

SPEKTRUM

Das Wissenschaftsmagazin der Universität Bayreuth ■ 16. Jahrgang ■ Ausgabe 1 ■ September 2020

ENERGETISCHE NUTZUNG

Energieträger Wasserstoff

SEITEN 6-15

SPEICHERMATERIALIEN

Von der Raumfahrt zur Alltagsmobilität

SEITEN 44-47

NACHHALTIGE HERSTELLUNG

Spinnenseide für die Energiewende

SEITEN 62-67

THEMA

Wasserstoff

Liebe Leserinnen und Leser,



■ Prof. Dr. Stefan Leible, Präsident der Universität Bayreuth.

Die Covid19-Pandemie mit ihren noch unabsehbaren Folgen verstärkt eine schon länger anhaltende Entwicklung: Wissenschaft wird in der Öffentlichkeit, den Medien und der Politik immer deutlicher als Ressource zur Lösung von Herausforderungen wahrgenommen, die nicht einzelne Teilbereiche von Wirtschaft und Gesellschaft, sondern unsere Zivilisation insgesamt betreffen.

Hierzu zählt auch die Frage, wie wir unsere Energieversorgung im Kontext von Klimaschutz, Ressourcenschonung, wirtschaftlicher Prosperität und demographischen Veränderungen sichern wollen. Die Universität Bayreuth hat auf ihrem Campus das Forschung und Lehre verbindende Profildfeld „Energieforschung und Energietechnologie“ eingerichtet. Hier bündelt das Zentrum für Energietechnik (ZET) fakultätsübergreifend aktuelle Forschungsthemen, wie etwa die Kopplung verschiedener Sektoren der Energiewirtschaft oder Konzepte der Energieautarkie, während sich das Bayerische Batteriezentrum (BayBatt) mit der breit angelegten interdisziplinären Erforschung von Batteriespeichern befasst.

In diesem innovativen Umfeld sind auf unserem Campus ingenieurwissenschaftliche, materialwissenschaftliche und chemische Forschungsarbeiten

angesiedelt, die den Wasserstoff betreffen: einen, möglicherweise sogar *den* Energieträger des 21. Jahrhunderts. Im Zentrum stehen dabei die Herstellung, die Speicherung und die energetische Nutzung von „grünem“ Wasserstoff, insbesondere auf dem Gebiet der Brennstoffzellen. Die vorliegende SPEKTRUM-Ausgabe möchte Ihnen einen Eindruck von diesen Forschungsaktivitäten vermitteln. Oft sind daran auch Nachwuchswissenschaftlerinnen und -wissenschaftler beteiligt, die in Master- oder Doktorarbeiten eigene Forschungsideen umsetzen und hierfür einen Zugang zu hochmodern eingerichteten Laboratorien haben. Gerade auch beim Zukunftsthema „Wasserstoff“ gilt: Studieren und Forschen gehören an der Universität Bayreuth zusammen.

Es grüßt Sie herzlich

Ihr



Prof. Dr. Stefan Leible
Präsident der Universität Bayreuth

Weitere SPEKTRUM-Ausgaben

Auf der Homepage der Universität Bayreuth finden Sie unter anderem auch die vorigen SPEKTRUM-Ausgaben zu den folgenden Themen:

- 2/2019: Afrika
- 1/2019: Batterien
- 2/2018: Krieg
- 1/2018: Planet Erde
- 2/2017: Nachhaltigkeit
- 1/2017: Governance
- 2/2016: Molekulare Biowissenschaften
- 1/2016: Innovationen
- 2/2015: Digitalisierung

- www.uni-bayreuth.de/de/universitaet/presse/spektrum

Vor einem halben Jahrzehnt haben die Vereinten Nationen die Agenda 2030 auf den Weg gebracht. Industrie-, Schwellen- und Entwicklungsländer werden darin aufgefordert, sich in zentralen Bereichen von Politik, Wirtschaft und Gesellschaft für die Umsetzung der UN-Millenniumsziele einzusetzen. Zu diesen Zielen gehört der Klimaschutz, aber auch der für alle Menschen zu realisierende Zugang zu bezahlbarer, verlässlicher, nachhaltiger und zeitgemäßer Energie. Es ist klar: Um die Ziele realisieren zu können, ist es nötig, die Nutzung kohlenstoffhaltiger Energiequellen zu verringern und dezentrale Formen der Energieerzeugung mehr als bisher zu fördern. Damit aber gewinnen die Produktion von Wasserstoff aus erneuerbaren Energiequellen sowie seine Speicherung und energetische Nutzung immer stärker an Bedeutung.

Die außerordentlich dynamische Entwicklung auf diesen Gebieten zu überblicken, fällt selbst ausgewiesenen Experten nicht leicht. Weit verzweigt sind die konkreten Herausforderungen, an denen in unterschiedlichen natur- und technikwissenschaftlichen Disziplinen gearbeitet wird. Hochschulen und Forschungsinstitute, kommunale Verwaltungen sowie eine große Zahl forschender Unternehmen sind heute daran beteiligt, auf der Basis von „grünem Wasserstoff“ neue Wege zu leistungsstarken

und wirtschaftlich effizienten Energiesystemen zu bahnen.

Die neue Ausgabe unseres Wissenschaftsmagazins SPEKTRUM gibt Ihnen an ausgewählten Beispielen einen Einblick in diese thematische Breite. Sie macht damit zugleich die Vielfalt der wissenschaftlichen Kompetenzen auf unserem Campus sichtbar. Seit mehr als vier Jahrzehnten hat sich hier die enge Vernetzung der Forschungsstrukturen sowie die interdisziplinäre Herangehensweise an wirtschaftliche und gesellschaftliche Zukunftsfragen bewährt. Die Universität Bayreuth wird sich auch beim Thema „Wasserstoff“ für innovative und nachhaltige Lösungen engagieren.

Mit besten Grüßen,

Ihr



Prof. Dr. Thomas Scheibel
Vizepräsident der Universität Bayreuth
für die Bereiche Internationalisierung,
Chancengleichheit und Diversity



■ Prof. Dr. Thomas Scheibel ist Inhaber des Lehrstuhls für Biomaterialien an der Universität Bayreuth.

IMPRESSUM

SPEKTRUM-Magazin der Universität Bayreuth

Auflage:
deutsche Ausgabe: 1.500 Stück
englische Ausgabe: 500 Stück

Herausgeber:
Universität Bayreuth
Stabsabteilung Presse, Marketing
und Kommunikation (PMK)
95440 Bayreuth
Telefon (09 21) 55 - 53 56 / - 53 24
pressestelle@uni-bayreuth.de

Redaktionsleitung:
Christian Wißler (V.i.S.d.P.)

Druck:
bonitasprint gmbh, Würzburg

Satz und Layout:
GAUBE media agentur, Bayreuth
www.gaube-media.de

Bildquellen-Kennzeichnung:
sst: www.shutterstock.com



■ Christian Wißler M.A.,
Fachwirt Public Relations (BAW),
Stabsabteilung PMK
der Universität Bayreuth,
Wissenschaftskommunikation.

Alle Beiträge sind bei Quellenangaben und Belegexemplaren frei zur Veröffentlichung.

■ Titelseite: 3D-Modell des Wasserstoffmoleküls H₂,
unten: Absorptionsspektrum des Wasserstoffs (sst).

■ Abb. links: Die Skulptur „you are free“ von Robert
Kessler vor dem Gebäude Naturwissenschaften III
auf dem Campus der Universität Bayreuth (Foto:
Christian Wißler).

Wasserstoff

- 2 Grußwort**
Prof. Dr. Stefan Leible
Präsident der Universität Bayreuth
- 3 Editorial**
Prof. Dr. Thomas Scheibel
Vizepräsident der Universität Bayreuth
für die Bereiche Internationalisierung,
Chancengleichheit und Diversity
- 3 Impressum**
- 4 Inhaltsverzeichnis**

Energetische Nutzung

- 6 Energieträger Wasserstoff**
Speicherung und Transport
von Energie durch reinen und
gebundenen H₂
- 16 Power-to-Gas als
Schlüsseltechnologie**
Die Vernetzung des Strom- und
Gassektors für eine nachhaltige
Energiewirtschaft
- 22 Mit Wasserstoff in die Zukunft**
*Interview mit Dr. Peter Hoffmann
und Norbert Lechner,
TenneT TSO GmbH*



Aus Wasserstoff und Kohlendioxid können durch Fischer-Tropsch-Synthese flüssige Kraftstoffe erzeugt werden (Foto: A. Reul).



Ein Bayreuther Forschungsteam arbeitet an der Optimierung einer neuen Generation von Brennstoffzellen (Foto: C. Wißler).

- 26 Auf dem Weg zur postfossilen
Energieversorgung**
Innovative Forschung an
Brennstoffzellen im Forschungs-
verbund ForOxiE²
- 32 Das Geheimnis der
HT-PEM-Brennstoffzelle**
Phosphorsäure ersetzt Wasser



Anspruchsvolle Materialprüfungen fördern die technische und wirtschaftliche Attraktivität von Feststoff-Brennstoffzellen (Foto: C. Wißler).

- 38 Kein Auslaufmodell:
Alkalische Brennstoffzellen**
- 40 Materialentwicklung,
Design, Wirtschaftlichkeit**
Das Projekt KOSOS optimiert
die Stack-Technologie



Speichermaterialien

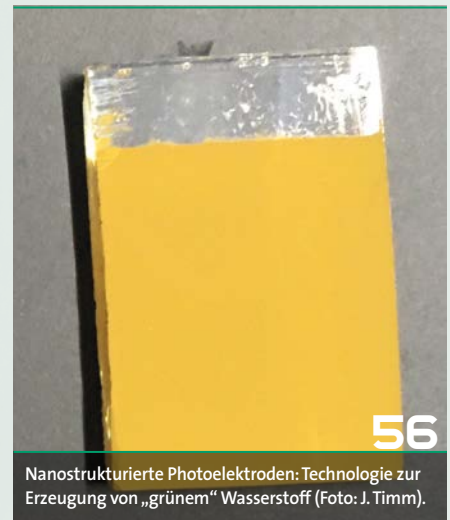
- 44 Von der Raumfahrt
zur Alltagsmobilität**
Wasserstoff als Treibstoff
für neue Energiesysteme
- 48 Ultraleichtbau-Werkstoffe
für Wasserstofftanks**
Neue Kunststoffe stärken die
Effizienz von wasserstoffbetriebenen
Brennstoffzellen



Neue Faserkunststoffverbunde für die Energieeffizienz wasserstoffbetriebener Automobile (Foto: Grzegorz Czapski / shutterstock.com).



■ Auch in der Energieforschung interdisziplinär und innovativ: Der Campus der Universität Bayreuth (Foto: UBT).



56

Nanostrukturierte Photoelektroden: Technologie zur Erzeugung von „grünem“ Wasserstoff (Foto: J. Timm).



54

Der Landkreis Wunsiedel i. Fichtelgebirge entwickelt sich zur Modellregion einer dekarbonisierten Energieversorgung (Foto: F. X. Bogner).

Nachhaltige Herstellung

56 Wasserstoffgewinnung mit Sonnenlicht

Photoelektrochemische Wasserspaltung mit nanostrukturierten Halbleiterelektroden

62 Spinnenseide für die Energiewende

Photokatalytische Wasserstoffgewinnung durch neuartige Hybridsysteme

68 Nachhaltigkeit₃

Chemische Reaktionen zur Erzeugung von Wasserstoff

71 Ein Vorbild für Nachhaltigkeit₃

Wasserstoff-Speicherung mit einem leistungsstarken Katalysator

Regionale Kooperation

54 Dekarbonisierung durch Wasserstoff

Fragen an Peter Berek, Landrat des Landkreises Wunsiedel im Fichtelgebirge

55 Perspektiven für Wissenschaft & Praxis



62

Ein neuartiges Hybridmaterial für die Elektrolyse: Photokatalysatoren auf der Basis von Spinnenseide (Foto: C. Wißler).



■ Andreas Jess

Energieträger Wasserstoff

Speicherung und Transport von Energie durch reinen und gebundenen H_2

■ Messung des Eingangsvolumenstroms eines Fischer-Tropsch-Reaktors am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik an der Universität Bayreuth, rechts im Bild: Alexander Herbers, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik an der Universität Bayreuth (Foto: Andreas Reul).

Der Beitrag von Windkraft- und Photovoltaikanlagen zur Nettostromerzeugung in Deutschland lag 2019 bei 28 Prozent. Erneuerbare Energieträger insgesamt – also zusammen mit Biomasse- und Wasserkraftwerken – hatten daran einen Anteil von sogar 39 Prozent (Tab. 1). Für den weiteren Ausbau erneuerbarer Energien muss die zeitlich fluktuierende Stromproduktion aus Sonne und Wind aber effizienter genutzt werden. Zudem werden regenerative Energien selten verbrauchernah erzeugt. Dies erfordert innovative Lösungen sowohl für die Speicherung als auch für den Transport von Energie, so etwa von Strom aus den Windparks in Norddeutschland und der Nordsee nach Süddeutschland. Denn 54 Prozent der installierten Leistung deutscher Windkraftanlagen befinden sich in Niedersachsen, Brandenburg, Schleswig-Holstein und in der Nordsee (Tab. 2). Entsprechend verhält es sich mit dem vornehmlich im Süden erzeugten Solarstrom und dem Transport in den Norden, da 40 Prozent der Photovoltaik-Leistung allein in Bayern und Baden-Württemberg installiert wurden.

Allerdings stellt sich die Frage, wie der erforderliche Transport regenerativer Energien realisiert werden kann: Elektrische Netze mit ausreichender Kapazität stehen noch nicht zur Verfügung, neue Hochspannungsfreileitungen stoßen in der Öffentlichkeit auf Protest („Monstertrassen“), und die Verlegung und Wartung von Erdkabeln ist deutlich aufwendiger und teurer.

Eine vielversprechende Alternative ist die Nutzung überschüssiger elektrischer Energie zur Erzeugung von Wasserstoff (H₂) durch Wasserelektrolyse. H₂ kann als komprimiertes Gas oder in flüssiger Form gespeichert, transportiert und für viele Arten der Energiewandlung verwendet werden, so etwa für die Rückverstromung oder in Brennstoffzellenfahrzeugen. Auch eine Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz – und damit der Transport und die Speicherung in einem bereits bestehenden Versorgungssystem – ist aktuell bis zu einem H₂-Anteil von fünf Prozent zulässig. Wasserstoff kann aber auch durch chemische Umsetzung mit CO₂ zur Erzeugung von synthetischem Erdgas (SNG, Methan) und von flüssigen Kraftstoffen dienen.

Wasserstoff: Grundstoff der Chemie und der Energieversorgung

Es ist wenig bekannt, dass Wasserstoff schon seit vielen Jahrzehnten ein Grundbaustein der che-

TABELLE 1

Energieträger	Anteil an der Nettostromerzeugung (insgesamt 556 TWh)	Anteil an den CO ₂ -Emissionen der Stromerzeugung (insgesamt 219 Mio. t)
Konventionelle Energieträger (fossile Energie, Kernenergie)		
Braunkohle	18,5 %	52,1 %
Steinkohle	9,5 %	19,6 %
Erdgas	14,9 %	15,1 %
Kernkraft	12,2 %	–
Sonstige (insbesondere Öl und Müll)	6,1 %	13,2 %
konventionell insgesamt	61,3 %	100 %
Erneuerbare Energien		
Wind (1/5 Offshore, 4/5 Onshore)	20,5 %	–
Photovoltaik	7,7 %	–
Biomasse	7,2 %	–
Wasserkraft	3,2 %	–
erneuerbar insgesamt	38,7 %	–

TABELLE 2

Bundesland	Anteil an der installierten Leistung der PV-Anlagen (insgesamt 45,2 MW)
Bayern	27,7 %
Baden-Württemberg	12,9 %
Nordrhein-Westfalen	10,9 %
Niedersachsen	8,7 %
Brandenburg	8,2 %
übrige Bundesländer	31,6 %

Bundesland/Offshore	Anteil an der installierten Leistung der Windenergieanlagen (insgesamt 61,4 MW)
Niedersachsen	18,8 %
Offshore (Nordsee)	12,5 %
Brandenburg	11,7 %
Schleswig-Holstein	11,1 %
Nordrhein-Westfalen	9,6 %
Sachsen-Anhalt	8,5 %
übrige Bundesländer	27,8 %

■ Tabelle 1: Nettostromerzeugung (= Bruttostromerzeugung der Kraftwerke zur öffentlichen Stromversorgung und der Industriekraftwerke abzüglich Kraftwerkseigenbedarf und Leitungsverlusten) nach Energieträgern und CO₂-Emissionen der Stromerzeugung in Deutschland 2019 (Quelle: Umweltbundesamt, Climate Change, Strommix 2019).

■ Tabelle 2: Installierte Leistung der Photovoltaikanlagen und der Windenergieanlagen nach Bundesland 2018 (www.statista.de).

mischen Industrie und der Energieversorgung ist (Tab. 3). Weltweit werden jährlich etwa 100 Millionen Tonnen H₂ erzeugt. Energetisch entspricht dies in etwa dem deutschen Primärenergiebedarf. Allerdings wird H₂ nur zu zwei Prozent direkt in reiner Form durch Elektrolyse gewonnen, größtenteils als ein Nebenprodukt der gekoppelten Herstellung von Chlor und Natronlauge durch Chlor-Alkali-Elektrolyse (NaCl + H₂O → 0,5 Cl₂ + NaOH + 0,5 H₂). Die in den letzten Jahren in den Fokus gerückte Wasserelektrolyse (H₂O → H₂ + 0,5 O₂) zur Nutzung von Überschussstrom hatte 2014 lediglich einen Anteil von 0,1 Prozent an der globalen H₂-Erzeugung. H₂ wird derzeit zu 58 Prozent in Form von Synthesegas – einer Mischung aus CO und H₂ – aus Erdgas, Schweröl und Kohle erzeugt. Zu 40 Prozent tritt es als Nebenprodukt in Ö Raffinerien, in der Petrochemie oder in

der Kohle- und Stahlindustrie als Bestandteil von Kokereigas auf. Wird reiner Wasserstoff benötigt, wird er aus den H₂-haltigen Gasen dieser Prozesse abgetrennt. Letztlich wird H₂ aber bis heute kaum in reiner Form etwa als Brennstoff, sondern überwiegend in gebundener Form genutzt, etwa als chemischer Grundstoff wie Ammoniak und Methanol oder als Kraftstoff wie entschwefeltes Benzin, Kerosin (Flugturbinenkraftstoff) und Dieselöl¹ (Tab. 3).

Energiespeicherung und -transport: Wasserstoff vs. andere Energieträger

Vergleicht man unterschiedliche gasförmige und flüssige Kraftstoffe und Energiespeichersysteme hinsichtlich der darin gespeicherten bzw. speicher-

Unterschiedlich, aber nicht falsch:

Warum sich Angaben zum Anteil regenerativer Energien an der Stromerzeugung unterscheiden

Jeder kennt „brutto“ und „netto“, wenn es um Geld geht – doch was bedeuten diese Zusätze bei der Stromerzeugung? Unter Bruttostromerzeugung versteht man die insgesamt erzeugte elektrische Energie, zum Beispiel eines Landes innerhalb einer bestimmten Zeitspanne. Das ist aber nicht der Nettostrom, der aus der Steckdose kommt. Die Nettostromerzeugung erhält man, wenn man vom Bruttowert den Stromeigenbedarf der Kraftwerke und Leitungsverluste abzieht.

Das ist aber nur ein Grund dafür, dass sich Angaben oft unterscheiden. Diese hängen auch noch davon ab, ob man nur die öffentliche Stromversorgung betrachtet oder die gesamte Stromerzeugung, bei der auch Industriekraftwerke mit einbezogen werden. Weil diese häufig mit fossi-

len Energieträgern (vor allem Erdgas) betrieben werden, beeinflusst dies nicht nur die gesamte Energiemenge, sondern verschiebt auch den für die Energiewende besonders interessanten Anteil regenerativer Energien, also Wind, Wasser, Sonne und Biomasse. Schließlich hängen solche Werte naturgemäß auch noch vom betrachteten Zeitraum ab – je nachdem, ob dieser besonders wind- und sonnenreich gewesen ist oder nicht. Aussagekräftig ist meist der Mittelwert über ein Jahr.

Wie unterschiedlich damit die Anteile regenerativer Energien an der Stromerzeugung in Deutschland ausfallen, zeigt das folgende Beispiel. Netto- und Bruttostromerzeugung insgesamt (also einschließlich der Industriekraftwer-

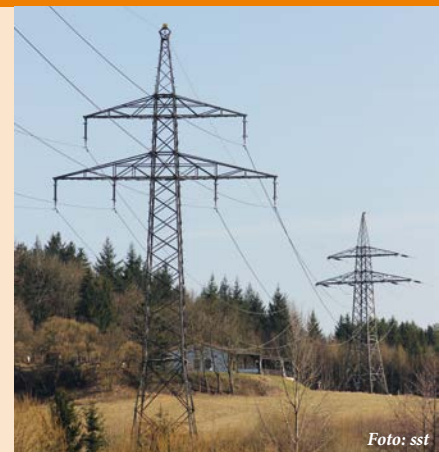


Foto: sst

ke) sind mit knapp 39 und 40 Prozent noch recht ähnlich. Wählt man hingegen nur den Nettostrom für die öffentliche Versorgung, ergibt sich für das gleiche Bezugsjahr (2019) im Jahresmittel ein Anteil von über 46 Prozent und für den Monat März sogar gut 54 Prozent. Alle Angaben sind also unterschiedlich, aber dennoch nicht falsch – man muss nur wissen, was sie aussagen.

Anteil erneuerbarer Energien an der deutschen Stromerzeugung 2019

Zeitraum	Nettostrom für die öffentliche Versorgung		Nettostrom insgesamt *	Bruttostrom insgesamt *
	März 2019	2019	2019	2019
Stromerzeugung in TWh	48 [1]	514 [1]	556 [2]	606 [3]
Anteil erneuerbarer Energien **	54,1 %	46,4 %	38,7 %	40,0 %

Quellen zur Tabelle:

[1] Fraunhofer ISE: Monatliche Stromerzeugung in Deutschland in 2020. www.energy-charts.de/energy_de.htm

[2] Umweltbundesamt: Climate Change, Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990-2019. Dessau-Roßlau 2020.

[3] Agora Energiewende: Die Energiewende im Stromsektor: Stand der Dinge 2019. Rückblick auf die wesentlichen Entwicklungen sowie Ausblick auf 2020. Berlin 2020.

* Stromerzeugung durch Kraftwerke zur öffentlichen Stromversorgung und durch Industriekraftwerke.

** Windkraft, Wasserkraft, Photovoltaik, Biomasse.

baren Energie, sind zwei Parameter zu berücksichtigen: Je nachdem, ob die Energie auf das Gewicht oder das Volumen des Energieträgers bezogen wird, spricht man von gravimetrischer oder volumetrischer Speicherdichte. Wasserstoff besitzt mit 33 kWh je Kilogramm (Heizwert, H_u)² eine herausragend hohe gravimetrische Speicherdichte (Tab. 4). Zum Vergleich: Die Speicherdichte von Benzin und Dieselöl beträgt „nur“ rund 12 kWh je Kilogramm, die von Erdgas 14 kWh und die einer Lithium-Ionenbatterie sogar nur 0,2 kWh je Kilogramm.

Die volumetrische Speicherdichte von H_2 ist allerdings bei Umgebungsbedingungen miserabel: Bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 20 Grad Celsius enthält ein Liter H_2 gerade einmal 0,003 kWh Energie (H_u) im Vergleich zu 9 kWh eines Liters Benzin oder Dieselöl. Durch Kompression auf Drücke bis zu 700 bar oder durch Verflüssigung (bei minus 253 Grad Celsius) kann die volumetrische Speicherdichte von H_2 zwar auf Werte von 1,3 bzw. 2,3 kWh je Liter erhöht werden. Sie ist dann drei bis vier Mal so groß wie die einer Lithium-Ionenbatterie, aber immer noch um etwa 80 Prozent kleiner als die von Dieselöl. Außerdem ist die Kompression und Verflüssigung von H_2 mit einem erheblichen Energieaufwand verbunden. Dieser liegt bezogen auf den Heizwert bei 10 Prozent (Kompression, 700 bar) und 30 Prozent (Verflüssigung).

TABELLE 3

Rohstoff	Anteil an der H_2 -Produktion und Technologie
Erdgas	28,7 % Synthesegas (Dampfreformierung)
Erdöl	17,3 % Synthesegas (Schwerölvergasung) 17,7 % Nebenprodukt Ö Raffinerie (Benzinherstellung; Reformier) 6,6 % Nebenprodukt der Petrochemie (Olefinerzeugung) 41,6 % in Summe
Kohle	11,5 % Synthesegas (Kohlevergasung) 16,2 % Kokereigas (Hochofenkokszerzeugung) 27,7 % in Summe
Wasser	1,9 % Nebenprodukt Cl_2 /NaOH-Erzeugung (Elektrolyse) 0,1 % Wasserelektrolyse 2,0 % in Summe
Summe	100 % = 96 Mio. t H_2 = 275 Mio. t Erdöläquivalente
H_2 -Verbrauch nach Produkt oder Industriezweig (gerundete Werte)	
Chemische Industrie	
Ammoniak	32 %
Methanol	14 %
sonstige chemische Produkte (Essigsäure, Oxoalkohole ...)	5 %
Energieversorgung	
Erdölraffinerie	28 %
Kraftstoffe aus Kohle/Erdgas (Fischer-Tropsch-Synthese)	5 %
Koks/Stahl (Kokereigas)	16 %

■ Tabelle 3: Globale Produktion von Wasserstoff 2014 (Jess und Wasserscheid, 2020).

TABELLE 4

Stoff	Speicherdichte (Heizwert)		Dichte in kg/Liter	H ₂ -Gehalt	
	kWh/Liter	kWh/kg		kg H ₂ /Liter	kg H ₂ /kg
Dieselöl	9,5	11,5	0,83	0,12	0,14
Benzin	8,5	11,5	0,74	0,11	0,14
Methanol	4,4	5,5	0,79	0,10	0,13
Erdgas (CH ₄) 20 °C, 200 bar	2,3	14	0,16	0,041	0,25
Erdgas (CH ₄) 20 °C, 100 bar	1,1	14	0,08	0,020	0,25
H ₂ -253°C, flüssig	2,3	33	0,071	0,071	1
LOHC (Perhydrodibenzyltoluol)	1,9	2,1	0,94	0,058	0,062
H ₂ 20°C, 700 bar	1,3	33	0,039	0,039	1
H ₂ 20°C, 100 bar	0,25	33	0,0077	0,0077	1
H ₂ 20 °C, 1 bar	0,003	33	0,00009	0,00009	1
Li-Ionen-Batterie	0,5	0,2	2,5	-	-

■ Tabelle 4: Gravimetrische und volumetrische Speicherdichte von Kraftstoffen und Energiespeichersystemen (LOHC – liquid organic hydrogen carrier, Li-Ionenbatterie) (Quelle: verschiedene Literaturangaben, u.a. Jess und Wasserscheid, 2020, siehe Literaturtipp).

Erdgas erreicht bei 200 bar die volumetrische Speicherdichte von flüssigem Wasserstoff und beim Druck einer Gaspipeline von 100 bar fast die von

hohe volumetrische Speicherdichte von Kohlenwasserstoffen zeigt sich auch daran, dass im Vergleich zu reinem Wasserstoff sogar mehr H₂ in einem Liter enthalten sein kann: 0,12 Kilogramm H₂ bei Dieselöl und 0,041 Kilogramm H₂ bei Methan (200 bar) im Vergleich zu 0,039 Kilogramm bei Druckwasserstoff (700 bar) und 0,071 Kilogramm bei Flüssig-H₂.

„Die über die Fischer-Tropsch-Synthese erzeugten Kraftstoffe können im Verkehrsbereich, zur Wärmeerzeugung in Haushalten und in der chemischen Industrie genutzt werden. Sie treten dann an die Stelle von Erdöl und Erdgas, die derzeit in Deutschland und in vielen anderen Ländern weitgehend importiert werden müssen.“

■ *Tabelle 5: Kosten und Leistung (Energieflüsse) des Transports von Energieträgern per Schiff, Pipeline und Hochspannungsleitung (Jess und Wasserscheid, 2020).*

hochkomprimiertem Wasserstoff (700 bar). Ähnliche Werte werden auch durch LOHC-Systeme (Liquid Organic Hydrogen Carrier) erreicht, bei denen H₂ drucklos durch Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe chemisch gebunden und gespeichert wird. Die

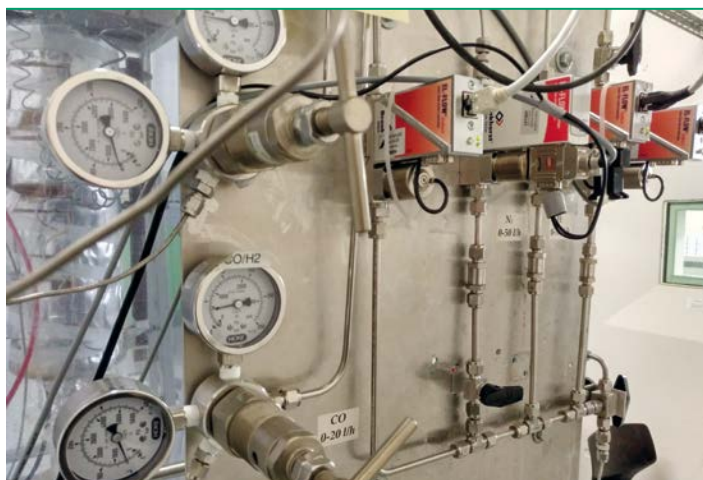
Auch ein Blick auf die in Gigawatt (GW) berechnete Leistung (1 Gigajoule pro Sekunde = 1 GW) und die spezifischen Kosten des Energietransports mit Hilfe verschiedener Energieträger per Schiff, Pipeline und Hochspannungsleitung ist aufschlussreich (Tab. 5). Die höchsten energetischen Transportleistungen lassen sich mit flüssigen Kohlenwasserstoffen wie Erdöl erzielen, 23 GW per Öltanker und 50 GW per Pipeline. Eine Erdgaspipeline kommt auf einen ähnlichen Wert (20 GW). Wasserstoff-Pipelines arbeiten derzeit bei Drücken von bis zu 30 bar, wodurch eine Leistung von 3 GW möglich ist. Drücke bis 100 bar und damit 10 GW sind aber durchaus vorstellbar. Zur Veranschaulichung: 10 GW entsprechen der elektrischen Leistung von 10 kohlebefeuernden Großkraftwerken oder von 1.000 großen Windkraftanlagen.

Die Leistungen beim Stromtransport durch Hochspannungsleitungen sind demgegenüber deutlich geringer (0,8 bis 3 GW). Auch dies zeigt den Vorteil des Energietransports durch gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls auch durch H₂. Auch bei den Transportkosten schneiden gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe wie Erdgas und Erdöl und deren Transport über Tankschiffe und Pipelines deutlich besser ab als eine Wasserstoff-Pipeline oder Hochspannungsleitungen (Tab. 5). So liegen beispielsweise die Transportkosten bei einer Erdölpipeline bei nur 0,06 US-Dollar je 1.000 Kilometer und je Gigajoule (GJ). Der Ölpreis lag 2019 im Mittel bei 60 US-Dollar je Barrel (= 159 Liter) und damit umgerechnet bei 10 US-Dollar je GJ. Bezogen auf den Energiepreis liegen damit die Transportkosten per Öl-Pipeline bei nur 0,6 Prozent je 1.000 Kilometer. Für eine Erdgas-Pipeline (1.000 Kilometer) ergeben sich 2 Prozent, also wesentlich weniger als bei einer 30 bar-Wasserstoff-Pipeline mit 23 Prozent. Selbst bei der Realisierung von 100 bar-Wasserstoff-Pipelines läge man mit 7 Prozent deutlich über Erdgas. Dies liegt daran, dass die volumetrische Energiedichte von Wasserstoff bei 100 bar (und 20 Grad Celsius) um fast 80 Prozent geringer ist als die von Erdgas bei diesen Bedingungen (Tab. 4).

Unterstellt man einen im Vergleich zum Ölpreis zweieinhalb Mal höheren Strompreis von 25 US-Dollar je

TABELLE 5				
Transportsystem	Energieträger	Bedingungen	Leistung in GW	Transportkosten in US \$ je 1.000 km je GJ (Anteil am Energiepreis)
Tanker	Erdöl	Kapazität: 300.000 t Geschwindigkeit: 20 km/h Strecke: 3.000 km	23	0,04 (0,4 %)
	Erdgas (flüssig)	Kapazität: 125.000 m ³ Geschwindigkeit: 20 km/h Strecke: 3.000 km	5	0,6 (6 %)
Pipeline	Erdöl	Durchmesser: 0,9 m Geschwindigkeit: 2 m/s	50	0,06 (0,6 %)
	Erdgas	Durchmesser: 0,9 m Druck: 90 bar Geschwindigkeit: 10 m/s	20	0,2 (2 %)
	Wasserstoff	Durchmesser: 0,9 m Druck: 30 bar Geschwindigkeit: 15 m/s	3	2,3 (23 %)
Hochspannungsleitung	Wechselstrom	Freileitung 380 kV/8 A	3	1,4 (6 %)
		Freileitung 220 kV/3,5 A	0,8	2,8 (11 %)
	Gleichstrom	Freileitung 600 kV/5 A	3	0,8 (3 %)
		Erdkabel 600 kV/5 A	3	4 (16 %)

Annahmen beim Energiepreis: Ölpreis 60 US-Dollar je Barrel (159 Liter) = 10 US-Dollar je GJ; Erdgas- und H₂-Preis 10 US-Dollar je GJ; Strompreis 25 US-Dollar je GJ (= 0,08 Euro je kWh; Industriepreis in Deutschland 2018 ohne Steuern).



GJ (8 US-Cent pro kWh), ergeben sich für den Transport durch Hochspannungs-Gleichstrom-Leitungen (600 kV) je 1.000 Kilometer Kosten zwischen 3 Prozent (Freileitung) und 16 Prozent (Erdkabel) des Preises des transportierten Stroms. Bei den heute noch üblichen Wechselstrom-Freileitungen sind es 6 bis 11 Prozent. Der Transport von Strom ist also im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen (Erdgas, Erdöl) teurer, allerdings insbesondere bei einer Hochspannung-Gleichstrom-Freileitung günstiger als der Wasserstoff-Transport durch eine Pipeline.

Es sei noch angemerkt, dass auch der Transport flüssiger Kraftstoffe wenig Energie verbraucht: ³ Ein Öltanker verbraucht auf einer Strecke von 1.000 Kilometern 0,06 GJ je Tonne Öl. Da eine Tonne Öl einer Energie von 42 GJ (H_u) entspricht, wären dies nur 0,14 Prozent des Energieinhalts des transportierten Öls. Bei einem Pipelinetransport sind es 0,5 Prozent (Primärenergie); die Energieverluste der Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung über 1.000 Kilometer sind mit rund fünf Prozent deutlich höher.

Kohlenwasserstoffe, erzeugt aus regenerativem Wasserstoff und CO₂

Gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe haben gegenüber Wasserstoff oder Batterien nicht nur eine hohe volumetrische Speicherdichte (Tab. 4), sondern auch weitere Vorteile: Synthetisches Erdgas (Methan) und bis zu fünf Prozent auch reiner Wasserstoff können in das deutsche Erdgasnetz eingespeist und in großen Mengen in unterirdischen Erdgasspeichern gespeichert werden. Derzeit sind in Deutschland Poren- und Kavernenspeicher mit einem Arbeitsvolumen von insgesamt 24 Milliarden Normkubik-

metern in Betrieb. Das entspricht einem Viertel des jährlichen Erdgasverbrauchs in Deutschland (Tab. 6).

Das für die Wasserstoff-Methanisierung benötigte CO₂ kann aus Biogasanlagen stammen oder aus Industrieprozessen, sei es aus Kraftwerken oder der Stahl-, Zement- und Chemieindustrie. CO₂ aus diesen industriellen Prozessen, die zumindest mittelfristig unentbehrlich sind, lässt sich für die Erzeugung gasförmiger oder flüssiger Kraftstoffe nutzen.⁴ Das bedeutet vereinfacht gesagt: Die auf fossilen Rohstoffen wie Kohle und Erdgas basierenden Kraftwerke, die für etwa 50 Prozent der gesamten globalen CO₂-Emissionen verantwortlich sind, könnte man im Idealfall „CO₂-neutral“ gestalten. Die Gewinnung von CO₂ aus industriellen Abgasen ist dabei umso interessanter, als es derzeit noch nicht möglich ist, CO₂ auf rentable Weise direkt aus Luft zu gewinnen. In der Atmosphäre liegt CO₂ nur in einer sehr geringen Konzentration vor, im Juni 2020 waren es 0,041 Prozent (= 410 parts per million, ppm). Zum Vergleich: Vor der Industrialisierung betrug die CO₂-Konzentration noch 280 ppm, was eine Steigerung von 46 Prozent bedeutet. Die Mehrheit der Klimaexperten hält einen

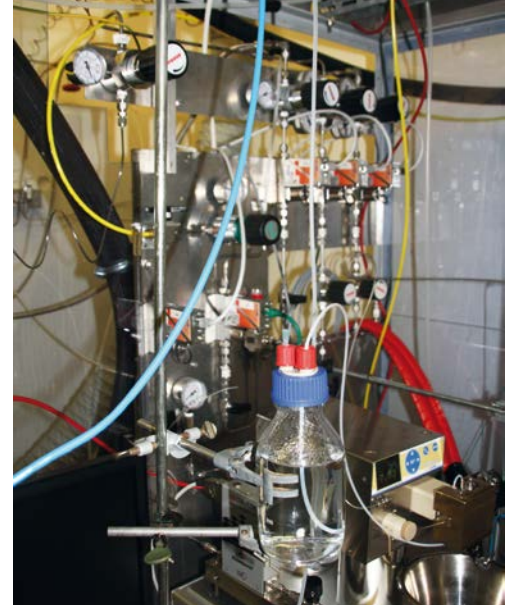
■ Abb. 1 (links): Gaszufuhr eines Fischer-Tropsch-Reaktors (Foto: Andreas Reul).

