

Energietechnologie: Elektrochemie gegen Wärmekraftmaschinen – ein Tribut an Wilhelm Ostwalds visionäre Aussagen

Julia Kunze und Ulrich Stimming*

Brennstoffzellen · Carnot-Prozess · Elektrochemie ·
Energietechnologie · Wärmekraftmaschinen

Wilhelm Ostwald gewidmet

1. Einleitung

Unsere derzeitige Situation in Bezug auf die wichtigsten fossilen Energieträger und den Energieverbrauch ist charakterisiert durch begrenzte Reserven und Ressourcen sowie durch Emissionsprobleme beim Verbrauch von Rohöl, Erdgas, Kohle und Uran als Primärenergieträger. Gleichzeitig ist der weltweite Energiebedarf von 8.3 Millionen Gigawattstunden (GWh) im Jahr 1980 auf 18.9 Millionen GWh im Jahr 2006 gestiegen und wird auf 30.7 Millionen GWh im Jahr 2030 geschätzt.

Das Energiemanagement stellt die Gesellschaft hier vor ein komplexes Problem. Eine Erhöhung der Anteile erneuerbarer Energien wie Wind-, Sonnen- und Wellenenergie erschwert das Netzmanagement; daher ist die Erzeugung elektrischer Energie nur ein Teil der Herausforderung. Das Management und die Speicherung elektrischer Energie werden entscheidend für die Sicherung der derzeitigen Netzqualität sein.

Heutzutage erfahren Energiewandlungsprozesse aus zwei Gründen besondere Aufmerksamkeit: wegen der begrenzten Verfügbarkeit von Primärenergieträgern sowie wegen der Tatsache, dass bei diesen Prozessen Verunreinigungen mit lokalen wie auch globalen Auswirkungen auf die Umwelt freigesetzt werden. Energiewandlungsprozesse zur Stromgewinnung haben üblicherweise nur einen Wirkungsgrad von wenig mehr als 30 %; mehr als zwei Drittel der Primärenergien gehen also als Hitze oder in Form chemischer Produkte verloren. Konventionelle Prozesse, wie diejenigen in auf Wärmekraftmaschinen basierenden Kraftwerken, sind Volumenprozesse, z.B. die Verbrennung, die mechanische und dann elektrische Energie erzeugt. Andere Technologien wie die Photovoltaik und die Elektrochemie (Batterien, Brenn-

stoffzellen, Superkondensatoren) basieren auf einer Übertragung der Energie und/oder Ladung über Grenzflächen. Die thermodynamische Effizienz von Grenzflächenreaktionen ist gewöhnlich viel höher als die Arbeitsleistung von Wärmekraftmaschinen, die durch die Carnot-Effizienz limitiert ist.

Dieser Essay hat Methoden zur Erzeugung und Speicherung von Energie zum Thema, die zum einen auf dem Carnot-Zyklus und zum anderen auf elektrochemischen Prozessen basieren. Das Ziel ist, beide Alternativen kritisch zu vergleichen und ihre Vor- und Nachteile aufzuzeigen. Einer der ersten Wissenschaftler, denen der Einfluss und die Wichtigkeit von Energieumwandlung und -speicherung bewusst wurde, war der Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald (1853–1932), seinerzeit Professor am ersten Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Universität Leipzig. Die Ansichten Ostwalds und die der heutigen Gesellschaft zum Thema Energiewandlung werden in diesem Essay dargestellt, um die Entwicklung der Meinungen des 18. Jahrhunderts bis heute widerzuspiegeln und wichtige Fragen in diesem Kontext aufzuzeigen.

2. Klassische Kreisprozesse von Wärmekraftmaschinen

Thermodynamische Überlegungen führten zu den ersten Wärmekraftmaschinen, die für die Produktion von mechanischer oder elektrischer Energie genutzt wurden. Seit dem 18. Jahrhundert fungierten konventionelle Dampfmaschinen als Quelle mechanischer Energie; wesentliche Beiträge zu dieser Technik kamen von James Watt. 1882 nutzten die ersten kommerziellen Stromerzeugungsstationen in London und New York Dampfmaschinen.^[1]

1894 sagte Ostwald eine technische Revolution durch die Brennstoffzelle voraus, die selbst die Erfindung der Dampfmaschine in den Schatten stellen sollte. Ostwalds Voraussetzungen zum Trotz dienen Wärmekraftmaschinen der ersten Generation noch heute als Kraftwerke. Einen Fortschritt brachte die Einführung kombinierter Kraftwerke, die mehrere Zyklen bei unterschiedlichen Temperaturen kombinieren und so einen wesentlich höheren Systemwirkungsgrad erreichen. Wärmekraftmaschinen können nur einen Teil der verfügba-

[*] Prof. Dr. U. Stimming
Physik Department E19, Technische Universität München
James-Frank Straße 1, 85748 Garching (Deutschland)
Fax: (+ 49) 89-289-12530
E-Mail: stimming@ph.tum.de

Dr. J. Kunze
Physik Department E19, Institute for Advanced Study (IAS),
Technische Universität München
James-Frank Straße 1, 85748 Garching (Deutschland)

ren Energie nutzen (normalerweise 35–41 %), die Restwärme wird im Allgemeinen nicht genutzt. In kombinierten Kraftwerken oder kombinierten Gasturbinen produziert ein Gasturbinengenerator Strom, und zusätzlich wird die Abwärme zur Dampferzeugung genutzt, um eine Dampfturbine zur Stromerzeugung zu betreiben. Dieser Schritt erhöht den Wirkungsgrad der Stromproduktion auf etwa 60 %, da der Temperaturunterschied zwischen Ein- und Ausgang größer ist, was automatisch zu einem höheren Carnot-Wirkungsgrad führt. Die meisten modernen Kraftwerke in Europa und Nordamerika beruhen auf diesem Prinzip.

Wird die Abwärme eines herkömmlichen thermischen Kraftwerks z. B. zum Heizen einer Siedlung genutzt, spricht man von Kraft-Wärme-Kopplung. Diese Wärmenutzung führt zu einer zusätzlichen Wirkungsgraderhöhung um 40–50 % und letztlich zu einem Gesamtwirkungsgrad von bis zu 90 %. Diese Technik wird in Braun- und Steinkohle- sowie in Atomkraftwerken angewendet.

