



MAX-PLANCK-GESellschaft

Mitte des vergangenen Jahrhunderts standen die Ingenieure der amerikanischen NASA vor einem schwierigen Problem: Ihre Raumschiffe waren voll gepackt mit elektrischen Geräten – woher aber, fern von jedem Kraftwerk, den Strom nehmen, um die Apparate im Weltall zu betreiben? Die Lösung, die sich die Experten einfallen ließen: sie setzten Brennstoffzellen als Bordkraftwerke ein. Diese kompakt gebauten Energiequellen erzeugen elektrischen Strom so effizient wie kaum ein anderes Verfahren. Und werden sie mit Wasserstoff betrieben, entsteht dabei als „Abfallprodukt“ lediglich ein einziger Stoff, der nicht nur völlig

erzeugung aus Kohle, Öl oder Erdgas (mehr als 90 Prozent der Energie weltweit ist fossilen Ursprungs) entsteht Kohlendioxid. Als so genanntes Treibhausgas trägt es zur Erwärmung der Erdatmosphäre bei und gefährdet damit das Erdklima. Im Vergleich dazu arbeiten Brennstoffzellen, die mit Wasserstoff betrieben werden, wesentlich „sauberer“ – denn bei der Verbrennung von Wasserstoffgas mit Luftsauerstoff entsteht ausschließlich Wasser. Logisch, dass sich auch die Automobilindustrie seit Jahren schon für Brennstoffzellen interessiert (Abb. A). Ein Fahrzeug, dessen Elektromotor über eine Brennstoffzelle mit

Reaktion ohne Knalleffekt – Brennstoffzellen für das Auto von morgen

harmlos, sondern für die Astronauten während ihrer Flüge sogar lebenswichtig ist: Wasser. Bis heute rüstet man Raumschiffe deshalb mit Brennstoffzellen aus.

WIE MAN DEM MOTOR DAS QUALMEN ABGEWÖHNT

Immer mehr Forscher arbeiten aber auch an anderen Anwendungen. Und das hat gute Gründe. Denn bei der herkömmlichen Energie-

Wasserstoff betrieben wird, emittiert eben keine schädlichen Abgase, sondern lediglich Wasserdampf! Umweltfreundlich ist diese Technik allerdings nur, wenn man den Wasserstoff umweltschonend produziert – beispielsweise durch Elektrolyse von Wasser mit Sonnenenergie. Da es genau an dieser Stelle aber technisch noch hapert, arbeiten Ingenieure an der Entwicklung von Brennstoffzellen, die mit Methangas, speziellem Benzin oder