■ Abb. 2 (rechts): Beheizte Abgasleitungen zur Probennahme von Fischer-Tropsch-Produkten (Foto: Andreas Reul).

■ Tabelle 6: Kenndaten der deutschen Erdgasspeicherung (Stand Ende 2018, Quelle: Erdöl Erdgas Kohle (2019), 135, 415-420).

TABELLE 6		
Arbeitsvolumen Erdgasspeicher in Deutschland	Einheit	
	Milliarden m ³ (Normbedingungen)	GWh
Porenspeicher	9,1	88.900
Kavernenspeicher	15,2	148.500
Summe	24,3	237.400
Zum Vergleich: Erdgasverbrauch	97 Mrd. m ³ /Jahr = 947.700 GWh/Jahr	

■ Abb 3: Gas- und Flüssigkeitszugabe mittels Mas- sendurchflussregler und Verdampfeinheit für die Fischer-Tropsch-Synthese (Foto: Christian Wißler).



weiteren Anstieg des CO₂-Gehalts im Hinblick auf die globale Erwärmung für sehr problematisch; nach den Schätzungen des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ist beispielsweise bei einem Gehalt von 500 ppm ein Anstieg der globalen Mitteltemperatur um zwei Grad Celsius gegenüber der vorindustriellen Zeit zu erwarten (heute ein Grad). Für eine technisch effiziente und wirtschaftliche Abtrennung des CO₂ aus der Luft aber ist diese geringe Konzentration derzeit noch eine sehr große Hürde.

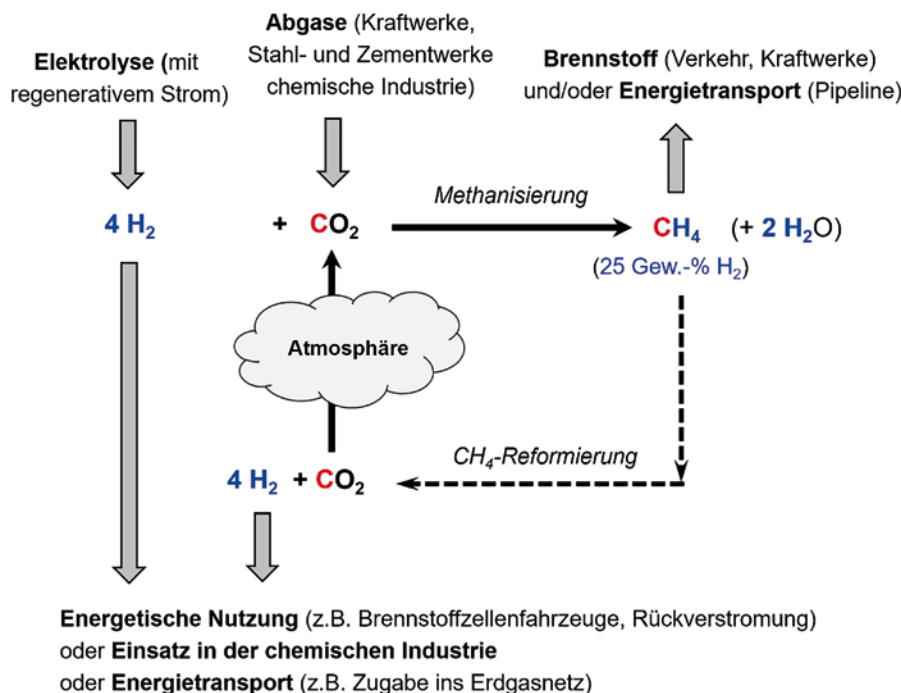
Auch synthetische und daher hochreine flüssige Kraftstoffe lassen sich aus H₂ und CO₂ über die Fischer-Tropsch-Synthese für die Luftfahrt (Kerosin) und Hochseeschiffe (Dieselöl) erzeugen – also für Bereiche, in denen der Einsatz von Wasserstoff und batterieelektrischen Antrieben derzeit unrealistisch ist. Der oft ins Feld geführte Einsatz von Batterie- und H₂-Brennstoffzellensystemen für den Antrieb nicht-nuklearer U-Boote, etwa der deutschen Bundesmarine, ist eine sehr spezielle und nicht auf zivile Schiffe übertragbare Ausnahme. Flüssige Kohlenwasserstoffe benötigen zudem keine speziellen Lager- oder Transportbehälter, und ihr Anwendungspotenzial ist groß: Die bestehende Infrastruktur im Transportbereich und in der Chemieindustrie beruht noch beinahe ausschließlich auf erdölbasierten Kraftstoffen. So werden im Schiffs- und Straßenverkehr und in der Luftfahrt größtenteils Dieselöl, Benzin und Kerosin als Kraftstoffe verwendet. In der Chemieindus-

trie wiederum kommt außerhalb von den USA und China hauptsächlich Leichtbenzin (Naphtha) für die Produktion chemischer Grundstoffe, wie beispielsweise Ethen oder Propen, zum Einsatz. In den USA wird derzeit auch Ethan als Rohstoff eingesetzt, das als Nebenprodukt bei der Förderung von sogenanntem „nassen“ Schiefergas anfällt, und China setzt verstärkt auf Kohle als Rohstoff.

Die über die Fischer-Tropsch-Synthese erzeugten Kraftstoffe können daher im Verkehrsbereich, zur Wärmeerzeugung in Haushalten und in der chemischen Industrie genutzt werden. Sie treten dann an die Stelle von Erdöl und Erdgas, die derzeit in Deutschland und in vielen anderen Ländern weitgehend importiert werden müssen. Zwar würde das in vielen kleinen Aggregaten wie Flugzeugen, Schiffen, Autos oder Heizungen freigesetzte CO₂ in die Atmosphäre abgegeben. Aber immerhin können die CO₂-Emissionen um insgesamt 50 Prozent gesenkt werden. Zudem arbeitet die Forschung heute darauf hin, die Schadstoffemissionen bei der Verbrennung von Benzin, Diesel und Kerosin in Motoren und Turbinen deutlich zu senken. Dabei ist die Erwartung durchaus realistisch, dass sich aus H₂ und CO₂ Kraftstoffe gewinnen lassen, die weniger Schadstoffe emittieren als heutige erdölbasierte Kraftstoffe.

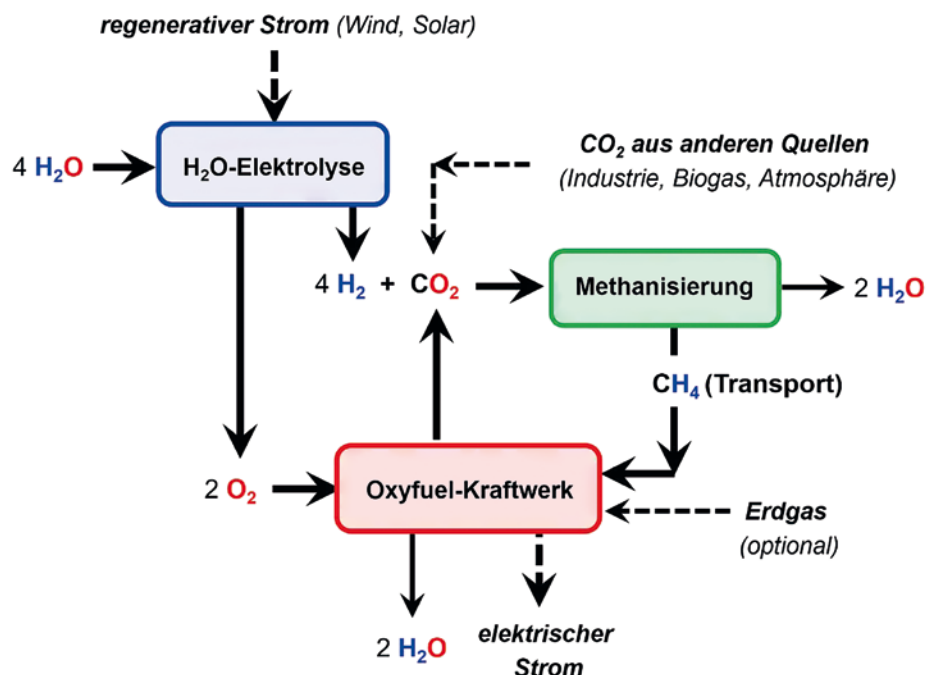
Es gibt noch einen weiteren Vorteil: Windkraft- und Photovoltaik-Anlagen erzeugen oftmals Strom, der nicht unmittelbar benötigt wird. Dieser kann zur elektrolytischen Wasserstoff-Erzeugung und damit (auch) für die synthetische Herstellung gasförmiger oder flüssiger Kraftstoffe genutzt werden.

■ Abb 4: Power-to-Gas-Technologie (CO₂/CH₄- Zyklus) zur chemischen H₂-Speicherung (Grafik: Andreas Jess).



Der chemische Gesamtprozess: Das Beispiel der Power-to-Gas-Technologie

Das gesamte chemische Verfahren soll hier am Beispiel der Methanisierung, also der Erzeugung von

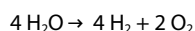


■ Abb 5: Power-to-Gas-Technologie kombiniert mit Oxyfuel-Kraftwerk (Grafik: Andreas Jess).

synthetischem Erdgas (SNG), erläutert werden (Abb. 4). Man spricht dann auch von Power-to-Gas-Technologie (PtG).⁵

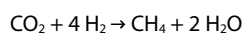
Zu unterscheiden sind zwei Prozessstufen:

1. Zunächst wird durch Wasserelektrolyse Wasserstoff und Sauerstoff produziert:



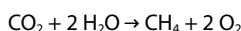
Genutzt wird dabei elektrische Energie, die zeitlich und/oder örtlich überschüssig von Windkraft- oder Photovoltaik-Anlagen erzeugt wird.

2. Der Wasserstoff kann *direkt* als Brennstoff, als Chemierohstoff, für den Energietransport und die Energiespeicherung, etwa durch Zumischung in das Erdgasnetz, genutzt werden. Er kann aber ebenso *in einer zweiten Prozessstufe* mit CO₂, das aus industriellen Abgasen und in ferner Zukunft vielleicht auch aus Luft gewonnen wird, mit Hilfe von Katalysatoren (Nickel) in Methan (CH₄, SNG) überführt werden:

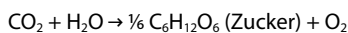


Die Rückreaktion dieser Methanisierung, also die erneute H₂-Bildung aus dem erzeugten Methan, ist zwar möglich, aber technisch vor allem bei kleineren Anwendungen recht aufwendig. Sie ist nur in Spezi-

alfällen eine sinnvolle Option, um aus dem erzeugten Methan – das sich im Vergleich zu Wasserstoff relativ einfach transportieren lässt (Pipeline) – an einem anderen Ort reinen Wasserstoff für Verbraucher, wie etwa ein Chemieunternehmen, bereitzustellen. In Summe ergibt sich aus den beiden Prozessstufen die Gesamtreaktion:



Diese Reaktion hat eine Analogie in der Natur: Auch bei der Photosynthese werden als Synthesebausteine Kohlendioxid und Wasser eingesetzt:



Dort allerdings ist Zucker das Zielprodukt, während es in dem hier vorgestellten Konzept um die Erzeugung von Kohlenwasserstoffen geht.

Eine besonders attraktive Option ist die Koppelung der PtG-Technologie mit einem Oxyfuelkraftwerk (Abb. 5). In diesem Fall kann nämlich der bei der Elektrolyse anfallende hochreine Sauerstoff ebenfalls genutzt werden. Dabei wird das synthetische Erdgas (SNG) mit Sauerstoff und nicht wie heute üblich mit Luft verbrannt. Nach der Kondensation des Wasserdampfes entsteht ohne weiteren Trennaufwand praktisch reines CO₂, das wiederum für die Methanisierung bereit steht. Optional kann auch fossiles Erdgas eingesetzt werden; denn es ist abzusehen,



■ Abb 6: Einstellen des Drucks im Fischer-Tropsch-Reaktor (Foto: Christian Wißler).

dass in Deutschland – wenn der Ausstieg aus der Kernenergie 2022 abgeschlossen ist und Kohlestrom ab 2038 nicht mehr erzeugt wird – die regenerative Stromerzeugung noch lange durch klassische oder Oxyfuel-Erdgaskraftwerke ergänzt werden muss. Diese sind mit einem Wirkungsgrad von 50 Prozent im Vergleich zu Braun- und Steinkohlekraftwerken (etwa 38 Prozent) effizienter. Außerdem emittieren Erdgaskraftwerke mit 0,4 Kilogramm CO₂ je kWh Stromerzeugung deutlich weniger CO₂ als Kohlekraftwerke (etwa 1 Kilogramm CO₂ je kWh). Dabei ist klar: Je mehr synthetisches Erdgas erzeugt und zur Verstromung, Bereitstellung von Wärme (Haushalte, Industrie) oder auch im Verkehr (Erdgasfahrzeuge) genutzt wird, desto geringer ist der CO₂-Ausstoß insgesamt.

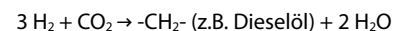
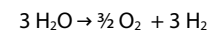
■ Abb. 7: Versuchsanlage zur Fischer-Tropsch-Synthese (Foto: Andreas Jess).



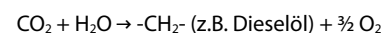
Bei der Koppelung der PtG-Technologie mit einem Oxyfuelkraftwerk ist es sinnvoll, die Wasserstoff-Erzeugung und die Methanisierung in synthetisches Erdgas möglichst an *einem* Standort zu betreiben, um den relativ aufwendigen und teuren Transport des Wasserstoffs zu vermeiden (Tab. 5). Im Einzelfall muss also das erzeugte SNG durch eine Pipeline zu einem entfernt liegenden Oxyfuelkraftwerk und umgekehrt das entstehende CO₂ wieder zur Methanisierungsanlage transportiert werden.

Technisch ist der Transport von Kohlendioxid durch eine Pipeline unproblematisch; er wird in Nordamerika bereits seit den 1970er Jahren erfolgreich betrieben. Derzeit sind dort 50 CO₂-Pipelines mit einer Gesamtlänge von 7.000 Kilometern in Betrieb. Diese wurden vornehmlich installiert, um durch CO₂-Injektion in Erdölfelder eine bessere Ölausbeute zu erreichen. Auch die Transportkosten sind überschaubar: Sie liegen bei 10 bis 15 US-Dollar je 1.000 Kilometer und Tonne CO₂.⁶ Der Transport ist somit ähnlich günstig wie der von Erdgas mit 10 US-Dollar je 1.000 Kilometer und Tonne CH₄ (0,2 US-Dollar je 1.000 km und GJ, Tab. 5). Bei der Verbrennung von einer Tonne CH₄ entstehen 2,75 Tonnen CO₂, so dass sich Gesamtkosten für den Hin- und Rücktransport in Höhe von 40 bis 50 US-Dollar je 1.000 Kilometer und Tonne CH₄ ergeben. Umgerechnet sind dies 10 Prozent des Energiepreises des transportierten Erdgases. In Deutschland sind allerdings deutlich geringere Transportwege als 1.000 Kilometer zwischen einem CH₄-Kraftwerk und einer Windkraft- oder Photovoltaik-Anlage, also dem Ort der Elektrolyse und Methanisierung, zu erwarten. Daher werden die relativen Kosten im einstelligen Prozentbereich liegen.

Zum Abschluss sei nochmals erwähnt, dass auch flüssige Kraftstoffe durch Fischer-Tropsch-Synthese in einem ähnlichen Prozess aus H₂ und CO₂ erzeugt werden können:



„-CH₂-“ steht hier für ein Kettenglied in langkettigen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Schiffs-Dieselöl oder Flugturbinen-Kraftstoff. Summarisch ergibt sich als Gesamtreaktion:





■ Abb 8: Blick auf die Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Bayreuth (Foto: UBT).

Forschungsziele an der Universität Bayreuth

Um gasförmige oder flüssige Kraftstoffe aus regenerativem Wasserstoff und CO₂ zu erzeugen, ist ein mehrstufiger Prozess notwendig (Abb. 4 und 5). Diesen Prozess zu analysieren und ihn in technischer wie in wirtschaftlicher Hinsicht zu optimieren, ist das Ziel aktueller Forschungsarbeiten am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, der Mitglied des Zentrums für Energietechnik (ZET) der Universität Bayreuth ist. Eine am ZET betriebene Laboranlage dient grundlegenden Untersuchungen zur Optimierung der Fischer-Tropsch-Synthese (Abb. 7).

Die hiesigen Forschungsarbeiten sind teilweise in Verbundprojekte eingebettet, in denen Ingenieurwissenschaftler der Universität Bayreuth mit Partnern aus Wissenschaft und Industrie eng zusammenarbeiten:

- Die Sektorenkopplung von Strom und Gas wird in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Thermodynamik und Transportprozesse, dem Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik und der Firma Tennet TSO GmbH am Standort Bayreuth untersucht.⁷
- In dem vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten Projekt „PlasmaFuel“ erforscht der Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik gemeinsam mit der Universität Stuttgart und zwei Industrieunternehmen die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Produktion von schadstofffreiem Schiffsdiesel.
- Grundlegende Untersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese werden in zwei von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projekten und in einer Kooperation mit dem Unternehmen Evonik durchgeführt.

- 1 Bei der hydrierenden Kraftstoffentschwefelung werden schwefelhaltige organische Komponenten in leicht abzutrennenden Schwefelwasserstoff (H₂S), der in einem nachfolgenden Prozess in elementarem Schwefel weiterverarbeitet wird (und in der chemischen Industrie als Rohstoff zum Beispiel für die Schwefelsäureproduktion dient), und in hydrierte Kohlenwasserstoffe umgesetzt. Ein Teil des Wasserstoffs verbleibt somit in dem jeweils entschwefelten Kraftstoff.
- 2 Der Heizwert (früher auch unterer Heizwert, H_u, genannt) ist die auf die Brennstoffmenge (zum Beispiel ein Kilogramm) bezogene Wärmemenge, die bei der vollständigen Verbrennung eines Brennstoffs freigesetzt wird, wenn es nicht zur Kondensation des Wasserdampfes kommt. Der Brennwert (oberer Heizwert, H_o) ist entsprechend die Energie, wenn das Verbrennungsabgas abgekühlt wird (25 Grad Celsius) und der Wasserdampf kondensiert. Der Brennwert ist daher um den Betrag der Kondensationswärme höher als der Heizwert. So beträgt beispielsweise der Brennwert von H₂ 39 kWh je Kilogramm und liegt damit rund 20 Prozent über dem Heizwert. Bei Erdgas liegt der Unterschied bei 11 Prozent, bei Benzin und Dieselöl bei etwa 8 Prozent. Da bei den meisten Verbrennungsprozessen „nur“ der Heizwert genutzt wird, werden hier stets die Heizwerte aufgeführt und verglichen.
- 3 Vgl. A. Jess, P. Wasserscheid: Chemical Technology. From Principles to Products. Wiley VCH, 2020.
- 4 C. Kern, P. Kaiser, R. Unde, C. von Olshausen, A. Jess: Considerations concerning the energy demand and mix for global welfare and stable ecosystems. Chem. Ing. Techn. (2011), 83, 1777-1791. DOI: 10.1002/cite.201100066.
- 5 Der recht analoge Prozess der Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe (PtLiquid) wurde ausführlich beschrieben in A. Jess: Flüssige Kraftstoffe aus CO₂ und regenerativem Strom. Ein zukunftsweisender Forschungsansatz zur Sicherung der Energieversorgung. SPEKTRUM – das Wissenschaftsmagazin der Universität Bayreuth (2014/2), 22-25.
- 6 R. Doctor et al.: Transport of CO₂, in: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge 2005. <https://archive.ipcc.ch/report/srccs/>
- 7 Siehe dazu den Beitrag auf S. 16-21 dieser SPEKTRUM-Ausgabe.

AUTOR



■ Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess ist Inhaber des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik (CVT) an der Universität Bayreuth.

LITERATURTIPPS

A. Jess, P. Wasserscheid: Chemical Technology: From Principles to Processes. Wiley VCH, 2. Auflage, 2020.

P. Kaiser, R. Unde, C. Kern, A. Jess: Production of liquid hydrocarbons with CO₂ as carbon source based on reverse water-gas shift and Fischer-Tropsch synthesis. Chem. Ing. Techn. (2013), 85, 489-499. DOI: 10.1002/cite.201200179.

M. Molina Martinez, C. Kern, A. Jess: Catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methane in wall-cooled fixed bed reactors. Chem. Eng. Techn. (2016), 39, 2404-2415. DOI: 10.1002/ceat.201500614.



■ Dieter Brüggemann
Andreas Jess
Christoph Linhardt

Power-to-Gas als Schlüsseltechnologie

Die Vernetzung des Strom- und Gassektors für eine nachhaltige Energiewirtschaft

■ Konzept der Wasserstoffspeicherung aus erneuerbaren Quellen – Windturbinen und Photovoltaik. Wasserstoff darf unter Auflagen in das Erdgasnetz eingespeist werden (sst).

Das deutsche Energiesystem befindet sich in einem grundlegenden Wandel. Neben dem schrittweisen Ausstieg aus der Kernenergie bis 2022 und der Kohleverstromung bis 2038 soll auch eine weitreichende Dekarbonisierung in anderen Sektoren (Industrie, Verkehr, Wärme) erreicht werden, um die Weichen für eine nachhaltige und sichere Energieversorgung zu stellen.

Das Erneuerbare-Energien-Gesetz

Die Nutzung erneuerbarer Energien in der deutschen Energiewirtschaft wurde erstmals 1990 durch das Stromeinspeisungsgesetz rechtlich geregelt. Elektrizitätsversorgungsunternehmen wurden verpflichtet, elektrischen Strom zu vergüten, der nicht aus den konventionellen fossilen Energieträgern erzeugt wurde. Nach dem Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energie, vor allem in Form von Windkraftanlagen, und dem Kyoto-Protokoll von 1997, das die Verringerung der weltweiten Treibhausgasemissionen zum Ziel hatte, machten veränderte Randbedingungen auf dem Markt und auf politischer Ebene eine Überarbeitung des Gesetzes erforderlich, um den weiteren wirtschaftlichen Betrieb von Windkraft- und Solaranlagen zu ermöglichen. Das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) von 2000 postulierte unter anderem eine Verdoppelung des Anteils erneuerbarer Energien bis 2010, eine Abnahme- und Vergütungspflicht sowie die Festsetzung einer Mindestvergütung.

Nach zahlreichen Weiterentwicklungen und Novelierungen ist das EEG „das zentrale Steuerungsinstrument für den Ausbau der erneuerbaren Energien. Ziel des EEG ist es, die Energieversorgung umzubauen und den Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromversorgung bis 2050 auf mindestens 80 Prozent zu steigern. Der Ausbau der erneuerbaren Energien erfolgt insbesondere im Interesse des Klima- und Umweltschutzes zur Entwicklung einer nachhaltigen Energieversorgung. Daneben sollen die volkswirtschaftlichen Kosten der Energieversorgung verringert, die fossilen Energieressourcen geschont und die Technologieentwicklung im Bereich der erneuerbaren Energien vorangetrieben werden“ (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, 2020).¹

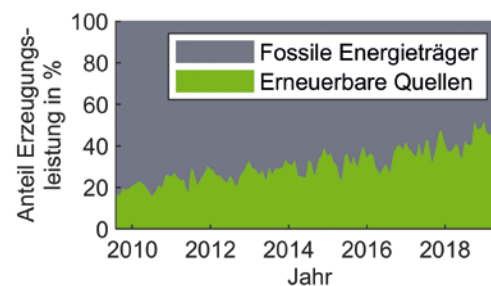
Verstärkte Nutzung regenerativer Energiequellen

Die Entwicklungen auf politischer Ebene und in der deutschen Energiewirtschaft des letzten Jahrzehnts

haben zu einem Anstieg der installierten Kapazitäten im Bereich der Wind- und Solarenergie geführt. Sie haben damit eine deutliche Steigerung des Anteils erneuerbarer Energie im deutschen Stromnetz ermöglicht.² So konnte der Anteil der erneuerbar erzeugten elektrischen Energie im Netz von rund 20

„Die Power-to-Gas-Technologie ermöglicht die Sektorkopplung: die Verbindung des Stromnetzes mit dem Gasnetz zur Speicherung und zum Transport von Energie.“

Prozent im Jahr 2010 auf bis zu 50 Prozent im Monatsmittel für das Jahr 2019 erhöht werden (Abb. 1). Die installierten Kapazitäten für die Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien (Wind, Sonne, Biomasse, Wasserkraft) haben Anfang 2020 knapp 120 Gigawatt (GW) und damit einen Anteil von 57 Prozent an der gesamten installierten Kapazität erreicht. Wenn es um die Gewährleistung der Versorgungssicherheit geht, ist allerdings der fluktuierende Charakter der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energiequellen zu berücksichtigen. So kann in Zeiten eines großen Angebots an Windenergie und solarer Einstrahlung theoretisch der gesamte Bedarf Deutschlands gedeckt werden; doch wenn es an Wind und Solarstrahlung mangelt und im Extremfall sogar eine Dunkelflaute eintritt, erfordert dies den Einsatz konventioneller Gas-, Kohle- oder Kernkraftwerke. Kurzfristige Schwankungen in der Erzeugungsleistung führen zudem zu einem erhöhten Regelaufwand für die Übertragungsnetzbetreiber.

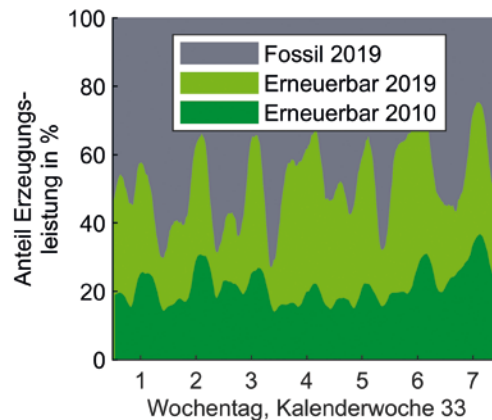


■ Abb. 1: Stromproduktion in Deutschland – Monatsmittelwerte (Fraunhofer ISE, 2020).

Wie sich der aktuelle Ausbaugrad der erneuerbaren Energien zur Stromerzeugung auswirkt, wird besonders deutlich, wenn man kürzere Zeiträume in der Erzeugungsleistung betrachtet. Abb. 2 zeigt dies beispielhaft durch den Vergleich einer Woche im August in den Jahren 2010 und 2019. Der Anteil des regenerativen Stroms war 2019 im Mittel mehr

als doppelt so groß wie 2010. Daraus ergab sich eine deutlich ausgeprägtere Dynamik mit einer Schwankung des erneuerbaren Anteils an der Stromproduktion von 30 bis 70 Prozent. Konventionelle Kraftwerke mussten diese Schwankungen ausregeln.

■ Abb. 2: Stromproduktion in Deutschland – Tageswerte (Fraunhofer ISE, 2020).



Die Steigerung des Anteils regenerativer Energien an der Stromerzeugung erforderte technische und wirtschaftliche Neuerungen, insbesondere

- verbesserte Prognosemodelle für die regenerative Stromerzeugung,
- einen verstärkten Netzausbau zum Transport der Energie von den standortgebundenen Erzeugungsanlagen bis hinein in die energieintensiven Ballungsräume Deutschlands und
- eine Flexibilisierung der Verbrauchsstrukturen in der Industrie.

■ Abb. 3: Power-to-Gas-Anlage mit biologischer Methanisierung in Allendorf/Hessen. Im Elektrolyseur wird überschüssiger Strom in Wasserstoff umgewandelt (Foto: Viessmann Werke).



Seit geraumer Zeit rücken Energiespeicher in den Fokus, die es ermöglichen, die Erzeugung und den

Verbrauch von Elektrizität voneinander zu trennen. Diese Entkopplung stellt eine sinnvolle und effiziente Möglichkeit zur Integration der volatilen Energiequellen dar. Sie wird in Zukunft eine wichtige Rolle in der deutschen Energiewirtschaft spielen.

Wandel in der Energiewirtschaft: Die Power-to-Gas-Technologie

Damit es gelingt, die traditionelle Energiebereitstellung durch fossile Energieträger erfolgreich und in großem Umfang auf flexible und regenerative Energiequellen umzustellen, müssen kurz- und mittelfristige Dargebotslücken beachtet werden. Strom kann, technisch bedingt, nicht direkt im Netz gespeichert werden. Daher müssen Lösungen entwickelt werden, um auch in Zukunft bei einem noch höheren Anteil erneuerbarer Energien die Versorgungssicherheit zu gewährleisten. Neben bekannten Energiespeichern, wie Batterien und den in Deutschland begrenzt möglichen Pumpspeicherkraftwerken, rückt für die mittelfristige Speicherung vor allem die Power-to-Gas-Technologie (PtG) in den Vordergrund. Sie ermöglicht die sogenannte Sektorkopplung: die Verbindung des Stromnetzes mit dem Gasnetz zur Speicherung und zum Transport von Energie.

Damit öffnet sich ein weites Spektrum potenzieller Anwendungen: Hierzu zählt zunächst die Speicherung elektrischer Energie in Form von Wasserstoff oder Methan (gewonnen durch Umsetzung von H_2 mit CO_2), die stoffliche Nutzung des erzeugten Speichergases und bei Bedarf die Rückverstromung in Gaskraftwerken. Darüber hinaus können auch vielfältige andere Energieverbraucher mit „grüner“ Energie versorgt werden. Zu nennen sind hier beispielsweise

- Industrieanwendungen, die auf Erdgas, Sauerstoff oder Wasserstoff angewiesen sind,
- Gasthermen für die Wärmebereitstellung in Haushalten,
- Gasmotoren für schwierig zu elektrifizierende Bereiche im Verkehrssektor und H_2 -Brennstofffahrzeuge.

Alle diese Bereiche würden durch die Power-to-Gas-Technologie ganz oder teilweise entkarbonisiert und damit klimaneutral oder klimafreundlicher werden.

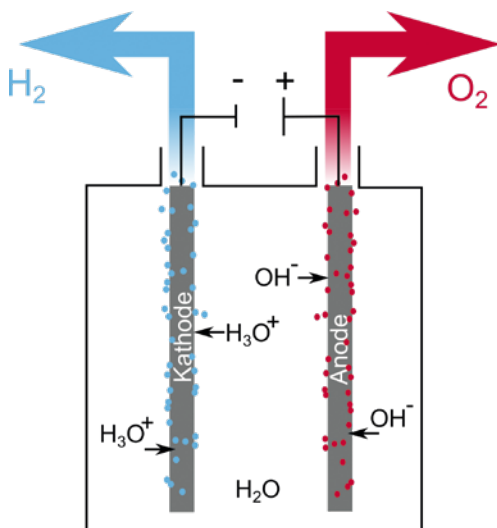
Bei der Power-to-Gas-Technologie wird überschüssiger elektrischer Strom zunächst in Elektrolyseuren genutzt, um Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu

spalten ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2$). Wasserstoff kann dann unter Zuhilfenahme einer Kohlenstoffquelle wie CO_2 durch die Sabatier-Reaktion in Methan umgesetzt werden ($4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$), welches den Hauptbestandteil von Erdgas darstellt. Das Methan (synthetisches Erdgas, SNG) kann anschließend entweder in das Erdgasnetz eingespeist werden oder für andere Anwendungen zur Verfügung gestellt werden. Die Einspeisung von Wasserstoff ist derzeit noch mit Auflagen verbunden, vor allem um die brenntechnischen Eigenschaften des H_2 -Erdgasgemisches im Vergleich zu „normalem“ Erdgas nicht signifikant zu ändern. Je nach Anwendung bewegen sich die zulässigen H_2 -Konzentrationen im Erdgas zwischen einem und zehn Volumenprozent. Hier besteht noch Bedarf an Entwicklungsaktivitäten und Regelungsanpassungen.

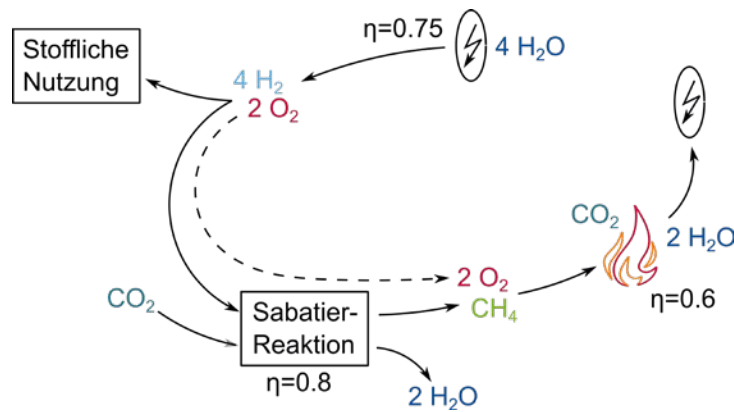
Wasserspaltung durch Elektrolyse wird heute hauptsächlich mit drei unterschiedlichen technischen Verfahren durchgeführt:

- Alkalische Elektrolyse (Alkaline electrolysis, AEL)
- Membranelektrolyse (Proton exchange membrane, PEM)
- Hochtemperatur-Elektrolyse (Solid oxide electrolyser cell, SOEC)

Abhängig von den jeweils verwendeten Elektroden- und Elektrolytmaterialien weichen die Teilreaktionen anoden- und kathodenseitig voneinander ab. In allen drei Fällen führen die transportierten Ionen (OH^- , H^+ , O^{2-}) nach der Wasserspaltung zur Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff:



■ Abb. 4: Schematische Darstellung der Vorgänge in einem Elektrolyseur (Grafik: Christoph Linhardt).



■ Abb. 5: Power-to-Gas-Prozess mit Rückverstromung und Wirkungsgraden (Grafik: Christoph Linhardt).

■ Die alkalische Elektrolyse (AEL) wird als ausgereifte Technologie bereits seit Jahrzehnten im technischen Maßstab eingesetzt (Abb. 4). Günstige Katalysatormaterialien und vergleichsweise niedrige Investitionskosten sind hier vorteilhaft. Einer hohen Langzeitstabilität stehen aber ein beschränkter Teillastbereich, längere Kaltstartvorgänge und ein hoher Materialaufwand – und somit ein ungünstiger „Footprint“ der Anlage – gegenüber.

■ Membranelektrolyseverfahren wie die PEM-Elektrolyse zeichnen sich durch höhere Leistungsdichten, einen höheren Wirkungsgrad, gute Teillastfähigkeiten und ein im Vergleich zur AEL extrem schnelles Ansprungsverhalten aus. Hinzu kommt die Fähigkeit, große Überlasten bei einem einfachen Systemaufbau aufzunehmen. Weiterhin begünstigt ein kompaktes Stackdesign den Betrieb bei höheren Drücken. Aufgrund der geringeren Langzeitstabilität, insbesondere bei hohen Betriebsdrücken, und der teuren Edelmetallkatalysatoren (Platin) hat sich diese Technologie erst in den letzten Jahren auch im großtechnischen Maßstab durchgesetzt.

■ Erste Hochtemperatur-Elektrolyseanlagen auf der Basis von SOECs werden bereits im kleineren Maßstab angeboten. Synergieeffekte ergeben sich durch die Kopplung mit verfügbaren Wärmequellen und versprechen deutlich erhöhte Wirkungsgrade für die Prozesskette Power-to-Gas. Die temperaturabhängige Stabilität der Werkstoffe stellt aktuell noch ein Hemmnis dar, welches durch weitere Entwicklungsarbeit beseitigt werden soll.³

Wie beschrieben kann Methan (CH_4) aus H_2 und CO_2 erzeugt werden, typischerweise bei Temperaturen um 200 Grad Celsius und mit Einsatz von Katalysatoren, zum Beispiel von Nickel. Die Reaktion ist exotherm und führt somit zu einer Freisetzung von

Wärme. Wird diese nicht genutzt, ist dies ein Nachteil in Bezug auf den Wirkungsgrad des Prozesses. In der Theorie wird dann aber immer noch ein Wirkungsgrad von 83 Prozent erreicht (= Verhältnis des unteren Heizwertes des erzeugten CH₄ zu dem des eingesetzten H₂). Als CO₂-Quellen können aufbereitete Rauchgase von Kraftwerken sowie der Zement- und Stahlindustrie, Biogas und in Zukunft vielleicht auch atmosphärisches CO₂ verwendet werden.

Ein geschlossener Methankreislauf auf der Basis von „grünem“ Wasserstoff

Eine besonders interessante Möglichkeit ist die Nutzung eines Kreislaufs (Abb. 5), bei dem das erzeugte Methan in einem Oxyfuel-Kraftwerk der Stromerzeugung dient:

- $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Oxyfuel-Kraftwerk, Wirkungsgrad bis 60 Prozent).

Der Wasserdampf kann durch Abkühlung des Rauchgases (Kondensation) sehr einfach abgetrennt werden. Es steht dann praktisch reines CO₂ für die Methanproduktion durch Umsetzung mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff zur Verfügung:

- $4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_2 + 2 \text{O}_2$ (Elektrolyse mit regenerativem Strom, Wirkungsgrad 75 Prozent),
- $4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Methanisierung, Wirkungsgrad 80 Prozent).