Oftmals werden anstelle von stationären Kraftwerken aber auch mobile Motoren benötigt. Die bekanntesten sind der Viertakt(Otto)-, der Diesel- und der Stirlingmotor. Das erste Patent auf den Viertaktmotor wurde 1854 von Eugenio Barsanti und Felice Matteucci eingereicht, ein Prototyp folgte 1860. Konzipiert wurde es 1862 durch den französischen Ingenieur Alphonse Beau de Rochas. Der deutsche Ingenieur Nicolaus Otto entwickelte als erster einen funktionierenden Viertaktmotor. Deshalb wird das Viertaktprinzip heute als Otto-Kreisprozess bezeichnet, und auf Zündkerzen basierende Viertakter werden meist Ottomotoren genannt; sie sind Verbrennungskraftmaschinen. Heute sind die Verbrennungsmotoren in Autos, LKWs, Motorrädern, Flugzeugen, Baufahrzeugen und vielen anderen Fortbewegungsmitteln meist Viertaktmotoren. Die vier Takte bestehen aus Ansaugen, Verdichtung, Verbrennung (Leistung) und Ausströmen. Zwei Kurbelwellenumdrehungen sind pro Arbeitszyklus eines Benzin- oder Dieselmotors notwendig. Die Takte beginnen am oberen Totpunkt, wenn der Kolben am weitesten von der Kurbelwellenachse entfernt ist. Beim Einsaugen bewegt sich der Kolben nach unten und bildet so einen Unterdruck im Zylinder. Ein Kraftstoff/Luft-Gemisch wird durch das Einlassventil in den Zylinder gesaugt. Das Einlassventil schließt sich, und im Kompressionstakt wird die Kraftstoff/Luft-Mischung verdichtet. In einem Benzin- oder Ottomotor wird das Benzin/Luft-Gemisch fast am Ende des Kompressionsvorgangs mithilfe einer Zündkerze entzündet, und der Kolben wird durch die Kraft der Explosion nach unten gedrückt (Leistungstakt). Die Produkte der Verbrennung werden im Auslasshub von dem sich nach oben bewegenden Kolben über das Auslassventil herausgedrückt (Abbildung 1 a).^[2]

Dieselmotoren beruhen auf der Selbstentzündung des Kraftstoff/Luft-Gemischs. Die Drücke im Dieselmotor sind weit größer als jene im Ottomotor, und somit wird hier keine Zündkerze benötigt. In die Brennkammer wird zunächst nur Luft eingeführt, die sich durch Kompression auf bis zu 550 °C aufheizt. Jetzt wird der Kraftstoff eingespritzt, der dabei kleine Tröpfchen bildet. Die heiße Luft verdampft sofort Teile des Kraftstoffs, und schließlich entzündet sich der Dampf. Das Wort „Diesel“ kommt von Rudolf Christian Karl

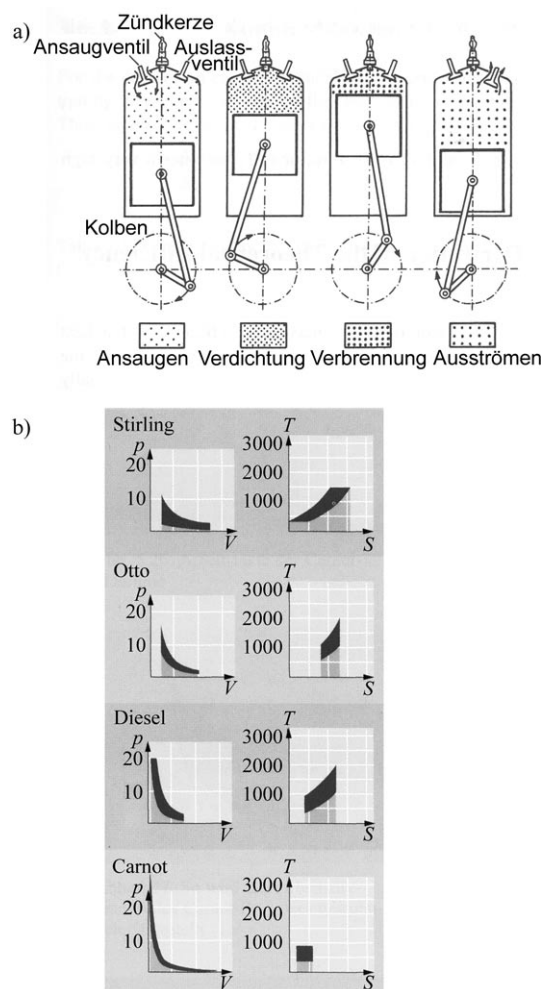


Abbildung 1. a) Verbrennungskraftmaschine.^[2] b) Arbeitsdiagramme von Wärmekraftmaschinen in p,V - und T,S -Darstellung. Das p,V -Diagramm zeigt die Vorgänge innerhalb des Zylinders; die Arbeit pro Umlauf wird durch die dunkle Fläche verdeutlicht. Das T,S -Diagramm zeigt Arbeit (dunkle Fläche) und verlorene Energie (hellgraue Fläche) direkt.^[4]

Diesel, der 1892 den Dieselmotor erfand. Ursprünglich wollte er Kohlenstaub als Brennstoff verwenden, aber auch verschiedene Öle, einschließlich Pflanzenöle, dienten als Kraftstoff.^[3]

Ein Stirlingmotor wandelt Wärmeenergie in mechanische Energie um, indem er wechselweise ein bestimmtes Gasvolumen bei unterschiedlichen Temperaturen komprimiert und entspannt. Erdacht wurde die Maschine 1816 ursprünglich als Konkurrent zur Dampfmaschine, allerdings war ihr praktischer Nutzen über ein Jahrhundert lang größtenteils auf häusliche Kleinanwendungen beschränkt. In den letzten Jahren gewannen Stirlingmotoren wegen der steigenden Kraftstoffpreise, wegen der Aussicht auf das Erreichen des globalen Ölfördermaximums und wegen des Klimawandels wieder an Bedeutung. Stirlingmotoren sind mit allen erneuerbaren Energieformen und Kraftstoffquellen kompatibel. Die Stirlingmaschine zeichnet sich durch ihren hohen Wirkungsgrad, ihren ruhigen Betrieb sowie die Nutzung der

Abwärme aus. Sie ist eine regenerative Wärmekraftmaschine mit geschlossenem Kreislauf, in der sich ein permanent gasförmiges Arbeitsmedium befindet. Als Kraftmaschine mit äußerer Verbrennung isoliert sie das Arbeitsmedium von der externen Wärmequelle. Ein erneuerbarer Wärmetauscher im Inneren erhöht den thermischen Wirkungsgrad, um sich dem limitierenden Carnot-Wirkungsgrad anzunähern. Der Abhitzeverwerter, die Schlüsselkomponente der Erfindung von Robert Stirling, arbeitet wie ein thermischer Kondensator und unterscheidet Stirlingmotoren von allen anderen Heißluftmotoren mit geschlossenem Kreislauf. Theoretisch kann der Stirling-Kreisprozess den Wirkungsgrad eines Carnot-Kreisprozesses erreichen, also den höchstmöglichen Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine; allerdings ist eine reale Stirlingmaschine immer noch alles andere als ideal.