A

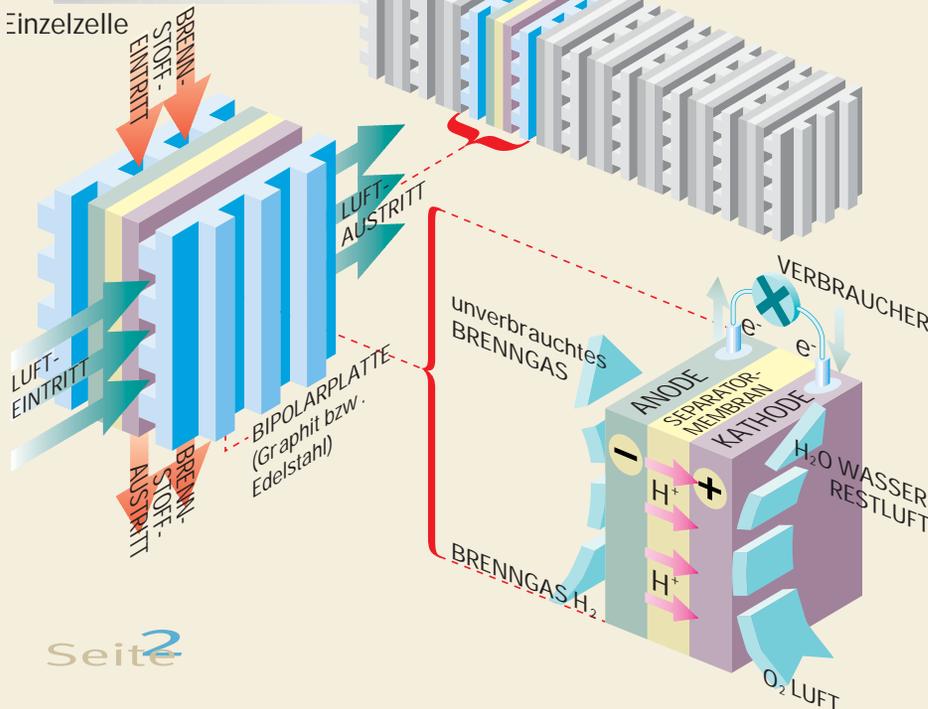
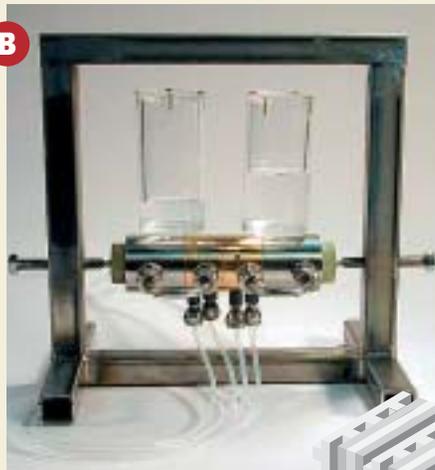
▲ Mit einem GoCart testen DaimlerChrysler-Forscher schon jetzt Brennstoffzellen, die direkt aus der Reaktion von Methanol mit Luftsauerstoff elektrischen Strom für den Antrieb erzeugen.

© DaimlerChrysler

→ auch Methanol betrieben werden können. Der Vorteil: Solche Aggregate können relativ klein gebaut werden, haben aber trotzdem einen wesentlich höheren Wirkungsgrad als herkömmliche Verbrennungsmotoren (siehe **Kasten Seite 3**). Deshalb erzeugen sie bei gleicher Leistung weniger Kohlendioxid.

Die Energieausbeute soll aber nicht nur hoch, sie muss zugleich auch kontrollierbar sein. Damit die Fahrt ins Grüne nicht mit einem Knall – und mit Verletzten oder gar Toten – endet, müssen Brennstoffzellen-Entwickler vor allem eines verhindern: dass Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) explosionsartig miteinander reagieren. Das droht immer dann, wenn beide Reaktionspartner „ungeschützt“ aufeinander treffen – die Chemiker sprechen von einer **Knallgasreaktion**. Denn H_2 und O_2 speichern wesentlich mehr chemische Energie als ihr Reaktionsprodukt Wasser. Und die-

Neue Membranmaterialien werden in kleinen Test-Brennstoffzellen (Siemens) getestet.



se Differenz wird bei der Explosion schlagartig als thermische Energie, also Wärme frei. Theoretisch könnte man – unter entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen – auch diese Energie nutzen, etwa indem man sie in einem Verbrennungsmotor in mechanische Energie umwandelt. Der Wirkungsgrad läge dabei aber wesentlich niedriger als bei der „kalten Verbrennung“, bei der die chemische Energie direkt in elektrische verwandelt wird.

