktion $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ mittelbar über das Hochtemperaturgebläse 4 über die Leitung L₂ zur Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung 2 transportiert. Über eine Leitung L₅ wird weiter Luft 9 zu der Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung 2 transportiert; deren Sauerstoff reagiert dann mit dem Wasserstoff aus dem Eisen-/Eisenoxid-Speicher 1 zu Wasser bzw. Wasserdampf. Der Wasserdampf wird über die Leitungen L₁, das Ventil 5a, das Gebläse 4, das Ventil 5b wiederum zum Eisen-/Eisenoxid-Speicher 1 transportiert, wo weiteres Eisen unter Bildung von Wasserstoff oxidiert wird.

30

Um Wärmeverluste möglichst gering zu halten, umfasst die Energiespeichervorrichtung V entsprechende Isolierungen. Um möglichst effektiv die Durchschnittstemperatur innerhalb der Vorrichtung homogen zu halten, ist eine thermische Kopplung zwischen dem Eisen-/Eisenoxid-Speicher 1 und der Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung 2 in Form von Wärmeaustauschmitteln 3 und Leitungen L₄ angeordnet.

35

Fig. 2 zeigt eine Energiespeichervorrichtung gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. In Fig. 2 ist schematisch eine Energiespeichervorrichtung V gezeigt, die aus mehreren Eisen-/Eisenoxid-Speichern 1a, 1b, 1c und mehreren Festoxid-Elektrolyse-Einrichtungen 2a, 2b besteht. Diese sind direkt benachbart und abwechselnd angeordnet. Der Wärmeaustausch zwischen den Eisen-/Eisenoxidspeichern 1a, 1b, 1c und den Festoxid-Elektrolyse-Einrichtungen 2a, 2b erfolgt dabei mittels Konvektion, Wärmeleitung und/oder Strahlung.

Über eine gemeinsame Leitung L_1 sind die Festoxid-Elektrolyse-Einrichtungen 2a, 2b miteinander verbunden. Über die Leitungen L_1 kann dann analog zur Fig. 1 Wasserdampf den Festoxid-Elektrolyse-Einrichtungen 2a, 2b zugeführt werden, die den Wasserdampf bzw. das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen. Der von den Festoxid-Elektrolyse-Einrichtungen 2a, 2b erzeugte Wasserstoff wird über eine gemeinsame Leitung L_2 von den Festoxid-Elektrolyse-Einrichtungen 2a, 2b den Eisen-/Eisenoxid-Speichern 1a, 1b, 1c zugeführt, wo der Wasserstoff in den Eisen-/Eisenoxid-Speichern 1a, 1b, 1c unter Bildung von Wasser gespeichert werden kann. Das so gebildete Wasser wird nun von den Eisen-/Eisenoxid-Speichern 1a, 1b, 1c über die gemeinsame Leitung L_1 wiederum den parallel geschalteten Festoxid-Elektrolyse-Einrichtungen 2a, 2b zugeführt. Das Verfahren bei Abruf der gespeicherten Energie aus dem Eisen-/Eisenoxid-Speicher 1a, 1b, 1c erfolgt dann entsprechend analog wie in Fig. 1 beschrieben. Ein Hochtemperaturgebläse 4 steuert dann dementsprechend die Flussrichtung des Wasserstoff- bzw. Wasserdampf-Stromes von/zu den Eisen-/Eisenoxidspeichern 1a, 1b, 1c bzw. den Festoxid-Elektrolyse-Einrichtungen 2a, 2b.

Fig. 3 zeigt ein Ablaufdiagramm eines Verfahrens gemäß dem Anspruch 9. Es umfasst die Schritte:

- Zuführen (S1) erzeugter elektrischer Energie zu einer reversibel ausgebildeten Elektrolyse-Einrichtung (2),
- Erzeugen (S2) zumindest eines fluiden Stoffes durch Elektrolyse mittels der Elektrolyse-Einrichtung (2),

- Speichern (S3) des fluiden Stoffes in einem insbesondere räumlich von der Elektrolyse-Einrichtung (2) getrennten Metall-/Metalloxidspeicher (1),
- Zuführen (S4) des zumindest einen gespeicherten fluiden Stoffes aus dem Metall-/Metalloxidspeicher (1) zu der Elektrolyse-Einrichtung (2),
- Erzeugen (S5) von elektrischer Energie anhand umgekehrter Elektrolyse mittels der Elektrolyse-Einrichtung mit dem zumindest einen fluiden Stoff.

