

Brennstoffzellen ohne Wasserstoff

Systeme mit neuartigen Katalysatoren können einfach mit

Methanol betrieben werden – Vier neue Ansätze

VON ARNO NÖLDECHEN

Minneapolis – Die Entwicklung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen ist schwieriger als erwartet. Noch im Jahr 2000 tönte DaimlerChrysler: „Bis zum Jahr 2004 werden wir eine marktreife Brennstoffzelle mit einer Polymerelektrolytmembran verfügbar haben.“ Das war etwas zu vollmundig, denn bis heute laufen zwar einige Dutzend Pkws und Omnibusse mit Brennstoffzellen, dies aber weitgehend als Versuchsfahrzeuge. Sie müssen mit reinem gasförmigem oder flüssigem Wasserstoff betankt werden, und das ist das Problem: Bis zu einer flächendeckenden und kostengünstigen Wasserstoffwirtschaft ist es noch ein weiter Weg. Die Umsetzung gilt in der Fachwelt als nicht realisierbar oder sogar als utopisch.

Als Alternative gelten mit Methanol betriebene Brennstoffzellen. Sie haben jedoch andere Nachteile: Denn dadurch entsteht in der Brennstoffzelle Kohlenmonoxid (CO), welches die Polymerelektrolytmembran (PEM) vergiftet. Außerdem muß die Membran feucht gehalten und Kohlenstoffablagerungen müssen verhindert werden. Diese Probleme sind zwar mit zusätzlichen Katalysatoren beherrschbar, welche jedoch die Produktions- und Betriebskosten in die Höhe treiben. Sie machen deshalb diesen Brennstoffzellentyp für einen Masseneinsatz nahezu unrentabel.

Aus Kostengründen ist jedoch langfristig anstelle von reinem Wasserstoff nur der Einsatz von Alkoholen wie Methanol, Äthanol oder höherwertigen Alkoholen realistisch. Sie sind preiswert und flächendeckend verfügbar.

Derzeit existieren vier Verfahren, die das Potential haben könnten, die bekannten Polymer-Brennstoffzellen-Probleme zu umgehen. Ein Verfahren nutzt sogar frei werdendes CO zur Energiegewinnung mit aus.

„Wir haben ein autothermales Reformersystem entwickelt, das kein Kohlenmonoxid mehr freisetzt und auch keinen Kohlenstoff auf den Katalysatoren ablagert“, erläutert Gregg Deluga von der University of Minnesota. Das Fachwort „autothermal“ bedeutet, daß dieses System völlig ohne zusätzliche Energie auskommt, also autark ist. Das Reformersystem setzt zuerst mit Hilfe eines rhodiumhaltigen Katalysators verdünntes Ethanol teilweise in Wasserstoff um; im zweiten Schritt reagiert Kohlenmonoxid mit Wasser zu weiterem Wasserstoff und Kohlendioxid. Damit entstehen aus beiden Reaktionen in Sekundenbruchteilen große Mengen Wasserstoff, die die PEM-Brennstoffzellen mit Brennstoff versorgen: 46 Gramm Ethanol liefern ausreichend Wasserstoff für 350 Wattstunden.

Bei einem Preis von etwa einem Dollar für vier Liter Ethanol entstehen demnach Kosten von vier

US-Cent je Kilowatt-Stunde. Darin sind die Kosten für den sehr langlebigen Katalysator auf Rhodium-Basis schon eingerechnet. Die Einspritzdüsen für Ottomotoren mußten allerdings verändert und mit zwei Katalysatorschichten auf einer porösen Keramikmembran angebracht werden. Dieses autothermale System funktioniert nicht nur mit flüssigem Methanol, sondern auch mit höheren Alkoholen und löst einen Teil der bisherigen Probleme.

Einen anderen Lösungsweg haben Materialwissenschaftler des California Institute of Technology unter Sossinna Haile ausgekundschaftet: „Anstelle von Kunststoff-Elektrolytmembranen eignen sich auch saure Festkörper-Membranen.“ Sie werden ebenfalls schon in Festkörper-Brennstoffzellen eingesetzt. Als Elektrolyt dient festes Cäsiumhydrogenphosphat. Allerdings steigen die Betriebstemperaturen auf 235 Grad Celsius, und es ist schwierig, die Elektrolyt-Membran mit einer bestimmten Feuchtigkeit zu stabilisieren. Zwar liegt die Energieausbeute derzeit noch weit unter der von PEM-Zellen, aber durch diverse Material- und Parameter-



anpassungen konnten die Wissenschaftler bei ihren Entwicklungen die Ausbeute schon auf das Fünffache steigern. Derartige Brennstoffzellen können mit reinem Wasserstoff, Methanol, Ethanol oder sogar mit Oktanol betrieben werden. Das Prinzip der sauren Festkörper-Membranen basiert auf ihrer sehr hohen Leitfähigkeit für positiv geladene Wasserstoff-Ionen, die als superprotonische, feste Säuren bezeichnet werden. Allerdings können sie nur bei höheren Temperaturen durch eine gezielte Einstellung der Feuchtigkeit stabil gehalten werden.