DER SCHWIERIGE WEG VOM PROTOTYP ZUR SERIE

Eine „Reaktion ohne Knalleffekt“ gelingt den Ingenieuren, indem sie die Knallgasreaktion in zwei Schritte „zerlegen“ und in einer elektrochemischen Zelle getrennt ablaufen lassen: Dabei wird Wasserstoff an der Anode zu Protonen **oxidiert**, das heißt, die zwei H-Atome geben ihre Elektronen ab; der Sauerstoff wird an der Kathode zu negativ geladenen Sauerstoff-Ionen **reduziert**, jedes O-Atom nimmt dabei zwei Elektronen auf (Abb. C). Die Reaktion verläuft jetzt kontinuierlich, sie lässt sich kontrollieren und – für eine technische Nutzung besonders wichtig – die frei werdende chemische Energie kann zum größten Teil in elektrische Energie umgesetzt werden. Für die räumliche Trennung der beiden Prozesse sorgt eine so genannte Separator-Membran, eine 0,05 bis 0,2 Millimeter dünne Kunststoffmembran, deren Eigenschaften an eine biologische Haut erinnern (sie muss für bestimmte Stoffe dicht, für andere wiederum durchlässig sein), und die je nach Brennstoffzellentyp aus unterschiedlichen Materialien besteht. Damit

die Gesamtreaktion ablaufen kann, müssen Elektronen und Protonen von der Anodenseite zur Kathodenseite fließen. Die Membran-Brennstoffzelle stellt dafür zwei getrennte Wege zur Verfügung: Die Elektronen fließen über eine „externe Leitung“ von der Anode zur Kathode und treiben dabei zum Beispiel einen Elektromotor an, während die Protonen „intern“ durch den Separator wandern und sich auf der Kathodenseite mit den Sauerstoff-Ionen zum Endprodukt Wasser verbinden. Theoretisch liefert eine solche Brennstoffzelle eine elektrische Spannung von 1,23 Volt; in der Praxis liegt der Wert meist etwas niedriger. Um höhere Betriebsspannungen zu erreichen, werden deshalb mehrere Zellen zu einem Zellstapel (engl.: *stack*) kombiniert.

Prinzipiell haben Forscher und Ingenieure bereits unzählige Prototypen von Brennstoffzellen entwickelt – in Großserie produziert wird allerdings noch keine. Viele Anlagen arbeiten nicht zuverlässig genug oder sind einfach zu teuer. Das liegt vor allem daran, dass die heutigen Prototypen aus Materialien bestehen, die ursprünglich nicht für Brennstoffzellen gedacht waren. „Nur bessere Werkstoffe werden den nächsten Entwicklungsschub bei der Brennstoffzellen-Herstellung auslösen“, sagt Klaus-Dieter Kreuer vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Der Materialforscher und seine Mitarbeiter wollen deshalb neue Membranen entwickeln, die diesen Brennstoffzellen-Typ robuster und noch leistungsfähiger machen (Membran-Brennstoffzellen erreichen unter den heutigen Brennstoffzellen-Typen mit bis zu einem Watt pro Quadratmeter Membranfläche die höchsten Leistungsdichten). Dabei arbeiten die Stuttgarter eng mit Chemikern des Mainzer Max-Planck-Instituts für Polymerforschung zusammen.

An ihre „Traum-Membran“ stellen die Forscher, wie bereits erwähnt, hohe Ansprüche: Sie muss hauchdünn sein und darf lediglich Wasserstoff-Ionen, also Protonen, passieren lassen. Genau dieser Protonentransport aber bereitet den Wissenschaftlern Kopfzerbrechen. In den meisten, bisher verfügbaren Membranen wandern die Protonen nämlich durch winzige Kanäle, die auch Wassermo-

Funktionsprinzip einer Membran-Brennstoffzelle. Der Fluss der Elektronen (e^-) ist blau dargestellt, der Fluss der Protonen (H^+) rot. H_2 steht für die Wasserstoffmoleküle im Brenngas, O_2 für die Sauerstoffmoleküle in der Luft, Wasser (H_2O) ist das Endprodukt. Wie auch bei Batterien werden die Brennstoffzellen, um höhere Betriebsspannungen zu erreichen, zu einem Stapel zusammengeschaltet (oben rechts).

leküle enthalten. Da sich die positiv geladenen Wasserstoff-Ionen gerne an Wassermoleküle anlagern (die Chemiker sprechen von einer **Wasserstoffbrückenbindung**), können sie sich quasi von einem Molekül zum nächsten hangeln und auf diese Weise die Membran durchqueren. Dabei schleppen sie aber auch einzelne Wassermoleküle mit, denn diese lassen sich prinzipiell nicht in der Membran fixieren – und über kurz oder lang trocknet die Membran aus. Der H⁺-Transport bricht ab; die Brennstoffzelle liefert keinen Strom mehr.