Erste Kritik an Wärmekraftmaschinen wegen ihres limitierenden Carnot-Wirkungsgrades wurde von Wilhelm Ostwald geübt. Probleme in der Praxis reduzieren den Wirkungsgrad einer Dampfmaschine, wegen der Grenzen in der konvektiven Wärmeübertragung und in der viskosen Strömung (Reibung). Mechanische Gesichtspunkte, beispielsweise Limitierungen durch die verwendeten Materialien – wie nichtideale Eigenschaften des Arbeitsgases, thermische Leitfähigkeit, Bruchfestigkeit, Kriechverhalten, Zerreißfestigkeit und Schmelzpunkt –, müssen berücksichtigt werden.

Abbildung 1 b zeigt Arbeitsdiagramme von Wärmekraftmaschinen in p, V - und T, S -Darstellung.^[4] Die p, V -Diagramme stellen die Prozesse in einer Wärmekraftmaschine am besten dar, weil die Arbeit, die geliefert oder verbraucht wird, direkt durch die Fläche $\int p dV$ sichtbar wird. Die entsprechende Darstellung für einen realen Motor hat eine rundliche Form und kann in vier Segmente unterteilt werden: die Isotherme, Adiabate, Isobare und Isochore. In einem Ottomotor heizt die Verbrennung das Kraftstoff/Luft-Gemisch von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 auf. Anschließend wird der Kolben vom heißen Gas adiabatisch vorwärts bewegt und auf T_3 abgekühlt. Nach dem Abgasausstoß und dem Ansaugprozess einer neuen Mischung bei T_4 wird die Mischung durch den Kolben komprimiert, wobei ein Teil der zuvor gewonnenen Energie verloren geht. Durch diese adiabatische Kompression wird das Treibstoff/Luft-Gemisch auf T_1 aufgeheizt, und der Kreisprozess kann von vorne beginnen. Im Dieselmotor ist die obere Ecke des Otto-Kreisprozesses fast isobar isoliert. Im Stirlingmotor ist die Luft einmal in Kontakt mit einer Wärmequelle und einmal mit einem Wasserkühler. Näherungsweise führt dies zu einer isochoren Erhöhung oder Herabsetzung des Drucks mit einer folgenden isothermen Expansion oder Kompression. In jedem Zyklus leistet das Gas Arbeit während der Expansion, die durch die Fläche unter der oberen Kurve im p, V -Diagramm bestimmt werden kann. Danach muss es in den Anfangszustand zurückgeführt werden, indem man die Energie aus der Fläche unterhalb der unteren Kurve zuführt. Die effektive Arbeit ergibt sich aus der Differenz, also der durch die Kurven eingeschlossenen Fläche.

In Abbildung 2 ist der ideale Carnot-Kreisprozess genauer dargestellt. Er besteht aus zwei Adiabaten und zwei Isothermen. Während der isothermen Zyklen ist der Dampf entweder im Kontakt mit dem Brennraum (T_2) oder mit dem

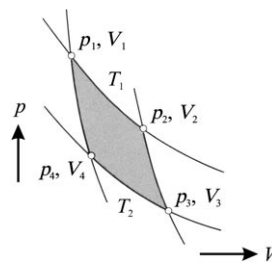


Abbildung 2. Carnot-Prozess. $p_1, V_1 \rightarrow p_2, V_2$: isotherme Expansion, $p_2, V_2 \rightarrow p_3, V_3$: adiabatische Expansion, $p_3, V_3 \rightarrow p_4, V_4$: isotherme Kompression, $p_4, V_4 \rightarrow p_1, V_1$: adiabatische Kompression.^[4]

Kondensator (T_1). Während des adiabatischen Zyklus hat der Kolben keinen Wärmekontakt. Der Carnot-Wirkungsgrad ist eine Funktion der Temperaturen T_1 und T_2 . T_1 kann wegen der Materialeigenschaften nicht willkürlich hoch sein; die Differenz $T_1 - T_2$ kann wegen Wärmeleitung im Motor ebenfalls nicht sehr groß werden.

Mit der Translationsenergie $3/2 RT$ von einem Mol Gas kann die Leistung eines Carnot-Motors gemäß den Gleichungen (1) und (2) beschrieben werden. T_1 ist die Temperatur vor der Kompression und T_2 die Temperatur nach der Expansion ($T_1 > T_2$). Der thermische Wirkungsgrad kann somit nach den Gleichungen (3a) und (3b) berechnet werden.

$$W_{\text{Ausgang}} = 3/2 R(T_1 - T_2) \quad \text{und} \quad (1)$$

$$W_{\text{Eingang}} = 3/2 RT_1 \quad (2)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{Ausgang}}}{W_{\text{Eingang}}} = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \quad \text{oder} \quad (3a)$$

$$\eta = \frac{T_{\text{heiß}} - T_{\text{kalt}}}{T_{\text{heiß}}} = 1 - \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{heiß}}} \quad (3b)$$

Eine Brennstoffzelle gehorcht nicht den Regeln eines Carnot-Kreisprozesses, der den Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen immer auf weit unter 100 % senkt. Dies sagte Wilhelm Ostwald voraus:

„Der Weg nun, auf welchem diese größte aller technischen Fragen, die Beschaffung billiger Energie, zu lösen ist, dieser Weg muss von der Elektrochemie gefunden werden.“

„Haben wir ein galvanisches Element, welches aus Kohle und dem Sauerstoff der Luft unmittelbar elektrische Energie liefert (...), dann stehen wir vor einer technischen Umwälzung, gegen welche die bei der Erfindung der Dampfmaschine verschwinden muss. Denken wir nur wie (...) sich das Aussehen unserer Industrieorte ändern wird! Kein Rauch, kein Ruß, kein Dampfkessel, keine Dampfmaschine, ja kein Feuer mehr (...), denn Feuer wird man nur noch für die wenigen Prozesse brauchen, die man auf elektrischem Wege nicht bewältigen kann, und deren werden täglich weniger werden.“^[5]

„... Bis diese Aufgabe in Angriff genommen wird, wird noch einige Zeit vergehen. Aber dass es sich hier nicht um eine unpraktische Gelehrtenidee handelt, glaube ich allerdings annehmen zu dürfen.“^[5]

Mit beiden Annahmen hatte Ostwald vollkommen recht.

3. Elektrochemische Systeme

3.1. Energiewandlung und -speicherung

Alternativ zu konventionellen Carnot-Wärmekraftmaschinen können heutzutage elektrochemische Systeme zur Energieerzeugung und -speicherung eingesetzt werden. Dabei finden elektrochemische Energiewandlungsprozesse Anwendung in Batterien und Brennstoffzellen. Die Energiespeicherung ist dabei verbunden mit dem Einsatz von wiederaufladbaren Batterien und von Superkondensatoren sowie mit der Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse und von Methanol aus elektrochemisch gewonnenem Wasserstoff und CO_2/CO -reichem Synthesegas. Während der Kreisprozess einer Wärmekraftmaschine auf einer Volumenänderung basiert, beruhen alle elektrochemischen Systeme für den Einsatz zur Energiewandlung und -speicherung auf Grenzflächenreaktionen. Dies macht sie abhängig von der Beschaffenheit sowie den physikalischen und chemischen Eigenschaften der entsprechenden Oberfläche.