Beide Reaktionen zusammen ergeben die Umkehrung der Methanverbrennung, so dass der klimaneutrale Kreisprozess geschlossen ist. Damit ließe sich regenerativer Überschussstrom in leicht speicher- und transportierbares Methan überführen, das dann bei Bedarf (örtlich und zeitlich) rückverstromt werden könnte. Der Gesamtwirkungsgrad Wind-/PV-Strom in „Methan“-Strom läge bei $0,75 \times 0,8 \times 0,6 = 36$ Prozent, was dem heutigen Wirkungsgrad eines typischen Kern- oder Kohlekraftwerkes entspricht.⁴

Ein Kooperationsprojekt der Universität Bayreuth und der TenneT TSO GmbH

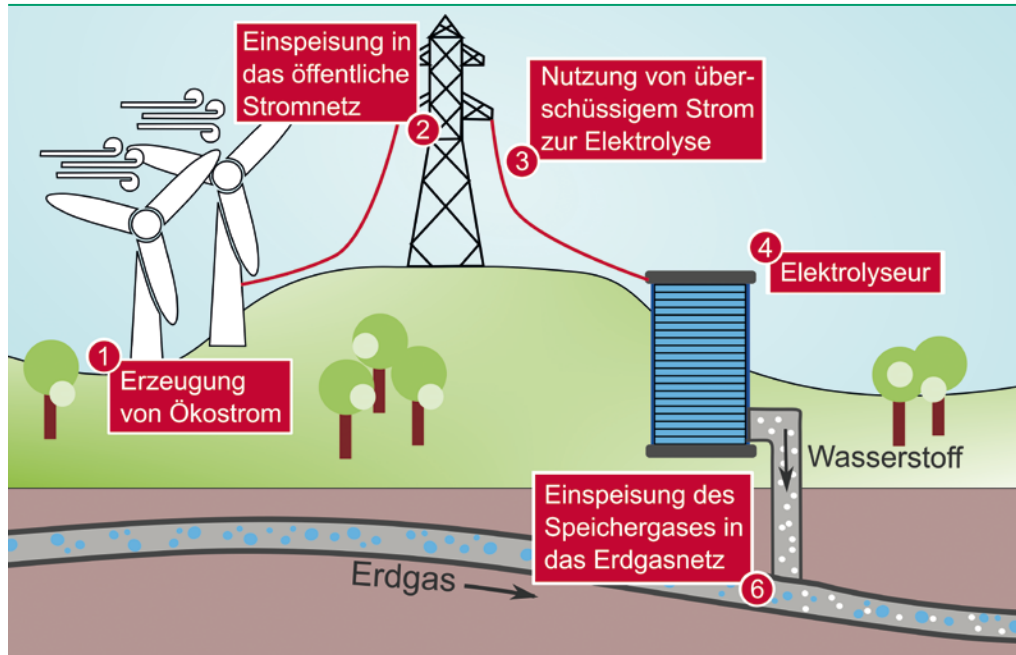
Die aktuellen Bestrebungen mit dem Ziel einer nachhaltigen und erneuerbaren Energieversorgung in Deutschland stellen die bestehende Infrastruktur vor große Herausforderungen. Die im großen Maßstab zur Verfügung stehenden „grünen“ Energiequellen (Wind, Solarstrahlung) erweisen sich als volatil und

Eckdaten zum Stromnetz und Erdgasnetz in Deutschland

Das deutsche Stromnetz, mit einer Gesamtlänge von 36.800 Kilometern auf der Ebene der Übertragungsnetzbetreiber, stellt das Rückgrat der deutschen Stromversorgung dar. Für den Erhalt der Netz- und Systemsicherheit muss zeitweise auch die Abschaltung von EEG- oder KWKG-vergüteten Anlagen veranlasst werden. Neben der Abregelung von Windenergieanlagen an Land (*onshore*) müssen nun verstärkt auch Anlagen auf See (*offshore*) abgeregelt werden, da die erzeugte Energie vom Übertragungsnetz nicht aufgenommen werden kann. Bei dem angestrebten Ziel für den Anteil Erneuerbarer Energien im Netz von 80 Prozent im Jahr 2050 und den damit einhergehenden weiteren Ausbaubestrebungen der regenerativen Energiebereitstellung muss von einer zusätzlichen Verschärfung der Situation ausgegangen werden. Die Optimierung, Verstärkung und der Ausbau der Netze ist damit konkurrenzlos.

Das deutsche Erdgasnetz auf Ebene der Fernleitungsnetzbetreiber umfasst 3.270 Auspeisepunkte an Endverbraucher, Weiterverteiler oder nachgelagerte Netze und erstreckt sich über 38.500 Kilometer. 2018 wurden 928 TWh Energie entnommen und in Summe 1.777 TWh Erdgas transportiert. Die Differenz ergibt sich aus der Tatsache, dass Deutschland ein Transitland für angrenzende Länder ist. Untertagespeicher (Kavernen- und Porenspeicher) verfügen über ein Arbeitsgasvolumen von ca. 240 TWh, die sowohl als strategische Reserve als auch als saisonaler Puffer verwendet können.

Quelle: Monitoringbericht 2019 von Bundesnetzagentur und Bundeskartellamt.



■ Abb. 6: Vereinfachte Darstellung des Power-to-Gas-Prozesspfades (Grafik: Christoph Linhardt).

räumlich abhängig von geographischen Gegebenheiten und festgesetzten Bebauungsplänen. Problematisch ist auch die oftmals anzutreffende örtliche Trennung von Energieerzeugung und -abnahme. Aus diesem Grund haben der Übertragungsnetzbetreiber TenneT TSO GmbH am Standort Bayreuth und das Zentrum für Energietechnik (ZET) der Universität Bayreuth eine Kooperation vereinbart. In einem Forschungsprojekt, das seitens des ZET vom Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse sowie vom Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik getragen wird, sollen die Potenziale der Speichertechnologie Power-to-Gas für das deutsche Netzgebiet bewertet werden. Das Ziel ist es, den weiteren Netzplanungsprozess zu optimieren. Auf Grundlage einer detaillierten und wissenschaftlich fundierten Betrachtung der gesamten Prozesskette, kombiniert mit Prognosen zu wirtschaftlichen und rechtlichen Randbedingungen, sollen die Vor- und Nachteile einer großtechnischen chemischen Speicherung elektrischer Energie ermittelt werden. Die Speicherung schließt die nachgeschaltete weitere Nutzung von erneuerbarer Energie in Form eines Speichergases (H_2 , CH_4) mit ein. TenneT unterstützt die Forschungsarbeiten, indem Mitarbeiter des Übertragungsnetzbetreibers ihr Know-how bei der Planung und Bewertung von Maßnahmen zur Verfügung stellen.

Neben der besseren Ausnutzung der installierten Kapazitäten soll der Einsatz von Power-to-Gas-Anlagen die CO_2 -Emissionen der deutschen Energie-

wirtschaft senken und diese durch die Kopplung des Strom- und Gassektors dekarbonisieren. Die Nutzung von Wasserstoff im Verkehr und in der chemischen Industrie kann dabei zur Wirtschaftlichkeit beitragen. Neben dem notwendigen Netzausbau und den nicht unerheblichen Kosten, die mit der Nutzung der PtG-Technologie einhergehen, zählen vor allem Unsicherheiten der Prognosen und der politischen Rahmenbedingungen zu den Herausforderungen, welche die beiden Projektpartner gemeinsam angehen wollen.

Erste Ergebnisse des dreijährigen Projektes, das im März 2019 begonnen wurde, deuten auf ortsabhängig große Potenziale für das Netzgebiet von TenneT hin. Ziel der nächsten beiden Jahre ist es, Handlungsempfehlungen für strategische Entscheidungen von TenneT zu erarbeiten. Dabei sollen sowohl kurzfristige Maßnahmen als auch langfristige Entwicklungen bis ins Jahr 2050 untersucht werden.

- 1 Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (2020): Das Erneuerbare-Energien-Gesetz. Online veröffentlicht unter www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Dossier/eeg.html
- 2 Vgl. dazu Fraunhofer ISE (2020): Monatliche Stromerzeugung in Deutschland. Online veröffentlicht unter www.energy-charts.de/energy_de.htm
- 3 M. Sterner, I. Stadler (eds.): Energiespeicher – Bedarf, Technologien. Berlin, Heidelberg 2017. DOI: 978-3-662-48893-5.
- 4 N. Armaroli, V. Balzani: Towards an electricity-powered world. Energy and Environmental Science (2011), 4(9), 3193-3222. DOI: 10.1039/c1ee01249e.

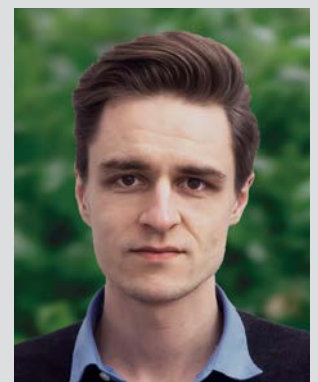
AUTOREN



■ Prof. Dr.-Ing. Dieter Brüggemann ist Inhaber des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT) und Direktor des Zentrums für Energietechnik (ZET) an der Universität Bayreuth.



■ Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess ist Inhaber des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik (CVT) und stellvertretender Direktor des Zentrums für Energietechnik (ZET).



■ Christoph Linhardt M.Sc. ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Energietechnik (ZET) an der Universität Bayreuth.



■ Christoph Linhardt
Christian Wißler

INTERVIEW MIT DR. PETER HOFFMANN UND NORBERT LECHNER, TENNET TSO GMBH

Mit Wasserstoff in die Zukunft

■ Stromleitung bei Schwandorf in der Oberpfalz (Foto: Christoph Linhardt).

Wasserstoff, das häufigste chemische Element im Universum, ist ein Hoffnungsträger auf dem Weg zu einer nachhaltigen Energiewirtschaft. Mit innovativen Technologien wie Power-to-Gas kann überschüssiger Ökostrom sowohl gespeichert als auch transportiert werden. Dr. Peter Hoffmann und Norbert Lechner, Experten für Energiesystemplanung beim deutsch-niederländischen Übertragungsnetzbetreiber TenneT, erklären im Interview die aktuellen Herausforderungen des Netzausbaus und zeigen, welche Rolle dem Wasserstoff dabei zukommt. Dabei wird deutlich, welchen Beitrag die nationale Wasserstoffstrategie der Bundesregierung zur Energiewende leistet.

Wo stehen wir aktuell bei der Energiewende?

Bereits 2019 stammten etwa 43 Prozent des Stromverbrauchs in Deutschland aus erneuerbaren Energien. Die Energiewende schreitet weiter voran, und die Stromerzeugung durch Wind- und Photovoltaikanlagen nimmt zu. Diese ist allerdings wetterbedingten Schwankungen unterworfen. Bei weiter fortschreitender Installation solcher Anlagen erhöht sich auch die Zahl der Stunden mit negativen Strompreisen. Gleichzeitig steigt Deutschland gerade aus der Kernkraft und auf absehbare Zeit aus der Kohle aus – also aus Energiequellen, die bislang das Stromnetz stabil halten, indem sie Schwankungen von Erzeugung und Verbrauch ausgleichen. Deshalb braucht es in unserem zukünftigen Energiesystem neben den Erneuerbaren, den Netzen und den Speichermöglichkeiten eine neue zuverlässige Konstante. Hier bieten sich Gaskraftwerke an, wobei zu berücksichtigen ist, dass natürliche Erdgasvorkommen endlich sind. Innovative Technologien wie Power-to-Gas bieten hier eine Alternative.

Was sind die aktuellen und zukünftigen Herausforderungen der Energiewende?

Es war sehr sinnvoll, im Stromsektor zu starten, aber nun müssen auch andere Bereiche in den Fokus rücken. Im Transportwesen oder beim Wärmebedarf machen die erneuerbaren Energien erst einen geringen Anteil aus. Um hier die CO₂-Bilanz zu senken, kann jedoch nicht ohne Weiteres auf Strom umgestellt werden. Grün erzeugter Wasserstoff sowie dessen Folgeprodukte könnten dagegen ein Lösungsansatz sein. Die kürzlich veröffentlichte nationale Wasserstoffstrategie der Bundesregierung zeigt Möglichkeiten für den Einstieg in eine Wasserstoffwirtschaft in Deutschland auf.

INTERVIEWPARTNER

Dr. Peter Hoffmann

ist Leiter des Bereichs Energy System Planning bei der TenneT TSO GmbH in Bayreuth.



Norbert Lechner

ist Leiter des Teams System Outlook Germany im Bereich Energy System Planning bei der TenneT TSO GmbH in Bayreuth.



Was bedeutet die Energiewende derzeit für die Stromnetze in Deutschland?

Wir verfügen über sehr gute Windgebiete an der Nord- und Ostsee sowie über sonnenreiche Regionen im Süden Deutschlands. Außerdem konzentriert sich ein Großteil der Industrie auf Ballungszentren wie das Ruhrgebiet oder Süddeutschland. Deshalb treibt TenneT mit den anderen deutschen Übertragungsnetzbetreibern den notwendigen Netzausbau voran, um Regionen mit hoher Energieerzeugung mit Regionen, die einen hohen Verbrauch haben, zu verbinden. Das vorhandene Höchstspannungsnetz wurde konzipiert, als die Last regional von Großkraftwerken gedeckt wurde, und ist dementsprechend für die beschriebene Transportaufgabe nicht ausgelegt.

Welchen Beitrag kann Wasserstoff für das deutsche Energiesystem leisten?

Die Energiegewinnung aus Wind- und Photovoltaikanlagen ist, wie bereits angemerkt, wetterabhängig und unterliegt damit starken Schwankungen. Um das Netz auch weiterhin stabil zu halten, können Wasserstoff-Technologien mögliche Alternativen sein. Deutschland verfügt über ein sehr gut ausgebautes Gastransportsystem mit hohen Speicherka-

kapazitäten, zum Beispiel in Form von Untergrundspeichern. Hierdurch kann derzeit unter anderem der hohe Wärmebedarf in den Wintermonaten gedeckt werden. Die Speicherkapazitäten befinden sich hauptsächlich in räumlicher Nähe zu den Offshore-Windparks in der Nordsee und den Importpunkten für konventionelles Erdgas. Das sind gute Voraussetzungen, um Wasserstoff aus erneuerbaren Energien ohne große Umstellung für andere Sektoren zu verwenden.

Wie schätzen Sie vor diesem Hintergrund die nationale Wasserstoffstrategie der Bundesregierung ein?

Mit ihrer nationalen Wasserstoffstrategie macht die Bundesregierung einen ersten Schritt in die richtige Richtung. Jetzt muss diese Strategie aber auch umgesetzt werden, denn Strom und Gas müssen sich in Zukunft gegenseitig ergänzen, und die dafür benötigte Infrastruktur muss integriert geplant werden. Nur so kann das Energiesystem zuverlässig und bezahlbar bleiben. Dafür muss die Power-to-Gas-Technologie weiter vorangetrieben werden, etwa durch die zeitnahe Realisierung von Elektrolyseuren im industriellen Stil. Außerdem liefern Pilotprojekte wie ELEMENT EINS, das TenneT zusammen mit Partnern in Niedersachsen plant, neue Erkenntnisse, die zei-

gen, wie Power-to-Gas-Großanlagen und das Stromnetz am besten ineinander greifen können.

Welche Herausforderungen im Übertragungsnetz können mit Power-to-Gas bzw. durch Sektorkopplung gelöst werden?

In Summe liegen die Mengen an erneuerbarem Strom, die ungenutzt bleiben, in Deutschland mittlerweile im Bereich von Terawattstunden. Hinkt der Stromnetzausbau hinterher, oder sind keine ausreichenden Speicherkapazitäten vorhanden, werden diese Mengen weiter steigen und sich auf die Stromentgelte auswirken. Lösungen wie Power-to-Gas oder Power-to-Heat können hilfreich dabei sein, diese bisher überschüssigen Strommengen zu nutzen und sinnvoll in das System einzubinden.

Inwieweit können die Ziele der kürzlich beschlossenen Wasserstoffstrategie in den Strom-Netzentwicklungsplan aufgenommen werden?

Durch den rechtzeitigen Beschluss der nationalen Wasserstoffstrategie können die darin beschriebenen Ziele, wie die angestrebte installierte Elektrolyseurleistung bis 2040, in den Netzentwicklungsplan 2021-2035 aufgenommen werden. Elektrolyseure als

LINKTIPP

Im Projekt "ELEMENT EINS. Energiewende mit Sektorkopplung" soll in Deutschland stufenweise bis 2030 eine Power-to-Gas-Anlage mit einer Leistung von 100 Megawatt (MW) realisiert werden.

www.element-eins.eu



■ Abb. 1: Das Hauptgebäude der TenneT TSO GmbH in Bayreuth (Foto: TenneT TSO GmbH).

Schnittstelle zum Gasnetz sind dabei ein eher neues Thema. Dagegen wurde die andere Richtung – die Kopplung des Gas- mit dem Stromsektor über die Gaskraftwerke – schon immer berücksichtigt, Brennstoffzellen stellen hier nur eine neue Technologie dar. Auch elektrisch erzeugter Dampf sowie Wärme für Industrieprozesse und Fernwärmesysteme könnten zunehmend eine Rolle in den Planungsprozessen einnehmen. Kooperationsprojekte wie mit der Universität Bayreuth helfen dabei, unsere Modelle auf die Zukunft vorzubereiten.

Das heißt konkret, dass TenneT sich wünschen würde, dass die Elektrolyseure in Norddeutschland angesiedelt werden?

Für das Gelingen der Energiewende in Deutschland ist es wichtig, dass der Großteil der Anlagen netzseitig optimal positioniert wird. In der im Juni 2020 beschlossenen nationalen Wasserstoffstrategie liegt der Fokus von Power-to-Gas vorrangig auf der Stahl-, Chemie- und Petrochemie-Industrie. Da sich diese überwiegend in der Nähe der Verbrauchszentren wie dem Ruhrgebiet oder Süddeutschland befinden, könnten sich damit die Engpässe im Stromübertragungsnetz weiter verschärfen. Die Anfang des Jahres veröffentlichte Studie „Phase II – Pathways to 2050“

zeigt, dass es nicht nur aus technischer, sondern auch aus ökonomischer Sicht sinnvoll ist, die Elektrolyseure vornehmlich in Norddeutschland zu platzieren.

Wie geht der Netzausbau einher mit der Schaffung einer Wasserstoffinfrastruktur?

Um den Wasserstoff von den Elektrolyseuren zu den Verbrauchern zu transportieren, können bestehende Erdgasleitungen sowie auch neue Wasserstoffleitungen genutzt werden. Die Infrastruktur für Erdgas ist in Deutschland bereits sehr gut ausgebaut. Dagegen muss die Wasserstoffinfrastruktur zielgerichtet sowie zeitnah aufgebaut werden, sie geht einher mit der Planung der anderen Infrastrukturen. Insofern Großverbraucher wie die Industrie nicht versorgungssicher mit Wasserstoff beliefert werden können, werden wiederum Power-to-Gas-Anlagen direkt bei den Anwendern entstehen. Dies erfordert einen zusätzlichen Stromnetzausbau. Dieser Bedarf ließe sich allerdings durch zukunftsweisende und integrale Energiesystemplanung unter Einbeziehung von Wasserstoffnetzen auf ein Minimum reduzieren.

Gibt es neben dem Kooperationsprojekt mit der Universität Bayreuth zum Thema Sektorkopplung weitere Forschungsaktivitäten?

Über das Engagement beim Power-to-Gas-Pilotprojekt ELEMENT EINS hinaus hat TenneT in den vergangenen Monaten gemeinsam mit dem Fernleitungsnetzbetreiber Gasunie zwei Studien vorgelegt. Diese befassen sich mit den mit einer Kopplung von Strom- und Gasnetzinfrastrukturen einhergehenden Auswirkungen auf die Energiewende, und sie nehmen den Übergang zu einem integrierten Energiesystem in den Blick. Demnach ist die Sektorkopplung der Energieinfrastrukturen für Strom, Gas (Wasserstoff und Methan) und Wärme ein Schlüsselfaktor für die Integration der erneuerbaren Energien sowie für die Gewährleistung der Versorgungssicherheit. Auch wird Power-to-Gas eine wichtige Rolle spielen, um erneuerbaren Strom saisonal zu speichern.

Wir streben bei TenneT eine integrierte Planung an, die sowohl die politischen Vorgaben als auch die technologischen Weiterentwicklungen und prognostizierten Energiebedarfe der Zukunft möglichst genau berücksichtigt. An dieser Stelle setzt auch die Kooperation mit der Universität Bayreuth an: Gemeinsam mit den Partnern aus der Wissenschaft können wir die künftigen Trends besser abschätzen.



ENERGETISCHE NUTZUNG



■ Andreas Rosin
Jörg Exner
Patrick Heimerdinger
Ralf Moos

Auf dem Weg zur postfossilen Energieversorgung

Innovative Forschung an Brennstoffzellen im Forschungsverbund ForOxiE²

■ Wasserstoff-Brennstoffzelle in einem Forschungslabor (sst).

Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie des Wasserstoffs in elektrischen Strom um. Hierfür nutzen sie die katalytisch forcierte „kalte“ Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Brennstoffzellen können in mobilen und stationären Anwendungen zum Einsatz kommen. Aktuelle Studien empfehlen einen parallelen Ausbau von Batterie- und Brennstoffzellen-basierter Elektromobilität.¹ Im Bereich stationärer und dezentraler Anwendungen ermöglicht die Brennstoffzelle durch Kraft-Wärme-Kopplung hohe Wirkungsgrade.² Damit Brennstoffzellen in Zukunft tatsächlich ein zentraler Bestandteil einer nicht länger von fossilen Rohstoffen abhängigen Energieerzeugung werden, müssen für den technologischen und wirtschaftlichen Durchbruch Verbesserungen bei Lebensdauer, Robustheit, Funktionalität und Kosten erzielt werden.

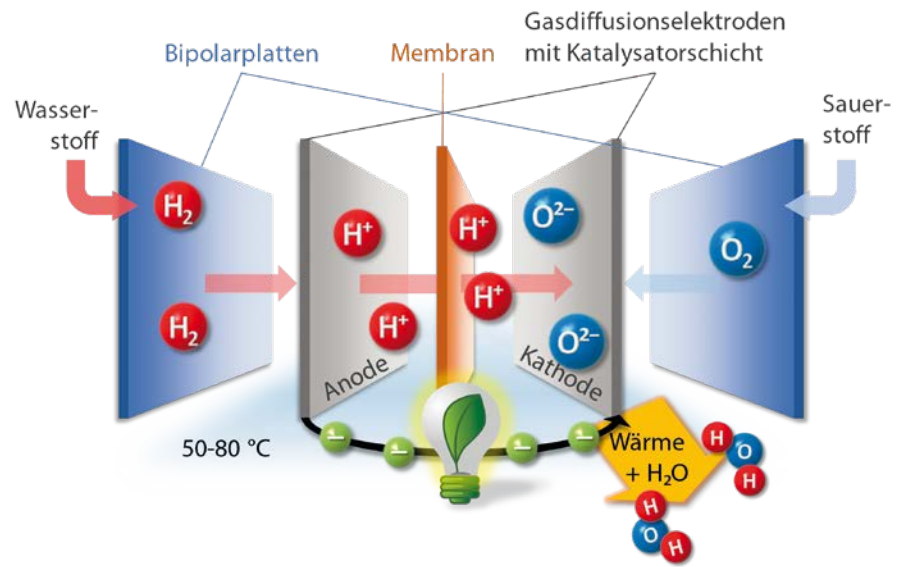
Der bayerische Forschungsverbund ForOxiE²

Der von der Bayerischen Forschungsstiftung geförderte Brennstoffzellen-Forschungsverbund ForOxiE² wurde Ende 2018 erfolgreich abgeschlossen.³ Vier bayerische Hochschulpartner aus Bayreuth, München, Erlangen und Coburg sowie acht Industriepartner aus Bayern haben in diesem Verbund eng kooperiert. Unter der Federführung der Universität Bayreuth wurden neue Werkstoffe und Komponenten sowohl für die Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit Polymermembranen (PEM) als auch für die Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit keramischen Membranen (SOFC) entwickelt und getestet. An der Entwicklung neuer Materialien und Erprobung neuer Fertigungswege waren seitens der Universität Bayreuth die ingenieurwissenschaftlichen Lehrstühle für Funktionsmaterialien (Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos), Chemische Verfahrenstechnik (Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess) und Werkstoffverarbeitung (Prof. Dr. Monika Willert-Porada)⁴ beteiligt. Aus der intensiven Zusammenarbeit von universitärer Forschung und Industrie gingen zukunftsweisende Erkenntnisse zur innovativen Weiterentwicklung der Brennstoffzellen-Technologie hervor.⁵

Neue Materialien optimieren die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

Bei der PEM-Brennstoffzelle übernimmt eine Polymermembran die räumliche und elektrische Trennung der Elektrodenräume. Auf der Anodenseite wird Wasserstoff als Brenngas in Elektronen und

Protonen gespalten. Die Protonen wandern durch die Membran; zum Ladungsausgleich fließen Elektronen über den äußeren Stromkreis und verrichten so elektrische Arbeit. Sauerstoff aus der Luft dient als Oxidationsmittel und Reaktionspartner an der Kathode. Als Reaktionsprodukt wird an der Kathode Wasser gebildet (Abb. 1).



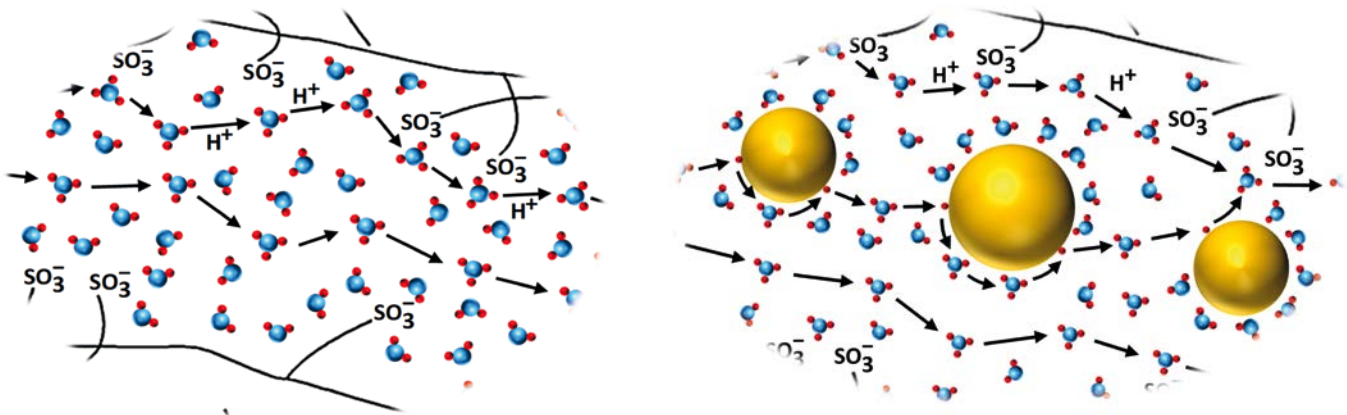
■ Abb. 1: Funktionsschema einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEM) (Grafik: Andreas Rosin).

Die Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle (NT-PEM) arbeitet bei 50 bis 80 Grad Celsius, die Hochtemperatur-PEM in einem Bereich von 160 bis über 200 Grad Celsius.⁶ Bislang technisch nicht genutzt, aber für den Betrieb von PEM-Brennstoffzellen ebenfalls vorteilhaft ist der Temperaturbereich um 130 Grad Celsius. Höhere Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeiten sowie ein einfacheres Wärmemanagement tragen zu einer Steigerung des Gesamtwirkungsgrad eines Brennstoffzellensystems bei.⁷ Zudem ist das System gegenüber herstellungsbedingten Verunreinigungen im Brenngas, zum Beispiel durch Kohlenstoffmonoxid, weitaus toleranter.

Die Membranen der Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle bestehen meist aus Perfluorosulfonsäure-Ionomeren. Diese Polymere vereinen bei den üblichen Betriebsbedingungen gleich mehrere Vorteile:

- hohe chemische und mechanische Stabilität,
- elektrische Isolationsfähigkeit,
- gute Protonenleitfähigkeit im wassergesättigten Zustand.

Die technische Reife der NT-PEM ist, was den Einsatz bei einer Betriebstemperatur von 130 Grad Celsius betrifft, jedoch (noch) eingeschränkt. Denn die gute



■ Abb. 2: Links: Protonenleitung in einer wassergesättigten Ionormembran. Rechts: Protonenleitung in einer wassergesättigten Komposit-Membran mit Metallfluoridpartikeln (hier dargestellt als gelbe Kugeln). Die Partikel bewirken, dass eine größere Anzahl von Protonen schneller in der Membran transportiert wird (Grafiken: Patrick Heimerdinger).¹³

Leitfähigkeit der Protonen basiert auf eingelagertem Wasser in der Membran, das ab 100 Grad Celsius verdampft. Dadurch wird der Protonenfluss von der Anode zur Kathode stark reduziert. Hinzu kommt, dass die Ionomere *thermoplastische* Polymere sind und deshalb bei höheren Temperaturen weich und verformbar werden. Mechanische Stabilität und Ionenleitfähigkeit der wenige Mikrometer dicken Membran sind also bei 130 Grad Celsius beeinträchtigt.

Das Verbundprojekt ForOxiE² hat daher im Bereich der PEM-Technologie das Ziel verfolgt, Membranen zu entwickeln, die bei Temperaturen um die 130 Grad Celsius weiterhin mechanisch stabil, elektrisch isolierend und gleichzeitig gut protonenleitend sind. Um das Betriebsfenster der NT-PEM bis 130 Grad Celsius zu erweitern, wurde der Wassergehalt der Membran stabilisiert und die Protonenleitfähigkeit erhöht. Dies gelang den Forschern der Universität Bayreuth durch die Entwicklung von organisch-anorganischen Komposit-Membranen.

Ein von dem Unternehmen 3M entwickeltes Ionomer mit hoher Protonenleitfähigkeit⁹ wurde durch Additive entscheidend modifiziert. Metallsalze aus der Gruppe der Fluoride – sie werden auch als Metallfluoride bezeichnet – besitzen eine stark ausgeprägte Eigenschaft, Flüssigkeit aus der Umgebung an sich zu binden (Hygroskopie). Sie können daher bei Temperaturen unter 100 Grad Celsius zusätzliches Wasser in der Membran binden. Die Anbindung der Wassermoleküle an die Metallfluoride ist dabei so stark, dass es auch bei Temperaturen über 100 Grad Celsius möglich ist, Wasser in der Membran zu halten. Die Interaktion der Metallfluoridpartikel mit dem Ionomer sorgt dafür, dass das Wasser an der richtigen Stelle in der Membran gebunden wird und die Protonen schnell durch die Komposit-Membran

geleitet werden (Abb. 2). Im Vergleich mit herkömmlichen Ionormembranen erweisen sich diese Komposit-Membranen in Brennstoffzellentests am Teststand als deutlich leistungsfähiger, insbesondere bei den anvisierten Betriebstemperaturen von 130 Grad Celsius (Abb. 3 und 4). Aufgrund des höheren Wassergehalts der Komposit-Membranen sind bis zu 45 Prozent höhere Leistungsausbeuten möglich.

Die Ergebnisse des Projekts werden derzeit im Nachfolgeprojekt HyRunCell genutzt, das vom Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Landesentwicklung und Energie im Rahmen des Energieforschungsprogramms gefördert wird. Zusammen mit der Universität Bayreuth sind die Unternehmen 3M und Freudenberg Sealing Technologies an dem Projekt beteiligt. Zudem ist eine Kooperation mit dem Helmholtz-Institut HI-ERN in Erlangen geplant. Die Projektpartner wollen aufbauend auf den beschriebenen Komposit-Membranen eine neue Generation von Mitteltemperatur-Brennstoffzellen-Stacks entwickeln. Diese Technologie, bei der mehrere Brennstoffzellen hintereinander geschaltet sind, könnte in Zukunft insbesondere im Bereich mobiler Anwendungen zum Einsatz kommen.

Bayreuther Erfolge bei der Optimierung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle

Im Gegensatz zur PEM findet in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) eine Umkehrung des Ladungstransports statt: Der Festkörperelektrolyt der SOFC leitet dabei keine Protonen zur Kathode, sondern Sauerstoffionen zur Anode. Für diesen Transport wird eine ionenleitfähige Keramik auf Basis von dotiertem Zirkonoxid eingesetzt, das oberhalb von 600 Grad Celsius eine ausreichende Ionenleitfähig-

AUTOREN



■ Dr.-Ing. Andreas Rosin ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe an der Universität Bayreuth.



■ Dr.-Ing. Jörg Exner ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth.

keit erreicht. Die Gesamtreaktion der Wasserstoffumsetzung, $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, bleibt auch bei Umkehrung des Ionentransports erhalten. Allerdings wird das Reaktionsprodukt Wasser nicht an der Kathode, sondern an der Anode gebildet (Abb. 5). Im Unterschied zum gasdichten Elektrolyt müssen die Sauerstoffelektrode (Kathode) und die Wasserstoffelektrode (Anode) gasdurchlässig sein, damit die durchströmenden Gase (Sauerstoff bzw. Wasserstoff) jeweils eine große Oberfläche für die Reaktion vorfinden. Um die Transportwege zwischen Elektrode und Elektrolyt kurz zu halten, sind die schichtweise angeordneten Elektroden und der Elektrolyt nur wenige Hundertstel Millimeter dünn.

SOFC-Elektrolyt und -Anode

Am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth wird die Erforschung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle mit dem Ziel ihrer technischen Optimierung weiter vorangetrieben. Dabei geht es einerseits um materialwissenschaftliche Untersuchungen an neuen Funktionskeramiken, die eine bessere ionische Leitfähigkeit bei niedrigeren Betriebstemperaturen aufweisen; andererseits werden neue Verfahren erforscht, mit denen die benötigten dünnen und gasdichten Membranen hergestellt werden können.

Im Rahmen von ForOxiE² wurden Barium-basierte Oxidwerkstoffe untersucht, insbesondere Bariumcerat (BaCeO_3), -zirkonat (BaZrO_3) und -stannat (BaSnO_3). Die Besonderheit dieser Materialien liegt darin, dass sie nicht Sauerstoffionen transportieren, wie dies in klassischen Brennstoffzellen auf der Basis von Zirkoniumoxid geschieht, sondern vorwiegend

protonische Ladungsträger. Neben der Materialsynthese wurden verschiedene Dotierstoffe eingehend daraufhin geprüft, wie sich die elektrischen Funktionseigenschaften durch ihre Einbringung steigern lassen. Dabei zeigte sich, dass die ionische Leitfähigkeit aller drei getesteten Materialien durch eine Dotierung mit 20 Prozent Yttrium deutlich verbessert werden kann.⁹ Auf diese Weise ist es im Fall von Bariumcerat möglich, die Einsatztemperatur um mehrere hundert Grad Celsius zu senken, während Bariumzirkonat bei guten elektrischen Eigenschaften ebenfalls eine signifikant hohe chemische Stabilität aufweist.

Bei der Verarbeitung dieser Werkstoffe zeigte sich jedoch, dass eine Herstellung von gasdichten Membranen auf dem konventionellen Weg – mit Folienziehen oder Pressen und anschließendem Sintern – trotz hoher Temperaturen bis 1.650 Grad Celsius nicht möglich ist. Mit einem neuartigen Sprühbeschichtungsverfahren für Keramiken, der aerosolbasierten Kaltabscheidung (*Powder Aerosol Deposition, PAD*), konnte dieses Problem jedoch gelöst werden.¹⁰ Bei der Entwicklung und Optimierung dieses Verfahrens ist die Universität Bayreuth europaweit führend. Mit der PAD lassen sich dichte Keramiksichten auf sehr verschiedene Arten von Materialien aufbringen. Dafür wird zunächst ein trockenes keramisches Pulver mithilfe eines Trägergases in ein Aerosol, das heißt in eine Mischung aus Gas und festen Partikeln, überführt. Anschließend wird das Aerosol in einer Vakuumkammer durch eine Düse auf mehrere 100 Meter pro Sekunde beschleunigt und auf das zu beschichtende Material gelenkt. Beim Aufprall brechen die winzigen Keramikpartikel auf. Die dadurch entstehenden, wenige Nanometer großen Bruchstücke bilden fest haftende dichte Beschichtungen mit einer

AUTOREN



■ Dr.-Ing. Patrick Heimerdinger war bis Juni 2020 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik und am Keylab Glastechnologie an der Universität Bayreuth. Derzeit ist er als Projektingenieur bei InVerTec – Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V. tätig.

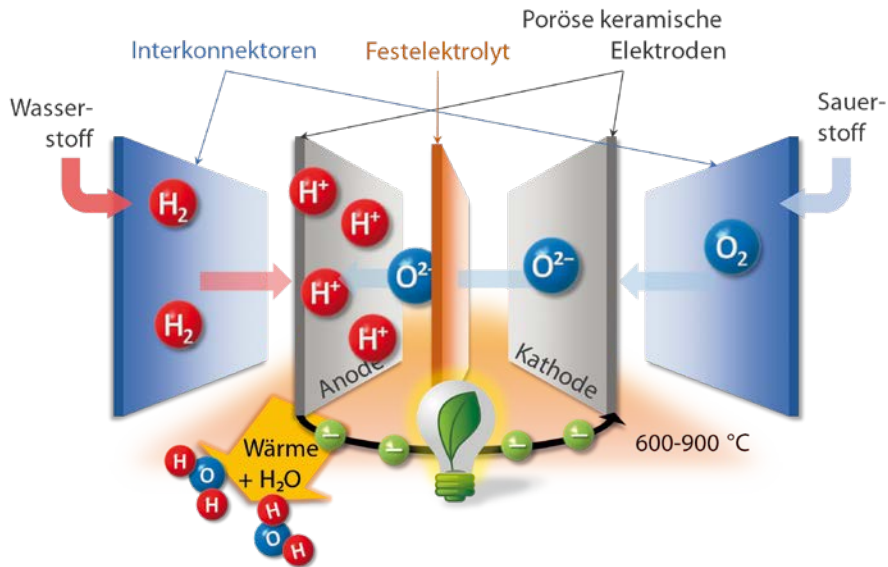


■ Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos ist Inhaber des Lehrstuhls für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth.