NEUE PROTONEN-TRANSPORTER DURCH DIE MEMBRAN

„Derzeit können Ingenieure das nur mit großem technischem Aufwand verhindern“, erklärt Klaus-Dieter Kreuer, „sie handeln sich damit aber gleichzeitig an anderer Stelle Nachteile ein“. Außerdem gibt es bei wasserhaltigen Membranen noch ein weiteres Problem: Da Wasser bei 100 Grad Celsius siedet, darf die Betriebstemperatur der Brennstoffzellen höchstens 80 bis 90 Grad betragen. Es gibt jedoch viele Gründe, warum die Wissenschaftler Membran-Brennstoffzellen gerne bei höheren Temperaturen betreiben würden – unter anderem, weil die Abfuhr der Verlustwärme der Zellen dann einfacher wäre. Ziel der Stuttgarter und Mainzer Max-Planck-Forscher ist es deshalb, wasserfreie Membranen zu entwickeln, die bei 150 bis 200 Grad Celsius arbeiten.

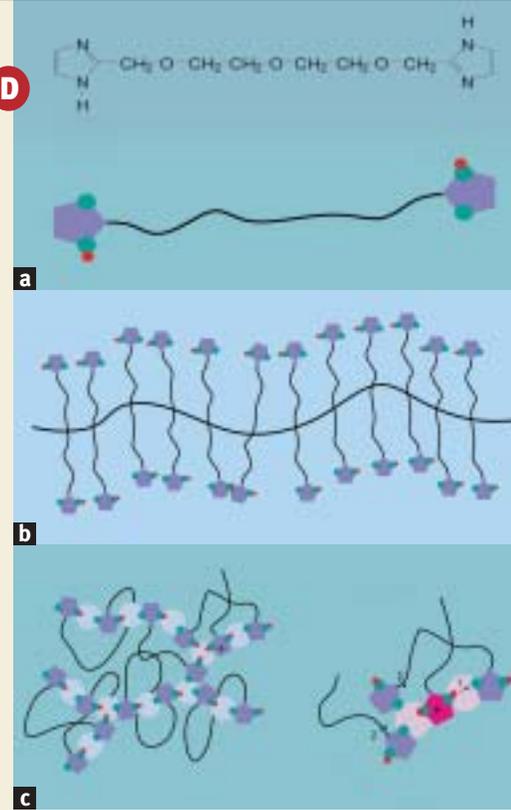
Also suchen die Wissenschaftler nach ganz neuen Protonen-Transport-Mechanismen. Statt sich von Wassermolekül zu Wassermolekül zu hangeln, sollen die Wasserstoff-Ionen entlang von Molekülen wandern, die fest an die Membran gebunden sind. Denn so besteht keine Gefahr, dass sie ihre „Trägermoleküle“ mitreißen. Kreuer und seine Kollegen synthetisieren hierfür verschiedene Kunststoffe, die

so genannte **Heterozyklen** enthalten. Das sind ringförmige Kohlenstoffverbindungen, die neben Kohlenstoff auch über andere Atome – in diesem Fall Stickstoff – verfügen. Wie in einer Feuerlöschkette, bei der die Wassereimer von einem Helfer zum nächsten gereicht werden, wandern nun die Protonen von einem Heterozyklus zum nächsten (Abb. D).