10

Obwohl die vorliegende Erfindung bevorzugt anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele beschrieben wurde, ist sie nicht darauf beschränkt, sondern auf vielfältige Weise modifizierbar.

15 So kann der Eisen-/Eisenoxid-Speicher aus fein strukturiertem Eisen- bzw. Eisenoxid-Teilchen bestehen, zum Beispiel kann er Partikel oder Drähte mit Durchmessern von ca. 0,01 bis 1 mm. Um ein gutes Durchströmen des Wasserstoffs bzw. des Wasserdampfes durch den Eisen- bzw. Eisenoxidspeicher zu gewährleisten, können diese mit einem fein strukturierten Keramik-Material, beispielsweise Pulver oder Fasern aus Aluminiumtrioxid, versehen werden. Dies verhindert ebenfalls ein Zusammensintern der Partikel bzw. der Drähte. Weiterhin ist es möglich, die Mischung aus Partikeln und/oder Drähten zu einem porösen Gesamtkörper oder zu kleinen porösen Körpern, die als Schüttung eingebracht sind, zu sintern. Weiterhin ist es möglich, auch eine Heizung im Metall-/Metalloxidspeicher vorzusehen.

30

Patentansprüche

1. Energiespeichervorrichtung (V) zum reversiblen Speichern von Energie, insbesondere aus regenerativen Energiequellen, wobei die Energiespeichervorrichtung (V) aufweist:
einen reversibel ausgebildeten Metall-/Metalloxidspeicher (1) zum mittelbaren Speichern der Energie in Form zumindest eines fluiden Stoffes,
eine reversibel ausgebildete Elektrolyse-Einrichtung (2) zum Bereitstellen und Verwenden des fluiden Stoffes bei zumindest einer Elektrolyse-Reaktion, sowie
Fluidaustauschmittel (L_1 , L_2) zum Austauschen von fluiden Stoffen zwischen dem reversibel ausgebildeten Metall-/Metalloxidspeicher (1) und der Elektrolyse-Einrichtung (2),
wobei der Metall-/Metalloxidspeicher (1) von der Elektrolyse-Einrichtung (2) räumlich getrennt angeordnet ist.
2. Energiespeichervorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Metall-/Metalloxidspeicher (1) als Eisen-/Eisenoxidspeicher und/oder die Elektrolyse-Einrichtung (2) als Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung ausgebildet ist.
3. Energiespeichervorrichtung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass Wärmeaustauschmittel (3 , L_4) und/oder Wärmeerzeugungsmittel (H) angeordnet sind, um Wärmeenergie zwischen dem Metall-/Metalloxidspeicher (1) und der Elektrolyse-Einrichtung (2) auszutauschen und/oder um Wärme zum Betrieb der Energiespeichervorrichtung (V) mit einer bestimmten Temperatur zur Verfügung zu stellen.
4. Energiespeichervorrichtung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Starthilfsmittel (6) zum Starten der Energiespeichervorrichtung (V) angeordnet ist, insbesondere ein Verdampfer, vorzugsweise ein Wasserverdampfer.
5. Energiespeichervorrichtung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass passive und/

oder aktive Steuermittel (4, 5a, 5b) für die Fluidaustauschmittel (L_1 , L_2) zum Vorgeben einer Richtung für den Fluidaustausch vorgesehen sind.

5 6. Energiespeichervorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Steuermittel (4) ein Gebläse, insbesondere ein Hochtemperaturgebläse aufweisen.

10 7. Energiespeichervorrichtung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Abwärmenutzungsmittel (7a), insbesondere für die Elektrolyse-Einrichtung (2), zur Umwandlung von überschüssiger Abwärme in elektrische Energie vorgesehen sind.

15 8. Energiespeichervorrichtung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Betriebstemperatur zumindest des Metall-/Metalloxidspeichers (1) und/oder der Elektrolyse-Einrichtung (2) oberhalb von ca. 500°C, insbesondere oberhalb von ca. 750°C, vorzugsweise in
20 einem Bereich zwischen 800°C und 1000°C liegt.