■ Abb. 3 (links): Vorbereitung eines PEM-Brennstoffzellentests. Eine Membran-Elektroden-Einheit mit Komposit-Membran wird in die Messzelle eingesetzt (Foto: Andreas Rosin).

■ Abb. 4 (rechts): Dr.-Ing. Patrick Heimerdinger bei der Vorbereitung einer PEM-Zelle am Brennstoffzellen-Teststand (Foto: Maximilian Kutter).



■ Abb. 5: Funktionsschema einer Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) (Grafik: Andreas Rosin).

LITERATURTIPPS

J. Exner, T. Nazarenius, J. Kita, R. Moos: Dense Y-doped ion conducting perovskite films of BaZrO_3 , BaSnO_3 , and BaCeO_3 for SOFC applications produced by powder aerosol deposition at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* (2020), 45, 10000-10016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.164.

J. Exner, J. Kita, R. Moos: In- and through-plane conductivity of 8YSZ films produced at room temperature by aerosol deposition. *Journal of Materials Science* (2019), 54, 13619–13634. DOI: 10.1007/s10853-019-03844-7.

J. Exner, H. Pöpke, F.-M. Fuchs, J. Kita, R. Moos: Annealing of Gadolinium-Doped Ceria (GDC) Films Produced by the Aerosol Deposition Method. *Materials* (2018), 11, 2072. DOI: 10.3390/ma11112072.

■ Abb. 6: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer dünnen, mittels PAD erzeugten Diffusionsbarrieren-Schicht aus Gadolinium-dotiertem Ceroxid auf einem Zirkoniumoxid-Substrat (links) und einer Bariumcerat-Schicht auf einer porösen Anode (rechts) (Bilder: Jörg Exner).

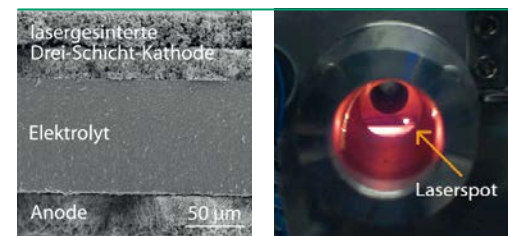
Dicke zwischen einem und 100 Mikrometern. Mit diesem Verfahren gelang es erstmals, mikrometerdünne und dennoch gasdichte Membranen ohne jegliche Wärmebehandlung herzustellen. So entstanden nicht nur dichte Membranschichten aus den genannten drei Materialien, sondern auch klassische Zirkoniumoxid- und Ceroxid-basierte Festelektrolyte.¹¹ Es gelang sogar, die gasdichten Membranen auf offenporöse Elektroden aufzusprühen, was eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz dieser Beschichtungstechnik in Brennstoffzellen ist (Abb. 6).

SOFC-Kathode

Forscher der Universität Bayreuth waren im Rahmen von ForOxiE² noch in einer weiteren Hinsicht erfolgreich: Erstmals haben sie durch Lasersintern mit einem CO_2 -Laser eine SOFC-Kathode hergestellt, welche die Form eines porösen Schichtsystems hat. Das selektive Lasersintern gehört zu den additiven Fertigungsverfahren.¹² Dabei wird ein Laserstrahl über eine ausgestrichene Pulverfläche geführt. An der Stelle, wo der Laser auf die Pulveroberfläche trifft, wird die Laserenergie vom Keramikpulver absorbiert

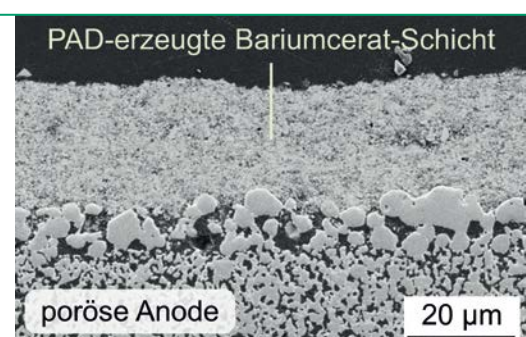
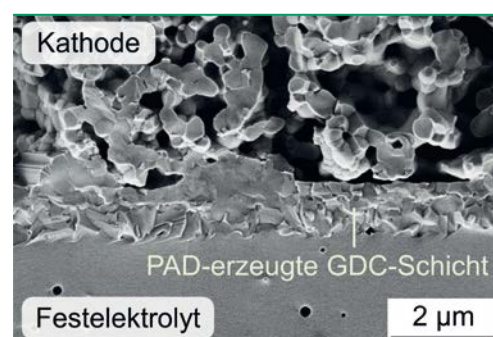
und in Wärme umgewandelt. Die Wärme dringt in die Pulverschicht und bewirkt, dass sich die zuvor losen Einzelpartikel verbinden und Hohlräume teilweise oder vollständig geschlossen werden. Dieser Vorgang wird Sintern genannt.

Bisher wurden bei der Fertigung der Elektroden und des Elektrolyts von Festelektrolyt-Brennstoffzellen hauptsächlich Druckverfahren eingesetzt, insbesondere Siebdruck oder Sprühen, seltener Inkjet-Printing oder Stereolithografie. Gegenüber diesen Verfahren hat das jetzt in Bayreuth angewendete selektive Sintern mit einem CO_2 -Laser einen wichtigen Vorteil: Es ermöglicht die direkte Fertigung einer porösen Elektrodenschicht ohne nachträgliches Sintern des Bauteils. Bei der Prozessgestaltung ist entscheidend, dass sich die zu erwärmende Pulverschicht mit der darunter liegenden Materiallage verbindet, ohne die Porosität zu verringern (Abb. 7). Ist die Energie des Lasers zu gering, haftet die Pulverschicht nicht an; ist die Energie zu hoch, schmilzt das Pulver auf und blockiert die Gaskanäle. Um möglichst ebene Oberflächen für die nachfolgenden Schichten zu erzielen, ist eine gleichmäßige Verteilung der punktwise übertragenen Laserenergie erforderlich.



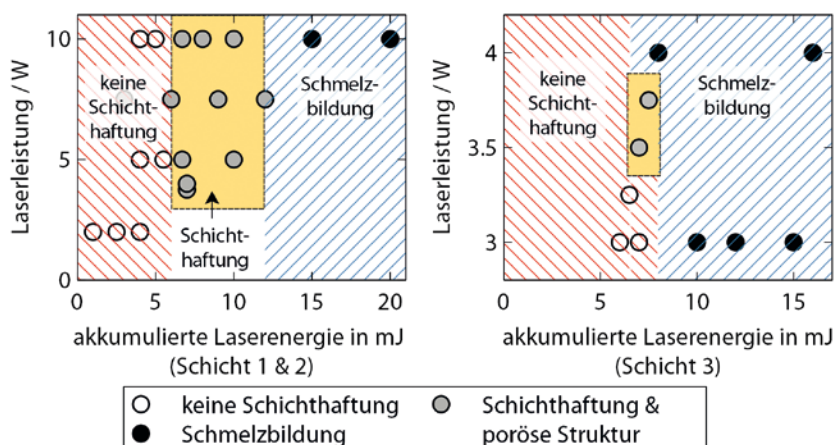
■ Abb. 7: Links: Elektronenmikroskop-Aufnahme einer SOFC-Vollzelle mit ZrO_2 -Elektrolyt als Tragstruktur und lasersinterteter 3-Schicht-Kathode aus Strontium-dotiertem Lanthanmanganat sowie siebgedruckter Ni/ZrO_2 -Anode. Rechts: Blick in den Prozessraum während des Lasersinterns – Der Leuchtpunkt zeigt die momentane Laserposition (Bilder: Andreas Rosin).

Der Schlüssel zur Optimierung dieses Verfahrens liegt im Energiemanagement. Die Bayreuther Forscher haben die Vorerwärmung optimiert, zudem



■ **Abb. 8 (oben):** Das Verhältnis von Laserleistung und akkumulierter Laserenergie im Brennpunkt ist entscheidend für die Schichthaftung und den Erhalt der Porosität. Bei den ersten Schichten ist das Prozessfenster (links) noch vergleichsweise groß, ab der dritten Schicht wird das Prozessfenster deutlich kleiner (rechts) (Grafik: Andreas Rosin).

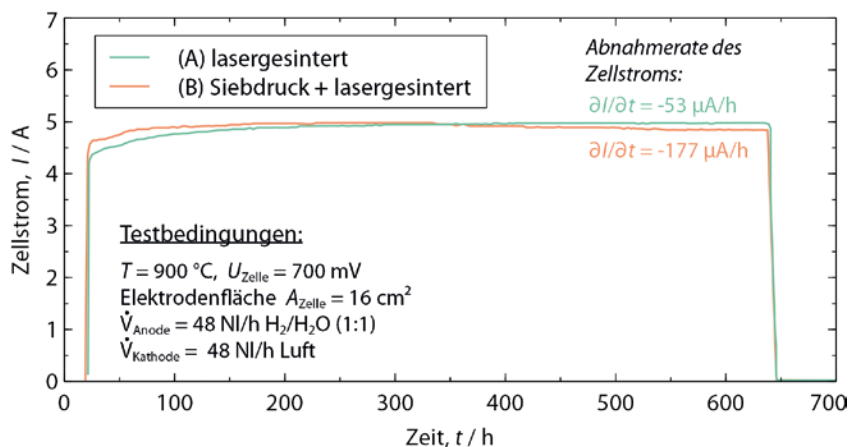
■ **Abb. 9 (unten):** Test von SOFC-Vollzellen bei 900 Grad Celsius mit jeweils dreischichtiger Kathode: (A) vollständig lasergesintert, (B) kombiniert siebgedruckt und lasergesintert. Darstellung des erzeugten Zellstroms über die Zeit (Messung: Kerafol GmbH, Dr. H. Pöpke) (Grafik: Andreas Rosin).



haben sie die Laserenergie und Laserstrahlsteuerung an die Materialzusammensetzung und den Baufortschritt der Elektrode angepasst. Dadurch gelang ihnen ein riss- und ablösefreier Schichtaufbau. Es stellte sich allerdings heraus, dass mit zunehmender Bauhöhe die Ableitung der Laserenergie im porösen Materialverbund zunehmend schwierig wird (Abb. 8). Einer technischen Lösung dieses Problems werden sich künftige Forschungsarbeiten widmen.

Die lasergesinterten SOFC-Kathodenhalfzellen wurden beim Industriepartner Kerafol GmbH in Eschenbach mit siebgedruckten Anoden zu Vollzellen ergänzt. Diese wurden anschließend im Brennstoffzellenmessstand geprüft (Abb. 9). Als aufschlussreich erwies sich dabei ein Vergleich zwischen zwei Brennstoffzellen: Bei der einen Zelle wurde die Kathode komplett aus Pulverschichten lasergesintert, bei der anderen Zelle wurden siebgedruckte Kathodenschichten mittels Laser gesintert. Beide Zellen erreichten 210 bis 215 Milliwatt je Quadratzentimeter bei 700 Millivolt Zellspannung und einer Zelltemperatur von 900 Grad Celsius. Beide Zellen zeigten einen geringen Leistungsabfall während der Testdauer von 600 Stunden. Eine Leistungssteigerung ist bei diesen lasergesinterten Zellen voraussichtlich an eine weitere Optimierung von Porosität und Lasereinstrahlung gekoppelt. Zum Vergleich: Kommerzielle Zellen liefern je nach Aufbau bei ähnlichen Testbedingungen 300 bis 800 Milliwatt je Quadratzentimeter.

Für die Wärmebehandlung dünner Pulverschichten ist das Lasersintern ideal einsetzbar. Es könnte die Fertigung von Festelektrolyt-Brennstoffzellen beschleunigen und wirtschaftlicher machen. Die Erwartung ist durchaus realistisch, dass das Lasersintern ab mittleren Produktionsmengen – also bei einer Fertigung von mehreren 10.000 SOFC-Zellen pro Jahr – ein Kosten- und Energieeinsparpotenzial von bis zu 40 Prozent gegenüber dem herkömmlichen Sinterprozess in Elektro- oder Gasöfen hat.



- 1 M. Robinius et al.: Comparative Analysis of Infrastructures: Hydrogen Fueling and Electric Charging of Vehicles. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, 408. Jülich 2018; Z.P. Cano et al.: Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. Nature Energy (2018), 3, 279-289. DOI: 10.1038/s41560-018-0108-1.
- 2 H.R. Ellamla: Current status of fuel cell based combined heat and power systems for residential sector. Journal of Power Sources (2015), 293, 312-328. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.05.050.
- 3 <https://forschungsstiftung.de/Projekte/Details/ForOxiE-Oxidationsstabile-und-katalytisch-aktive-Werkstoffe-fuer-atmende-thermo-elektrochemische-Energiesysteme.html>
- 4 Seit 2019 wird der in Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitungstechnik umbenannte Lehrstuhl von Prof. Dr.-Ing. Christina Roth geleitet.
- 5 Diesen Erfolg hebt auch das außergewöhnlich positive Gutachten zur Evaluation des Forschungsverbunds hervor.
- 6 Vgl. den Beitrag von Prof. Dr.-Ing. Christina Roth in dieser SPEKTRUM-Ausgabe, 32-37.
- 7 A. Albarbar, M. Alrweq: Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Design, Modelling and Performance Assessment Techniques. Cham 2018; R.E. Rosli et al.: A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. International Journal of Hydrogen Energy (2017), 42, 9293-9314. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.211.
- 8 M. Emery et al.: The Development of New Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. ECS Transactions. 212th ECS Meeting, Washington DC, 7.-12. Okt. 2007, 3-14.
- 9 J. Exner et al. (2020), siehe Literaturtipps.
- 10 J. Exner et al.: What Happens during Thermal Post-Treatment of Powder Aerosol Deposited Functional Ceramic Films? Explanations Based on an Experiment-Enhanced Literature Survey. Advanced Materials (2020), 32, 1908104. DOI: 10.1002/adma.201908104.
- 11 J. Exner et al. (2019) und (2018) siehe Literaturtipps.
- 12 Grundsätzlich hat sich die additive Fertigung keramischer Bauteile und Komponenten bisher als vielversprechend erwiesen und bietet Vorteile gegenüber klassischen keramischen Herstellungsverfahren. Vgl. dazu Z. Chen et al.: 3D printing of ceramics: A review, Journal of the European Ceramic Society (2019), 39 (4), 661-687. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
- 13 Vgl. P. Heimerdinger: PFSA-Ionomer-Komposit-Membranen für Mitteltemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. Dissertation, Universität Bayreuth 2020.

ENERGETISCHE NUTZUNG

■ Christina Roth
Maximilian Kutter
Patrick Heimerdinger



Das Geheimnis der HT-PEM- Brennstoffzelle

Phosphorsäure
ersetzt Wasser

■ Dr. Bruna Lobo, wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, an einem Messaufbau zur Evaluierung der Katalysator-Performance. Mit diesem elektrochemischen Aufbau kann eine „Vergiftung“ der Platinteilchen im Katalysator der Brennstoffzelle genau untersucht werden (Fotos: Christian Wisfler).

Brennstoffzellen sind so neu nicht: Schon 1838 beschrieb der deutsch-schweizerische Physiker Christian Friedrich Schönbein das Grundprinzip der „kalten“ Verbrennung, die Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser umwandelt und damit das Prinzip der Elektrolyse – der Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff – umkehrt. Daran anknüpfend entwickelte der walisische Jurist und Physiker Sir William Robert Grove im Jahr 1839 eine „Gasbatterie“, in der auf diesem Weg elektrischer Strom erzeugt wurde.¹ Warum sind Brennstoffzellen gerade jetzt, fast 200 Jahre später, wieder in aller Munde? Und was sind die besonderen Vorteile der Hochtemperatur-Polymermembranbrennstoffzelle (HT-PEMFC), wie sie an der Universität Bayreuth am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik erforscht wird?

Eine erste Antwort liefert die Wasserstoffstrategie der Bundesregierung, die Anfang 2020 vorgestellt wurde.² Darin wird Wasserstoff als nachhaltige Alternative zu fossilen Energieträgern gehandelt. Das farb- und geruchlose Gas soll dazu beitragen, die klimaschädlichen CO₂-Emissionen in Industrie und Verkehr deutlich zu verringern. Wasserstoff ist somit ein Schlüsselement für die Energiewende – vorausgesetzt, er wird durch Wasserelektrolyse aus erneuerbaren Energiequellen wie Wind und Sonne erzeugt. Über eine effiziente und dezentrale Speicherung kann er dann als „grüner“ Energieträger bei Bedarf in Brennstoffzellen verstromt werden. Daher sind wasserstoffbetriebene Brennstoffzellen eine

Schlüsseltechnologie für Deutschlands emissionsfreie Zukunft.

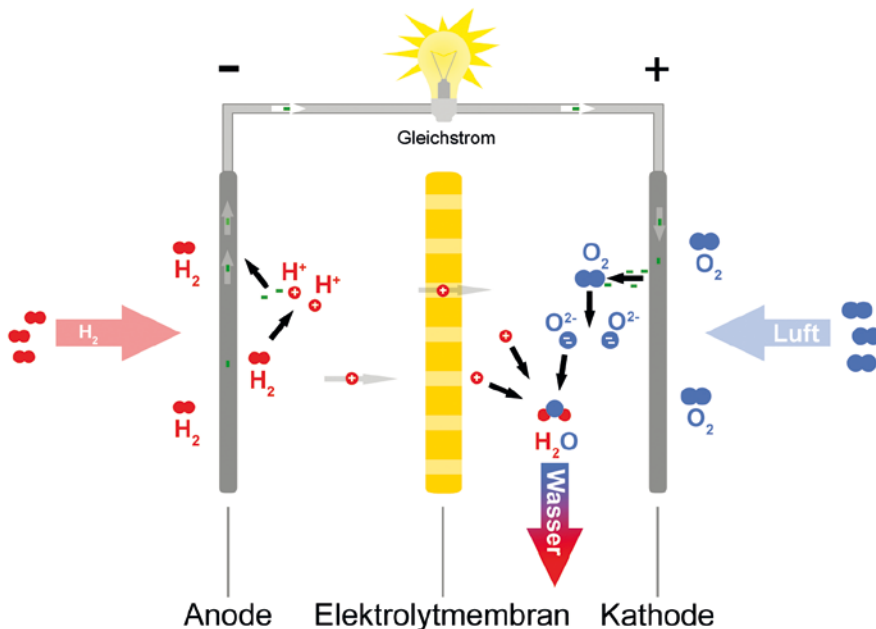
Das Bauprinzip der Brennstoffzelle

Wenn sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbinden, wird explosionsartig chemische Energie freigesetzt. Man spricht in diesem Zusammenhang von der „Knallgasreaktion“. Die chemische Energie verpufft ungenutzt – es sei denn, man trennt die beiden Reaktionen durch eine Membran, wie dies in Brennstoffzellen geschieht. So wird die chemische Energie in elektrische Energie gewandelt, die sich in das Stromnetz einspeisen lässt. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass der Reaktionsablauf viel besser kontrolliert werden kann.

Die Brennstoffzelle enthält zwei Elektroden: An der Anode wird Wasserstoff zu Protonen oxidiert. Das teure Edelmetall Platin dient dabei als „Beschleuniger“ (Katalysator) dieser Reaktion. Es liegt in Form von Nanoteilchen vor, die auf einem Kohlenstoffmaterial aufgetragen sind. Die äußerst geringe Größe dieser Teilchen ermöglicht eine besonders effiziente Nutzung und trägt somit zur Kostensenkung bei. Die erzeugten Protonen wandern nun durch die protonenleitende Membran zur Kathode, wo sie sich mit Sauerstoff und Elektronen aus dem Stromkreis zu Wasser verbinden. Dabei kommt der Membran die wichtige Rolle zu, die Protonen schnell und möglichst ungehindert von der Anode zur Kathode zu leiten.



■ Abb. 1: Sir William Robert Grove. An der Royal Institution of South Wales führte er 1839 seine ersten Experimente zur Brennstoffzelle durch (Portrait von Lock & Whitfield aus der National Portrait Gallery in London, Foto: wikimedia commons / CC-PD-Mark).



■ Abb. 2: Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle. An der Anode wird Wasserstoff oxidiert, während an der Kathode Sauerstoff reduziert wird. Dabei entstehen Wasser und Strom (Grafik: Christoph Lingg / wikimedia commons / public domain).



■ Prof. Dr.-Ing. Christina Roth ist Inhaberin des Lehrstuhls für Werkstoffverfahrenstechnik an der Universität Bayreuth.



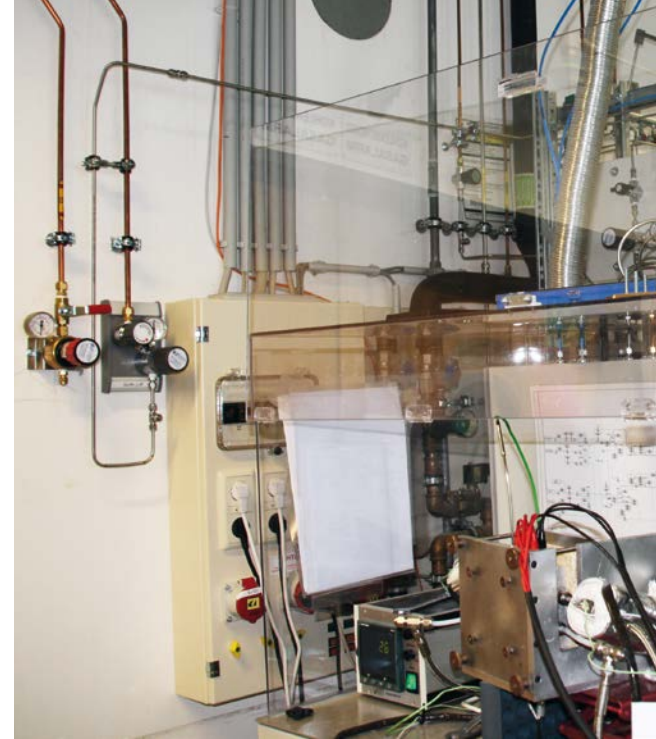
■ Maximilian Kutter M.Sc. ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik.



■ Dr.-Ing. Patrick Heimerdinger war bis Juni 2020 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik und am Keylab Glastechnologie an der Universität Bayreuth. Derzeit ist er als Projektingenieur bei InVerTec – Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V. tätig.

Phosphorsäure statt Wasser: Eine neue Generation von Brennstoffzellen

Herkömmliche Membranen besitzen nur dann eine gute Leitfähigkeit, wenn sie infolge einer Quellung des verwendeten Materials wassergefüllte Kanäle enthalten, in denen sich die Protonen gut bewegen können.³ Die Protonen gelangen hier von der Anode zur Kathode, indem sie von einem Wassermolekül an das nächste weitergereicht werden. Diesen nach seinem Entdecker Theodor von Grotthuß benannten Mechanismus kann man sich wie Menschen in einer Kette vorstellen, die gefüllte Wassereimer an ihren jeweiligen Nachbarn immer in die gleiche Richtung weiterreichen. Da Wasser bei rund 100 Grad Celsius siedet, darf die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle diese Temperatur nicht überschreiten. Denn würde das Wasser verdampfen, würde auch die Protonenleitung in den Kanälen zusammenbrechen. Genau hier zeigt sich der entscheidende Vorteil der HT-PEM-Brennstoffzelle: Dieser neuartige Brennstoffzellentyp nutzt eine andere Membran, deren Kanäle anstelle von Wasser mit der ebenfalls sehr gut protonenleitenden Phosphorsäure gefüllt sind. Phosphorsäure ist auch noch bei 200 Grad Celsius flüssig und damit dem Wasser als Protonenleiter um einiges überlegen.

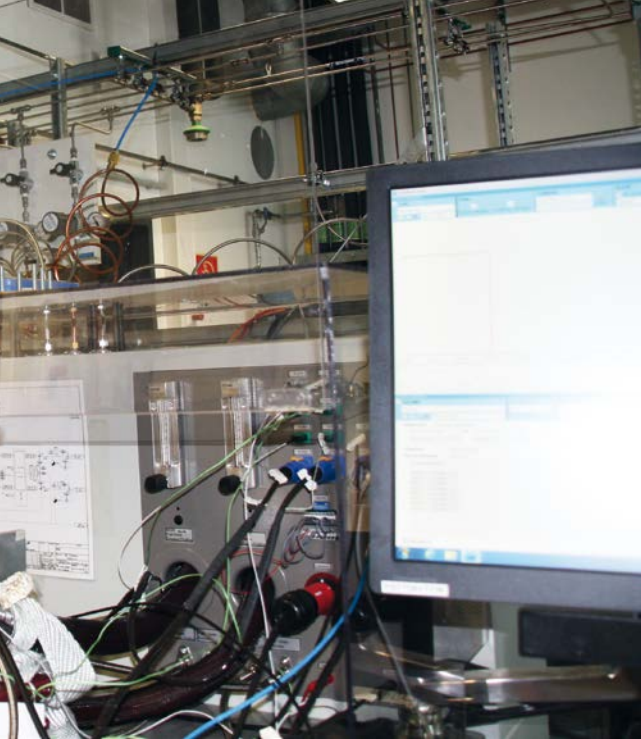


Aber warum ist es denn überhaupt so viel vorteilhafter, eine Brennstoffzelle bei höheren Temperaturen zu betreiben? Hierfür gibt es unterschiedliche Gründe:

- Die Brennstoffzelle reagiert viel weniger empfindlich auf Verunreinigungen im Brennstoff, die bei dessen Erzeugung entstehen können. So kann eine HT-PEM-Brennstoffzelle bei



■ Abb. 3 und 4 (Mitte oben): Maximilian Kutter M. Sc. beim Einbau einer Brennstoffzelle in einen Brennstoffzellenteststand. Hiermit können Einzelkomponenten, zum Beispiel modifizierte Elektroden, auf ihren Einfluss im Brennstoffzellensystem getestet werden (Fotos: Christian Wiffler).



Neue Herausforderungen: Aktuelle Forschungsprojekte in Bayreuth

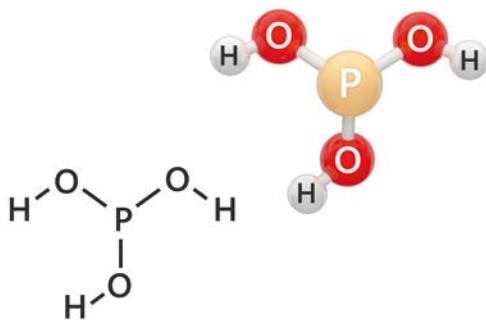
Dies alles sind überzeugende Gründe dafür, die bisher üblichen Brennstoffzellen durch HT-PEM-Brennstoffzellen zu ersetzen. Aber warum wird dann an solchen Systemen aktuell überhaupt noch geforscht, statt sie einfach in die kommerzielle Anwendung zu bringen? Der Grund liegt genau darin, dass Phosphorsäure anstelle von Wasser als Protonenleiter verwendet wird. Was die HT-PEM-Brennstoffzellen im Vergleich mit Niedertemperaturzellen weit überlegen erscheinen lässt, zieht neue technische Herausforderungen nach sich: Phosphorsäure ist extrem sauer und erfordert deshalb zusätzliche Schutzmaßnahmen gegen Korrosion. Auch verteilt sie sich nur ungleichmäßig in der Membran und den Elektroden, so dass die Protonenleitung nicht über die gesamte Fläche stattfinden kann. Und weil die Phosphorsäure durch das in der Zelle erzeugte Wasser leicht aus der Zelle ausgeschwemmt wird, ist mit zunehmender Betriebsdauer der Zelle immer weniger von diesem unentbehrlichen Protonenleiter vorhanden.

spielsweise mehrere Prozent Kohlenmonoxid im Wasserstoff vertragen. Im Gegensatz dazu versagt die Niedertemperaturvariante mit einer wassergefüllten Membran schon bei 0,0001 Prozent Kohlenmonoxid im Wasserstoff – wenn also nur ein CO-Teilchen auf eine Million Wasserstoffteilchen kommt.

- Auch die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser läuft bei höheren Temperaturen schneller ab und benötigt deshalb weniger Katalysator-Material. Deshalb ist zu erwarten, dass die neuen HT-PEM-Brennstoffzellen signifikant billiger in der Herstellung sind, da die Katalyse viel geringere Mengen eines teuren Edelmetalls wie Platin erfordert.
- Darüber hinaus wirkt sich eine höhere Betriebstemperatur auch günstig auf den Wasserhaushalt in der Zelle aus. Bei Temperaturen von mehr als 100 Grad Celsius ist das produzierte Wasser gasförmig und kann als Dampf viel leichter als flüssiges Wasser aus der Brennstoffzelle hinaus transportiert werden.⁴

Zudem zersetzt sich die Phosphorsäure, je länger die Zelle in Betrieb ist. Die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte binden an die Platinteilchen im Katalysator und machen diesen dadurch inaktiv. Man spricht hier sogar von einer „Vergiftung“, weil Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle keine freien Plätze an den Platinteilchen der Anode bzw. Kathode mehr finden und nicht zu Wasser und Strom umgesetzt werden können.

„Wasserstoffbetriebene Brennstoffzellen sind eine Schlüsseltechnologie für Deutschlands emissionsfreie Zukunft.“

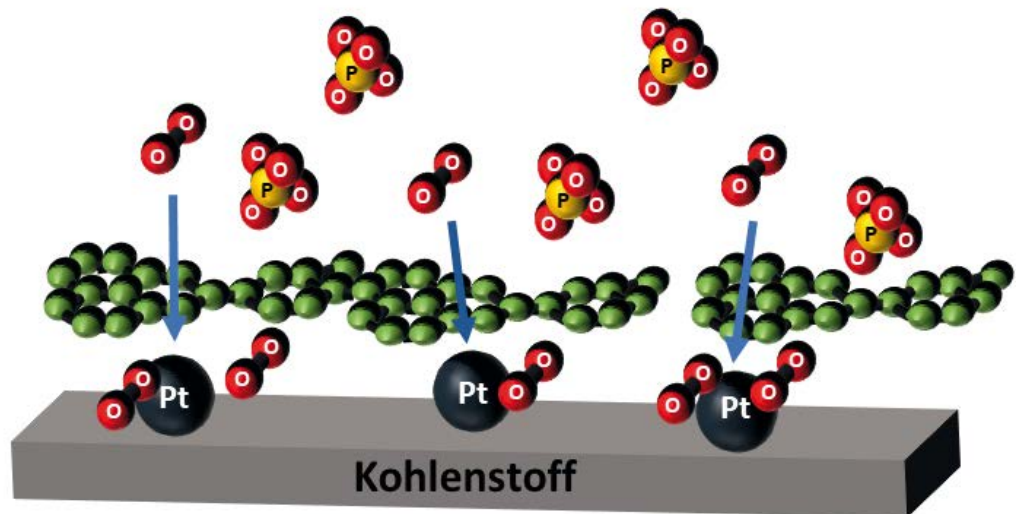


■ Abb. 5: Strukturformel der Phosphorsäure (sst).

Das Forschungsteam von Prof. Dr.-Ing. Christina Roth am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik der Universität Bayreuth arbeitet in mehreren Projekten zusammen mit externen Partnern⁵ an einer Lösung dieser Probleme:

- In einer Kooperation mit einer Arbeitsgruppe an der Freien Universität Berlin wurden organische Zusatzstoffe entwickelt, um die Vergiftung der Platinteilchen durch Zersetzungsprodukte der Phosphorsäure zu unterbinden oder zumindest zu verringern.⁶ Zu diesem Zweck wurden große organi-

■ Abb. 6: Große organische Moleküle (grün) binden mit ihren funktionellen Gruppen an die Platinteilchen (schwarz) und versperren den Zersetzungsprodukten der Phosphorsäure (gelb-rot) den Weg. Sauerstoffmoleküle (rot) finden dagegen weiterhin ihren Weg zu den Platinteilchen und können ungehindert reagieren (Grafik: Timon Günther).



sche Moleküle mit speziellen funktionellen Gruppen versehen, die gezielt an die Oberfläche der Platinteilchen binden. Katalysatoren, die so modifiziert wurden, zeigen eine höhere Aktivität in der Brennstoffzelle. Bisher ist allerdings noch ungeklärt, wie diese Verbesserung genau erzielt wird. Es ist eine naheliegende, aber noch nicht erhärtete Vermutung, dass die großen organischen Moleküle sich „sperrig“ verhalten und der Phosphorsäure den Weg zu den Platinteilchen verbauen, während zum Beispiel die kleineren Sauerstoffmoleküle an freie Plätze gelangen können (Abb. 6).

■ Gemeinsam mit Forschungspartnern an der University of Chemistry and Technology in Prag und am Helmholtz-Zentrum Berlin wird deshalb im Detail untersucht, wie die Phosphorsäure die Platinoberfläche

vergiftet. Dafür wird Synchrotronstrahlung benötigt, die nur an einigen wenigen Großforschungseinrichtungen – wie etwa am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg – zur Verfügung steht. Die Strahlung macht es aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften, insbesondere ihrer hohen Intensität, möglich, einen Blick in die Brennstoffzelle während ihres laufenden Betriebs zu werfen⁷ (Abb. 7). Die dabei gewonnenen Messdaten enthalten Informationen darüber, welche und wie viele Moleküle an die Platinteilchen binden und wie sich die Platinteilchen in Abhängigkeit vom Betrieb der Brennstoffzelle verändern. Diese Erkenntnisse werden dabei helfen, große organische Moleküle maßzuschneidern, die einerseits gezielt die Phosphorsäure blockieren, während sie andererseits die Bindung von Sauerstoffmolekülen an die Platinteilchen unterstützen.

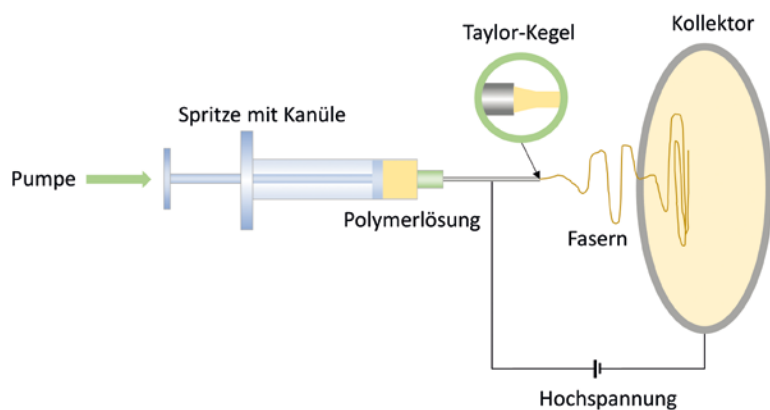
LITERATURTIPPS

Ö. Delikaya, M. Zeyat, D. Lentz, C. Roth: Organic Additives to Improve Catalyst Performance for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *ChemElectroChem* (2019), Vol. 6, Issue 15, 3892-3900. DOI: 10.1002/celec.201900251.

Ö. Delikaya, N. Bevilacqua, L. Eifert, U. Kunz, R. Zeis, C. Roth: Porous electrospun carbon nanofibers network as an integrated electrode@gas diffusion layer for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* (2020), Vol. 345, 136192. DOI:10.1016/j.electacta.2020.136192.

■ Abb. 7: Dr. Ditty Dixon am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg bei der Vorbereitung einer Messung. Hochintensive Röntgenstrahlung ermöglicht Einblicke in die Brennstoffzelle während des laufenden Betriebs (Foto: Heiner Müller-Elsner).

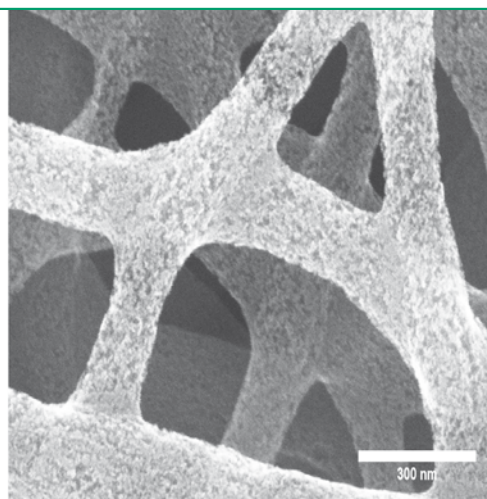
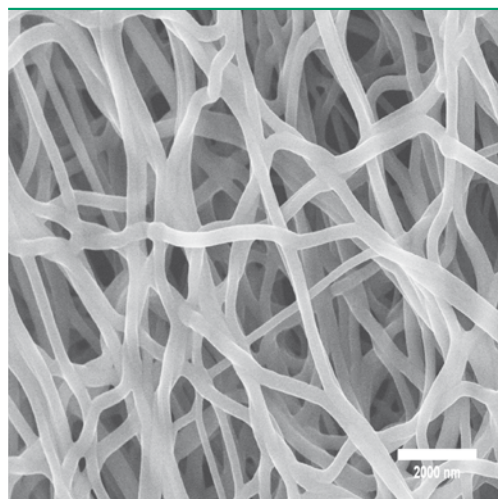




■ Eine ganz andere Strategie verfolgt ein Kooperationsprojekt mit dem Helmholtz-Institut Ulm. Es zielt darauf ab, gleich die gesamte poröse Elektrode und nicht nur den Katalysator zu optimieren.⁸ Hierfür kommt in den Bayreuther Laboratorien das Elektrospinverfahren zum Einsatz: Ein Polymerfaden wird mittels Hochspannung aus einer Nadelspitze gezogen, verwirbelt sich und bildet auf einer Sammlerplatte einen Faserfilz. Über eine Doppelnadel und unter Verwendung von mehreren Polymeren lassen

sich Fasern erzeugen, die innen hohl sind und eine poröse Schale besitzen. In den Poren der Faseroberfläche soll die Phosphorsäure über Kapillarkräfte fixiert werden, so dass sie in der Elektrode verbleiben (Abb. 8 und 9). Diese Vorgehensweise lässt eine gleichmäßigere Verteilung der protonenleitenden Phosphorsäure in der Elektrode erwarten. Zudem ist es wahrscheinlich, dass weniger Phosphorsäure durch das in der Brennstoffzelle erzeugte Wasser nach draußen transportiert wird.