Eine Batterie oder Voltaische Zelle besteht aus einem oder mehreren elektrochemischen galvanischen Elementen, die chemische Energie speichern und diese in elektrische Energie umwandeln können. Seit der Erfindung der ersten Voltaschen Säule im Jahre 1800 ist die Batterie zu einer gebräuchlichen Energiequelle für viele private und kommerzielle Anwendungen geworden. Der Name „Batterie“ geht hierbei auf Benjamin Franklin zurück, für eine Anwendung mehrerer „Leidener Flaschen“, einer frühen Form des Kondensators.

Wilhelm Ostwald erkannte schon früh die Notwendigkeit, Energie möglichst platzsparend zu speichern. Er beschrieb die Bedeutung der Verwendung von Batterien als elektrochemischen Speichermedien folgendermaßen: „Eine andere hinlänglich wichtige Frage ist z. B. die Frage nach den Akkumulatoren, d. h. nach der besten Aufspeicherung der elektrischen Energie. Wir haben das Problem zu lösen, in einem möglichst kleinen Raum und Gewicht ein Maximum von Energie aufzuspeichern“.^[5]

Ostwalds Ideen zur Speicherung elektrischer Energie in Batterien waren zu jener Zeit revolutionär. Er war sogar so leidenschaftlich bei der Sache, dass er seinem Haus in der Stadt Großbothen den Namen „Landsitz Energie“ gab.^[6]

Es gibt verschiedene Typen von Batterien, zum einen nicht aufladbare Batterien (Primärbatterien), in denen die chemische Energie zu Beginn gespeichert wird und deren Entladereaktion über die Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche nicht reversibel ist, zum anderen wiederaufladbare Batterien oder Akkumulatoren (Sekundärbatterien) mit einer reversiblen Entladereaktion.

Im 19. Jahrhundert wurde noch nicht zwischen Batterien und Brennstoffzellen unterschieden. Ihre Definitionen wurden jedoch später verfeinert: Eine Batterie wandelt und speichert elektrische Energie und repräsentiert damit ein thermodynamisch geschlossenes System; Energiespeicherung und -wandlung finden hier an ein und demselben Ort statt. Brennstoffzellen hingegen sind offene Systeme, in denen Anode und Kathode reine Ladungsübertrittsmedien darstellen. Die für die Redoxreaktion nötigen Spezies werden der

Zelle von außen zugeführt. Dies kann sowohl über die Umgebung geschehen, z. B. in Form von Sauerstoff aus der Luft, als auch über einen angeschlossenen Speichertank für Treibstoffe wie Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe. Die Energiespeicherung (im Tank) und die Energiewandlung (innerhalb der Brennstoffzelle) sind somit lokal entkoppelt.

Doch nicht alle Systeme fallen unter diese Definitionen – es gibt auch Hybride, wie Metall-Luft-Batterien, die aus einer Batterieelektrode (metallische Anode) und einer Brennstoffzellenelektrode (Luftkathode) bestehen. Auch Redox-Flow-Batterien zählen zu den Hybridsystemen. Sie sind eine Art wiederaufladbare Batterie, in der ein flüssiger Elektrolyt mit einer oder mehreren gelösten elektroaktiven Spezies durch eine elektrochemische Zelle fließt. Zusätzlicher Elektrolyt wird extern, meist in Tanks, gespeichert und durch die Zelle des Reaktors gepumpt. Das bekannteste Beispiel einer Redox-Flow-Batterie ist die Chrom-Eisen-Batterie, deren aktive Spezies Fe^{3+} - und Cr^{2+} -Ionen sind. In solchen Redox-Speichern wird das mechanische Altern der Akkumulator-elektrode verhindert. Flow-Batterien können durchgehend aufgeladen werden, indem der Elektrolyt ersetzt wird, während gleichzeitig die verwendeten Spezies zurückgewonnen werden. Aufgrund der sich überschneidenden Eigenschaften von Batterien und Brennstoffzellen wird heute in Erwägung gezogen, beide Systeme in einer Definition zu vereinen und die Differenzierung in Batterie und Brennstoffzelle wieder aufzuheben.

Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Wandler, der elektrische Energie über einen Brennstoff auf der Anodenseite und ein Oxidationsmittel auf der Kathodenseite erzeugt, die in Gegenwart eines Elektrolyten reagieren. Brennstoffzellen können kontinuierlich betrieben werden, solange der nötige Fluss von Reaktanten und Reaktionsprodukten aufrecht erhalten wird, und sind daher thermodynamisch offene Systeme. Eine Vielzahl von Brennstoffen und Oxidationsmitteln kommt in Brennstoffzellen zum Einsatz. In der Wasserstoffzelle werden z. B. Wasserstoff als Brennstoff und Luftsauerstoff als Oxidationsmittel genutzt. Andere Brennstoffe sind Kohlenwasserstoffe und Alkohole, als Oxidationsmittel werden auch Chlor und Chlordioxid eingesetzt.^[7] Das Prinzip der Brennstoffzelle ist seit mehr als 165 Jahren bekannt. 1838 entdeckte Christian Friedrich Schönbein, dass zwischen zwei Platindrähten eine Spannung anliegt, wenn diese sich in einem Elektrolyten befinden und ein Draht von Wasserstoff und der andere von Sauerstoff umgeben ist. Schönbein publizierte seine Ergebnisse unter dem Titel: „Die voltaische Polarisation gewisser Flüssigkeiten und Festkörper“. Dieser neue Effekt wurde ausführlicher von Sir William Robert Grove untersucht, der als erster eine brauchbare Brennstoffzelle entwickelte. Dazu schaltete er mehrere Zellen in Serie und nannte das System „Gasbatterie“. Die weitere Entwicklung dieses Konzeptes hin zu einer effizienten Stromquelle gestaltete sich aber derart schwierig, dass es 100 Jahre dauern sollte, bis ein nennenswerter Fortschritt erzielt werden konnte. Durch die Erfindung des elektrischen Dynamos von Werner von Siemens im Jahre 1867 wurden die Brennstoffzellen praktisch komplett ersetzt, denn Generatoren waren effiziente Energiequellen, die Elektrizität in fast unbegrenzter Menge bereitstellten.