9. Verfahren zum reversiblen Speichern von Energie, insbesondere aus regenerativen Energiequellen, welches zum Ablauf auf einer Energiespeichervorrichtung gemäß zumindest einem der
25 Ansprüche 1 bis 8, geeignet ist und die folgenden Schritte aufweist:

- Zuführen (S1) erzeugter elektrischer Energie zu einer reversibel ausgebildeten Elektrolyse-Einrichtung (2),
- Erzeugen (S2) zumindest eines fluiden Stoffes durch
30 Elektrolyse mittels der Elektrolyse-Einrichtung (2),
- Speichern (S3) des fluiden Stoffes in einem räumlich von der Elektrolyse-Einrichtung (2) getrennten Metall-/Metalloxidspeicher (1),
- Zuführen (S4) des zumindest einen gespeicherten fluiden
35 Stoffes aus dem Metall-/Metalloxidspeicher (1) zu der Elektrolyse-Einrichtung (2), und

- Erzeugen (S5) von elektrischer Energie anhand umgekehrter Elektrolyse mittels der Elektrolyse-Einrichtung (2) mit dem zumindest einen fluiden Stoff.

- 5 10. Verfahren zum reversiblen Speichern von Energie gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Wärme zwischen der Elektrolyse-Einrichtung (2) und dem Metall-/Metalloxidspeicher (1) ausgetauscht wird.
- 10 11. Verwendung eines Metall-/Metalloxidspeichers (1), insbesondere eines Eisen-/Eisenoxid-Speichers, welcher räumlich von einer Elektrolyse-Einrichtung (2), insbesondere einer Festoxid-Elektrolyse-Einrichtung, getrennt ist, zum reversiblen mittelbaren Speichern von Energie aus regenerativen Energiequellen, mittels zumindest eines fluiden Stoffes.
- 15