■ Abb. 8: Prinzipskizze des Elektrospinverfahrens (links). Dr. Öznur Delikaya bereitet die Spritze mit der Polymerlösung vor und platziert sie im Halter (rechts) (Bildnachweis: Dr. Öznur Delikaya, veröffentlicht in ihrer Dissertation, FU Berlin).



■ Abb. 9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des durch Elektrospinnen hergestellten hohl-porösen Faserfilzes, der als Material für die Elektroden phosphorsäurehaltiger Brennstoffzellen sehr vorteilhaft ist. Die Aufnahme rechts zeigt deutlich die Poren in der Faseroberfläche (Bild links: Öznur Delikaya, FU Berlin; Bild rechts: Roswitha Zeis, Helmholtz-Institut Ulm).

- 1 Vgl. G. Sandstede, E. J. Cairns, V. S. Bagotsky, K. Wiesener: History of low temperature fuel cells, in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (eds.): Handbook of Fuel Cells. Weinheim 2010); ebenso: www.fuelcelltoday.com/history
- 2 Im Internet auf der Homepage des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie veröffentlicht: www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/wasserstoff.html
- 3 H.-G. Haubold et al.: Nanostructure of Nafion: a SAXS study. *Electrochim. Acta* 46 (2001), 1559-1563. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00753-2.
- 4 A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram, W. Bujalski, High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells – A review. *J. Power Sources* (2013), 231, 264-278. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.126.
- 5 Die Arbeitsgruppen an den Partnereinrichtungen werden geleitet von Prof. Dr. Dieter Lentz (FU Berlin), Prof. Dr. Karel Bouzek (University of Chemistry and Technology, Prag), Prof. Dr. Marcus Bär (Helmholtz-Zentrum Berlin) und Dr. Roswitha Zeis (Helmholtz-Institut Ulm).
- 6 Siehe Literaturtipps.
- 7 S. Kaserer, K. M. Caldwell, D. E. Ramaker, C. Roth: Analyzing the Influence of H_3PO_4 as Catalyst Poison in High Temperature PEM Fuel Cells Using in-operando X ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013), 6210-6217. DOI: 10.1021/jp311924q.
- 8 Siehe Literaturtipps.

■ Marius Gernhard

Kein Auslaufmodell:

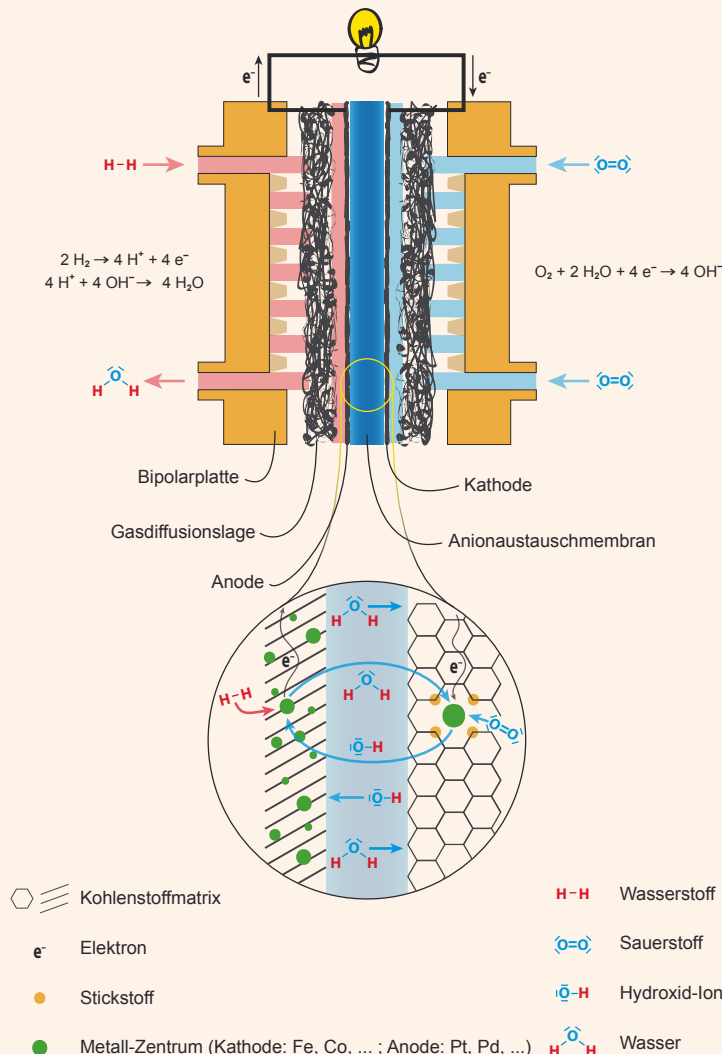
Die Geschichte der Alkalischen Brennstoffzelle (*Alkaline Fuel Cell, AFC*) reicht bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts zurück. Sie ist damit einer der ältesten Brennstoffzellentypen und hat infolge einer fortlaufenden Weiterentwicklung bis heute ihre technologische Bedeutung bewahrt. Alkalische Brennstoffzellen hatten einen entscheidenden Anteil an der Entwicklung der bemannten Raumfahrt, beispielsweise des U.S.-amerikanischen Apollo-Programms.

Der Name leitet sich her von der wässrigen, stark alkalischen Kaliumhydroxid-Lösung, die in diesen Brennstoffzellen als Elektrolyt verwendet wird: An der Anode einer AFC wird Wasserstoff zu H⁺-Ionen

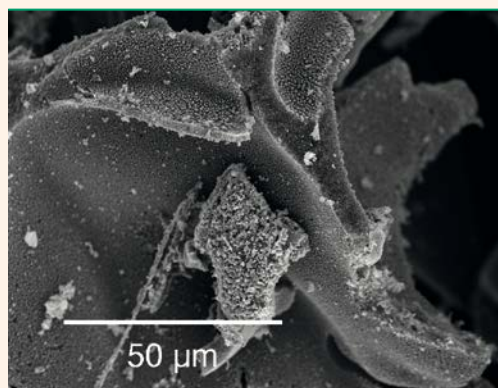
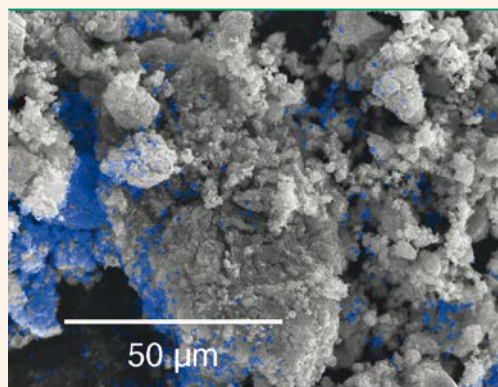
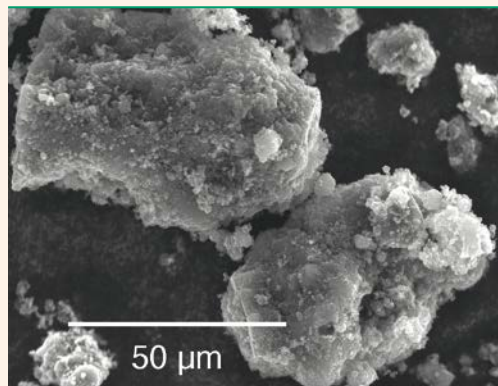
oxidiert, während an der Kathode Sauerstoff reduziert wird. Die dabei freigesetzten OH⁻-Ionen werden zur Anode transportiert. Hier kommt es zur chemischen Reaktion der Ionen: Es entsteht Wasser, das aus der Brennstoffzelle entfernt wird. Im Vergleich mit Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC*) und deren Weiterentwicklungen haben AFCs den Nachteil, dass ihre Lebensdauer beschränkt ist, weil der alkalische Elektrolyt den Brennstoffzellenaufbau stark angreift. Hinzu kommt, dass eine AFC nicht einfach mit kohlendioxidhaltigen Gasen betrieben werden darf, weil dies die Funktionstüchtigkeit des Elektrolyts stark beeinträchtigen würde. Die Zufuhr von aufgereinigten Gasen aber verteuert den Betrieb der Zelle erheblich. Deshalb wird seit Beginn der 2000er Jahre vermehrt an Anionenaustauschmembran-Brennstoffzellen (*Anion Exchange Membrane Fuel Cell, AEMFC*) geforscht. Diese funktionieren nach demselben Prinzip wie die AFCs, verwenden allerdings eine widerstandsfähige OH⁻-leitende Polymermembran, welche den Brennstoffzellenaufbau nicht angreift.

Ein wichtiger Vorteil von Anionenaustausch-Brennstoffzellen (sowohl der AFCs als auch der AEMFCs) besteht darin, dass für die Reduktion des Sauerstoffs auf der Kathodenseite edelmetallfreie Katalysatoren eingesetzt werden können. Edelmetalle wie Platin, Palladium, Ruthenium und Iridium zeichnen sich als Katalysatoren zwar durch eine hohe Aktivität aus, doch sie sind selten und teuer. Häufig vollzieht sich der Abbau in Ländern des Globalen Südens unter prekären sozialen und ökologischen Verhältnissen. Metalle wie Mangan, Eisen und Nickel kommen hingegen in der Erdkruste viel häufiger vor, so dass schon seit den 1960er Jahren untersucht wird, wie sie sich in der Katalysatortechnik nutzen lassen. Seit 2009 wurden vielversprechende Katalysatoren mit einer besonderen Struktur publik gemacht: Ein Zentrum aus Metall (M), beispielsweise aus Eisen, ist hier von vier Stickstoffatomen (N) umgeben, die ihrerseits in eine Kohlenstoffmatrix (C) eingebettet sind. Man bezeichnet diese Strukturen auch als MNC-Katalysatoren. In Protonenaustausch-Brennstoffzellen sorgen die sauren Bedingungen für eine geringe Stabilität der Katalysatoren: Das Metall wird herausgelöst, der Stickstoff von der Säure oder entstehendem Wasserstoffperoxid angegriffen. In Brennstoffzellen

■ Abb. 1: Schematische Darstellung der Funktionsweise alkalischer Brennstoffzellen (Grafik: Marius Gernhard).



Alkalische Brennstoffzellen



„Fluor-Spezifische Wechselwirkungen“ gefördert. Parallel dazu werden Wege gesucht, um die in Brennstoffzellen mit saurem Milieu auftretenden Probleme zu verringern, so dass die MNC-Katalysatoren grundsätzlich auch in diesen Zellen funktionstüchtig wären.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang metallorganische Gerüstverbindungen (*Metal Organic Frameworks, MOFs*). Es handelt sich um komplexe Strukturen, in denen organische Moleküle (Linker) und Metalle miteinander vernetzt sind. Sie eignen sich als Ausgangsmaterialien für die Katalysatorsynthese vor allem deshalb besonders gut, weil sie in ihrem Inneren viele kleine Kanäle aufweisen und somit eine besonders hohe Porosität besitzen. Denn grundsätzlich gilt: Je größer die Oberfläche eines Katalysators ist, desto höher ist seine Aktivität. MOFs besitzen infolge ihrer Porosität eine Oberfläche von bis zu 3.000 Quadratmetern pro Gramm. Durch ein kontrolliertes Erhitzen der MOFs auf Temperaturen um die 900 Grad Celsius entsteht die Kohlenstoffmatrix, in die die katalytischen Zentren eingebettet sind. Das entstehende Material kann dann als Teil der Elektrode in Brennstoffzellen eingesetzt werden – im Falle der Sauerstoffreduktion in der Kathode. Als sehr vorteilhaft hat sich mittlerweile ein bestimmter Typ von MOFs erwiesen: die zeolithischen Imidazolat-Gerüstverbindungen (ZIFs). Sie sind nicht nur hochgradig porös, sondern binden auch zuverlässig eine große Anzahl unterschiedlicher Metalle, welche potenziell als katalytische Zentren in Frage kommen. Auf diese Weise ist es den Wissenschaftlern gelungen, in einem Modellsystem Cobalt-Atome in zinkhaltigen ZIFs zu platzieren – ein Vorgang, der in der Forschung als Dotierung bezeichnet wird. Die mit Cobalt dotierten MOFs bildeten die Grundlage für einen funktionierenden Katalysator (Abb. 2 bis 4). In einem nächsten Schritt sollen auch andere Metalle, zum Beispiel Eisen, zum Einsatz kommen.

mit einem anionenleitenden Elektrolyt, also in AFCs und AEMFCs, treten diese Probleme hingegen nicht auf. Ein Forschungsprojekt am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik an der Universität Bayreuth ist deshalb darauf ausgerichtet, MNC-Katalysatoren genauer zu untersuchen und speziell für den Einsatz in AEMFCs zu optimieren. Diese Forschungsarbeiten werden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs

Ein weiteres wichtiges Ziel der Bayreuther Forschungsarbeiten ist es, durch die Verwendung von fluorhaltigen Linkern die Stabilität der katalytischen Zentren zu steigern und so die Lebensdauer von edelmetallfreien Brennstoffzellen zu erhöhen. Angesichts einer schnell wachsenden Wasserstoffwirtschaft ist das ein notwendiger Schritt in Richtung Energiewende.

AUTOR



■ Marius Gernhard M.Sc. ist wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik der Universität Bayreuth.

■ Abb. 2-4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen temperaturbehandelter MOFs. Links: nur Zink (ZIF-8), rechts: nur Cobalt (ZIF-67); Mitte: Cobalt-dotiertes ZIF-8 (blau markiert: Cobalt) (Bilder: Marius Gernhard).

ENERGETISCHE NUTZUNG



■ Carolin Sitzmann
Walter Krenkel

Materialentwicklung, Design, Wirtschaftlichkeit

Das Projekt KOSOS optimiert die Stack-Technologie

■ Dipl.-Ing. Tom Liensdorf, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe, bei der Doppelring-Biegeprüfung (Gerät: Inspekt table blue, Hegewald & Peschke Meß- und Prüftechnik GmbH) (Foto: Christian Wißler).

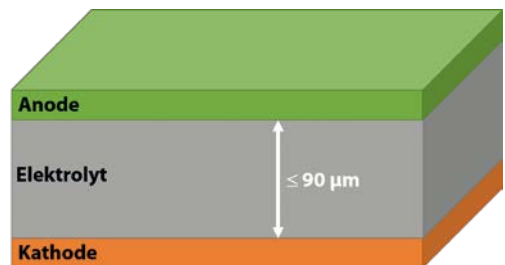
Damit Wasserstofftechnologien sich an den Energiemärkten dauerhaft etablieren können, müssen Innovationen auf dem Gebiet der Brennstoffzellen technische Weiterentwicklungen mit greifbaren wirtschaftlichen Vorteilen verknüpfen. Dies gilt insbesondere auch für die Stack-Technologien im Bereich der Festoxid-Brennstoffzellen (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC), die an der Universität Bayreuth vor allem unter materialwissenschaftlichen Aspekten intensiv erforscht werden. SOFC-Stacks sind hintereinander geschaltete Brennstoffzellen, die in diesem Projekt ohne Anschluss an das Energienetz (*offgrid*) zur Energieerzeugung eingesetzt werden sollen.

„Es werden Membran-Elektroden-Einheiten aus Brennstoffzellen-Stacks untersucht, die über mehrere Zehntausend Stunden in Betrieb waren.“

An diesem Punkt setzt das Verbundprojekt „Kostenoptimierter Stack und verbessertes Offgrid-System (KOSOS)“ an, das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) im Rahmen des Sechsten Energieforschungsprogramms der Bundesregierung gefördert wird. Es startete 2018 mit einer Laufzeit von drei Jahren und wird seitens der Universität Bayreuth vom Lehrstuhl Keramische Werkstoffe koordiniert. Projektpartner sind das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) am Standort Stuttgart und das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) sowie die Kerafol GmbH (Eschenbach) und die Sunfire GmbH in Dresden. Gemeinsam arbeiten die Mitglieder des Verbundprojekts daran, die Marktchancen der Festoxid-Brennstoffzellen und insbesondere der Stack-Technologie deutlich zu er-

höhen. Hierfür werden in Bayreuth insbesondere die thermomechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der SOFC untersucht.

Die Forschungsarbeiten im Rahmen dieses Projekts konzentrieren sich auf elektrolytgestützte Festoxid-Brennstoffzellen (Abb. 1). Diese unterscheiden sich von anodengestützten SOFC dadurch, dass der Elektrolyt diejenige Schicht darstellt, welche die komplette Zelle stützt und ihr Festigkeit verleiht. Stand der Technik ist eine Elektrolytdicke von 90 Mikrometern. Als Elektrolytwerkstoff kommt Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) zum Einsatz. Dieses Material zeichnet sich durch eine gute Leitfähigkeit für Sauerstoff-Ionen aus und ist zugleich gasdicht. In einer SOFC ist die Anode diejenige Elektrode, an der im Brennstoffzellenbetrieb Wasserstoff oder ein anderes Brenngas anliegt. Sie besteht aus porösem Nickeloxid. Die mit der Luft im Kontakt stehende Sauerstoffelektrode fungiert als Kathode. Sie ist ebenfalls porös, besteht jedoch aus Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferrit.



Festoxid-Brennstoffzellen können auch im Elektrolyse-Modus, also zur Wasserstoff-Generierung, eingesetzt werden (Abb. 2). Hierbei wird die Gesamtreaktion¹ umgekehrt: Aus Wasser, Luft und Energie, die vorzugsweise aus erneuerbaren Energiequellen stammt, entsteht Wasserstoff oder – unter Zugabe von Kohlenstoffdioxid – ein Synthesegas. Somit kann

AUTOREN



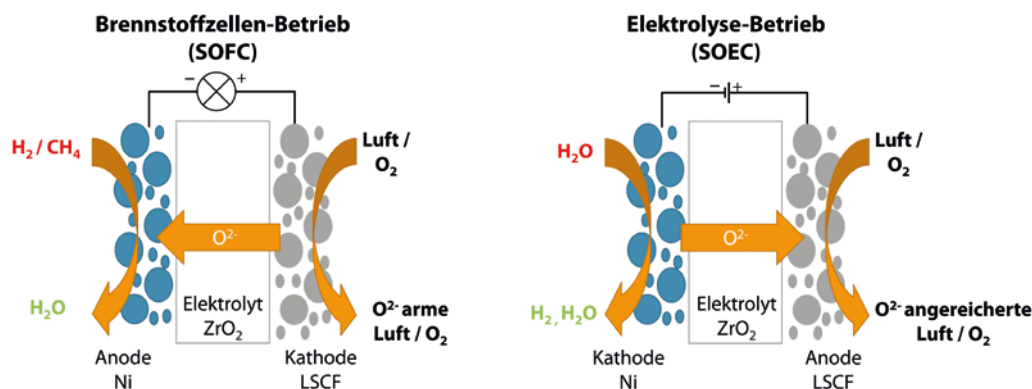
■ Dr.-Ing. Carolin Sitzmann ist Akademische Rätin am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe an der Universität Bayreuth.



■ Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel ist Inhaber des Lehrstuhls Keramische Werkstoffe an der Universität Bayreuth.

■ Abb. 1: Aufbau einer Elektrolyt-gestützten Festoxid-Brennstoffzelle (nicht maßstabsgetreu) (Grafik: Tom Liensdorf).

■ Abb. 2: Funktionsweise des Brennstoffzellen- bzw. Elektrolyse-Betriebs (Grafiken: Carolin Sitzmann).



1 Vgl. in dieser SPEKTRUM-Ausgabe den Artikel von Dr. Andreas Rosin et al. zur aktuellen Forschung an Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC), 26-31.



■ Abb. 3: Dipl.-Ing. Tom Liensdorf bei Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) (Foto: Christian Wiffler).

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

LINKTIPP

Das Projekt KOSOS:
www.cme-keramik.uni-bayreuth.de/de/forschung/projekte/KOSOS/

■ Abb. 4 (rechte Spalte oben): Vier-Punkt-Biegeprüfung an einer faserverstärkten Keramik (Foto: Tom Liensdorf).

■ Abb. 5 (rechte Spalte unten): Doppelring-Biegeversuch mit einer MEA-Probe (Foto: Tom Liensdorf).

die Elektrolyse genutzt werden, um überschüssige regenerative Energie in Spitzenzeiten zu speichern.

Materialentwicklung

Das Projekt KOSOS befasst sich mit drei großen Themenfeldern. Ein erster Schwerpunkt ist die Materialentwicklung für Festoxid-Brennstoffzellen. Hier geht es beispielsweise darum, ausgehend von neuen Pulvern potenzielle neue Werkstoffe für Elektrolyte zu entwickeln und zu prüfen. Mit diesem Ziel wird am Bayreuther Lehrstuhl Keramische Werkstoffe zunächst die Verteilung der Partikelgrößen in einem Pulver bestimmt. Es wird untersucht, wie groß die einzelnen Pulverpartikel sind, wie ihre Morphologie beschaffen ist und wie die Phasenzusammensetzung des Pulvers aussieht. Auf der Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse stellt der Projektpartner Kerafol, ausgehend von dem jeweiligen Pulver, eine keramische Folie zum späteren Einsatz als Elektrolyt her. Anschließend testet die Arbeitsgruppe in Bayreuth deren mechanische und mikrostrukturelle Eigenschaften. Nachdem die Folie mit den Elektroden bedruckt worden ist, werden die dadurch entstandenen Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) erneut einer mechanischen Prüfung unterzogen.

Design und Materialprüfungen

In einem zweiten Schwerpunkt geht es um das Design des Brennstoffzellenstacks – angefangen von

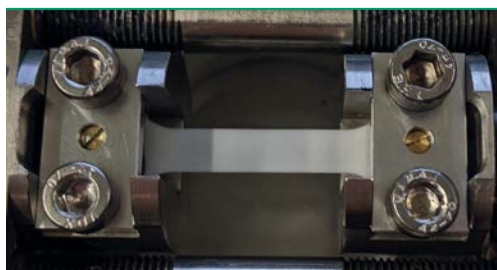
den MEA bis hin zur Gesamtkonstruktion und der dazugehörigen Peripherie. Ein wichtiger Arbeitsschritt ist die Reduzierung der Elektrolytdicke. Das Ziel ist es, auf diese Weise Ressourcen zu schonen und zugleich den elektrochemischen Widerstand des Elektrolyten zu verringern. Allerdings geht eine Verringerung der Elektrolytdicke mit einer erhöhten mechanischen Beanspruchung der MEA einher. Aus diesem Grund ist es hier besonders wichtig, die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten zu kennen. Für anspruchsvolle Materialprüfungen dieser Art steht am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe eine hochmoderne Infrastruktur zur Verfügung.

Die große Herausforderung bei der mechanischen Prüfung ist die Auswahl von Prüfverfahren, die auf die nur 90 Mikrometer dicken Elektrolyten (Zielwerte < 60 Mikrometer) anwendbar sind. Die im keramischen Bereich oft verwendeten Drei-Punkt- und Vier-Punkt-Biegeversuche sind in diesem Fall nicht möglich, weil die keramischen Folien eine zu hohe Durchbiegung aufweisen und die notwendigen Prüfgeometrien nicht umgesetzt werden können (Abb. 4). Aus diesem Grund wurde der Doppelring-Biegeversuch ausgewählt, der sich bei dickeren Folien und Gläsern bewährt hat (Abb. 5). Bei diesem Prüfverfahren liegt die kreisrunde Probe auf einem Stützring. Von oben wird der Lastring mit einem ge-



ringeren Durchmesser koaxial in Richtung des Stützinges bewegt. Dadurch verformt sich die Probe und es entsteht ein mehrachsiger Spannungszustand, dem sie nicht auf Dauer standhalten kann. Aus diesem Versagen der Probe ergeben sich wichtige Erkenntnisse hinsichtlich der Belastbarkeit des Materials (Abb. 6).

Zugversuche sind eine weitere wichtige Station in der Reihe der Materialtests (Abb. 7). Sie werden üblicherweise nicht bei monolithischen Keramiken eingesetzt, weil Keramiken sehr spröde sind. Im Fall der keramischen Folien, die als Elektrolyt genutzt wer-



den, ist dies jedoch möglich, da sie sehr dünn sind. Allerdings müssen die Kanten der Zugproben zuvor geschliffen werden, um ein vorzeitiges Versagen durch Kanteneinflüsse zu vermeiden. Mit beiden Verfahren – sowohl im Dopperring-Biegeversuch als auch im Zugversuch – wurde für das Yttrium-stabilisierte Zirkoniumdioxid eine Festigkeit von mehr als 1.000 Megapascal ermittelt. Dieser Wert entspricht der Festigkeit von monolithischem Zirkoniumdioxid. Mit Hilfe einer High-Speed-Kamera (127.500 fps), die das Sportinstitut der Universität Bayreuth zur Verfügung gestellt hat, konnte das Versagen der Elektrolytprobe auch gefilmt werden.

Realer Einsatz von Brennstoffzellen

In einem dritten Schwerpunkt des KOSOS-Projekts charakterisieren die Bayreuther Forscher bereits betriebene SOFC-Zellen. Es werden Membran-Elektroden-Einheiten aus Brennstoffzellen-Stacks untersucht, die über mehrere Zehntausend Stunden in Betrieb waren und plötzlich ausgefallen sind. Aufgrund dieser „Betriebsgeschichte“ bereits verwendeter Brennstoffzellen ist es möglich, Aussagen zur Materialermüdung zu verifizieren, die im Labor aufgrund von Untersuchungen neuer Brennstoffzellen getroffen werden. Ebenso werden im Labor Materialänderungen charakterisiert, die sich bei einem Dauereinsatz der Zellen bei 850 Grad Celsius einstellen.

Kostensenkung und Erhöhung der Widerstandsfähigkeit

Aufgrund der in Bayreuth durchgeführten Materialprüfungen und der daraus abgeleiteten Maßnahmen konnte das System der Feststoff-Brennzellen bereits vor dem Ende des KOSOS-Projekts grundlegend weiterentwickelt werden. So gelang es, die Stackkosten bereits auf weniger als 1.500 Euro/kW (Stand 2017: 3.500 Euro/kW) zu reduzieren. Auch wurde die Widerstandsfähigkeit des Stacks gegenüber Abnutzungs- und Ermüdungserscheinungen signifikant erhöht. Im verbleibenden Projektzeitraum bis 2021 werden weitere „Dauerläufer“ analysiert. Von besonderem Interesse sind dabei weiterhin die mechanischen Eigenschaften der Stacks bei einer Betriebstemperatur von rund 850 Grad Celsius und ebenso die Korrelationen zwischen Mikrostruktur, mechanischer Festigkeit und elektrochemischen Eigenschaften.

Mit ihren Forschungsarbeiten auf diesen Gebieten trägt die Universität Bayreuth dazu bei, dass Feststoff-Brennzellen eine in technischer und ökonomischer Hinsicht zunehmend attraktive Energietechnik darstellen und voraussichtlich einen wachsenden Anteil an einer nachhaltigen Energiewirtschaft haben werden.



■ Abb. 6: Versagte Elektrolyt-Probe aus ZrO_2 (\varnothing 24 mm) (Foto: Tom Liensdorf).

■ Abb. 7 (linke Spalte): Eingespannte Zirkoniumdioxid-Zugprobe (Foto: Tom Liensdorf).

LITERATURTIPP

Carolin Sitzmann et al.: Mechanische Charakterisierung von Festoxid-Brennstoffzellen. *Keramische Zeitschrift* (2020), 72(2), 48-53. DOI: 10.1007/s42410-020-0122-3.

■ Abb. 8: Ilaria Bombarda M.Sc., wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth, untersucht die zerstörte Elektrolyt-Probe (Foto: Christian Wißler).

SPEICHERMATERIALIEN

■ Volker Altstädt
Florian Schönl
Fabian Hübner

Von der Raumfahrt zur Alltags- mobilität

Wasserstoff als Treibstoff für
neue Energiesysteme



■ Modell der europäischen Trägerrakete Ariane 6 auf dem Gelände der Internationalen Luftfahrtausstellung ILA 2016 in Berlin. Eine Besonderheit der zweistufigen Rakete sind zwei Triebwerke, die beide kryogenen Wasser- und Sauerstoff verbrennen (Foto: Sergey Kohl / shutterstock.com).

Kleines Bild: 12-Zylinder-Wasserstoffverbrennungsmotor des BMW Hydrogen 7 (Foto: Claus Ableiter / wikimedia commons / GFDL).

Immer wieder sorgen neuentwickelte innovative Antriebskonzepte im Transportwesen für Debatten in der Politik und den Medien. In jüngster Zeit ist dabei die E-Mobilität von Automobilen ins Rampenlicht gerückt. Zunächst hatte man in Deutschland auf einen batteriebetriebenen Individualverkehr gesetzt, um den politischen und gesellschaftlichen Anforderungen an eine klimaneutrale Mobilität gerecht zu werden. Doch mittlerweile ist deutlich geworden, dass diese Ausrichtung der E-Mobilität Probleme mit sich bringt. Diese treten aktuell vor allem bei der Speicherung der Energiemengen auf, die nötig sind, um ausreichende Reichweiten ohne lange Ladezeiten zu gewährleisten. Ein zusätzliches Hindernis ist der permanente Transport von sehr schweren Batteriezellensystemen, die das Leergewicht der Automobile drastisch erhöhen.

Brennstoffzellen: Auf dem Weg zu einem nachhaltigen Transportwesen

Bekanntere Technologien aus anderen Industriesparten haben oft als Vorbild für die Entwicklung energieeffizienter Automobil-Antriebe gedient. Blickt man in die bemannte und unbemannte Raumfahrtindustrie, die aktuell wieder Schlagzeilen macht, so wird deutlich: Für die Schubzeugung werden seit Beginn an Raketentriebwerke mit flüssigem Wasserstoff und flüssigem Sauerstoff verwendet, und auch andere niedermolekulare Treibstoffe mit herausragenden Energiedichten kommen zum Einsatz. In allen diesen Fällen wird das thermodynamische Prinzip genutzt, dass bei einer Spaltung von Molekülen unter definierten Rahmenbedingungen Energie freigesetzt wird. Es findet eine kontrollierte Explosion statt, genau wie in einem herkömmlichen Otto- oder Dieselmotor. Hinsichtlich der innovativen Weiterentwicklung der Automobilindustrie ergibt sich daraus die Forderung: Analog zur Luft- und Raumfahrt müssen Leichtbaukonzepte entwickelt werden, die es ermöglichen, mehr Treibstoff zu speichern und dadurch die Reichweiten der Fahrzeuge zu erhöhen. Genau hierfür gibt es nun einen neuen vielversprechenden Ansatz: die breite Anwendung von Wasserstoffgas als hybride Antriebstechnologie für Automobile. Brennstoffzellen werden damit zum Türöffner für eine ökoeffiziente Elektrifizierung des Transportwesens.

In einem herkömmlichen Verbrennermotor werden Kohlenstoffdioxid (CO₂), Stickoxide (NO_x) und Rußpartikel als ökologisch problematische Abfallprodukte freigesetzt. Ganz anders verhält es sich bei der Brennstoffzelle, die durch die chemische Reaktion

von Wasserstoff und Sauerstoff elektrische Energie erzeugt und im Automobil in kinetische Energie umwandelt. Hier entsteht Wasserdampf, der seinerseits für eine nachhaltige Energieerzeugung genutzt werden kann. Im Vergleich mit den ausschließlich batteriebetriebenen E-Autos haben Brennstoffzellen einen großen Vorteil: Es ist hier nicht erforderlich, elektrische Energie von Beginn an zu laden und zu speichern. Stattdessen wird die für den Antrieb benötigte elektrische Energie durch den Betrieb der Zellen fortlaufend erzeugt. Ein besonderer Pluspunkt dieser Technologie ist die Tatsache, dass – umgerechnet auf die Fahrleistung – nur halb soviel Kohlenstoff ausgestoßen wird wie bei einem Batterieantrieb. Damit sich mit Hilfe von Batterien ähnlich große Reichweiten erzielen lassen wie mit einem Verbrennungsmotor, werden beim derzeitigen Stand der Batterietechnik sehr viel Energie und Ressourcen verbraucht. Bei Brennstoffzellen sind hingegen nur kleine Batteriezellen nötig, die während des laufenden Betriebs gespeist und wieder aufgeladen werden.

„Entscheidend für die Reduktion von Gewicht und Kosten ist der Wechsel von metallischen Werkstoffen zu hochmodernen Kunststoffen.“

Jedoch muss auch die Gewinnung des Wasserstoffs genau beleuchtet werden, bevor seine Ökoeffizienz beurteilt werden kann. Man spricht in Bezug auf den Ursprung des Gases nicht nur von einem „grünen“ Wasserstoff, sondern bezeichnet ihn in anderen Fällen auch als „grau“, „blau“ oder „türkis“. Eine „grüne“, rein CO₂-neutrale Produktion kann nur bei der Elektrolyse, also der Spaltung von Wasser mithilfe erneuerbarer Energien, erfolgen. „Grauer“ Wasserstoff entsteht hingegen bei der Gewinnung aus einem Erdgasgemisch über die Route der Dampfreformierung. Hierbei werden erhebliche Mengen CO₂ freigesetzt, was sich bei den künftig zu erwartenden

■ Abb. 1: Präsentation von Wasserstofftanks bei der Washington Auto Show im Januar 2018 (Foto: Nicole Glass Photography / shutterstock.com).



großen Bedarfsmengen an Wasserstoff negativ auf das Klima auswirken würde. Wird das klimaschädliche Treibhausgas CO₂ vorher abgeschieden und gespeichert, so spricht man von „blauem“ Wasserstoff. Der „türkise“ Wasserstoff schließlich wird bei der thermischen Spaltung von Methan (CH₄) erzeugt. Hierbei werden große Mengen an thermischer Energie benötigt. Allerdings lässt sich das Verfahren mit Hilfe von Kohlenstoff in fester Form als Energieträger durchführen, der bei der Spaltung frei wird. Daher kann dieses Verfahren zwar nicht als klimaneutral, jedoch als CO₂-neutral bezeichnet werden.

Der serielle FCEV-Antrieb (*fuel cell electric vehicle*) wird aktuell bereits in Bussen, Zügen und Schiffen erfolgreich verwendet. Bevor Fahrzeuge, die mit dieser Technologie ausgestattet sind, in hohen Stückzahlen produziert werden können, bedarf es allerdings noch umfangreicher Forschungsarbeiten. Hinsichtlich der Gewinnung, Speicherung und Nutzung von Energie auf der Basis von Wasserstoff sind noch viele Fragen zu klären, um Brennstoff-Technologien im Alltagsbetrieb von Automobilen effizient einsetzen zu können. Zwar wurden Wasserstoffverbrennungsmotoren in Luxus-Konzeptserien – wie etwa dem 7er Hydrogen von BMW – schon vor vielen Jahren als technisch erfolgreich validiert, doch kam es nicht zu einer Nutzung dieser Technologie im großen Maßstab. Hierfür fehlten die nötigen Langzeiterfahrungen, aber es gab zugleich auch ein technisches Hindernis: Weil sich Wasserstoff als niedermolekularer Treibstoff sehr schnell verflüchtigt, musste er in sehr schweren Tanks aus Stahl mit hohen Wandstärken gespeichert werden. Daher hatten die ersten Brennstoffzellen-Systeme in Automobilen ein hohes Gewicht, so dass die Fahrzeuge im laufenden Betrieb entsprechend viel Energie benötigten.

der Brennstoffzellen-Technologie genannt wurden. Schon bald wurden Type II-Druckbehälter entwickelt, die aus Metall und teilumwickelten faserverstärkten Kunststoffen bestanden. Dabei wurden beispielsweise glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) eingesetzt, um besonders hochbelastete Bereiche der Tanks mit höheren Festigkeiten auszustatten. Dies hatte zur Folge, dass das Tank/Treibstoff-Gewichtsverhältnis sich deutlich verringerte. Im Zuge der Weiterentwicklung dieser Technologie wurde der Metallanteil weiter reduziert. Als primäres Herstellungsverfahren für die Faserkunststoff-Verbundtanks setzte sich der Wickelprozess durch, der einen rotationssymmetrischen Aufbau der Tanks gewährleistet. Den nächsten Entwicklungsschritt bildeten die Type III-Druckbehälter. Hier wurde nur noch die aus Metall gefertigte innere Hülle des Tanks, der sogenannte „Liner“, mit einem Faserkunststoffverbund umwickelt. Aufgrund dieses festigkeitsgebenden Werkstoffs konnte der Liner seine Aufgabe erfüllen, die Dichtigkeit des Systems sicherzustellen. In der Folgezeit setzte sich der Trend vom metallbasierten zum kunststoffbasierten Liner weiter fort. Bei den Type IV-Systemen, die dem heutigen Stand der Technik entsprechen, ist beispielsweise Polyethylen der Hauptbestandteil des Liners. Dadurch sinkt das Gewicht noch weiter, und es können noch mehr Kosten eingespart werden.

Die jüngste Entwicklung sind Type V-Druckbehälter, die komplett ohne Liner auskommen. Neuartige Dichtigkeitsbeschichtungen aus Kunststoff oder aus Metall, wie beispielsweise Kupfer, ermöglichen eine weitere Gewichtsreduktion und verkürzen den Prozess der Energieerzeugung. Diese Technologie bietet daher realistische Chancen, große Marktanteile für wasserstoffbetriebene Automobile zu erschließen.