Brennstoffzellen haben das Potenzial für eine sehr effiziente Umwandlung von chemischer in elektrische Energie; aktuell sind, je nach Brennstoff und Betriebsbedingungen, Wirkungsgrade von bis zu 65 % erreichbar. Brennstoffzellen können andere Technologien ersetzen oder mit diesen kombiniert werden, z. B. mit Verbrennungsmotoren zur Erzeugung von Strom und Wärme (oder Kälte) im Rahmen stationärer oder mobiler Anwendungen. In Abbildung 3 wird

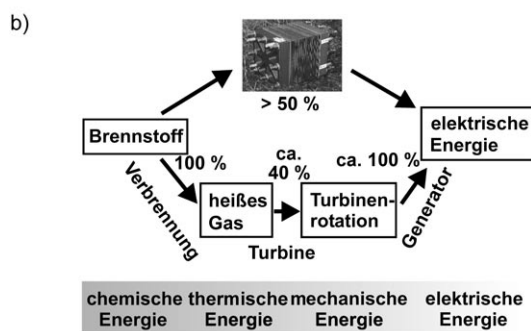
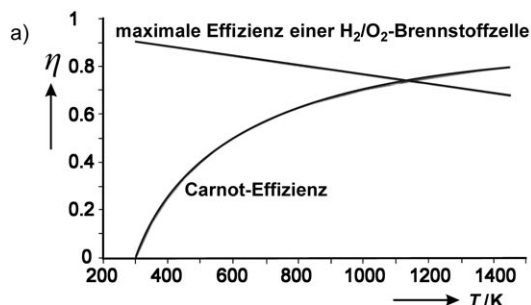


Abbildung 3. a) Idealer thermodynamischer Wirkungsgrad einer Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC) im Vergleich zu dem eines Carnot-Prozesses. b) Vergleich von Kraft-Wärme-Kopplung und einer Brennstoffzelle.

der thermodynamische Wirkungsgrad der Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle mit dem des Carnot-Prozesses verglichen. Zukünftig sind Brennstoffzellen möglicherweise in der Lage, bei der Umwandlung von Brennstoff in elektrische Energie Wirkungsgrade von mehr als 70 % zu erreichen. Der Unterschied zwischen theoretisch möglicher und tatsächlich erreichbarer Energiespeicherkapazität hängt von mehreren Faktoren ab: 1) von stationären Teilen des Systems, wie leitenden Verdünnungsmitteln, Stromableitern, Gehäusen usw., die für den Betrieb nötig sind; 2) von internen Widerständen zwischen Elektroden und Elektrolyten und zwischen anderen Zellen-/Batteriekomponenten, aus denen interne Verluste resultieren; und 3) von einer limitierten Umsetzung der aktiven Spezies, z. B. wegen des Austretens von Teilen des Brennstoffes vor der Reaktion aus der Zelle oder wegen einer Passivierung der Elektrode, die dadurch teilweise elektrochemisch inaktiv wird.

Brennstoffzellen bieten die sauberste Form der Stromerzeugung, sind geräuschlos im Betrieb und können räumliche Nähe bei der Anwendung eingesetzt werden. Sie produzieren deutlich weniger Treibhausgase und sind effizienter bei der

Umwandlung von Brennstoff in elektrischen Strom als Dieselgeneratoren oder thermische Kraftwerke. Brennstoffzellen sind gut für eine kontinuierliche Stromerzeugung geeignet, nicht aber für schwankenden Leistungsbedarf. Für Anwendungen, die eine variable Leistungsverorgung benötigen, z. B. bei einem Automobilantrieb, kann die Brennstoffzelle in einer Hybrid-Konfiguration mit einer Batterie oder einem Kondensator gekoppelt werden. Während die Brennstoffzelle die Grundlast abdeckt, sorgt die Batterie oder der Kondensator für den Beschleunigungsvorgang und die Bremskraft-rückgewinnung sowie den eigentlichen Startvorgang.

Zurzeit sind verschiedene Formen der Brennstoffzelle in der Entwicklung, darunter als wichtigster Vertreter die Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC; Abbildung 4). PEMFCs sind Niedertemperatur-Brennstoffzellen, die für stationäre, portable und mobile Anwendungen entwickelt werden. Ihre namensgebende Besonderheit ist die so genannte Membran-

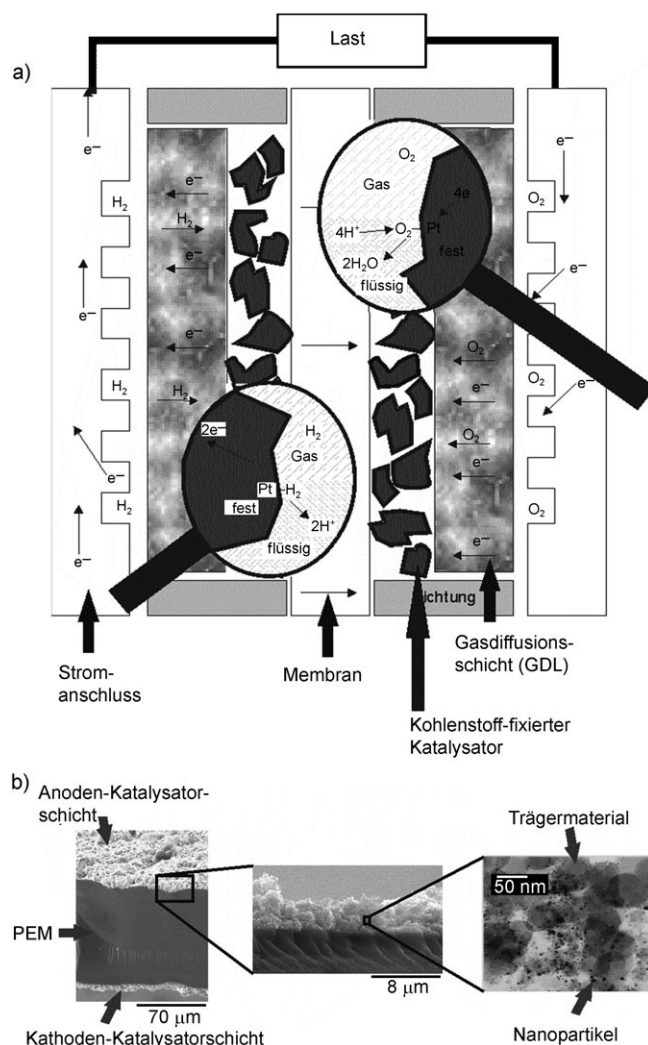


Abbildung 4. a) PEM-Brennstoffzelle mit Stromanschluss, Membran (PEM), Kohlenstoff-fixiertem Katalysator und Gasdiffusionsschicht (GDL). b) Schnittbild einer Elektrode (MEA), REM-Bild einer Standard-MEA mit Pt-Nanopartikeln auf Vulcan XC72, Nafion-Membran als Standard-PEM.

Elektroden-Anordnung (membrane electrode assembly, MEA). Diese besteht aus Gasdiffusionsschichten (Carbonfaser-Stoff), einer speziellen, protonenleitenden Membran (typischerweise Nafion) sowie einer Anoden- und Kathodenschicht. In einer solchen Niedertemperatur-Brennstoffzelle (50–120°C) spielen Aktivierungsprozesse eine entscheidende Rolle.