FIG 1

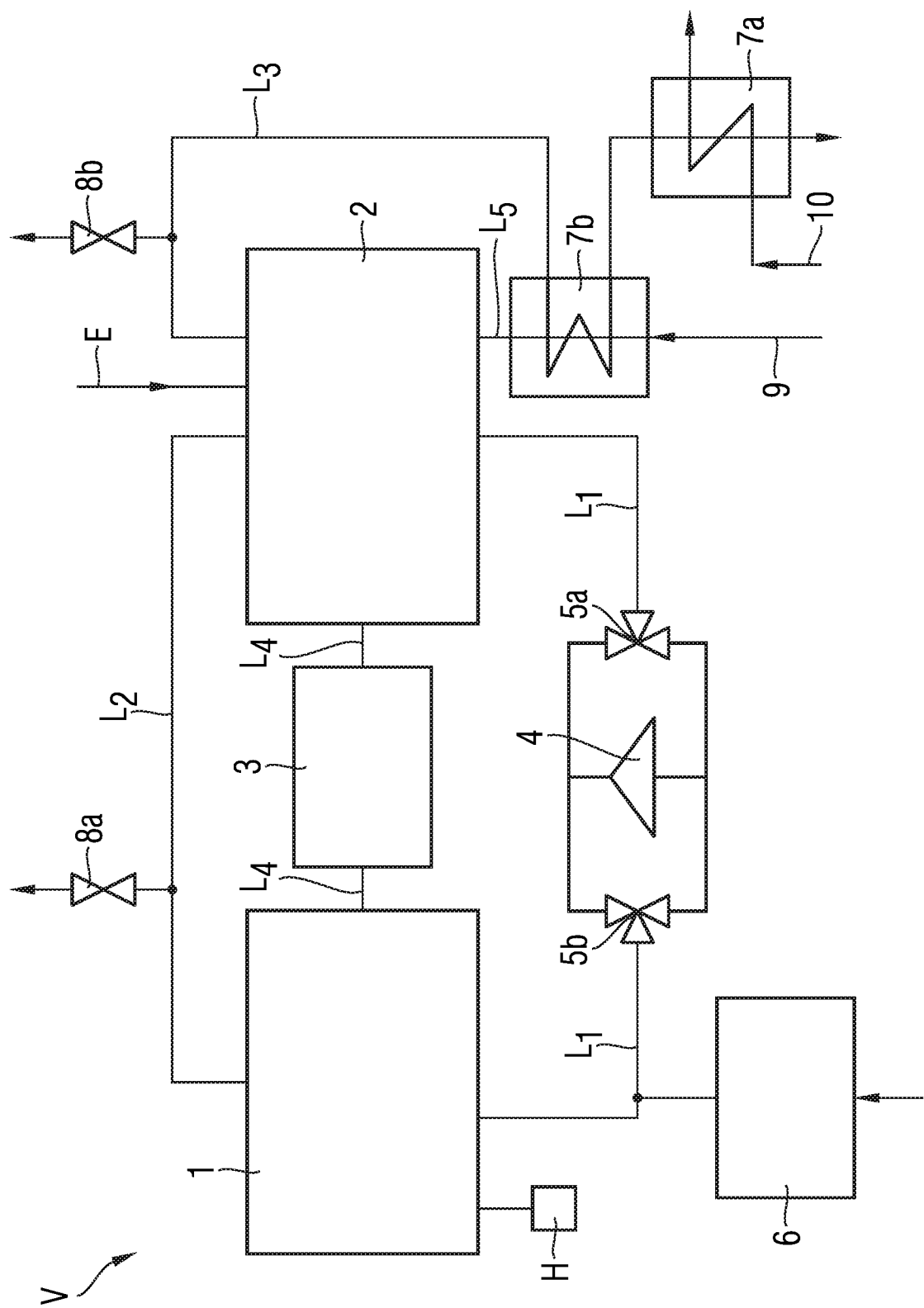


FIG 2

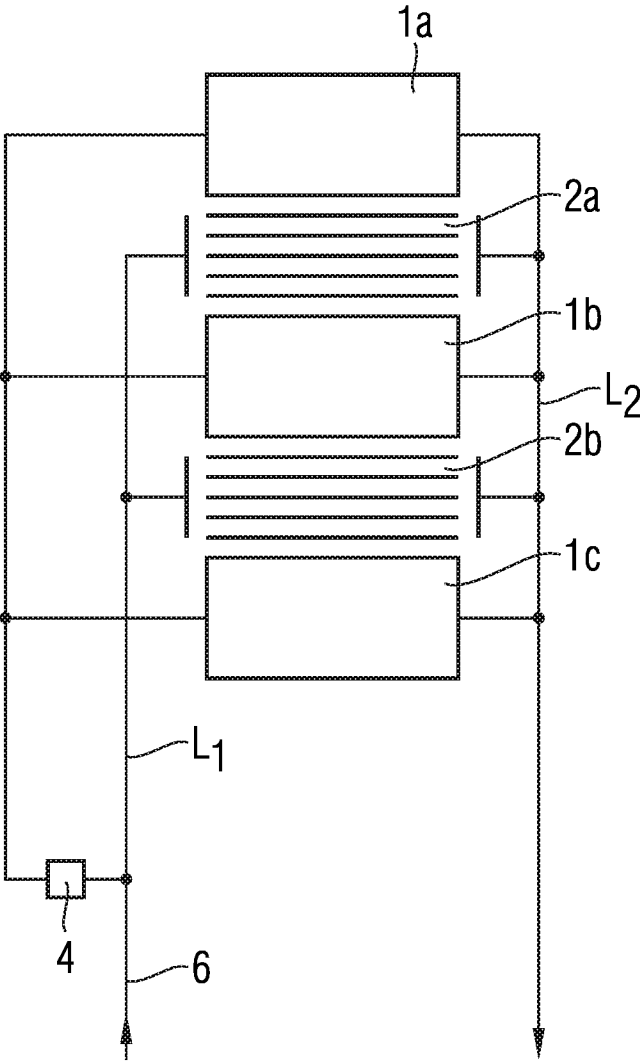
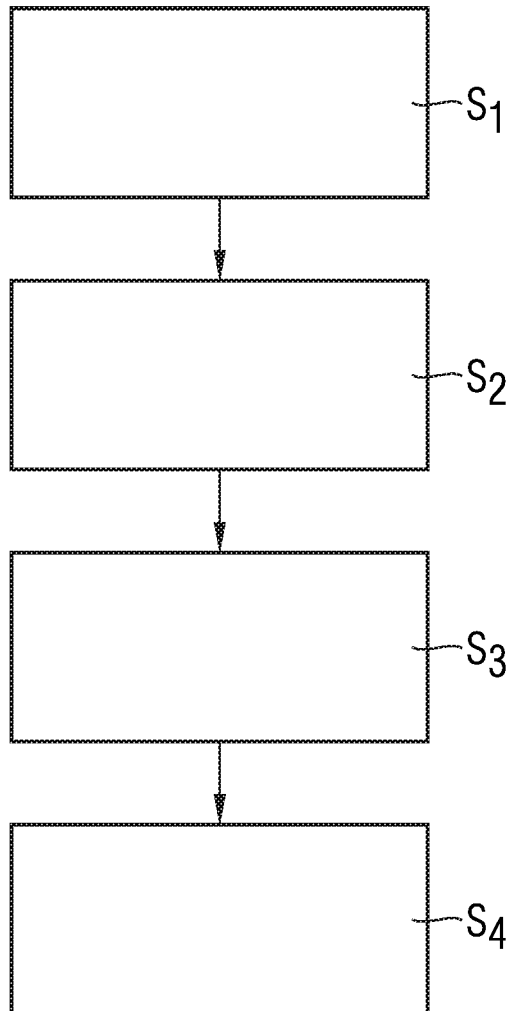