Raumfahrt als Vorbild

An der Entwicklung von den ersten Type I-Druckbehältern hin zu den neuen Type IV- und Type V-Tanksystemen waren eine Vielzahl an Forschungsarbeiten und empirischen Tests beteiligt. Entscheidend für die Reduktion von Gewicht und Kosten, die auf diesem Weg erzielt werden konnte, ist der Wechsel

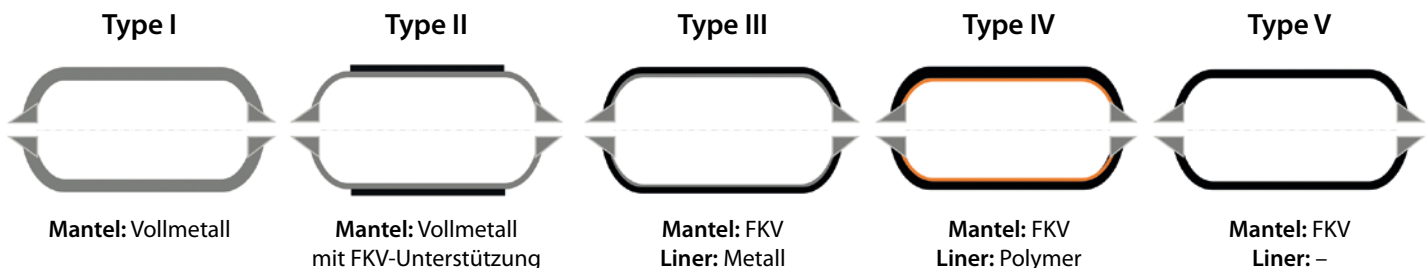


■ Abb. 2: In einem Bayreuther Labor für Polymere Werkstoffe: Für kryogene Zugprüfungen von hochfesten Faserkunststoffverbunden, wie sie bei Wasserstofftanks zum Einsatz kommen, sind Maschinenkräfte über fünf Tonnen bei Temperaturen von ungefähr minus 200 Grad Celsius erforderlich (Foto: Christian Wißler).

Optimierungen der Wasserstoff-Druckbehälter

Mit dem Ziel, die Wirtschaftlichkeit der Brennstoffzellen-Systeme zu steigern, wurde in den letzten Jahren intensiv nach Alternativen zu jenen schweren „Type I-Druckbehältern“ gesucht, wie sie in den Anfängen

■ Abb. 3: Übersicht über die Entwicklung von Type I- bis Type V-Wasserstoff-Drucktanks (Grafik: Fabian Hübner).



von metallischen Werkstoffen zu hochmodernen Kunststoffen, die durch Kohlenstofffasern verstärkt werden und den Tanksystemen eine hohe Festigkeit für Betriebsdrücke über 700 bar verleihen. Während der Stahl, der für die ersten Tanksysteme verwendet wurde, eine Dichte von 7,87 Gramm pro Kubikzentimeter hatte, besitzen die ultraleichten kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffe, wie sie heute für Type IV- und Type V-Tanksysteme verwendet werden, eine Dichte unterhalb von 1,6 Gramm pro Kubikzentimeter. Zugleich stehen die neuen Wasserstofftanks, in denen diese Kunststoffe zum Einsatz kommen, hinsichtlich ihrer Belastbarkeit den alten Stahltanks in nichts nach. Im Gegenteil: Aktuelle Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zielen darauf ab, diese Belastbarkeit weiter zu steigern. Der Fokus liegt dabei auf Druckbehältern, die hohe Berstdrücke von bis zu 1.100 bar aushalten und möglichst leicht, energieeffizient und kostengünstig hergestellt werden sollen.

Ebenso wie der Wasserstoff als Energieträger, ist auch diese Leichtbausystematik aus Raumfahrttechnologien abgeleitet. Denn Raketen und Satelliten sollen mit einer möglichst hohen Nutzlast beladen werden können. Mit diesem Ziel ist es in den letzten Jahren gelungen, das Eigengewicht der Raumfahr-

zeuge durch materialwissenschaftliche Innovationen immer weiter zu senken.

Ausblick

Aktuell werden in Deutschland auf politischer Ebene Wege mit dem Ziel geebnet, dass die Brennstofftechnologie gute Chancen erhält, sich am Markt durchzusetzen. So plant der Freistaat Bayern beispielsweise den Bau von 100 Wasserstofftankstellen, um die nötige Infrastruktur für eine ungebremste nachhaltige Mobilität zu schaffen. Damit es auch in Zukunft heißt: Freie Fahrt für freie Bürger.

Der Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth arbeitet mit seinen Forschungen gezielt an dieser Entwicklung. Schwerpunkte sind dabei neue Werkstoffe und Herstellungsverfahren, die Strukturauslegung der Wasserstofftanks und umfassende Materialprüfungen. Aus der engen Zusammenarbeit mit Industriepartnern sowie mit Forschungsinstituten im Bereich der Tape- und Faserverarbeitung gehen Innovationen hervor, die den Einsatz von flüssigem Wasserstoff im Transportwesen weiter vorantreiben werden.

Faserkunststoffverbunde für die Speicherung flüssiger Antriebsmedien

Der Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth befasst sich seit 2009 mit der Entwicklung, Prüfung, Funktionalisierung und Konzipierung von Faserverbund-Tanksystemen für Luft- und Raumfahrtanwendungen. Der besondere Zweck der Drucktanks ist hierbei vor allem die kompakte Speicherung von Antriebsmedien wie flüssigem Wasserstoff (LH₂) oder flüssigen Sauerstoff (LO₂) – insbesondere bei kryogenen Bedingungen im flüssigen Zustand nahe dem absoluten Nullpunkt. Dabei stehen die Optimierung von Type IV- und Type V- Drucktanks im Fokus der Forschung.



Im Rahmen dieser Forschungsarbeiten werden aus Duromeren, wie zum Beispiel Epoxidharzen, sowie aus Kohlenstoff- und Glasfasern neue Faserkunststoffverbunde entwickelt, die auf konkrete Anwendungen zugeschnitten sind. Diese Materialien werden bei praxisrelevanten Lagertemperaturen daraufhin geprüft, ob ihre Eigenschaften und Verhaltensweisen geltenden Industrienormen (DIN/ISO) entsprechen. In der Konzeptionierung der Faserverbund-Tanksysteme stehen vor allem zwei Aspekte im Vordergrund:

- die Ausgasung der Treibstoffe, die mit Hilfe von Barriere-Beschichtungen verhindert werden soll
- das Verhalten der Materialien bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb von minus 150 Grad Celsius

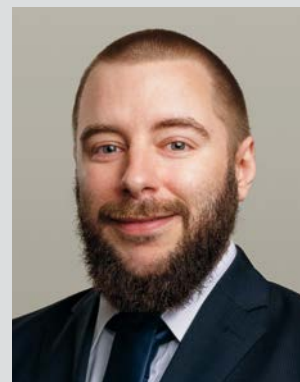
Darüber hinaus ist es wichtig, dass die Faserverbundmaterialien ohne hohen technischen und finanziellen Aufwand für die Herstellung von Bauteilen eingesetzt werden können. Hier sind innovative Materialkonzepte und neue wirtschaftliche Herstellungsverfahren gefragt.

■ Abb. 4: Kryogene Untersuchungen eines Faserkunststoffverbunds (Foto: Christian Wisfler).

AUTOREN



■ Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt ist Inhaber des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth.

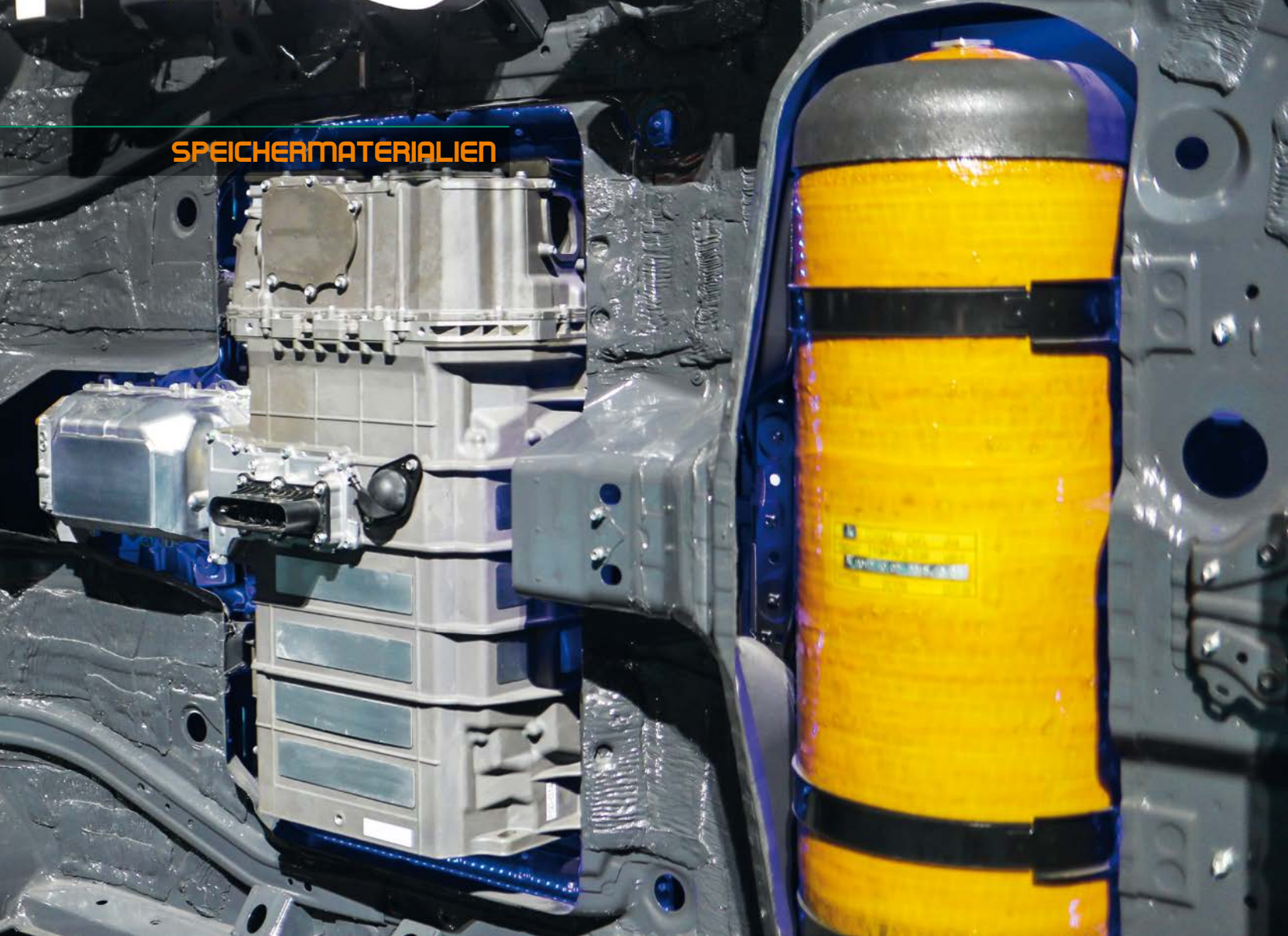


■ Florian Schönl M.Sc. ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth.



■ Fabian Hübner M.Sc. ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth.

SPEICHERMATERIALIEN



■ Fabian Hübner
Florian Schön
Volker Altstädt

Ultraleichtbau-Werkstoffe für Wasserstofftanks

Neue Kunststoffe stärken die Effizienz von wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen

■ Tank für Brennstoffzellen-Fahrzeuge, präsentiert auf der Washington Auto Show 2018 (Foto: Nicole Glass Photography / shutterstock.com).

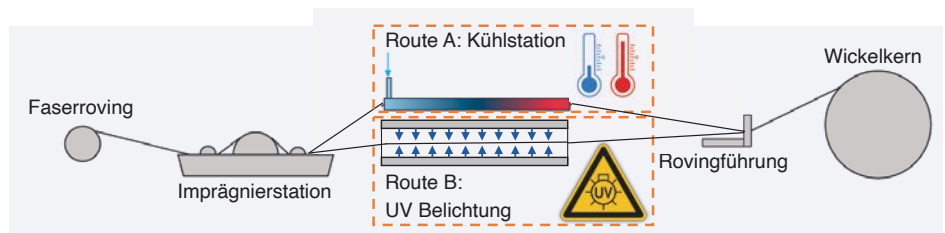
Viele Produkte des Alltags enthalten heute spritzgegossene Kunststoffbauteile aus Thermoplasten. Diese Bauteile lassen sich aufgrund ihres kettenförmigen Molekülaufbaus schmelzen und mit Maschinen in eine individuelle gewünschte Form bringen. Sind höhere mechanische Eigenschaften, wie etwa Belastbarkeit und Dauerfestigkeit erforderlich, verwendet man anstelle von Thermoplasten oftmals Duomere. Diese Kunststoffe können nicht aufgeschmolzen werden und besitzen eine außerordentlich hohe Formstabilität, weil sie bei ihrer Herstellung einen besonderen Härtungsschritt durchlaufen. Ähnlich wie bei handelsüblichen Klebstoffen für Privathaushalte bilden dabei zwei Komponenten, Harz und Härter, ein Reaktivgemisch und führen zu stabilen Molekül-Verbindungen. Bei industriellen Duomeren ist es allerdings wichtig, dass die hohe Formstabilität auch bei sehr hohen oder sehr tiefen Temperaturen erhalten bleibt.

Faserverstärkte Kunststoffe: Hochstabile Materialien mit großem Potenzial

Die Wasserstofftanks von Brennstoffzellen werden heute, um eine möglichst hohe Stabilität zu erzielen, zunehmend aus faserverstärkten Duomeren hergestellt. Die Faserstränge (Rovings) bestehen dabei ausschließlich aus hochfesten Kohlenstofffasern. Diese haben mit bis zu 6.000 Megapascal eine richtungsabhängige spezifische Festigkeit, die fünf Mal so hoch ist wie die von Stahl, während ihre Dichte viel geringer ist. Die Faserstränge werden in unterschiedlichen Verfahren mit einem Duomer getränkt – man spricht vom Imprägnieren. Hierbei ist vor allem die temperaturabhängige Beschaffenheit des Duomers entscheidend, der aus Kostengründen heute fast ausschließlich aus Epoxidharz und einem reaktiven Härter besteht. Für diesen Imprägniervorgang stehen grundsätzlich zwei Kerntechnologien zur Verfügung.

Nasswickelverfahren: Wege zur Effizienzsteigerung

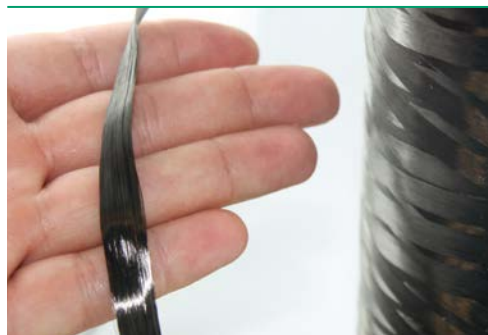
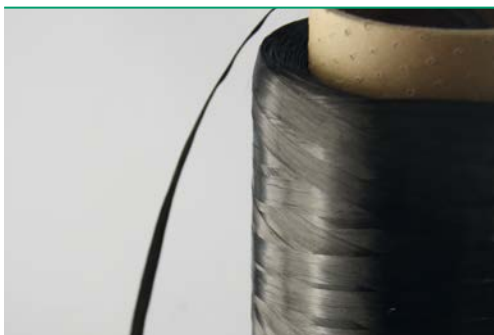
In den letzten Jahrzehnten hat sich das „Filament Winding“, genauer gesagt: das Nasswickelverfahren, immer mehr etabliert. Dabei werden die Kohlenstofffaser-Rovings durch ein Bad aus flüssigem Epoxidharz gezogen und während dieses Vorgangs imprägniert. Danach kommen die imprägnierten Rovings in eine Wickelanlage und werden hier zu einer Ablegeeinheit transportiert. Schließlich werden sie in zuvor definierten geometrischen Strukturen, in Kreuz- und Parallel-Lagen, auf dem Wickelkern abgelegt. Das Ergebnis sind kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK).



■ Abb. 1: Schematischer Aufbau einzelner Stationen der Wickelanlage im Projekt „Speedpreg“ einschließlich der Kühl- und UV-Belichtungsstation (Grafik: Florian Schönl).

Bei diesen Vorgängen müssen die beteiligten Materialien und die zum Einsatz kommende Verfahrenstechnik optimal aufeinander abgestimmt werden, damit die aus den CFK gefertigten Bauteile – wie beispielsweise die Wasserstofftanks – die geforderte Qualität besitzen. So wird eine ausreichende Bauteilqualität nur erreicht, wenn eine vollständige Durchtränkung der Fasern sowie eine ausreichende Klebrigkeit (*tackyness*) im anschließenden Wickelvorgang gewährleistet sind. Dann enthält das Bauteil nur wenige Lufteinschlüsse, und infolge dieser niedrigen Porosität ist es möglich, dass die gewickelten Lagen exakt die zuvor geplanten geometrischen Strukturen aufweisen.

■ Abb. 2-4: Ein Bündel von Kohlenstofffasern (Roving) auf einer Spule zur Herstellung von Verbundwerkstoffen. Ein einzelner Roving enthält mehr als 24.000 einzelne, parallel angeordnete Fasern (Fotos: Christian Wisfler).





■ Abb. 5 (oben): CFK-Laminataufbau eines Ultraleicht-Wasserstofftank-Konzepts: Zu erkennen sind die unterschiedlichen Richtungen, in welche die Fasern drapiert werden, um die optimale Materialperformance auszunutzen. Hier wird ein Bezug zu Flugzeugstruktur laminaten sichtbar, wo Lagen bei 0 Grad / +45 Grad / -45 Grad / 90 Grad jeweils einen quasi-isotropen Schichtbau ergeben (Foto: Fabian Hübner).

■ Abb. 6 (unten): Fertig gewickelter Wasserstofftank (Foto: Fabian Hübner).

Die Wirtschaftlichkeit der heutigen Nasswickeltechnologie wird seitens der Materialien und auch durch die aktuelle Anlagentechnologie begrenzt. Dies spiegelt sich in der Produktionsgeschwindigkeit wieder, denn die Obergrenze der Wickelgeschwindigkeit liegt bei ungefähr 50 Metern pro Minute. Daraus ergeben sich neue Herausforderungen für die Materialforschung. Denn eine Massenproduktion von Automobilen, die durch Brennstoffzellen angetrieben werden, lässt sich nur realisieren, wenn die Produktion von Drucktanks zur Speicherung des flüssigen Wasserstoffs beschleunigt werden kann und dadurch erheblich preisgünstiger wird.

Eine besondere Problematik stellt in diesem Zusammenhang die Viskosität des Harzsystems dar. Die Viskosität ist die Fließfähigkeit von Materialien, sie lässt sich physikalisch als rheologisches Verhalten beschreiben. Je niedriger die Viskosität eines Materials ist, umso dünnflüssiger ist es. Betrachtet man die Zustände bei Raumtemperatur, so steigt die Viskosität von Wasser zu Olivenöl zu Honig zu Kuchenteig jeweils an. Ebenso kann die Viskosität unter der Einwirkung äußerer Kräfte und unterschiedlicher Temperaturen variieren.

Bei der Herstellung von CFK mit Hilfe der aktuellen Nasswickeltechnologie ist es wichtig, dass das verwendete Harzsystem eine sehr niedrige Viskosität und somit eine gute Imprägnierung aufweist. Diese Anforderung trägt allerdings zur Beschränkung der Wickelgeschwindigkeit bei:

- Zum einen wird das Harz bei zu hohen Geschwindigkeiten abgeschleudert, die Verschmutzung der Anlage und auch ein schwankender Faseranteil im Harz sind die Folge.
- Zum anderen besitzen die Harze im flüssigen Zustand nur eine geringe Klebrigkeit, so dass die Wickellagen bei zu hohen Geschwindigkeiten verrutschen können.

Damit die Wickelgeschwindigkeiten dennoch erhöht werden können, ist es erforderlich, die Viskosität des Harzsystems wenigstens nach dem Imprägniervorgang signifikant heraufzusetzen. Dafür bieten sich zwei Möglichkeiten an:

- Die Viskosität des Harzsystems lässt sich im Anschluss an den Imprägniervorgang über eine Temperatursteuerung des Harzsystems deutlich erhöhen – vorausgesetzt, es stehen erweiterte Anlagentechnologien zur Verfügung, die beispielsweise beheiz- und abkühlbare Stationen umfassen. Mit gezielten Temperaturerhöhungen lässt sich ein gutes Imprägnierverhalten erreichen, und es wird verhindert, dass das Harz nach der Imprägnierung abgeschleudert wird. Hierbei ist allerdings darauf zu achten, dass die erhöhten Temperaturen nicht dazu führen dürfen, dass das Harzsystem zu früh mit seiner Härtingsreaktion beginnt. Wenn zu wenig Zeit für die Verarbeitung des Materials bleibt, besteht die Gefahr, dass das Material noch während der Verarbeitung entlang der Anlage aushärtet und einen Produktionsausfall verursacht.

„Faserkunststoffverbunde müssen auch temperaturabhängigen Belastungen standhalten, die während des Betankungsvorgangs auf das Material einwirken können.“

- Eine Alternative ist die Verstärkung des Harzsystems durch eine Komponente, die durch UV-Licht gehärtet werden kann. Hierfür muss die Wickelanlage mit einer UV-Härtungsstation ausgestattet sein, die direkt nach dem Imprägnierprozess zum Einsatz kommt. So kann



innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde der gewünschte rapide Viskositätsanstieg erreicht werden. Jedoch stellen die von Natur aus schwarzen Kohlenstofffasern eine Herausforderung dar. Weil sie das UV-Licht absorbieren können, besteht die Gefahr, dass das UV-Licht nicht tief genug in die imprägnierten Rovings eindringt und die in das Harzsystem eingebrachte Komponente nicht vollständig aushärtet. Qualitätsdefizite des Materials sind die Folge.

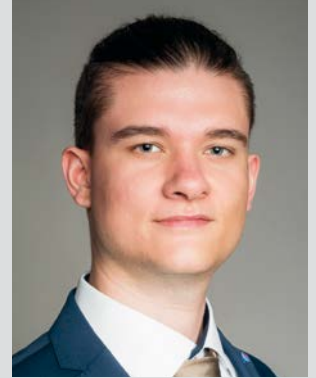
Beide Möglichkeiten werden an der Universität Bayreuth am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe im Projekt „Speedpreg“ erforscht, das von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsgemeinschaften (AiF) gefördert wird. Das Ziel ist es in beiden Fällen, durch materialwissenschaftliche Innovationen neue, schnellere und damit wirtschaftlichere Wickeltechnologien auf den Weg zu bringen. Forschungspartner sind das Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) Kaiserslautern und die JWS Jakob Weiß und Söhne Maschinenfabrik GmbH.

Towpregs: Vorimprägnierte Rovings auf Rollen

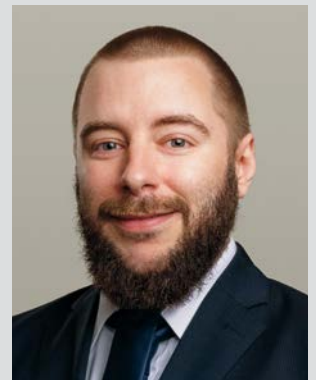
Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Drucktanks aus kohlenfaserverstärkten Kunststoffen sind Towpregs. Es handelt sich um Rovings, die nebeneinander auf einer exakt definierten Breite vorimprägniert und auf eine Spule gewickelt werden. Hersteller von Drucktanks können diese Rovings von externen Herstellern beziehen und müssen nicht in eine eigene Nasswickelanlage zur Vorimprägnie-

■ *Abb. 7 und 8: Prepregs (pre-impregnated fibers) sind mit Polymerharzen vorimprägnierte, nicht vollständig ausgehärtete Faserverbund-Halbzeuge, Towpregs sind eine spezielle Art dieser Halbzeuge. Der Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth kann als einzige universitäre Forschungseinrichtung in Deutschland auf eine Prepreg-Anlage im Forschungsmaßstab zurückgreifen. Diese ist speziell für die Entwicklung neuer Polymerharze ausgelegt, die im Prepreg-Verfahren eingesetzt werden. Zudem verfügt die Anlage über eine Prüfmaschine, bei der Faserkunststoffverbunde auf ihre hohe Belastbarkeit hin getestet werden. Oben: Nachdem die Fasern mit Polymerharz imprägniert sind, werden die Prepregs gekühlt und aufgerollt. Unten: Das Auftragswerk der Prepreg-Anlage: Harz wird als ein sehr dünner Film auf das Trägerpapier aufgetragen (Fotos: Christian Wjßler).*

AUTOREN



■ Fabian Hübner M.Sc. ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth.



■ Florian Schönl M.Sc. ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth.



■ Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt ist Inhaber des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth.

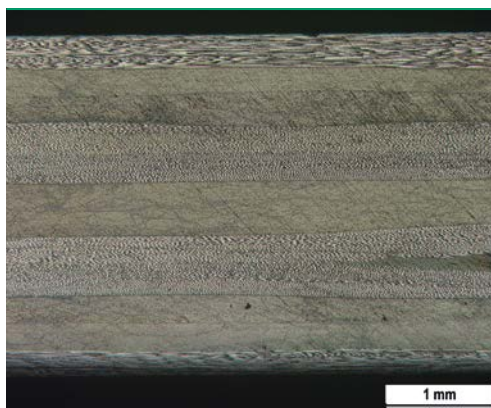
rung investieren. Aus diesen Kunststoffen lassen sich Bauteile in den vorab festgelegten geometrischen Strukturen in weniger Prozess-Schritten anfertigen als beim Nasswickelverfahren. Ein weiterer Vorteil dieser Technologie liegt darin, dass die Harzsysteme eine hohe Viskosität aufweisen und im Vergleich mit dem konventionellen Nasswickeln deutlich höhere Wickelgeschwindigkeiten erzielt werden können.

Das Ziel: Hochstabile und dichte Tanksysteme

Die Konstruktion der Tanks hängt von den mechanischen Eigenschaften der jeweils verwendeten faserverstärkten Kunststoffe und von deren Materialkenngrößen ab. Oft ist bei der Speicherung von hochkomprimiertem Wasserstoffgas ein Be-

triebsdruck von etwa 700 bar als Standard anzusehen. Diesem enorm hohen Druck kann ein Tank im Wesentlichen dadurch standhalten, dass er eine hinreichende Wanddicke besitzt. Oft reichen schon durchgängige Wandstärken von weniger als zehn Millimetern aus. Der Aufbau der Wandstärken erfolgt in den beschriebenen Wickelverfahren mit sehr hohen Geschwindigkeiten. Dabei werden Faserstränge nebeneinander zu einem Tape gebündelt und auf einem Wickelkern abgelegt. So entsteht Schicht für Schicht, aus jeweils unterschiedlichen Winkeln, ein Lagenaufbau. Weil die höchsten Festigkeiten immer in Längsrichtung der Fasern wirken, ist man bestrebt, die Fasern in viele unterschiedliche Richtungen laufen zu lassen. So entsteht ein „quasi-isotroper“ Lagenaufbau, bei dem sich Kreuz- und Parallellagen abwechseln. Ein solcher Aufbau hat mehrere Vorteile: Die Festigkeit des Materials wird richtungsunabhängig, zudem kann man gezielt in hochbelasteten Bereichen zusätzliche Schichten ablegen oder bei gering belasteten Bereichen gezielt Gewicht einsparen.

■ *Abb. 9: Die Prototypen-Laminatschliffe stammen aus einem Niederdruck-Tiefemperatur-Wasserstofftankkonzept. Sie werden zur Prüfung der Rissentstehung herangezogen, um festzustellen, ob das Material fähig ist, auf Dauer einer zyklischen Wechselbelastung wie dem Hochdruck-Betankungsverfahren standzuhalten (Foto: Fabian Hübner).*



■ *Abb. 10: Auch unter sehr hohen Drücken stabil: Wasserstofftank für Brennstoffzellen-Fahrzeuge (sst).*



Die Dichtigkeit der Tanksysteme wird beim gegenwärtigen Stand der Technik mit Linern gewährleistet. Hierbei wird ein Polymerhohlzylinder aus High-Density Polyethylen (HDPE) mit dem Faserverbund kombiniert. Dieser Kunststoff, der auch für Verpackungen im Tonnenmaßstab eingesetzt wird, hat allerdings einen enormen Anteil am Gewicht des Gesamtsystems. Dies ist nötig, um zu verhindern, dass die geringen Wanddichten zu einem Ausgasen des Systems führen. Denn Wasserstoff-Moleküle sind sehr klein und können daher durch die Tankwände in die Umgebung entweichen. So würde sich der Tank immer weiter entleeren. Deshalb wäre es vorteilhaft, wenn für die Tankwände ein Material zur Verfügung stünde, das leichter ist als HDPE, aber zugleich imstande ist, die Wasserstoff-Moleküle an einer Diffusion zu hindern.

Hierzu wird aktuell an der Universität Bayreuth im bayerischen Verbundprojekt „Galvanospace“ geforscht, das von der Bayerischen Forschungstiftung gefördert wird. Partner sind die MT Aerospace AG in Augsburg, die Lüberg Elektronik GmbH & Co. Rothfischer KG in Weiden sowie die Grip-Engineering Thümler GmbH in Nürnberg. Ein Schwerpunkt der Forschungsarbeiten sind Metallisierungen der Tankwände, beispielsweise durch Innen- oder Außenhüllen aus Kupfer oder Nickel, die eine Dicke von einigen Mikrometern aufweisen. Dies scheint ein vielversprechender Weg zu sein, um höhere Gasdichtigkeiten bei gleichzeitiger Gewichtsre-



■ Abb. 11: Ein Prototyp des BMW i Hydrogen NEXT auf der Internationalen Automobil-Ausstellung (IAA) 2019 in Frankfurt am Main (Foto: Grzegorz Czapski / shutterstock.com).

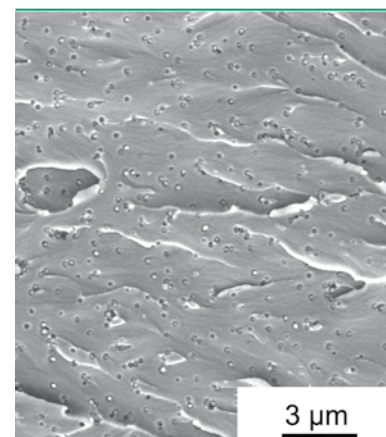
duktion zu gewährleisten. Damit steigen auch die Chancen der Brennstoffzellen-Technologie, sich auf breiter Front am Automobilmarkt durchsetzen zu können.

Normgerechte Materialprüfungen gewährleisten Sicherheit

Um die hohen Sicherheitsanforderungen für die Automobil-, Luft- und Raumfahrtindustrie zu erfüllen, müssen durch strenge Materialprüfungen und auf der Basis von DIN- oder ISO-Normen Kennwerte ermittelt werden. Hierbei kommt an der Universität Bayreuth eine Prepreg-Maschine zum Einsatz: Es werden im Technikumsmaßstab Normprüfkörper gefertigt, die anschließend im universitätseigenen Testzentrum immer höheren Belastungen ausgesetzt werden, bis sie schließlich versagen. Ein besonderes Augenmerk gilt der Belastbarkeit von Epoxidharzen, die nanotechnologisch modifiziert wurden, und ihrer Funktionsfähigkeit im Verbundwerkstoff. In Übereinstimmung mit den jeweils relevanten Normen werden in den Bayreuther Laboratorien Zugversuche oder Bruchzähigkeitsmessungen an Epoxidharzen durchgeführt. Daraus lässt sich ableiten, welchen Belastungen der jeweilige Werkstoff standhalten kann und wann er versagt. So wird beispielsweise die Rissausbreitung unterhalb verschiedener

Belastungsgrenzen gemessen, um herauszufinden, welchen Widerstand das Material im Hochleistungsbetrieb einem Riss entgegensetzen kann. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden genutzt, um die Wasserstofftanks so auszulegen, dass ihre Betriebssicherheit selbst bei sehr hohen Drücken gewährleistet ist.

Die Faserkunststoffverbunde werden bei Materialprüfungen nicht allein mechanischen Belastungen durch Zug, Druck, Biegung oder Torsion ausgesetzt. Sie müssen darüber hinaus auch temperaturabhängigen Belastungen standhalten, die während des Betankungsvorgangs auf das Material einwirken können. Für dementsprechende Stresstests werden Temperaturen von minus 196 bis plus 90 Grad Celsius erzeugt. Darüber hinaus werden an neuentwickelten Materialprüfmaschinen Faserverbunde in flüssigem Stickstoff bei 77 Kelvin (minus 196 Grad Celsius) getestet. Auf diese Weise lässt sich feststellen, wie das Material des Tanks reagiert, wenn es mit flüssigem kryogenem Niederdruck-Wasserstoff bei 21 Kelvin (minus 252 Grad Celsius) in Berührung kommt. Solche Tests sind nicht zuletzt auch für die Raumfahrt von großer Bedeutung: Die Haupt- und Oberstufe der europäischen Ariane-Raketen werden mit dem hochenergetischen Treibstoffgemisch aus flüssigem Wasserstoff und flüssigem Sauerstoff betrieben.



■ Abb. 12: Bruchfläche eines mit Nanopartikeln befüllten Epoxidharzes zur Zähigkeitssteigerung. Deutlich sichtbar sind die Bruchlinien um die Partikel, welche Energie des Rissfortschritts absorbieren und somit zu einer Zähigkeitssteigerung führen (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme: Florian Schönl).

Dekarbonisierung durch Wasserstoff

Fragen an Peter Berek, Landrat des Landkreises Wunsiedel i. Fichtelgebirge



Der Landkreis Wunsiedel im Fichtelgebirge zählt zu den Gewinnern im Wettbewerb „Hy-Land“, den das Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur im Rahmen der Nationalen Wasserstoffstrategie initiiert hat, und ist nun aufgefordert, ein zukunftsweisendes Wasserstoff-Konzept auszuarbeiten. Können Sie schon Eckpunkte des Konzepts nennen?

INTERVIEWPARTNER

Peter Berek

Landrat des Landkreises Wunsiedel i. Fichtelgebirge

Dieses Konzept soll einerseits die Energiewende und den Klimaschutz voranbringen und uns bei der Dekarbonisierung aller Sektoren voranbringen, aber vor allem in unserer Region Investitionen in Wasserstofftechnik auslösen. Dafür werden die Bereiche Bau- und Ausbau von Produktionsanlagen und Speicher für Wasserstoff, aber auch die Themen Tankstelleninfrastruktur und Umrüstung von Fahrzeugflotten im Schwerlastbereich – öffentlich wie auch privat – sowie der Schienenverkehr genau beleuchtet. Auch die rechtlichen Rahmenbedingungen für den Einsatz von Wasserstoff werden wo notwendig beleuchtet.

Welche Partner werden bei der Erarbeitung des Konzepts zusammenarbeiten?

Das Konzept wird unter unserer Leitung von der SWW Wunsiedel GmbH mit den Partnern Endura Kommunal GmbH und Sterr-Kölln & Partner mbB erarbeitet. Unterstützt werden wir weiterhin von der Universität Bayreuth mit ihrem Zentrum für Energietechnik (ZET), der OTH Regensburg und dem Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg. Es wird Expertenworkshops für die verschiedenen Bereiche geben, an denen ausgesuchte Experten aus Politik und Wissenschaft, Netzbetreiber und Unternehmen aus den Bereichen ÖPNV und Logistik sowie Abnehmer von Stoffströmen aus der Elektrolyse teilnehmen. Weiterhin wird die breite Öffentlichkeit über eine Beteiligungsplattform und einen öffentlichen Workshop Prozess beteiligt.

Sehen Sie auch Perspektiven für eine Zusammenarbeit mit der Universität Bayreuth?

Die Universität Bayreuth wird uns mit Prof. Brüggemann im Bereich Erzeuger-Technologien unterstützen, da sie bereits Erfahrungen mit dem Betrieb eines Elektrolyseurs und Materialtechnologien hat. Wir stehen derzeit im Austausch, um die konkreten Beiträge des Zentrums für Energietechnik (ZET) im Projekt gemeinsam zu formulieren.

In welchen Bereichen sollen Wasserstofftechnologien vordringlich gefördert werden?

Dazu müssen die beiden Projekte gesondert betrachtet werden. Der schon vorhandene Wasserstoffbedarf in der Region steht bei dem Projekt der WUN H2 GmbH an erster Stelle. Also der Elektrolyseur, Speicherung und Transport. Beim HyExpert Projekt des Landkreises Wunsiedel im Fichtelgebirge steht hauptsächlich die Anwendung im Verkehr – öffentlich wie privat – an erster Stelle. Also Bereitstellung von weiteren grünen Wasserstoffquellen, Tankstelleninfrastruktur, Ausbau des ÖPNV mit Bus und Bahn und dann der Schwerlast- und Staplerverkehr. Als Mitglied in der Euregio Egrensis ist für uns auch der grenzüberschreitende Bahnverkehr nach Tschechien ein sehr wichtiges Thema. Damit soll demonstriert werden, dass die Wasserstofftechnik in ganz Europa eingesetzt werden kann.

Welche Bedeutung hat der „Energiepark Wunsiedel“ für die neue Wasserstoffstrategie?

Der Energiepark ist der ideale Standort für den Elektrolyseur. Alle Stoffströme können verwendet werden (Wasserstoff, Sauerstoff und Abwärme), so dass nichts von der Energie verloren geht. Weiterhin kann der gespeicherte Wasserstoff jederzeit wieder zur Rückverstromung, zum Beispiel über wasserstofftaugliche Blockheizkraftwerke, verwendet werden. Somit wird aus fluktuierenden Erneuerbaren Energien plötzlich ein regelbares Kraftwerk. Überschüsse werden in Form von Wasserstoff gespeichert und bei Energieengpässen der Erneuerbaren wieder freigesetzt.

Interview: Christian Wiffler

■ Abb. 1: Blick auf die Innenstadt von Wunsiedel (Luftaufnahme: Franz X. Bogner).



Perspektiven für Wissenschaft & Praxis



■ Abb. 2: Der Energiepark Wunsiedel wird Erneuerbare Energiequellen, eine noch im Aufbau befindliche Elektrolyseanlage (Power-to-Gas-Anlage) zur Erzeugung von „grünem“ Wasserstoff, Blockheizkraftwerke und Industrieproduktion (Pelletproduktion) miteinander verkoppeln (Foto: SWW Wunsiedel).