Bei hohen Betriebsspannungen hängt der Leistungsausstoß einer Brennstoffzelle allein von den elektrokatalytischen Eigenschaften des Katalysators ab. Zu den Zielen der Katalysatorentwicklung gehören das Erreichen einer hohen elektrischen Leistungsdichte und Umwandlungseffizienz bei geringen Materialkosten. Bei hohen Leistungsdichten ($>1 \text{ W cm}^{-2}$) wären hohe Betriebsspannungen wünschenswert, denn bei $>0.8 \text{ V}$ wird die Stromdichte durch den Ladungsdurchtritt kontrolliert, und die abgegebene Wärme ist minimiert (Abbildung 5).^[8]

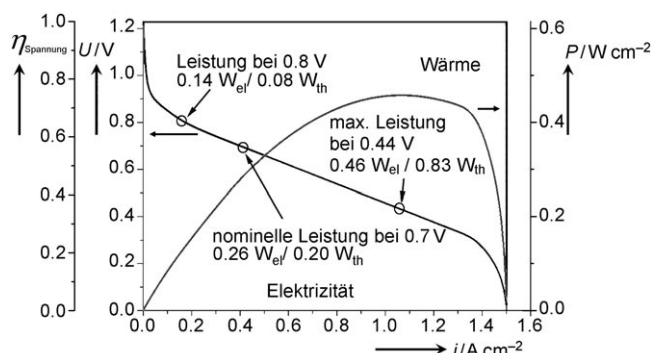


Abbildung 5. Umwandlung von chemischer Energie in Brennstoffzellen (Spannungseffizienz η_{Spannung} gegen Stromdichte i). Schwarze Linie: Zellspannung U , graue Linie: Leistungsdichte P .

Für das Erzielen hoher elektrischer Wirkungsgrade sollte man nicht die Nutzung der Abwärme anstreben; so ließe sich auch der Systemaufbau vereinfachen und die Brennstoffmenge (Wasserstoff) bei gleichen Strommengen reduzieren. Zur Gewährleistung niedriger Materialkosten sollte der Edelmetallanteil reduziert werden; somit müssen sowohl hocheffiziente Katalysatoren für Anode und Kathode eingesetzt als auch hohe Katalysatorausnutzungen angestrebt werden. Die Brennstoffzellenforschung muss sich ein tieferes Verständnis der zur elektrokatalytischen Aktivität beitragenden Parameter zum Ziel setzen, um sinnvolle Katalysatorstrukturen für Brennstoffzellen entwerfen zu können.

Hochtemperatur-Brennstoffzellen wie die Schmelzcarbonatbrennstoffzelle (molten carbonate fuel cell, MCFC) oder die Festoxidbrennstoffzelle (solid oxide fuel cell, SOFC) erzeugen Abwärme in höheren Temperaturbereichen ($T > 600^\circ\text{C}$). Dies kann zur Nebenerzeugung von Fernwärme (Wärmeentnahme), für Adsorptionskältemaschinen und in Wärmepumpen genutzt werden. Da die Energienachfrage für Wärme und Kälte im privaten Sektor komplementär über das Jahr verteilt ist, wäre dies eine nützliche Kombination. Abbildung 6 zeigt eine typische Energienachfrage in Wohngebieten.^[9]

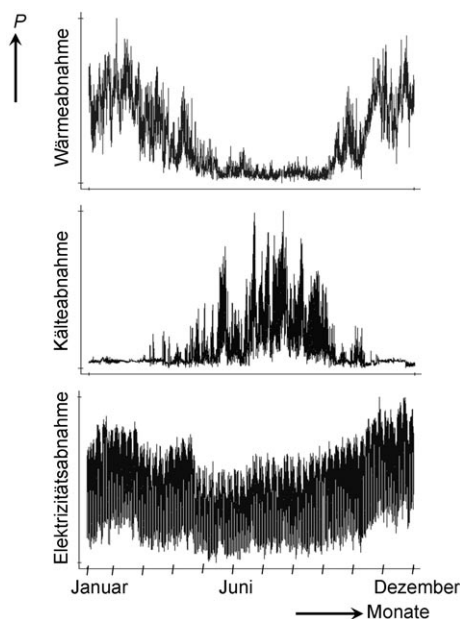


Abbildung 6. Typische Wärme-, Kälte- und Stromabnahmen von Wohngebieten über ein Jahr.

Eine weitere Form der Energiespeicherung ist die Elektrokatalyse, durch die Wasserstoff (Brennstoff) und Sauerstoff erzeugt werden können. Bei der Elektrokatalyse werden chemische Bindungen mithilfe von elektrischer Energie zerlegt, was eine Erhöhung der chemischen Energie zur Folge hat. Zur elektrochemischen Erzeugung von Wasserstoff verwendet man z.B. auf Platin basierende PEMFCs oder alkalische Hochtemperatur-Elektrolysesysteme auf Nickelbasis mit Wirkungsgraden um die 80 %. Wasserstoff könnte die Grundlage einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft sein. Der Wirkungsgrad der Wasserstoffspeicherung ist jedoch mit $<40\%$ kleiner als der von Batterien, die 60–70 % Effizienz für die Speicherung erreichen können. Einen Überblick über elektrochemische Energiespeicher liefert Abbildung 7.^[10]

In seinem Artikel in der *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie*^[5] äußerte sich Wilhelm Ostwald folgendermaßen: „Es ist gegenwärtig in weiten Kreisen der Technik bereits die Überzeugung verbreitet, dass gerade die wissenschaftliche Elektrochemie, wie sie sich in letzter Zeit entwickelt hat, berufen ist, der Technik bei ihrem Vordringen in das vielversprechende neue Land hilfreich zu sein und ihr die Wege zu zeigen.“

3.2. Mikroskopische Betrachtung der Elektrochemie

In einer weiteren Notiz beschreibt Wilhelm Ostwald den Wissenschaftler als Propheten zukünftiger Entwicklungen: „Fragen wir wie bei der Kunst nach der allgemeinsten Aufgabe der Wissenschaft, so lässt sich die Antwort noch kürzer geben: sie besteht im Prophezeien. Alle die mannigfaltige Arbeit, welche die Wissenschaft treibt, hat im letzten Ende das Ziel, uns die Möglichkeit zu geben, künftige Vorgänge vorauszusehen.“^[11] Auch wenn sich seine Vorhersagen gewissermaßen als wahr herausgestellt haben, fehlt es immer noch an hin-