Im Rahmen zahlreicher Versuche haben die Forscher verschiedene Kunststoffverbindungen mit unterschiedlich gebundenen Heterozyklen getestet. Sie bauten dazu kleine Test-Brennstoffzellen auf und kontrollierten damit die Leitfähigkeit der neuen Membran-Materialien sowie deren Stabilität. Dazu wird die durchsichtige Kunststoffmembran zwischen zwei kreisförmige, mit Katalysatoren (Platin-Legierung) beschichtete Elektroden gespannt. Durch die Metallzylinder werden Wasserstoff und Sauerstoff zugeführt. Werden konventionelle Membranen verwendet, müssen die Gase vorher befeuchtet werden. Deshalb befinden sich auf den Metallzylindern mit Wasser gefüllte Glasgefäße (Abb. B). „Wir haben inzwischen ein System, das bei 200 Grad Celsius hinreichende Leitfähigkeit zeigt“, verrät Kreuer. Das neue Polymer ist allerdings noch nicht stabil genug. „Auf der Sauerstoffseite beobachten wir, wie der Kunststoff langsam zerstört wird.“ Die Wissenschaftler wollen jetzt herausfinden, warum dies geschieht und wie man diesen Abbau der Membran verhindern kann. Sobald diese Probleme gelöst sind, sollen weitere Praxistests mit größeren Brennstoffzell-Modulen folgen.

WERTVOLLE ANSCHUBHILFE IM NANO-MAßSTAB

Auch Manfred Reetz, Direktor am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, untersucht neue Materialien, die künftig in der Brennstoffzellen-Technologie zum Ein-



▲ Die Fünfringe des Imidazols werden durch zwei Ethylenoxideinheiten verknüpft (a) und durch ein Polymerrückgrat immobilisiert (b). Der Protonen-Transport findet dann entlang des Wasserstoffbrücken-Netzwerks der Modellmoleküle statt (c).

satz kommen könnten. Die Mülheimer Forscher entwickeln Edelmetallbeschichtungen für Elektroden. Denn: Damit die „kalte Verbrennung“ von Wasserstoff in einer Brennstoffzelle überhaupt funktioniert, müssen beide Elektroden mit einem **Katalysator** beschichtet sein – einem Stoff, der chemische Reaktionen beschleunigt, dabei aber selbst nicht verbraucht wird. Bei der Kathode wird üblicherweise fein verteiltes Platin als Katalysator eingesetzt; bei der Anode ebenfalls – vorausgesetzt, in der Zelle soll Wasserstoff verbrannt werden. Viele Ingenieure sehen die Zukunft jedoch vor allem in der Entwicklung von Brennstoffzellen, die mit Methanol betrie-

ZUKUNFTSVISION: TECHNIK IM JAHR 2010

	Wirkungsgrad (%)	Äquivalenter Benzinverbrauch (L/100 km)
Verbrennungsmotor		
Benzin	24	4,1
Diesel	28	3,6
Erdgas (Drucktank)	24	4,2
Brennstoffzelle		
Wasserstoff (Drucktank)	41	2,5
Methanol	32	3,3



Wissenschaftler des Forschungszentrums Jülich haben den Energieverbrauch von Fahrzeugen mit gleichen Beschleunigungswerten (0-100 km/h in 15 s) und Höchstgeschwindigkeiten (170-190 km/h) aber unterschiedlichen Motoren verglichen. Fahrstrecke war der so genannte Neue Europäische Fahrzyklus, ein 20 Minuten langer „Parcours“ mit genau festgelegtem Profil,

anhand dessen jeder in Europa neu zugelassene Fahrzeugtyp getestet werden muss. Bei den Verbrennungsmotoren setzten die Forscher nicht heutige Technik voraus, sondern den voraussichtlichen technischen Stand des Jahres 2010. Den äquivalenten Benzinverbrauch berechneten sie aus dem Energieinhalt des verbrauchten Brennstoffs (z.B. Wasserstoff).