Das Ziel, das sich der Landkreis Wunsiedel im Fichtelgebirge gesetzt hat, ist anspruchsvoll: Gemeinsam wollen Akteure aus Politik, Wirtschaft und Gesellschaft unsere Region zum Modell einer nachhaltigen, dezentral organisierten Energieversorgung weiterentwickeln. Hochtechnologie, Ökologie und Wirtschaftlichkeit bilden dabei einen Dreiklang. Die Vision ist eine umfassende Dekarbonisierung, die verschiedene Formen der Erzeugung, Speicherung und Nutzung erneuerbarer Energien entsprechend dem regionalen Bedarf integriert. Dafür müssen innovative Impulse aus der Forschung mit langjährigen Erfahrungen aus der Praxis verknüpft werden. Für Kooperationen mit der Universität Bayreuth ergeben sich daraus zahlreiche Anknüpfungspunkte:

- Es wäre ein lohnendes Vorhaben, unser regionales Erdgasnetz daraufhin zu überprüfen, unter welchen Voraussetzungen es für den Transport von Wasserstoff genutzt werden kann. Dafür benötigen wir Analyseverfahren, mit denen sich die Höhe der erforderlichen Investitionen ermitteln lässt. Zugleich sind materialwissenschaftliche Aspekte zu klären: Welche Werkstoffe sollten beim künftigen Ausbau unserer Energie-Infrastruktur verwendet werden, um eine umfassende Wasserstofffähigkeit zu erreichen?
- Langfristig wollen wir Erdgasheizungen durch Heizungssysteme auf der Basis von „grünem“ Wasserstoff ersetzen. Wenn im Sommer überschüssige Photovoltaik-Energie erzeugt wird, lässt sich diese im Wasserstoff speichern und in den Wintermonaten zur Erzeugung von Strom und Wärme verwenden. Diese ineinandergreifenden technischen Prozesse am Beispiel von Wunsiedel fortlaufend

zu simulieren und die so gewonnenen Daten kontinuierlich auszuwerten, wäre eine wichtige Unterstützung für künftige Planungen.

- Auch für die Gewinnung erneuerbarer Energien sind innovative Strategien gefragt. Dazu zählt beispielsweise die Agrophotovoltaik. Wie kann man die landwirtschaftliche Nutzung von Flächen mit der energetischen Nutzung des Sonnenlichts optimal verbinden? Etablierte Techniken des Landbaus und der Energiegewinnung neu zu verknüpfen und in dieser Kombination weiterzuentwickeln, ist ein zukunftsweisendes Forschungsfeld. Hier liegt zugleich eine Chance, dem Verbau von Flächen im ländlichen Raum entgegenzuwirken.
- Charakteristisch für unseren „WUNSiedler Weg – Energie“ ist der gleichzeitige Ausbau von Batterie- und Wasserstofftechnologien, die wir stärker miteinander verzahnen wollen. Im modularen Energiespeichersystem SIESTORAGE, das von Siemens in Wunsiedel errichtet wurde, kommen Hochleistungs-Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz. Mit der Unterzeichnung des LOI (Siemens, Rießner Gase, SWW Wunsiedel GmbH und Stadt Wunsiedel) zur Planung und Errichtung einer PEM Elektrolyse und der 2020 gegründeten WUN H2 GmbH wurde die Basis zum Bau einer Power-to-Gas-Anlage geschaffen, der die „Wasserstoff Initiative Wunsiedel“ weiter voranbringen wird. Das Zusammenwirken der beiden Energietechnologien enthält großes Potenzial für künftige Kontakte mit der Universität Bayreuth – sowohl mit dem 2018 gegründeten Bayerischen Zentrum für Batterietechnik (BayBatt) als auch mit Arbeitsgruppen in der Wasserstoff-Forschung.

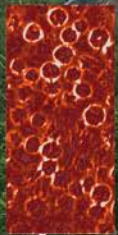
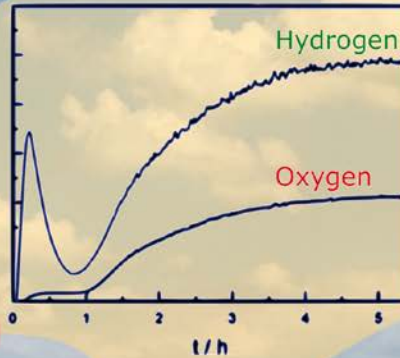
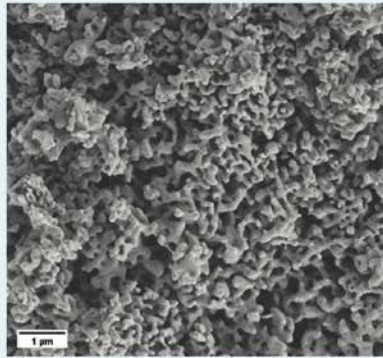
Es ist eine in Deutschland einzigartige Konstellation: Die Universität Bayreuth mit ihrem interdisziplinären Profildfeld „Energieforschung und Energietechnologie“ und die unmittelbar benachbarte Region Wunsiedel, in der neue Ansätze der Dekarbonisierung beispielhaft in die Praxis umgesetzt werden. Hier können wir, wenn es um den Wissenstransfer aus der Energieforschung geht, wie ein „Großraumlabor“ agieren, das mit seinem Erfahrungsschatz wiederum auf die Wissenschaft zurückwirkt.

Die Perspektiven der Zusammenarbeit mit der universitären Forschung beschränken sich nicht auf energietechnische Herausforderungen. Auch in den Rechts- und Wirtschaftswissenschaften gibt es mögliche Anknüpfungspunkte: Wie könnte zum Beispiel ein Energiewirtschaftsgesetz aussehen, das den nötigen rechtlichen Rahmen bildet, um eine ländliche, dezentral strukturierte Energiewirtschaft in ein europäisches Verbundnetz zu integrieren? Seit kurzem arbeiten die SWW Wunsiedel GmbH, die Universität Bayreuth und weitere Partner in dem IT-Projekt „SiZero“ zusammen, das vom Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Landesentwicklung und Energie gefördert wird. Gemeinsam wollen wir die IT-Sicherheit in den Bereichen Transport und Verkehr, Ernährung, Wasser und Energie nachhaltig erhöhen.

AUTOR



■ Marco Krasser ist Geschäftsführer der SWW Wunsiedel GmbH.



■ Jana Timm
Roland Marschall

Wasserstoffgewinnung mit Sonnenlicht

Photoelektrochemische Wasserspaltung mit nanostrukturierten Halbleiterelektroden

■ Die photoelektrochemische Wasserstoff-Produktion unter Sonneneinstrahlung ist ein vielversprechendes Verfahren für eine nachhaltige wasserstoffbasierte Wirtschaft. Bild: Jana Timm / Roland Marschall.

Eine der drängendsten Herausforderungen für unsere heutige Gesellschaft besteht darin, die herkömmlichen fossilen Brennstoffe, die auf Kohlenstoff basieren, durch alternative Energieträger zu ersetzen, deren Verwendung den Klimawandel nicht noch stärker antreibt. Die Erneuerbare-Energien-Richtlinie der Europäischen Union wurde daher 2018 umfassend überarbeitet. Sie legt die EU-Mitgliedstaaten auf ein ehrgeiziges Ziel fest: Ab 2021 sollen sie gemeinsam sicherstellen, dass erneuerbare Energien bis 2030 einen Anteil von 30 Prozent am Bruttoendenergieverbrauch der EU haben.

Der aussichtsreichste Weg zu erneuerbaren Brennstoffen besteht darin, die Energie des Sonnenlichts oder Windenergie einzusetzen, um Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff aufzuspalten. In den chemischen Bindungen dieser Spaltprodukte bleibt die Energie gespeichert und kann bei Bedarf abgerufen werden – insbesondere dann, wenn die Sonneneinstrahlung schwach ist und nur wenig Wind weht. Wird Wasserstoff auf diese Weise produziert, ist er ein „grüner“ Energieträger, dessen Erzeugung und Verbrennung kein Kohlendioxid erzeugt. Er ist ein sauberer Brennstoff für Brennstoffzellen-Fahrzeuge und

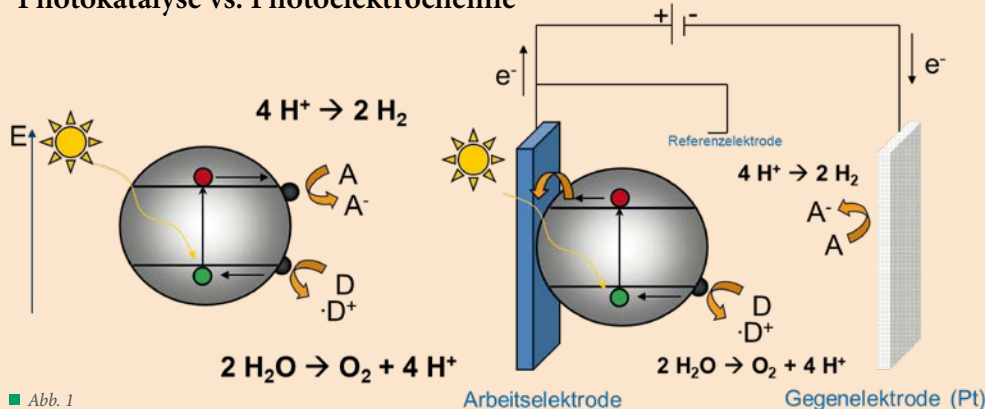
kann sogar für chemische Umwandlungsreaktionen verwendet werden, die gasförmigen Wasserstoff benötigen. Bisher wird dieser Wasserstoff mit Hilfe fossiler Brennstoffe erzeugt.

Solarzellen, die an Wasser-Elektrolyseure angeschlossen sind, besitzen die höchste Effizienz, wenn es darum geht, Lichtenergie für die Aufspaltung von Wasser zu nutzen und in den chemischen Bindungen der Spaltprodukte „einzu lagern“. Doch diese Technologie ist aktuell noch mit sehr hohen Kosten verbunden. Der weltweite Bedarf an erneuerbaren Energien lässt sich daher auf diesem Weg noch nicht decken.

Wasserspaltung durch „künstliche Photosynthese“

Eine vielversprechende Alternative, Solarenergie in Wasserstoff umzuwandeln, ist hingegen die Wasserspaltung an der Oberfläche von Halbleitern oder Halbleiterelektroden. Dieser Prozess wird als photokatalytische bzw. photoelektrochemische Wasserspaltung bezeichnet. Über die photokatalyti-

Photokatalyse vs. Photoelektrochemie



■ Abb. 1

Wasserspaltung durch Photokatalyse: Die vom Halbleiter (grau) absorbierte Energie des Sonnenlichts erzeugt in seinem Inneren eine positive Ladung (grün) und eine negative Ladung (rot), Ladungsträger sind Elektronen bzw. Löcher (rot bzw. grün). Auf der Oberfläche des Halbleiters findet am Elektronendonator (D) eine Abgabe von Elektronen (Oxidation) statt: Wasser wird dabei zu Sauerstoff und Wasserstoff-Protonen umgewandelt. Am Elektronenakzeptor (A) erfolgt die Aufnahme von Elektronen (Reduktion): Wasserstoff-Protonen werden zu Wasserstoff.

Wasserspaltung durch photoelektrochemische Katalyse: Die im Inneren des Halbleiters erzeugte negative Ladung wird auf die Arbeitselektrode übertragen. Von hier aus wird sie weitergeleitet zur Gegenelektrode, wo durch Reduktion Wasserstoff erzeugt wird. An der Oberfläche des Halbleiters entstehen hingegen durch Oxidation Wasserstoff-Protonen und Sauerstoff.

Grafiken: Roland Marschall.

sche Wasserspaltung wurde erstmals in einem 1972 veröffentlichten Beitrag berichtet, der sich auf die Wasserspaltung an der Oberfläche des Halbleiters

„Je mehr Sonnenlicht ein Halbleiter absorbiert, desto größer ist die Zahl der Elektronen und Löcher, die für die photokatalytische oder photoelektrochemische Wasserspaltung zur Verfügung stehen.“

TiO₂ (Titandioxid) bezog.¹ Dabei wird Lichtenergie in elektrische Ladungen im Inneren des Halbleitermaterials umgewandelt: Die Träger der negativen Ladung sind Elektronen, die Träger der positiven Ladung werden in der Forschung als Löcher bezeichnet. In einer Suspension werden die negativen Ladungen anschließend auf Elektronen-Akzeptoren (*acceptors*), die positiven Ladungen auf Elektronendonatoren (*donors*) übertragen. Im Falle der Wasserspaltung führen diese Prozesse dazu, dass die eingestrahlte Sonnenenergie in den Spaltprodukten Sauerstoff und Wasserstoff auf der Oberfläche des Halbleiters gespeichert wird. Dieses Verfahren hat allerdings den Nachteil, dass die beiden Gase durch aufwendige Verfahren räumlich voneinander getrennt werden müssen, damit keine explosive Gas Mischung entsteht.

Ein alternatives Verfahren, welches diese Problematik vermeidet, ist die photoelektrochemische Wasserspaltung. Hierbei sind die Produkte Wasserstoff und Sauerstoff von vornherein räumlich getrennt: An der Oberfläche des Halbleiters, die als Photoanode fungiert, wird Wasser durch die Abgabe von Elektronen (Oxidation) in Sauerstoff und Wasserstoff-Protonen umgewandelt. Wasserstoff entsteht hingegen an der Oberfläche einer Gegenelektrode in der photoelek-

trochemischen Zelle, die als Kathode fungiert. Hier werden die Wasserstoff-Protonen durch die Aufnahme von Elektronen (Reduktion) in Wasserstoff überführt. Die Zelle besteht dabei aus zwei Abteilungen, die durch eine protonenleitende Membran getrennt sind.² Eine Referenzelektrode ist bei der Bestimmung der aufgebauten Photospannung behilflich.

Bei photokatalytischen und photoelektrochemischen Reaktionen, die Wasser spalten, wird die aus dem Sonnenlicht stammende Energie in den chemischen Bindungen der Spaltprodukte Wasserstoff und Sauerstoff gespeichert. In der Thermodynamik spricht man hier allgemein von einer „Bergauf-Reaktion“. Dabei wird Energie in ein Reaktionssystem eingespeist und darin gespeichert. Ein solcher Vorgang spielt sich auch in der Natur ab, wenn Pflanzen während der Photosynthese Kohlendioxid und Wasser in Zucker und Sauerstoff umwandeln, so dass die Energie in diesen Produkten gespeichert wird. Daher kann man die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff auch als künstliche Photosynthese bezeichnen.

Lichtabsorption durch Halbleitermaterialien: entscheidend für die Effizienz der Wasserspaltung

Die Effizienz der Wasserspaltung durch Sonnenlicht ist theoretisch umso größer, je mehr Lichtenergie in den Energieträger Wasserstoff umgewandelt werden kann. Dies wird wesentlich von der Farbe des verwendeten Halbleiters beeinflusst, die ihrerseits von seiner Bandlücke abhängt. So ist Titandioxid (TiO₂) ein weißes Pulver, was bedeutet, dass es kein sichtbares Licht absorbiert. Aber es absorbiert ultraviolettes Licht, also denjenigen Teil des Sonnenlichts, der Sonnenbrände verursacht, wenn wir uns

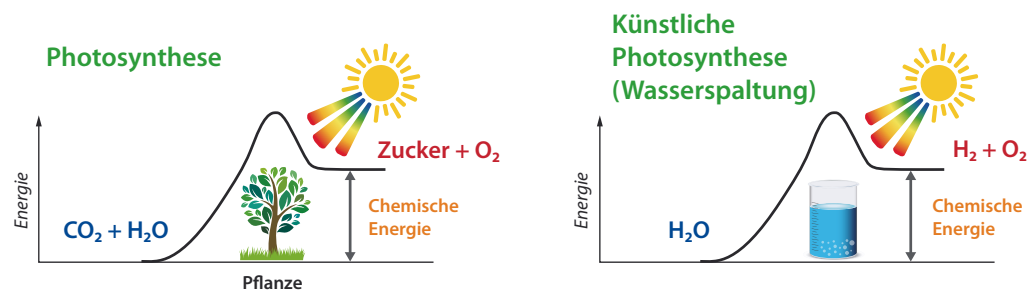
AUTOREN



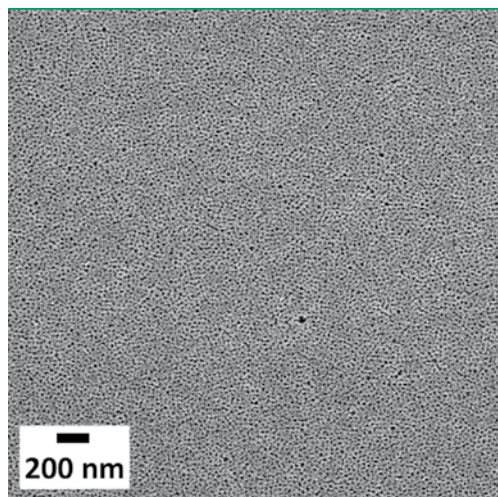
■ Prof. Dr. Roland Marschall ist Inhaber des Lehrstuhls für Physikalische Chemie III an der Universität Bayreuth.



■ Dr. Jana Timm ist Akademische Rätin am Lehrstuhl für Physikalische Chemie III an der Universität Bayreuth.

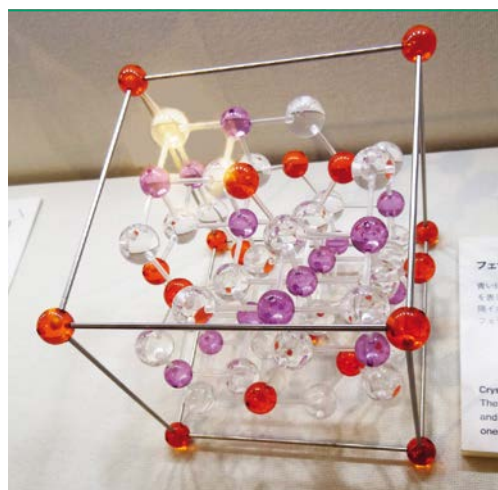


■ Abb. 2: Links: Prinzip der natürlichen Photosynthese. Pflanzen absorbieren die Energie des Sonnenlichts und wandeln dadurch Kohlendioxid und Wasser in Zucker und Sauerstoff. Im Zucker ist die Lichtenergie als chemische Energie gespeichert. Rechts: Prinzip der Wasserspaltung als „künstliche Photosynthese“. Bei der Photokatalyse und der Photoelektrochemie wird mit Hilfe eines Halbleiters, der die Energie des Sonnenlichts absorbiert, Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff umgewandelt. Die Lichtenergie ist in den chemischen Bindungen der Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle als chemische Energie gespeichert (Grafiken nach A. Kudo, Y. Miseki: *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting*. *Chem. Soc. Rev.* (2009), 38, 253-278. DOI: 10.1039/B800489G).



von rund 50 Prozent am Sonnenlicht, während UV-Licht zwischen drei bis fünf Prozent des Sonnenlichts ausmachen. Infolgedessen können weiße Halbleiter nicht so viel Sonnenlicht aufnehmen wie Pflanzen.

Je mehr Sonnenlicht ein Halbleiter absorbiert, desto größer ist die Zahl der Elektronen und Löcher, die für die photokatalytische oder photoelektrochemische Wasserspaltung zur Verfügung stehen. Und desto größer ist folglich auch die Menge der Lichtenergie, die in Wasserstoff umgewandelt werden kann. Deshalb werden in den Materialwissenschaften Halbleiter gesucht, die aufgrund ihrer Absorptionsfähigkeit eine hohe Effizienz aufweisen. Dies ist einer der Forschungsschwerpunkte der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Roland Marschall an der Universität Bayreuth.



Mit dem Ziel, hocheffiziente Alternativen zu Titan-dioxid zu finden, sind in jüngster Zeit insbesondere Bismutvanadat (BiVO_4), Tantalnitrid (Ta_3N_5) oder Eisen(III)-Oxid (Fe_2O_3) eingehend untersucht worden:

- Bismutvanadat ist ein gelbfarbener Halbleiter, der ein breites Spektrum von sichtbarem Licht aufnehmen kann. In den letzten Jahren ist die Effizienz dieses Halbleitermaterials erheblich optimiert worden – vor allem dadurch, dass es gelungen ist, den Elektronentransport in den Photoanoden zu beschleunigen.³ Allerdings enthält dieses Material das seltene Element Bismut, weshalb Anwendungen im Industriemaßstab langfristig nicht zu erwarten sind.
- Dies gilt ebenso für das dunkelrote Tantalnitrid. Das darin enthaltene Metall Tantal ist relativ selten, und das Material hat überdies den Nachteil, dass es – wie viele andere Nitride und Oxinitride – infolge von Photokorrosion auf Dauer nicht stabil ist.
- α -Eisen(III)-Oxid hat im Unterschied zu Tantalnitrid und Bismutvanadat den Vorteil, dass es kein anderes Metall als Eisen enthält, das auf der Erde in großen Mengen vorkommt. Es weist eine rötlich-orangene Färbung auf, sein Mineralname lautet Hämatit. Es wird oft in photoelektrochemischen Zellen für die Sauerstoff-erzeugung an der Photoanode eingesetzt, eignet sich aber bedauerlicherweise nicht für die Wasserstoff-erzeugung an der Photokathode. Hinzu kommen weitere Nachteile: eine geringe elektrische Leitfähigkeit, eine kurze Diffusionslänge für Löcher und ein niedriger Absorptionskoeffizient, so dass relativ dicke Schichten des



zu lange in der Sonne aufhalten. Weil wir Menschen kein UV-Licht sehen können, bleibt TiO_2 für uns als weißes Material sichtbar. Pflanzen hingegen erscheinen uns grün, weil sie große Mengen des sichtbaren Lichts absorbieren. Sichtbares Licht hat einen Anteil

■ Abb. 3: Hochporöser Dünnfilm aus Zinkferrit, der sich gut als Photoanode für die photoelektrochemische Wasserstoff-Produktion eignet (Bild: © Wiley-VCH. Erstveröffentl. in K. Kirchberg et al.: Mesoporous ZnFe_2O_4 , Photoanodes with Template-Tailored Mesopores and Temperature-Dependent Photocurrents. *ChemPhysChem* (2018), 19 (18), 2313-2320. Abdruck mit freundl. Genehmigung des Verlags).

■ Abb. 4: Modell der würfelförmigen Kristallstruktur von Ferriten mit eingelagerten Metallverbindungen im Museum des Tokyo Institute of Technology (Bild: Masao / wikimedia commons / CC-BY-SA-4.0).

■ Abb. 5: Pulverförmiges Eisen(III)-Oxid (Bild: BXXXD / wikimedia commons / CC-BY-SA-3.0-migrated).

Materials benötigt werden, um effektiv Licht zu absorbieren. Daher arbeiten zahlreiche Forschungsgruppen darauf hin, dieses preiswerte und gut verfügbare Material auf dem Wege der Nanostrukturierung so zu verbessern, dass es einen attraktiven Halbleiter für die Wasserspaltung darstellt. Zugleich aber werden auch alternative eisenhaltige Materialien auf ihre Eignung hin erforscht.

In den letzten Jahren hat sich herausgestellt, dass eisenhaltige Mischoxide mit der Summenformel MFe_2O_4 ($M = Ca, Mg, Zn$) sich gut für die Aufspaltung von Wasser durch Sonnenlicht verwenden lassen und daher eine Alternative zu Titandioxid darstellen. Sie haben ebenso wie Eisen(III)-Oxid eine orangene bis dunkelrote Färbung, so dass sie ungefähr die Hälfte des Sonnenlichts absorbieren können. Diese Mischoxide enthalten zudem preiswerte und auf der

tion des Wassers an der Oberfläche jedes einzelnen Halbleiter-Partikels. Je größer die Oberfläche eines Partikels ist, desto größer ist die Zahl der Reaktionen, die an der Oberfläche stattfinden können. Wie in anderen Bereichen der Katalyseforschung, ist es eines der hauptsächlichen Ziele der Forschung zur Wasserspaltung, die Oberflächen der Halbleiter-Nanopartikel zu vergrößern. Dann können auf jedem Gramm Halbleitermaterial mehr Oberflächenreaktionen stattfinden. Hier liegt ein weiterer Schwerpunkt der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Roland Marschall.

Angenommen, ein Halbleiter hat die Form eines Würfels mit einer Seitenlänge von 1 cm und einer Oberfläche von 6 cm^2 , die für die photokatalytische oder photoelektrochemische Wasserspaltung zu Verfügung stehen. Wenn dieser Würfel in 1.000 kleinere Würfel mit einer Seitenlänge von jeweils 1 mm geteilt wird, ist das Ergebnis eine Oberfläche von $1000 \times 6 \text{ mm}^2 = 6000 \text{ mm}^2 = 60 \text{ cm}^2$. Je kleiner die Würfel werden, desto größer ist der Effekt auf die Oberflächenvergrößerung. Tatsächlich können heute durch verschiedene chemische Synthesetechniken Würfel mit einer Seitenlänge von wenigen Nanometern produziert werden. Würde man einen Würfel mit einer Oberfläche von 60 cm^2 in noch kleinere Würfel zerteilen, die eine Seitenlänge von nur einem Nanometer ($1 \text{ Nanometer} = 0,0000001 \text{ cm}$) haben, erhielte man eine spezifische Oberfläche von $60.000.000 \text{ cm}^2$.

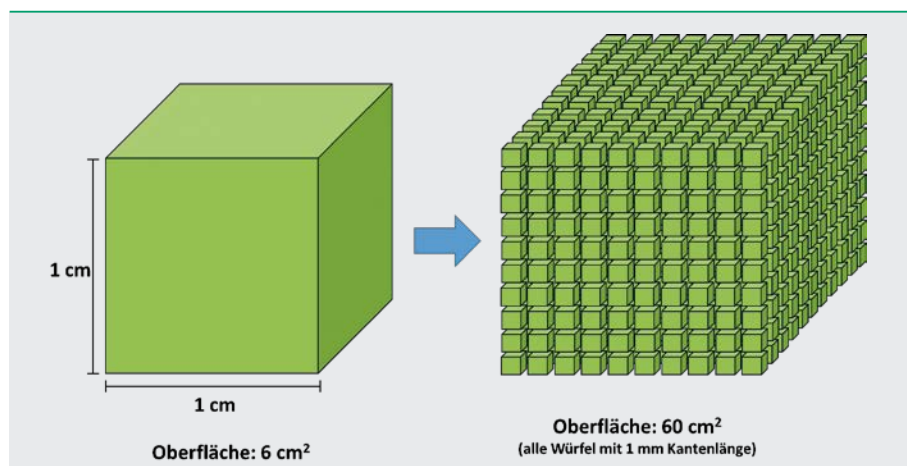
Zinkferrit ($ZnFe_2O_4$) und Magnesiumferrit ($MgFe_2O_4$) können zu nanostrukturierten dünnen Schichten verarbeitet und in dieser Form als Photoanoden mit hoher Porosität verwendet werden.⁴ Dabei wird die gute Absorption sichtbaren Lichts, durch die sich diese Materialien auszeichnen, mit den Vorteilen

Erde häufig vorkommende Elemente, was für eine nachhaltige Wasserstoffherzeugung sehr wichtig ist. Dabei hat Calciumferrit ($CaFe_2O_4$) ideale Eigenschaften für die Wasserstoffherzeugung an der Photokathode, während sich Zinkferrit ($ZnFe_2O_4$) und Magnesiumferrit ($MgFe_2O_4$) für die Photoanode einer photoelektrochemischen Zelle eignen.

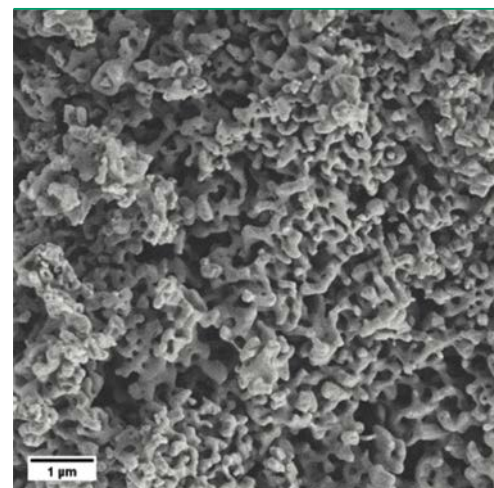
Effizienzsteigerung durch Vergrößerung der Halbleiter-Oberflächen

Neben der Lichtabsorption gibt es eine andere wichtige Eigenschaft von Halbleitern, die deren Aktivität bei der photokatalytischen oder photoelektrochemischen Wasserspaltungsaktivität wesentlich beeinflusst. In beiden Fällen vollzieht sich die Spal-

■ Abb. 6: Oberflächenvergrößerung durch Strukturierung (Bild: Roland Marschall).



■ Abb. 7: Hochporöses, schwammähnlich strukturiertes Calciumferrit für die photoelektrochemische Wasserstoff-Produktion (Bild: Roland Marschall).



Seit Juli 2020 erhält Dr. Jana Timm ein Forschungsstipendium der Max-Buchner-Forschungsstiftung. In ihrem neuen Projekt befasst sie sich mit protonenleitenden anorganisch-organischen Hybridmaterialien. Das Ziel ist es, diese Hybridmaterialien als Additive in Brennstoffzellen-Membranen einzusetzen und so die Effizienz der energetischen Nutzung von Wasserstoff zu steigern. Die Membran ist eine wichtige Komponente in einer Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Brennstoffzelle. Sie hat die Funktion, Protonen von der Anode der Brennstoffzelle zur Kathode zu transportieren, und muss dabei gleichzeitig gasdurchlässig sein. Ein ineffizienter Protonentransport verringert den Wirkungsgrad der PEM-Brennstoffzelle erheblich. Die Entwicklung leistungsfördernder Additive hat daher eine Schlüsselrolle für die effiziente Nutzung von „grünem“ Wasserstoff und insofern auch für eine nachhaltige Zukunft.



■ Abb. 8 und 9: Dr. Jana Timm an der elektrochemischen Testapparatur. Rechts: Synthese der anorganisch-organischen Hybridmaterialien (Fotos: Christian Wisfler).

kombiniert, die sich aus der Nanostrukturierung großer Oberflächen ergeben. Diese Oberfläche fungiert dann als Arbeitselektrode (Photoanode), an der Sauerstoff entsteht, während Wasserstoff an der Gegenelektrode (Kathode) erzeugt wird.

Noch interessanter ist Calciumferrit CaFe_2O_4 . Dieses Oxid absorbiert ebenfalls sichtbares Licht und setzt sich aus Elementen zusammen, die besonders häufig in der Erdkruste vorkommen. In Form dünner Schichten ist es geradezu ideal für die Wasserstoff-Erzeugung.⁵

Eine zukunftsweisende Innovation aus Bayreuth

Vor kurzem ist aus einer Zusammenarbeit innerhalb der Universität Bayreuth eine vielversprechende Entwicklung hervorgegangen, an der die Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Roland Marschall (Physikalische Chemie) sowie von Prof. Dr. Josef Breu und Prof. Dr. Birgit Weber (Anorganische Chemie) mitgewirkt haben. Erstmals ist es gelungen, durch Mikrowellen-Synthese bei moderaten Temperaturen ein äußerst poröses Calciumferrit herzustellen, dessen Struktur einem Schwamm gleicht. Es weist sehr große Poren mit einem Durchmesser von jeweils mehreren hundert Nanometern auf und hat phasenreine kristalline



■ Abb. 10: Photoelektroden für die Erzeugung von „grünem“ Wasserstoff (Foto: Jana Timm).

Porenwände. Dieses Material ist in der Lage, mehr als 50 Prozent des Sonnenlichts zu absorbieren und eignet sich daher hervorragend für die photoelektrochemische Wasserstoff-Produktion unter Sonneneinstrahlung. Der auf diese Weise erzeugte Wasserstoff ist ein Träger nachhaltiger, „grüner“ Energie und damit ein Kraftstoff für eine wasserstoffbasierte Wirtschaft.⁶

LITERATURTIPP

A. Bloesser et al.: A Novel Synthesis Yielding Macroporous CaFe_2O_4 Sponges for Solar Energy Conversion. *Solar RRL* (2020), DOI: 10.1002/solr.201900570.

- 1 A. Fujishima, K Honda: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* (1972), 238, 37-38. DOI: 10.1038/238037a0.
- 2 R. Marschall et al.: Composite proton-conducting polymer membranes for clean hydrogen production with solar light in a simple photoelectrochemical compartment cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 4012-4017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.097.
- 3 Fatwa F. Abdi et al.: Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. *Nature Communications* (2013), 4: 2195. DOI: 10.1038/ncomms3195.
- 4 R. Marschall: Nanostrukturierte Oxide. Funktionelle Materialien für die elektrochemische Energiespeicherung und -wandlung. *SPEKTRUM – das Wissenschaftsmagazin der Universität Bayreuth* (2019/1), 22-25; K. Kirchberg et al.: Mesoporous ZnFe_2O_4 Photoanodes with Template-Tailored Mesopores and Temperature-Dependent Photocurrents. *ChemPhysChem* (2018), 2013. DOI: 10.1002/cphc.201800506.
- 5 K. Kirchberg, R. Marschall: Sol-gel synthesis of mesoporous CaFe_2O_4 photocathodes with hierarchical pore morphology. *Sustainable Energy Fuels* (2019), 3, 1150. DOI: 10.1039/C8SE00627.
- 6 Siehe Literaturtipp. Das interdisziplinäre Forschungsteam an der Universität Bayreuth hat den Ablauf der Mikrowellen-Synthese und die magnetischen Eigenschaften, die dabei eine Rolle spielen, im Detail untersucht.

■ Thomas Scheibel
Muhammad Shakir Bin Zainuddin
Tim Schiller

Spinnenseide für die Energiewende

Photokatalytische
Wasserstoff-Gewinnung durch
neuartige Hybridsysteme

■ *Elektrospinnvorgang: Eine Spritze wird auf einer Halterung montiert, anschließend wird eine Kanüle auf die Spritze gesteckt. Eine Spritzenpumpe drückt den Spritzenkolben nach unten, wodurch die Spinnlösung austritt. Unter der Spritze steht eine geerdete Laborhebebühne (auch „Labboy“ genannt). Ein Stück schwarzes Papier dient als Kollektoroberfläche. Dabei erleichtert die schwarze Farbe die Erkennung der entstandenen elektrogesponnenen Fasern (Foto: Christian Wißler).*

Die Technologien, die heute in der Industrie zur Herstellung von Wasserstoff eingesetzt werden, basieren noch weitgehend auf Verfahren, in denen fossile Brennstoffe – vor allem auf Erdgas- oder Öl-Basis – verarbeitet werden. Dies gilt sowohl für die Dampfreformierung als auch für die katalytische Reformierung, die in dieser Hinsicht keinen Beitrag zu einer Energiegewinnung aus erneuerbaren Quellen leisten. Zudem setzen diese Verfahren nicht nur Wasserstoff frei, sondern führen auch zur Emission der Treibhausgase Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂). Ganz anders verhält es sich mit der Elektrolyse von Wasser, einer vergleichsweise kostengünstigen Ressource. Mit Blick auf das Ziel einer nachhaltigen Energiewirtschaft handelt es sich um einen viel attraktiveren Weg zur Gewinnung von Wasserstoff. Allerdings ist die Energie, die für die Aufspaltung von Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff benötigt wird, sehr hoch. Daher sieht sich die Forschung heute herausgefordert, möglichst energieeffiziente und kostengünstige Wege zur Elektrolyse von Wasser zu entwickeln. Gesucht sind insbesondere leistungsstarke Katalysatoren, mit denen die erforderlichen chemischen Reaktionen in Gang gesetzt, beschleunigt und kontrolliert werden können.

Metall-Halbleiter-Photokatalysatoren

Schon länger ist bekannt, dass Halbleiter wie Titandioxid (TiO₂) eine photokatalytische Wirkung haben können. Unter Bestrahlung mit ultraviolett Licht sind sie imstande, Wasser zu oxidieren und so Sauerstoff zu produzieren. Die anfallenden Protonen können in einer zweiten Reaktion mit freien Elektronen in Wasserstoff umgewandelt werden. Auf großes Interesse in der Fachwelt stieß die Entdeckung, dass an der Grenzfläche zwischen Metallen und Halbleitern ein hohes Potenzial für die Katalyse dieser Reaktionen bestehen kann. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang Titandioxid-Nanopartikel, auf denen Gold-Nanopartikel platziert sind. Physikalische Prozesse an der Grenzfläche zwischen beiden Partikeln bewirken, dass diese Nanokomposite sogar im sichtbaren Bereich des Lichts photokatalytisch aktiv sind.