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/058136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25B1/04 H01M8/06 H01M8/18 C01B3/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B H01M C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 492 777 A (ISENBERG ARNOLD O [US] ET AL) 20 February 1996 (1996-02-20) claims 1-3,5,6,8-10,12,13,17,19,20 figures 1,2 column 2, lines 54-60 column 3, lines 26-32 column 6, lines 40-59 column 7, lines 29-31, 56-61 column 8, lines 2-12, 44-59 column 10, line 55 - column 11, line 27 -----	1-11
Y	US 2007/196702 A1 (SRIDHAR K R [US] ET AL) 23 August 2007 (2007-08-23) claims 1,3-5,8,10-12,17 paragraphs [0012], [0020], [0023], [0026], [0041], [0055], [0058], [0060], [0072], [0073] ----- -/-	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2011

Date of mailing of the international search report

26/07/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Perednis, Dainius

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/058136

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005/037245 A1 (PHAM AI QUOC [US]) 17 February 2005 (2005-02-17) claims 1,4,6,7,9,10,25,29,31,32,34,35 paragraphs [0021] - [0023], [0039], [0042], [0051] -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/058136

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5492777	A	20-02-1996	CA 2211391 A1	01-08-1996
			EP 0807322 A1	19-11-1997
			JP 11501448 T	02-02-1999
			WO 9623322 A1	01-08-1996

US 2007196702	A1	23-08-2007	US 2011011362 A1	20-01-2011

US 2005037245	A1	17-02-2005	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C25B1/04 H01M8/06 H01M8/18 C01B3/06
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C25B H01M C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 492 777 A (ISENBERG ARNOLD O [US] ET AL) 20. Februar 1996 (1996-02-20) Ansprüche 1-3,5,6,8-10,12,13,17,19,20 Abbildungen 1,2 Spalte 2, Zeilen 54-60 Spalte 3, Zeilen 26-32 Spalte 6, Zeilen 40-59 Spalte 7, Zeilen 29-31, 56-61 Spalte 8, Zeilen 2-12, 44-59 Spalte 10, Zeile 55 - Spalte 11, Zeile 27 -----	1-11
Y	US 2007/196702 A1 (SRIDHAR K R [US] ET AL) 23. August 2007 (2007-08-23) Ansprüche 1,3-5,8,10-12,17 Absätze [0012], [0020], [0023], [0026], [0041], [0055], [0058], [0060], [0072], [0073] ----- -/-	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juli 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/07/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Perednis, Dainius

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2005/037245 A1 (PHAM AI QUOC [US]) 17. Februar 2005 (2005-02-17) Ansprüche 1,4,6,7,9,10,25,29,31,32,34,35 Absätze [0021] - [0023], [0039], [0042], [0051] -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/058136

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5492777	A	20-02-1996	CA	2211391 A1	01-08-1996
			EP	0807322 A1	19-11-1997
			JP	11501448 T	02-02-1999
			WO	9623322 A1	01-08-1996

US 2007196702	A1	23-08-2007	US	2011011362 A1	20-01-2011

US 2005037245	A1	17-02-2005	KEINE		