▲ **Katalysatoren aus mehreren Edelmetallen sind für eine „Vergiftung“ durch Kohlenmonoxid weniger anfällig als reine Platin-Katalysatoren. Ruthenium, Osmium und Iridium werden getestet.**

▲ **Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der reduzierten, metallischen Platin-Ruthenium-Nanopartikel im Vergleich zu einem 20 nm Balken.**

ben werden können. Denn im Gegensatz zu Wasserstoff kann Methanol auf einfache Weise großtechnisch produziert werden. Und es ist flüssig, was die Handhabung im Vergleich zum Wasserstoffgas erheblich vereinfacht. In einem so genannten Reformer, der sich außerhalb, aber auch direkt in der Brennstoffzelle befinden kann, wird Methanol zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid sowie Kohlendioxid umgesetzt, und der Wasserstoff dann zu Wasser oxidiert. Das anfallende Kohlenmonoxid (CO) allerdings „vergiftet“ Katalysatoren aus reinem Platin – die CO-Moleküle belegen die so genannten aktiven Zentren des Katalysators und legen ihn dadurch lahm.

Katalysatoren aus mehreren Edelmetallen sind für diese „Vergiftung“ weniger anfällig. Manfred Reetz und seine Mitarbeiter arbeiten deshalb an der Entwicklung von Katalysatoren, die bis zu vier verschiedene Metalle enthalten (Abb. E). Dazu stellen sie **Metall-Nanopartikel** her, Metallteilchen, die nur wenige Nanometer (Millionstel Millimeter) groß sind. Ihr Vorteil: im Vergleich zu ihrem winzigen Durchmesser besitzen diese Partikel eine sehr große Oberfläche (ein Gramm dieser „Teilchenzwerge“ hat mit 200 bis 300 Quadratmetern eine Oberfläche von der Größe eines Reihenhausgartens) – und genau dort finden die elektrochemischen Reaktionen statt, die durch die Metalle katalysiert werden. Bei der Synthese der Metallpartikel setzen die Mülheimer Max-Planck-Forscher im Vergleich zu anderen Arbeitsgruppen auf eine ungewöhnliche Methode. Sie stellen zunächst Nanoteilchen aus Metalloxiden her und reduzieren diese in einem zweiten Schritt zu metallischen Partikeln. Das Rezept aus der Labor-Küche der anorganischen Chemiker ist bestechend einfach: Metallsalze, wie zum Beispiel Platinchlorid (PtCl_4), lassen sich in Wasser lösen. Die Chemiker setzen die Base Natriumcarbonat (Na_2CO_3) hinzu und erhitzen die Lösung dann auf 60 bis 80 Grad Celsius. Norma-

lerweise würden sich jetzt dicke Klumpen aus Platinoxid (PtO_2) bilden, die zur Weiterverarbeitung völlig ungeeignet wären. Ein kleiner Trick hilft den Forschern jedoch weiter: Versetzt man die Metallsalz-Lösung mit einem Tensid, dem wichtigsten Bestandteil von Seifen und Waschmitteln, verhindern die Tensid-Moleküle durch Anlagerung eine „Verklumpung“. Das Ergebnis sind Metalloxid-Nanoteilchen, die zu Beschichtungen für Brennstoffzellen-Elektroden weiter verarbeitet werden können. Dazu wird das Metalloxid auf einem Trägermaterial fixiert – das können feine Rußkörnchen sein, die zu einer porösen Elektrode zusammengepresst werden – und anschließend zum Metall reduziert.