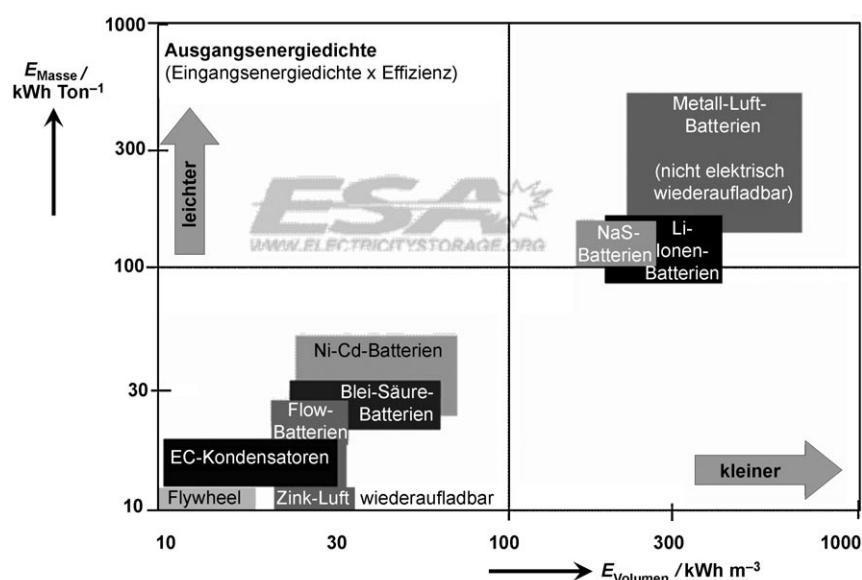


Abbildung 7. Überblick über elektrochemische Energiespeicher.

reichendem Verständnis der Mechanismen, die für die Leistungsmerkmale eines elektrochemischen Energiewandlers und -speichers (z. B. einer Brennstoffzelle) verantwortlich sind. Bekannt ist jedoch, dass dem Katalysator bei der Leistungsbetrachtung einer Brennstoffzelle eine wichtige Rolle zukommt.

Um einen tieferen Einblick in die Mechanismen im Inneren einer Brennstoffzelle zu erlangen, werden Modellkatalysatoren in Form von nanostrukturierten Elektroden untersucht, um die elektrokatalytischen Eigenschaften grundlegend zu verstehen. So ist es möglich, die Auswirkungen der Partikelgröße und der Verteilung des Edelmetallkatalysators sowie einen möglichen Einfluss des Trägermaterials genau zu untersuchen. Zahlreiche Studien an solchen Modellsystemen haben zum Ziel, die elektrokatalytischen Eigenschaften von Katalysatoren zu verstehen, und sind wichtig für ein rationales Katalysatordesign.^[12–32] Mögliche Parameter sind die Partikel-Partikel-Abstände, die morphologische Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung der Partikel sowie der Einfluss des Trägermaterials.

Kommerzielle Katalysatoren sind in der Regel auf einem Kohlenstoffträger fixiert, wie auf den Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Aufnahmen in Abbildung 8 zu sehen

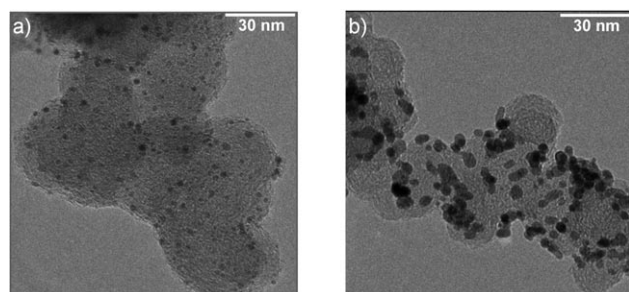


Abbildung 8. TEM-Aufnahmen von kommerziellen Katalysatoren.

- a) E-TEK mit 10 Gew.-% Platin auf Vulcan XC72,
b) E-TEK mit 40 Gew.-% Platin auf Vulcan XC72.

ist.^[33,34] Mithilfe der aus Modellsystemen gewonnenen Erkenntnisse sollten sich diese Katalysatoren in Zukunft verbessern lassen.

Meier und Goodman^[12] zeigten, dass die Bindungsenergie von Kohlenmonoxid und Sauerstoff auf kleinen Goldpartikeln, fixiert auf einem TiO_2 -Träger, höher ist als auf größeren. Janssens et al.^[13] führten dichtefunktionaltheoretische (DFT-)Rechnungen für Goldpartikel durch und konnten zeigen, dass deren katalytische Aktivität mit sinkender Partikelgröße zunimmt. Dies wurde auf niedrig koordinierte Goldatome zurückgeführt, denn im Regelfall adsorbieren weder CO noch Sauerstoff auf Au-Oberflächen. Bei der Untersuchung von Palladiumnanopartikeln auf einer Gold-elektrode mithilfe lokaler Reaktivitätsmessungen in Kombination mit DFT-Rechnungen durch Meier et al.^[14,15] ge-

lang es zum ersten Mal, die elektrokatalytischen Eigenschaften von einzelnen Nanopartikeln zu betrachten. Es wurde demonstriert, dass mit sinkender Partikelgröße (von 200 auf 6 nm) die Aktivität für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) um bis zu zwei Größenordnungen ansteigt. Dieser Befund wurde durch einen Deformations(Strain)-Effekt der Pd-Partikel erklärt, der auf die größere Gitterkonstante des Au(111)-Trägers zurückzuführen ist. Untersuchungen von Kibler^[16] sowie von Pandelov und Stimming^[17] zu Pd-Mono- und Submonoschichten auf einer Au(111)-Elektrodenoberfläche belegen einen Anstieg der HER-Aktivität für eine Verringerung der Palladiummenge; diese Befunde bestätigen diejenigen an einzelnen Pd-Partikeln.^[14,15]

Die Variation des Katalysatorträgers ermöglicht es, den Einfluss des Trägermaterials auf die Partikelaktivität zu bestimmen. Im Falle der HER zeigt sich, dass auf Au(111) fixierte Platinnanoinseln deutlich reaktiver sind als solche auf hoch geordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG). Besonders die Reaktivitätssteigerung im Bereich der Submonoschichten lässt auf eine Beteiligung des Trägermaterials an der HER schließen. Eine mögliche Erklärung dafür ist ein Überlaufen (spillover) der adsorbierten Wasserstoffatome von den Nanoinseln auf das Au-Substrat.^[35] Untersuchungen an Modellsystemen mit definierter Zusammensetzung, z. B. an Dimetallkatalysatoren, ermöglichen es, den Einfluss der chemischen Zusammensetzung eines Katalysators besser zu verstehen. Die Herstellung und Analyse von Modelloberflächen mit definierten Partikelgrößen wird zur Aufklärung des Einflusses der Teilchengröße beitragen. Die Studien zur Partikelinteraktivität in Abhängigkeit von der Partikelverteilung werden helfen, die Bedeutung des Abstandes zwischen den Teilchen auf dem Substrat zu verstehen.