Eine dritte Lösung entwickelte Won Bae Kim von der University of Wisconsin. Kim benutzt eine Variante der katalytischen Wassergas-Reaktion. Dabei spaltet sich Kohle oder Koks in Kontakt mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff auf. Zusammen mit der festen organischen Verbindung Polyoxometalat (POM) und Wasser entsteht Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlendioxid und reduziertes POM. Der frei werdende Wasserstoff ist hochrein und kann direkt in die Brennstoffzelle eingespeist werden.

Die normale CO-Konvertierung hatte bisher den Nachteil, daß sie exotherm, also unter unkontrollierter Abgabe von Energie verläuft und vergleichsweise große Wassermengen benötigt. Dieser Nachteil konnte durch den Feststoff POM umgangen werden. POM fördert die Reaktion mit Sauerstoff, wirkt also oxidierend. Dazu setzt man goldbeschichtete Nanopartikel ein, die die Oxidation in

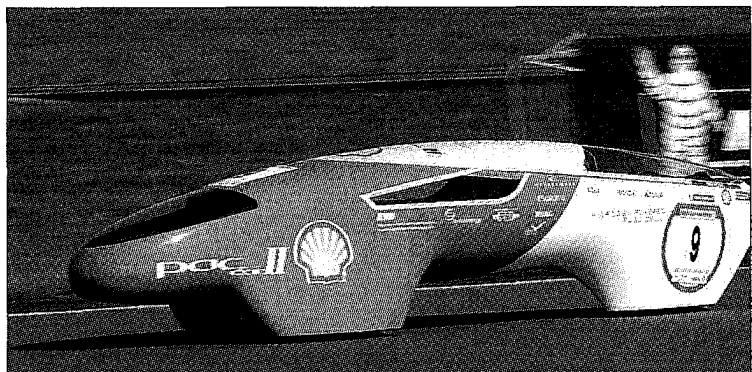
Anwesenheit von Wasser ausführen. Die Wassergas-Reaktion läuft auch bei Raumtemperaturen ab. Kohlenmonoxid aus dem Reforming-Prozess wird so zum harmlosen Kohlendioxid und kann dem Gas entzogen werden. Diese neue Vorgehensweise wurde an einem System mit dem Kohlenwasserstoff Ethylenglycol demonstriert, das mit bisher schon erprobten Katalysatoren in Kohlenmonoxid und Wasserstoff gespalten wird.

Bisherige Brennstoffzellen-Systeme könnten mit einem solchen Kohlenmonoxid Oxidations-System erweitert werden. Es besteht dann aus Stapeln der PEM-Brennstoffzellen und Stapeln des Kohlenmonoxid-Oxidationssystems. Das gesamte Stromerzeugungssystem würde dann etwas größer ausfallen als bei den bisherigen Brennstoffzellen-Paketen. Ein derartiges Brennstoffzellen-System braucht allerdings kaum zusätzliches Wasser, weil das notwendige Wasser direkt von der Brennstoffzelle erzeugt wird. Die ersten Lei-

stungsdaten zeigen, daß sich Stromdichten von wenigstens zehn Milliampere pro Quadratzentimeter Zellenfläche erreichen lassen.

Als vierte Lösung des Kohlenmonoxid-Problems wurde eine nicht ganz billige Lösung an den Universitäten in Ulm und Basel entdeckt: Die Wissenschaftler arbeiten mit Gold in einer ganz besonderen Form, nämlich in Clustern aus einer bestimmten, „magischen“ Anzahl von Goldatomen. Die Cluster dürfen nicht mehr als 55 Goldatome enthalten und nur etwa 1,4 Nanometer groß sein. Nur dann kommt es zu keiner Oxidation mehr wie in normalem Gold.

„Bis zu einer flächendeckenden Wirtschaft mit Wasserstoff ist es noch ein weiter Weg“



Ein Vorgeschmack auf die Zukunft? Dieses mit Wasserstoff betriebene Auto haben Forscher der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich entwickelt