EINFACHE REZEPTE AUS DER CHEMIE-KÜCHE

„Das ist eigentlich simple Becherglas-Chemie“, sagt Manfred Reetz. Tatsächlich sind die bislang gängigen Verfahren zur Produktion von Nanopartikeln aus Metallen wesentlich aufwändiger. Sie funktionieren meist nur unter Ausschluss von Luftsauerstoff und erfordern organische Lösungsmittel, die nach dem Gebrauch speziell entsorgt werden müssen. Weil das Mülheimer Verfahren mit wässrigen Lösungen auskommt, ist es umweltfreundlicher als vergleichbare Methoden. Nanopartikel aus Platin, Ruthenium, Osmium und Iridium eignen sich besonders gut als Katalysator in Brennstoffzellen, in denen Methanol verbrannt wird. Bei näherem Hinsehen offenbaren die Platin-Partikel noch eine weitere für einen Katalysator günstige Eigenschaft (Abb. F): die Größe der Nanopartikel variiert kaum, was eher ungewöhnlich ist. Die Nanopartikel sind schließlich nur knapp zwei Milliardstel Meter (2×10^{-9} m) groß. Diese Präzision ermöglicht es, Katalysatoren mit genau reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen. In ausgedehnten Versuchsreihen sollen die neuen Metallverbindungen zeigen, ob sie sich tatsächlich für die technische Anwendung in Membran-Brenn-

stoffzellen eignen; die Forscher prüfen dabei vor allem die elektrochemischen Eigenschaften und die Stabilität ihrer Nanoteilchen.

STROM NICHT MEHR NUR AUS DER STECKDOSE

Nicht nur die Automobilindustrie könnte von der Entwicklung neuer Materialien für Brennstoffzellen profitieren. Seit einigen Jahren arbeiten viele Wissenschaftler und Ingenieure auch an so genannten Festoxid-Brennstoffzellen, die sich als kleine Kraftwerke eignen, um beispielsweise Strom für ein Wohnhaus zu produzieren. Als Separatoren kommen hier anstelle von Kunststoffmembranen hauchdünne Keramikplatten zum Einsatz. Die Zellen arbeiten wasserfrei bei 700 bis 1000 Grad Celsius; sie können nicht nur mit Wasserstoff, sondern auch mit Erdgas betrieben werden. Das Wasser bzw. das Gemisch aus Wasser und Kohlendioxid, das als Reaktionsprodukt bei der Verbrennung entsteht, entweicht als sehr heißer Dampf. Diese Wärmeenergie lässt sich zusätzlich nutzen, etwa zur Warmwasser-Aufbereitung oder um eine Dampfturbine anzutreiben. Experten schätzen, dass auf diese Weise rund 70 Prozent der ursprünglich im Brennstoff gespeicherten Energie als elektrische Energie zur Verfügung stehen kann – ein Wert, von dem Stromerzeuger, die herkömmliche Technik einsetzen, bislang nur träumen können. Allerdings gilt für Festoxid-Brennstoffzellen das gleiche wie für Membran-Brennstoffzellen: Nur unermüdliche Grundlagenforschung wird maßgeschneiderte Materialien hervorbringen, die aus den heutigen Prototypen zuverlässige und bezahlbare Serienprodukte machen. An Ideen für mögliche Einsatzgebiete im Alltag fehlt es jedenfalls nicht. Bereits heute tüfteln Forscher an Laptops und Handys, die ihren Strom aus winzigen Brennstoffzellen beziehen.

Schlagwörter: Oxidation/Reduktion, Knallgasreaktion, Wasserstoffbrückenbindung, Heterozyklen, Katalysator, Metall-Nanopartikel

Lesempfehlung: MaxPlanckForschung – Das Wissenschaftsmagazin der Max-Planck-Gesellschaft, Ausgabe 1/2001

Internet: www.diebrennstoffzelle.de;

www.chemieunterricht.de/dc2/fc/

DIE „MAX“-REIHE auch unter www.mpg.de

BIOMAX, GEOMAX und TECHMAX erscheinen jeweils zweimal im Jahr. In dieser Reihe bereitet die Max-Planck-Gesellschaft aktuelle Forschungsergebnisse aus ihren Instituten vor allem für die Zielgruppe Lehrer und Schüler auf.