Jüngste Forschungsarbeiten haben gezeigt, dass derartig aufgebaute Photokatalysatoren effizienter sind, wenn die Kontaktfläche größer ist. Koppelt man Titandioxid und Gold in einem Partikel, entstehen „Janus-Nanopartikel“, die gleichsam zwei Gesichter haben: Einerseits besitzen sie Halbleiter-

Eigenschaften, andererseits Metall-Eigenschaften – je nachdem, welche „Seite“ man betrachtet. Infolgedessen können mit diesen Partikeln bei der photokatalytischen Wasserstoffproduktion höhere Wirkungsgrade erzielt werden als mit Nanokompositen, die eine Kern/Schale-Struktur besitzen und bislang als Photokatalysatoren erprobt wurden.¹

„Erstmals ist es gelungen, ein hoch organisiertes Hybridmaterial zu schaffen, an das sich Titandioxid- und Gold-Partikel kontrolliert anlagern lassen. Dieses Hybridmaterial stellt einen wasserspaltenden Katalysator dar.“

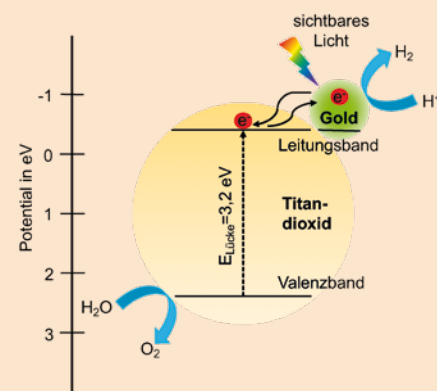
Recycelfähige Gerüstmaterialien

Die meisten bisher genutzten Photokatalysatoren haben den Nachteil, dass sie schwer zu recyceln sind. Eine leichte Recyclbarkeit ist aber schon aus

Photokatalytische Wasserspaltung stellt eine wirtschaftliche, umweltfreundliche und emissionsfreie Möglichkeit dar, mittels Sonnenlicht Wasserstoff herzustellen. Durch die Absorption von UV- oder sichtbarem Licht werden die Elektronen des Valenzbandes eines Photokatalysators angeregt und wechseln in den energetisch höheren Zustand des Leitungsbandes. Durch den Wechsel entstehen im Valenzband positiv-geladene „Löcher“. Diesen Zustand nennt man den „photo-angeregten Zustand“. Der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband wird dabei als Bandlücke bezeichnet. Bei der Photokatalyse dienen die Löcher und die Elektronen als Oxidations- und Reduktionsmittel, um Sauerstoff und Wasserstoff herzustellen.

Für die Wasserstoffherstellung sollte das Leitungsband niedriger sein als das Wasserstoffproduktions-Niveau (0 eV = Elektronenvolt), gleichzeitig sollte das Valenzband positiver sein als das Oxidationslevel von Wasser (1,23 eV). Dies resultiert in einer sogenannten Bandlücke von 1,23 eV, welche zur Wasserstoffproduktion mindestens benötigt wird. Titandioxid weist eine Bandlücke von 3,2 eV auf, deutlich größer als die geforderten 1,23 eV, und ist daher sehr gut für die Wasserstoffproduktion geeignet. Die

Bandlücke von 3,2 eV führt dazu, dass überwiegend UV-Licht absorbiert werden kann, sodass sichtbares Licht nahezu ungenutzt bleibt. Die Lichtabsorption kann aber mittels sogenannter Oberflächenplasmonresonanz verbessert werden. Dafür werden meist Edelmetalle wie Gold verwendet, weil diese mittels sichtbaren Lichts angeregt werden können. Dies vergrößert den Wellenlängenbereich des absorbierten Lichts und steigert somit die Effizienz der Photokatalyse und der Wasserstoffproduktion – allerdings nur, wenn die beiden Materialien in direkten Kontakt zueinander gebracht werden können.



■ Abb. 1: Das Prinzip der photokatalytischen Wasserspaltung (Grafik: Tim Schiller).

■ Abb. 2: Muhammad Shakir Bin Zainuddin beim Lösen von eADF4(C16) (Spinnenseide) in Hexafluorisopropanol (HFIP), einem starken Mittel zur Proteindenaturierung. Die Lösung erscheint gelblich aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem ursprünglich weißen Spinnseidepulver und dem farblosen HFIP (Foto: Christian Wjßler).

wirtschaftlichen Gründen eine wichtige Voraussetzung für großtechnische Anwendungen. Deshalb richtet sich ein Interesse der Forschung heute zunehmend auf großflächige Membranen, die so strukturiert sind, dass sie ein Gerüst für darauf zu platzierende photokatalytische Nanopartikel bilden. Diese Materialien lassen sich in der Regel gut wiederverwenden, und es wurden bereits ganz unterschiedliche Beispiele dafür gefunden, dass sie tatsächlich für die effiziente photokatalytische Herstellung von Wasserstoff geeignet sind.

Ausgehend von diesen vielversprechenden Befunden hat sich die Optimierung der Gerüste zu einem wichtigen Forschungsthema entwickelt. Ein gutes Gerüst sollte mechanisch und chemisch stabil, flexibel und kostengünstig sein. Halbleiter- und Metall-Nanopartikel sollten darauf so platziert werden können, dass ihre Oberflächen gut zugänglich sind und die gewünschten katalytischen Prozesse ungehindert in Gang setzen. Für derartige Gerüstmaterialien wurden mittlerweile verschiedene Stoffe erfolgreich getestet: Zellulosefasern, Baumwollfasern, aber auch von Seidenraupen produzierte Seidenfäden.²

Allerdings gibt es ein bisher ungelöstes Problem: Bei der Synthese solcher Membransysteme ist die Anordnung der Titandioxid- und Metall-Nanopartikel sehr schwer zu kontrollieren. Vorteilhaft wären Gerüstmaterialien, bei deren Herstellung schon vorab präzise festgelegt werden kann, welche photokatalytischen Nanopartikel an welchen Stellen des Gerüsts andocken werden. Dann nämlich könnten



die Materialien gezielt so strukturiert werden, dass die Nanopartikel an ihren jeweiligen Positionen die bestmöglichen Voraussetzungen vorfinden, um einstrahlendes Licht für eine hocheffiziente Wasserspaltung zu nutzen. In dieser Hinsicht hat die Forschung in jüngster Zeit signifikante Fortschritte erzielt. So hat sich unter anderem herausgestellt, dass hybride Materialien im Vergleich mit rein anorganischen oder rein organischen Materialien klare Vorzüge aufweisen. Doch insgesamt steckt die „Vorprogrammierung“ der Gerüste und ihre präzise gesteuerte Beladung mit Nano-Photokatalysatoren noch in den Kinderschuhen.

Neuartige Hybridmaterialien auf der Basis von Spinnenseide

Genau hier setzen aktuelle Forschungsarbeiten am Lehrstuhl für Biomaterialien der Universität Bayreuth an. Interdisziplinäre Arbeitsgruppen haben in den letzten zwei Jahrzehnten entscheidende Erfolge bei der künstlichen Herstellung und Modifikation von Proteinen der Spinnenseide erzielt. Mit innovativen Entwicklungen wurden unterschiedlichste Anwendungsfelder erschlossen: angefangen von Textilien und Kosmetika bis hin zur biomedizinischen Erzeugung von künstlichem Gewebe.³ Darauf aufbauend, haben die Bayreuther Forscher erstmals versucht, Spinnseidenproteine als organisches Gerüstmaterial für die photokatalytische Wasserstoff-Herstellung einzusetzen.⁴ Titandioxid- und Gold-Nanopartikel sollten in Verbindung mit diesem Gerüstmaterial ein stabiles organisch-anorganisches Hybridmaterial bilden.

Von vornherein waren die Bayreuther Forschungsarbeiten darauf ausgerichtet,

LITERATURTIPP

H. M. Herold, T. B. Aigner, C. E. Grill, S. Krüger, A. Taubert, T. Scheibel: SpiderMAEn: recombinant spider silk-based hybrid materials for advanced energy technology. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials* (2019), 8(1), 99-108. DOI: 10.1680/jbibn.18.00007.

■ Abb. 3: Künstliches Spinnennetz in einem Labor des Lehrstuhls für Biomaterialien (Foto: UBT).



- Seidenproteine so zu modifizieren, dass Titan-dioxid- oder Gold-Nanopartikel an definierten Abschnitten dieser Proteine stabil positioniert werden können,
- und aus den modifizierten Proteinen Gerüste zu fertigen, auf denen sich die photokatalytischen Nanopartikel auf genau diese vorprogrammierte Weise verteilen.

Für diesen Forschungsansatz ist es entscheidend, dass es nicht darum geht, bereits existierende Proteine der Spinnenseide nachträglich zu verändern. Stattdessen werden die Seidengene der Spinne gezielt neu konstruiert, um Informationen für neue Eigenschaften erweitert und anschließend in *E. coli*-Bakterien eingebracht. Die Bakterien produzieren daraufhin Proteine, die exakt an den vorprogrammierten Stellen „Andock-Möglichkeiten“ für photokatalytische Nanopartikel enthalten. Auf diese Weise ist es erstmals gelungen, ein hoch organisiertes Hybridmaterial zu schaffen, an das sich Titandioxid- und Gold-Partikel kontrolliert anlagern lassen, die dabei in engem Kontakt miteinander stehen. Dieses Hybridmaterial stellt einen wasserspaltenden Katalysator dar. In der Architektur des Materials spiegelt sich, auf einer weitaus größeren Skala, die paarweise Kopplung und Wechselwirkung von Titandioxid- und Gold-Partikeln wieder, wie sie für die katalytisch effizienten „Janus-Nanopartikel“ charakteristisch ist.

Gentechnische Kombinationen

Um dieses Hybridmaterial herstellen zu können, war es zunächst einmal wichtig, zwei neue Varianten von Seidenproteinen zu schaffen: einerseits Proteine mit definierten Abschnitten für die stabile Platzierung von Gold-Partikeln, andererseits Proteine mit definierten Abschnitten für die stabile Platzierung von Titandioxid-Partikeln. Um eine Anbindung von Titan-dioxid-Partikeln zu ermöglichen, wurde das kurze Titan-bindende Peptid QPYLFATDSLK in das Spinnenseidenprotein eADF4(C16) eingebaut. Dies gelang den Bayreuther Wissenschaftlern auf genetischer Ebene dadurch, dass sie eine Nukleotidsequenz, die das Peptid kodiert, mit dem Gen des Seidenproteins verknüpften. Das auf diese Weise modifizierte Gen wurde in *E. coli*-Bakterien eingesetzt, die nun das



■ Abb. 4: Biomimetische Spinnenseide (Foto: UBT).

■ Abb. 5: Lösen von Polymeren unter permanentem Rühren (Foto: Christian Wißler).

■ Abb. 6: Nach der Verdünnung wird die Spinnlösung in eine Spritze gesaugt (Foto: Christian Wißler).

■ **Abb. 7:** Elektrospinnvorgang: Manchmal erstarrt das Material zu schnell und verstopft die Kanülenöffnung. In diesem Fall kneift man mit einer Pinzette die erstarrte Spitze weg und bekommt somit die Kanüle wieder frei (Foto: Christian Wißler).

■ **Abb. 8:** Elektrospinnvorgang: Ein Tropfen wächst an der Kanülenöffnung. Legt man jetzt eine ausreichend hohe Spannungsdifferenz zwischen der Kanüle und dem Labboy, entsteht ein Taylor-Konus, an dessen Spitze die Spinnlösung Richtung Labboy ausgestrahlt wird. Im Flug verdampft das Lösemittel aus dem Flüssigkeitsstrahl, so dass auf dem schwarzen Papier lediglich die verfestigten Fasern landen (Foto: Christian Wißler).

Spinnenseidenprotein „eADF4(C16)-TiO₂-bp“ produzierten: Dies ist die Abkürzung für das bestens etablierte Protein eADF4(C16), das jetzt zusätzlich die Titan-bindende Sequenz enthält – und dadurch mit vorprogrammierten Bindestellen für den Halbleiter Titandioxid ausgestattet ist.

Für die Herstellung einer Seidenvariante, die eine Anbindung von Gold-Partikeln erlaubt, wurde zunächst ein analoges Verfahren gewählt. Dabei entstand jedoch das Problem, dass sich in den Bakterien sogenannte Einschlusskörper bildeten. Diese kristallförmigen Ansammlungen fehlerhaft gefalteter Proteine behinderten die konstante Produktion des Spinnenseidenproteins „eADF4(C16)-Au-bp“, welches das goldbindende Peptid WQVQVEVQVE-VQVQVQVVV enthält. Daher entwickelten die Bayreuther Wissenschaftler eine alternative Strategie, um eine geeignete Seidenvariante herzustellen: In das Protein wurde an einer ausgewählten Stelle ein Cysteinrest eingebaut. Dieser ist in der Lage, Gold-Nanopartikel, die speziell dafür beschichtet sind, kontrolliert zu binden.

Das neue Hybridmaterial: ein strukturierter Film mit Nano-Photokatalysatoren

Auf dieser Basis ist es nun möglich, das angestrebte Hybridmaterial, in dem Titandioxid- und Gold-Partikel einander abwechseln, zu synthetisieren. Die beiden Seidenvarianten werden dabei zunächst zu einem strukturierten Film verarbeitet: Das Material für die Grundschicht bilden positiv geladene Pro-

■ **Abb. 9 (unten links):** Elektrospinnvorgang: Gegenlicht hilft bei der Erkennung des Taylor-Konus, dem Entstehungsort des gesponnenen Fadens (Foto: Christian Wißler).

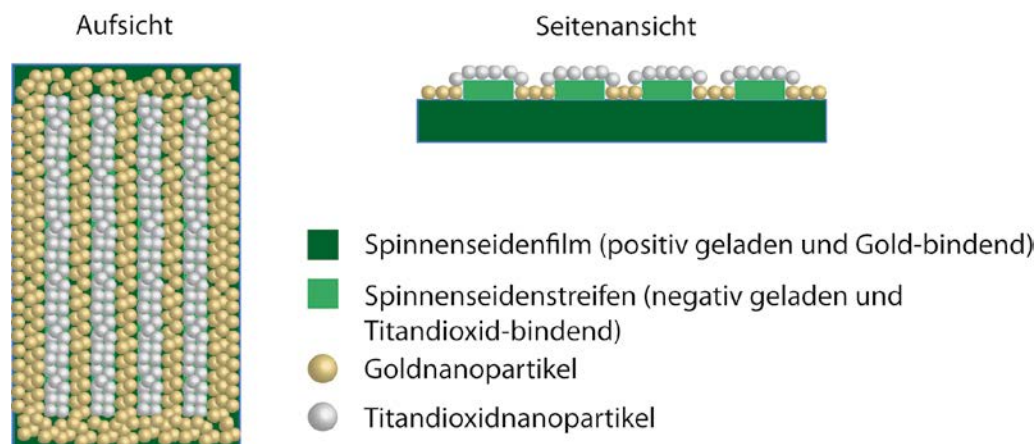
■ **Abb. 10 (unten rechts):** Tim Schiller bei der Modifizierung von Filmen aus Spinnenseidenprotein mit Goldnanopartikeln (Foto: Christian Wißler).



teine der „Gold-bindenden“ Seidenvariante. Negativ geladene Proteine der „Titandioxid-bindenden“ Seidenvariante werden anschließend in Streifen auf der Grundschicht aufgetragen. Jetzt ist der Weg frei für die gezielte Mineralisierung der Filme mit Titandioxid- und Gold-Nanopartikeln. Die Partikel finden dabei exakt an den für sie vorgesehenen Plätzen eine stabile Position, die im Film vorprogrammierte Struktur wird implementiert.

Umfangreiche Experimente in den Bayreuther Laboratorien, die zusammen mit einem Kooperationspartner der Universität Potsdam durchgeführt wurden, haben eindeutig gezeigt: Diese hybriden Filmsysteme sind als Katalysatoren für die Aufspaltung von Wasser bestens geeignet. Eine moderate Bestrahlung mit Licht ist hierfür eine unabdingbare Voraussetzung. Um diese 2D-Methoden nun skalierbar zu gestalten, werden durch Elektrospinnen Janusfasern aus Spinnenseide hergestellt. Die eine Seite dieser Fasern weist die Titandioxid-bindenden, die andere Seite die Gold-bindenden Eigenschaften auf. Mit Hilfe dieser Janusfasern ist es dann möglich, Durchflussmembranen herzustellen, die eine kontinuierliche Wasserstoffproduktion ermöglichen sollen. Das neue „bioinspirierte“ Material auf der Basis von Spinnenseide öffnet somit

■ Abb. 11: Die Struktur des neuen hybriden Filmsystems auf der Basis von Spinnenseide (Grafik: Thomas Scheibel).



die Tür, um photokatalytisch-aktive Membranen zur Gewinnung von „grünem“ Wasserstoff herzustellen, der sich schon bald als entscheidender Treibstoff des 21. Jahrhunderts erweisen könnte.

Zahlreiche Detailfragen werden derzeit in Bayreuth genauer untersucht. Ein wichtiges Ziel ist es dabei, den Zusammenhang zwischen der Anordnung der anorganischen Nanopartikel im Filmsystem und dem jeweiligen photokatalytischen Wirkungsgrad genau zu verstehen. Dann wird es möglich sein, die Wasserstoff-Gewinnung je nach Bedarf zu regulieren und über die bisher erzielten Wirkungsgrade hinaus weiter zu steigern.



■ Abb. 12: Lichtmikroskopisches Bild der strukturierten Spinnenseidenmembran: Das positiv geladene Protein bildet die Grundfolie, auf die in Streifen das negativ geladene Protein aufgetragen wurde. Das Spinnenseidenprotein in den Streifen wurde mit einem Fluoreszenzfarbstoff (grün) markiert, um es besser sichtbar zu machen (Bild: Thomas Scheibel).

AUTOREN



■ Prof. Dr. Thomas Scheibel ist Inhaber des Lehrstuhls für Biomaterialien an der Universität Bayreuth.



■ Muhammad Shakir Bin Zainuddin ist Doktorand am Lehrstuhl für Biomaterialien an der Universität Bayreuth.



■ Tim Schiller absolviert den Master-Studiengang Biochemie und molekulare Biologie an der Universität Bayreuth.

- 1 S. Rawalekar, T. Mokari: Rational design of hybrid nanostructures for advanced photocatalysis. *Advanced Energy Materials* (2013), 3(1), 12-27. DOI: 10.1002/aenm.201200511; Z. W. Seh et al.: Janus Au-TiO₂ photocatalysts with strong localization of plasmonic near-fields for efficient visible-light hydrogen generation. *Advanced Materials* (2012), 24(17), 2310-2314. DOI: 10.1002/adma.201104241.
- 2 S. Krüger et al.: *Bombyx mori* silk/titania/gold hybrid materials for photocatalytic water splitting: combining renewable raw materials with clean fuels. *Beilstein Journal of Nanotechnology* (2018), 9, 187-204. DOI: 10.3762/bjnano.9.21.
- 3 K. Spiess, S. Wohlrab, T. Scheibel: Structural characterization and functionalization of engineered spider silk films. *Soft Matter* (2010), 6(17), 4168-4174. DOI: 10.1039/B927267D; J. Petzold et al.: Surface Features of Recombinant Spider Silk Protein eADF4(k16)-Made Materials are Well-Suited for Cardiac Tissue Engineering. *Advanced Functional Materials* (2017), 27 (36), 1701427. DOI: 10.1002/adfm.201701427.
- 4 Die Forschungsarbeiten wurden in Kooperation mit Wissenschaftlern an der Universität Potsdam durchgeführt.

Nachhaltigkeit₃

Chemische Reaktionen zur
Erzeugung von Wasserstoff

Der nachhaltige Umgang mit den Ressourcen unseres Planeten, insbesondere mit den verfügbaren chemischen Elementen, ist für das Leben auf der Erde essentiell. Er ist eine zentrale Voraussetzung für einen hohen Lebensstandard zukünftiger Generationen und eng verknüpft mit weiteren wichtigen globalen Herausforderungen, beispielsweise dem Klimaschutz. Die Chemie ist diejenige Wissenschaft, die sich mit der Stoffwandlung beschäftigt, und aufgrund ihrer Erkenntnisse stellt die chemische Industrie die stofflichen Grundlagen vieler Produkte des täglichen Lebens bereit, oder sie stellt diese Produkte direkt her. Sie ist damit beim nachhaltigen Umgang mit unseren (Element-)Ressourcen an „vorderster Front“.

Der Lehrstuhl für Anorganische Chemie II – Katalysatordesign an der Universität Bayreuth befasst sich mit der Entwicklung einer „Neuen Nachhaltigen Chemie“. Diese arbeitet darauf hin, dass kohlenstoffhaltige Produkte, die wir täglich benötigen oder nutzen, beispielsweise Medikamente oder Kunststoffe, aus nachwachsenden Ressourcen wie Biomasse hergestellt werden – und nicht wie bislang aus endlichen fossilen Quellen des Elements Kohlenstoff wie Kohle, Erdöl oder Erdgas. Damit ist selbstverständlich nicht gemeint, dass kohlenstoffhaltige Produkte des täglichen Bedarfs aus potenziellen Nahrungsmitteln hergestellt werden sollen, wie das gegenwärtig (unverantwortlicher Weise) bei Kraftstoffen, wie etwa beim „Biodiesel“, geschieht. Das Ziel ist es vielmehr, bisher kaum nutzbare, jedoch in großen Mengen verfügbare und als Nahrungsmittel ungeeignete Biomasse als Kohlenstoffquelle zu verwenden.

Von besonderem Interesse ist dabei das pflanzliche Material Lignocellulose, das in Stroh, Reisschalen oder Abfällen der Papierindustrie enthalten ist. Diese Abfallstoffe lassen sich in Alkohole umwandeln – also in Verbindungen, die per Definition eine OH-Gruppe enthalten. Die aus diesen Abfallstoffen gewonnenen Alkohole werden im folgenden als „Bioalkohole“ bezeichnet. Die zentrale Frage lautet nun: Wie können wir die Bioalkohole in all die wichtigen kohlenstoffhaltigen Produkte umwandeln, die wir in unserem Alltag schätzen gelernt haben und auf die wir teilweise sogar angewiesen sind? Die Herausforderung liegt hier darin, den klassischen Weg zu kohlenstoffhaltigen Produkten zu verlassen und die „Neue Nachhaltige Chemie“ voranzutreiben (Abb. 1).

Alkoholchemie – ein Schlüssel für die nachhaltige Wasserstoff-Erzeugung

Genau hier setzt die Bayreuther Katalysatorforschung am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an. Mit dem Ziel, Alkohole effizient und selektiv umzusetzen, werden Katalysatoren, kleine molekulare Maschinen und Nanomaschinen entworfen, die in der Lage sind, die jeweils angestrebten chemischen Reaktionen wieder und wieder ablaufen zu lassen. Ein Schwerpunkt in den letzten Jahren war die Herstellung aromatischer N-Heterocyclen. Dies sind cyclische Verbindungen, deren Ringe sowohl Stickstoff als auch mindestens ein weiteres chemisches Element enthalten. Sie sind wichtige Bestandteile sehr vieler Medikamente.¹ Als Schlüssel zur Herstellung dieser Moleküle erwiesen sich chemische Reaktio-

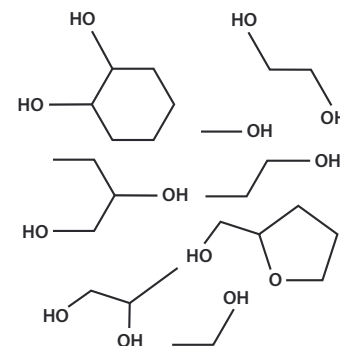
■ Abb. 1: In der klassischen „Erdölchemie“ wird Erdöl genutzt, das in Olefine, chemische Verbindungen mit einer C-C-Doppelbindung, umgewandelt wird, um wichtige kohlenstoffhaltige Produkte daraus herzustellen (links). Die zentrale Herausforderung der „Neuen Nachhaltigen Chemie“ ist es, chemische Reaktionen zu „erfinden“, die unter Nutzung von Alkoholen diese Produkte zugänglich machen (rechts) (Fotos: sst, Grafik: Rhett Kempe / Andreas Gaube).



Lignocellulose



Alkohole



CO₂ (verdünnt in Luft)

Natur & Chemie

Kohlenstoff-
haltige Produkte

■ Abb. 2: Im Rahmen der „Neuen Nachhaltigen Chemie“ werden Kohlenstoffatome dem CO₂ der Luft entnommen, um daraus kohlenstoffhaltige Produkte des täglichen Bedarfs herzustellen. Dabei wird Wasserstoff, ein wichtiger Energieträger, erzeugt und die Chemie mit der Natur kombiniert (Grafik: Rhett Kempe).

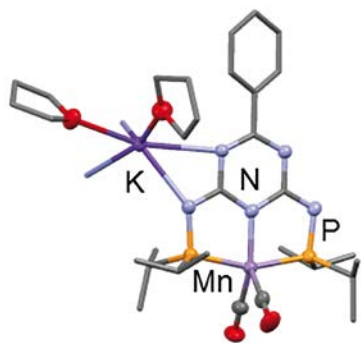
AUTOR



■ Prof. Dr. Rhett Kempe ist Inhaber des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II – Katalysator-design an der Universität Bayreuth.

nen, in denen Wasserstoff erzeugt wird. So entstehen ungefähr 66 Liter Wasserstoff beim Herstellen von nur 80 Gramm Pyridin.² Pyridin ist ein Beispiel für ein heterocyclisches Motiv, das in rund 7.000 pharmakologisch aktiven Wirkstoffen vorkommt. Alkohole sind allerdings nicht sehr reaktionsfreudig: Es gibt relativ wenige Reaktionen, die sie bereitwillig eingehen. Ein Kernproblem der „Neuen Nachhaltigen Chemie“ war es also, den „faulen“ Alkohol „in die Gänge“ zu bringen. Setzt man nun den geeigneten Katalysator zu, kann dieser dem Alkohol Wasserstoff entziehen. Diese chemische Reaktion nennt man Dehydrierung.³ Entzieht man dem Alkohol den Wasserstoff, wandert dieser zum Katalysator. Es entstehen chemische Verbindungen, die eine Vielzahl von Reaktionen bereitwillig eingehen. An diesem Punkt gibt es nun verschiedene Möglichkeiten, wie es weitergeht. Schon seit 1932 weiß man, dass der Katalysator den Wasserstoff einfach an eine andere chemische Verbindung weitergeben kann, um erneut – wie man das von einem Katalysator erwartet – den Dehydriereschritt zu vermitteln. Dabei geht der Wasserstoff aber leider „verloren“. In den Laboratorien der Bayreuther Katalysatorforschung wurden jedoch Katalysatoren entwickelt, die etwas anderes tun: nämlich den Wasserstoff als H₂-Molekül, also als Gas, freizusetzen.

Die „Neue Nachhaltige Chemie“, die hier zur Anwendung kommt, ist daher in doppelter Hinsicht nachhaltig: Es werden nachwachsende Ressourcen anstelle von Erdöl genutzt, und auf der Grundlage der Alkoholchemie wird Wasserstoff generiert. Weil in der Chemie die Vervielfältigung durch eine tiefgestellte angehängte Zahl angezeigt wird, können wir hier von einer *Nachhaltigkeit*₂ sprechen. Dieses Konzept ist auch deshalb von Interesse, weil es Natur und Chemie kombiniert, um kohlenstoffhaltige Produkte herzustellen. Als „Rohstoff“ wird dabei letztendlich Kohlendioxid (CO₂) aus der Luft verwendet, wo es als dauerhaft verbleibendes Treibhausgas klimaschädliche Folgen haben kann (Abb. 2).



■ Abb. 3: Struktur eines Mangan-Katalysators: N = Stickstoff (hellblau); P = Phosphor (orange), K = Kalium (violett), graue Atome stehen für Kohlenstoff und rote Atome für Sauerstoff. Das Mangan-Zentralatom (Mn) ist hellviolett dargestellt (Grafik: Rhett Kempe).

Bayreuther Forschungserfolge: Auf dem Weg zu nachhaltigen Katalysatoren

Ein offenes Problem, bezüglich des Nachhaltigkeitsaspektes, war bis vor kurzem der Katalysator. Die besten Katalysatoren, die bei der Herstellung aromatischer N-Heterocyclen aus Alkoholen unter Freisetzung von Wasserstoff zum Einsatz kamen, basierten auf dem Metall Iridium (Ir). Iridium kommt aber in der Erdkruste sehr selten vor. Deshalb waren Forschungsarbeiten am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II darauf ausgerichtet, es durch sehr häufig vorkommende Metalle wie Kobalt, Eisen oder Mangan zu ersetzen. Seltene, in Schlüsseltechnologien verwendete chemische Elemente gegen reichhaltig vorhandene Elemente auszutauschen, ist generell eine wichtige Option für den schonenden Umgang mit den Ressourcen der Erde. Mit Mangan (Mn), dem dritthäufigsten Übergangsmetall der Erdkruste, ist der Bayreuther Arbeitsgruppe ein Volltreffer gelungen.⁴ Mangan erwies sich als geeignet, das Iridium in Hydrier- und Dehydrierkatalysen zu ersetzen.

Dieses Forschungsergebnis hat die Fachwelt sehr überrascht, denn es war bis 2016 nicht bekannt, dass man Wasserstoff mit Mn-Verbindungen überhaupt katalytisch aktivieren kann. Wohldefinierte Mn-Komplexverbindungen sind hierfür erforderlich. Kürzlich konnte die Bayreuther Arbeitsgruppe aufklären, wie solche Mn-Katalysatoren aussehen und wie sie arbeiten.⁵ Ein Mn-Katalysator kann mit Wasserstoff reagieren und ihn in H⁺ (Proton) und H⁻ (Hydrid) spalten (Abb. 3). Dabei wird das Hydrid am Metall „geparkt“, während das Proton zum Liganden wandert. Bei der Freisetzung des Wasserstoffs aus Alkoholen wird dieser Prozess umgekehrt, chemisch gesprochen: invertiert. Dabei werden das Proton und das H⁻-Ion dem Alkohol entzogen, am Katalysator „geparkt“ und anschließend zusammengeführt. Das Ergebnis ist gasförmiger Wasserstoff. Mit diesem innovativen Verfahren hat sich die Bayreuther Katalyseforschung auch in Bezug auf das Katalysatormetall – und damit in einer dritten Hinsicht – als nachhaltig erwiesen: Der Schritt zur *Nachhaltigkeit*₃ ist getan.

Ausblick

Die Katalyse hat sich im 20. Jahrhundert zu einer Technologie entwickelt, die in nahezu allen Bereichen von Wirtschaft und Gesellschaft präsent ist. Als nachhaltige Katalyse wird sie im 21. Jahrhundert eine zur Lösung globaler Herausforderungen unentbehrliche Schlüsseltechnologie sein. Sie wird entscheidend zu einem wasserstoffbasierten *Way of Life* beitragen können.

- 1 S. Michlik, R. Kempe: A sustainable catalytic pyrrole synthesis. *Nature Chemistry* (2013), 5 (2), 140-144. DOI:10.1038/nchem.1547.
- 2 S. Michlik, R. Kempe: Regioselectively functionalized pyridines from sustainable resources. *Angewandte Chemie International Edition* (2013), 52 (24), 6326-6329. DOI: 10.1002/anie.201301919.
- 3 Der Begriff wird fälschlicher Weise häufig in den Medien verwendet, um den Entzug von Wasser – statt von Wasserstoff – zu bezeichnen.
- 4 N. Deibl, R. Kempe: Manganese-Catalyzed Multicomponent Synthesis of Pyrimidines from Alcohols and Amidines. *Angewandte Chemie International Edition* (2017), 56 (6), 1663-1666. DOI:10.1002/anie.201611318.
- 5 F. Freitag, T. Irrgang, R. Kempe: Mechanistic Studies of Hydride Transfer to Imines from a Highly Active and Chemoselective Manganate Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* (2019), 141 (29), 11677-11685. DOI:10.1021/jacs.9b05024.

Ein Vorbild für Nachhaltigkeit₃

Wasserstoff-Speicherung mit einem leistungsstarken Katalysator

Neue Technologien zur Speicherung von Wasserstoff sind ein zentraler Baustein einer nachhaltigen Energiewirtschaft, die einen wachsenden Anteil der benötigten Energie aus erneuerbaren Quellen wie Sonne und Wind generiert. Den Vorgang der Speicherung gilt es dabei so effizient und nachhaltig wie möglich zu gestalten. Flüssige organische Wasserstoffträger (*Liquid Organic Hydrogen Carriers*, LOHC) bieten hierfür ein vielversprechendes Potenzial. Es sind organische Verbindungen, die Wasserstoff aufnehmen und wieder abgeben können. Prominente Beispiele sind die bereits genannten N-Heterozyklen: kleine aus Kohlenstoffringen bestehende Moleküle, die an bestimmten Stellen Stickstoffatome anstelle von Kohlenstoffatomen enthalten. Zu diesen Molekülen zählt auch N-Ethylcarbazol (NEC). Es ist unter geeigneten Temperaturen und Drücken in der Lage, 12 Wasserstoff-Atome zu binden und wieder freizusetzen. Beide chemischen Reaktionen werden durch einen Katalysator ausgelöst und gesteuert.

Die Entwicklung eines Katalysators, der das Speicherpotenzial von NEC-Molekülen weitaus besser nutzt als andere chemische Verbindungen, ist einem Forschungsteam am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II – Katalysatordesign gelungen. Der neue Katalysator enthält zwei Metalle, Palladium (Pd) und Ruthenium (Ru), die auf einen Siliziumkohlenstoffnitrid-Träger (SiCN) aufgebracht wurden. Die chemische Formel lautet daher Pd₂Ru@SiCN. Mit dieser Verbindung ist es möglich, eine ungewöhnlich hohe Zahl von Wasserstoff-Atomen an NEC-Moleküle zu binden und sie bei Bedarf hier wieder herauszulösen.

NEC-Moleküle und andere flüssige organische Wasserstoffträger, die bisher für die Wasserstoff-Speicherung eingesetzt werden, stammen letztlich alle aus fossilen Quellen wie Kohle und Erdöl. Doch mit dem neuen Katalysator haben die Bayreuther Forscher einen derartigen Wasserstoffträger erstmals aus einem nachwachsenden Rohstoff gewinnen können. Es handelt sich hierbei um Lignin: ein Abfallprodukt der Holzverarbeitung, das bisher industriell kaum genutzt wird und sich auch nicht für die Nahrungsmittelproduktion eignet. Daraus lässt sich ohne großen technischen Aufwand Phenazin herstellen.

Phenazin-Moleküle bestehen aus drei verketteten Kohlenstoffringen, wobei im mittleren Ring zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sind. Pd₂Ru@SiCN macht es möglich, 14 Wasserstoffatome in einem Phenazin-Molekül zu binden und sie jederzeit auch wieder freizusetzen.

Dieses System der Wasserstoff-Speicherung übertrifft damit sogar die Wasserstoff-Speicherung, die mit NEC erzielt werden kann. Denn während der in NEC gebundene Wasserstoff maximal ungefähr 5,8 Gewichtsprozent des gesamten Moleküls ausmacht, werden bei Phenazin 7,2 Gewichtsprozent erreicht. Mit Phenazin steht daher ein ideales Medium für die Wasserstoff-Speicherung im 21. Jahrhundert zur Verfügung: Es stammt aus einem pflanzlichen Rohstoff, der in großen Mengen verfügbar ist und in keiner Weise mit dem weltweit steigenden Bedarf an Nahrungsmitteln konkurriert.

LITERATURTIPP

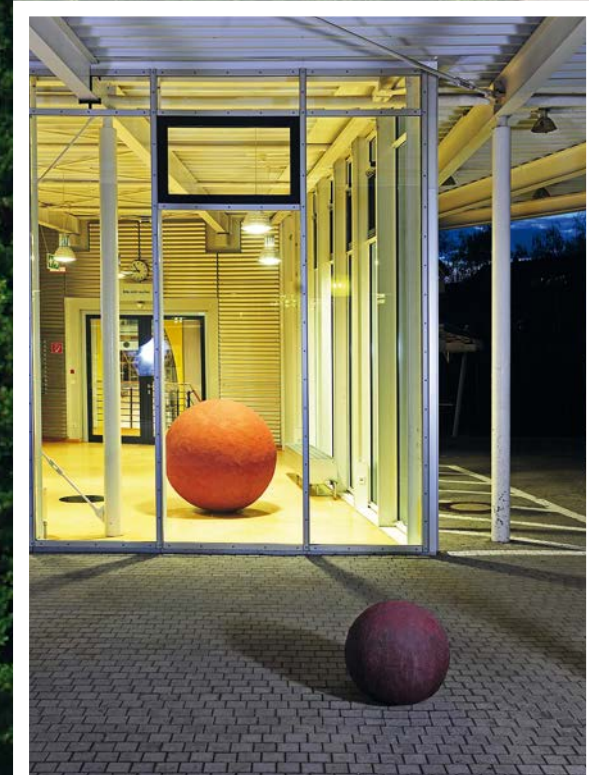
Daniel Forberg et al.: Single-catalyst high-weight% hydrogen storage in an N-heterocycle synthesized from lignin hydrogenolysis products and ammonia, *Nature Communications* (2016), 7, 13201, DOI: 10.1038/ncomms13201.



■ Abb. 4: Wasserstoffbeladung und -entladung eines Phenazin-Moleküls mit dem neuen Katalysator Pd₂Ru@SiCN (Grafik: Rhett Kempe).



■ Abb. 5: Der nachwachsende Rohstoff Lignin zählt zu den am häufigsten auf der Erde vorkommenden organischen Verbindungen. Er bewirkt die Verholzung pflanzlicher Zellen (sst).



„Innen und außen verbinden sich“

Im Jahr 1994 wurde auf dem Campus der Universität Bayreuth das Audimax eröffnet: ein moderner Gebäudekomplex mit großen Außenflächen aus Glas, den das Architekturbüro Dürschinger in Fürth entworfen hat. Im lichtdurchfluteten Foyer und im Außenbereich befindet sich seit 1999 eine Bodenskulptur, die an die architektonische Leitidee des Audimax, den Kreisbogen, anknüpft. Sie stammt von der 1955 in Nürnberg geborenen, vielfach ausgezeichneten Künstlerin Gisela Kleinlein.

Über ihre Installation auf dem Campus sagt die Künstlerin: „Nähert man sich dem Gebäude des Audimax, fällt der Blick auf eine rotbraune Kugel, die unter dem Vordach neben einer der Stützsäulen liegt. Dahinter, im Innenraum, dicht hinter der Scheibe liegt eine weitere Kugel, vom Durchmesser mehr als doppelt so groß. Neben ihr im Parkettboden scheint sich eine kreisförmige Öffnung im Boden aufzutun. Was auf den ersten Blick wie ein gähnendes Loch erscheint, entpuppt sich als spiegelnde schwarze Kreisscheibe, plan in den Boden eingelegt. Das Trio scheint zusammengehörig und doch wirken die Teile isoliert. Die Spiegelung in der Fensterfläche erzeugt eine Überlagerung und Durchdringung der Kugelformen, Innen und Außen verbinden sich.“