Elektrokatalytische Reaktionen wie die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR), die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER), die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und die Methanoloxidationsreaktion (MOR) sind wichtig für technische Anwendungen^[36] und sind deshalb Gegenstand

zahlreicher Forschungsvorhaben. Cyclovoltammetriemessungen von nanostrukturierten Pd/Au(111)- und Pt/Au(111)-Oberflächen zeigen, dass die spezifische Aktivität von Pd und Pt auf Au(111) mit sinkender Bedeckung sowohl für die HER als auch für die HOR steigt.^[16,17,36] Bei der ORR steigt die Aktivität von Pd und Pt auf Au(111) jeweils mit zunehmender Bedeckung; somit scheint die spezifische Aktivität unabhängig vom Bedeckungsgrad zu sein.^[36,37] Die Aktivität von Pt auf Au(111) bezüglich der MOR steigt mit zunehmender Pt-Beladung. Die zunehmende Bedeckung führt zu einer Verringerung der Peak-Potentiale zu weniger positiven Werten.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der derzeitigen Energienachfrage sowie des stark zunehmenden Verbrauches ist es notwendig, konventionelle thermodynamische Volumenprozesse und elektrochemische Grenzflächenprozesse kritisch zu diskutieren und zu vergleichen. Momentan wird nur ein Drittel der Primärenergie in Nutzenergie, z.B. in Strom, umgewandelt. Die Verluste gehen mit einem hohen Verbrauch an fossilen Brennstoffen und starken CO₂-Emissionen einher. Berücksichtigt man wichtige elektrochemische Prozesse zur Energieumwandlung, können Verluste durch die Verwendung von Batterien und Brennstoffzellen und durch die Nutzung von Energiespeichern wie wiederaufladbaren Batterien, Superkondensatoren, der Wasserstoffproduktion über Elektrolyse und der Methanolproduktion reduziert werden.

Brennstoffzellen bieten die sauberste Stromproduktion und können hohe Wirkungsgrade bei der Erzeugung von elektrischer Energie aus Brennstoffen erzielen; allerdings können sie wegen ihrer hohen Kosten sowie schlechten Leistung, Haltbarkeit und Lebensdauer bisher noch nicht mit Wärmekraftmaschinen konkurrieren. Bis jetzt ist es nicht möglich, durch den Einsatz einzelner elektrochemischer Energiequellen Verbrennungskraftmaschinen zu ersetzen. Ein wettbewerbsfähiges System gegenüber Wärmekraftmaschinen kann aber durch eine Kombination vorhandener elektrochemischer Energiequellen realisiert werden. In solchen elektrochemischen Hybridsystemen würden Batterien und/oder Superkondensatoren hohe Leistung bereitstellen, und Brennstoffzellen würden Strom mit hohem Wirkungsgrad liefern. Um dieses Ziel zu erreichen, müssten die Kosten elektrochemischer Systeme allerdings erheblich verringert werden.

Vergleicht man volumetrische und Grenzflächensysteme, sieht man sich mit dem genuinen Problem der Geometrie konfrontiert und somit mit den Kosten pro Raum, der für beide Vorgänge benötigt wird. Dies ist eine der Erklärungen für den dauerhaften Erfolg von thermischen Systemen, im Gegensatz zu den auf Elektrochemie basierenden. Die Tatsache, dass ein Kohlekraftwerk Leistungen im Gigawatt-Bereich liefert und Brennstoffzellen höchstens Leistungen im Megawatt-Bereich, zeigt ein generelles Skalierungsproblem bei diesem Vergleich auf. Durch Dezentralisierung der Stromproduktion oder durch den Einsatz von Brennstoffzellen mit höheren Wirkungsgraden könnten diese Probleme gelöst werden. Zwar befinden sich entsprechende Strategien

bereits auf einem guten Weg, allerdings überwiegen bislang noch die Vorteile konventioneller Systeme.

Eingegangen am 2. Juli 2009

Online veröffentlicht am 5. November 2009

- [1] W. Z. Black, J. G. Hartley, *Thermodynamics*, Harper & Row, New York, **1985**, S. 339–429.
- [2] K. Kordesch, G. Simander, *Fuel Cells and their applications*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 43.
- [3] A. P. Chalkley, R. Diesel, *Diesel Engines for Land and Marine Work*, Constable & Co. Ltd., London, **1913**, S. 4,5,7.
- [4] H. Vogel, *Gerthsen Physik*, 18. Aufl., Springer, Berlin, 1999.
- [5] W. Ostwald, *Z. Elektrotech. Elektrochem.* **1894**, *1*, 122–125.
- [6] W. Ostwald, *Lebenslinien*, Klasing & Co. GmbH, Berlin, **1927**.
- [7] S. G. Meibuhr, *Electrochim. Acta* **1966**, *11*, 1301.
- [8] C. Cremers, U. Stimming, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] C. Schweigler, U. Stimming, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Die Originalabbildung findet sich unter: <http://electricity.ehclients.com/images/uploads/size.gif>, **2009**.
- [11] W. Ostwald, *Kunst und Wissenschaft*, Verlag von Veit & Comp., Leipzig, **1905**.
- [12] D. C. Meier, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1892.
- [13] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbaek, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 15.
- [14] J. Meier, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Faraday Discuss.* **2002**, *121*, 365.
- [15] J. Meier, J. Schiotz, P. Liu, J. K. Nørskov, U. Stimming, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 440.
- [16] L. A. Kibler, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 985.
- [17] S. Pandelov, U. Stimming, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5548.
- [18] M. Baldauf, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 2145.
- [19] M. Baldauf, D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11375.
- [20] L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, D. M. Kolb, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *199*, 57.
- [21] L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, R. Hoyer, D. M. Kolb, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2080.
- [22] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3305.
- [23] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 435.
- [24] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* **2000**, *45*, 71.
- [25] M. Eikerling, J. Meier, U. Stimming, *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 395.
- [26] J. K. Nørskov in *Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes*, Vol. 122 (Hrsg.: K. C. Waugh, G. F. Froment), Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 3.
- [27] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *115*, 421.
- [28] A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15990.
- [29] J. Greeley, J. K. Nørskov, M. Mavrikakis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *53*, 319.
- [30] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 156801.
- [31] A. Roudgar, A. Gross, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *548*, 121.
- [32] A. Roudgar, A. Gross, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 033409.
- [33] P. Bele, U. Stimming, MRS Online Proceedings Spring Meeting (San Francisco, USA) **2009**, DOI: 10.1557/PROC-1184-HH01-05.
- [34] A. Racz, P. Bele, C. Cremers, U. Stimming, *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 1455.
- [35] M. Eikerling, J. Meier, U. Stimming, *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 395.
- [36] H. Wolf Schmidt, R. Bussar, U. Stimming, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 374127.
- [37] H. Wolf Schmidt, U. Stimming, unveröffentlichte Ergebnisse.