

Elektrochemische Energiewandler – Branchenrevolutionierende Schrittmachertechnologien

Peter Kurzweil

1 Wege in die Wasserstoffwirtschaft

Elektrolyse, Brennstoffzellen und Superkondensatoren als Spinoffs¹ der Raumfahrtindustrie erobern terrestrische Märkte und schaffen neue, von fossilen Brennstoffen unabhängige Wachstumschancen.

1.1 Wasserstoff – Vorbote der weltweiten Rohstoffverknappung

„An zwei Dinge möchte ich nur erinnert werden“, bekundete Romano Prodi, Präsident der Europäischen Kommission: „Die Osterweiterung der Europäischen Union und Wasserstoffenergie“². Die Ölkrise 1973, die Umweltgesetze der 1980er Jahre und die Golfkrise 1990 gaben machtvolle Impulse zur Fortentwicklung einer alternativen Energie- und Fahrzeugtechnik, die sich nicht mehr allein auf fossile Brennstoffe stützt. Die Wasserstofftechnik verknüpft die überkommene Nutzung von Erdöl, Erdgas und Kohle mit der dringend gebotenen Erschließung nachwachsender Rohstoffe und regenerativer Quellen, bis hin zur Stromerzeugung aus Biomasse, Altstoffen und Wohlstandsmüll.³

Schätzungen der International Energy Agency zufolge sollen die Erdölvorräte in der Golfregion in den nächsten vierzig bis siebzig Jahren versiegen.⁴ Minderwertige Lagerstätten mit Erdgas, Ölschiefer und Ölsanden, voran die oberflächennahen Teersande in Kanada, die sich mit Heißdampf ausbeuten lassen, zählen mittelfristig zu den wichtigsten Energiereserven. Der explodierende Rohstoff- und Energiebedarf in China und anderen Schwellenländern treibt die Börsenindices und lässt die Erzeugerpreise weltweit steigen.⁵

Regenerative Kraftstoffe wie Biodiesel, Rapsölmethylester⁶, Ethanol und Methanol aus Biomasse besitzen grundsätzlich technologisches Potential, ihre Umwelt- und Klimabilanz stößt jedoch auf Kritik. Als preiswerte bzw. steuerbe-

¹ Spinoff: Folgeentwicklung einer technischen Raumfahrtanwendung; vgl. Rosenthal (1995).

² „I want to be remembered for only two things: the European Union’s eastward expansion, and hydrogen energy.“ VDI nachrichten, 24.10.2003.

³ Kurzweil (2003), Kap. 10; Rahmen: BMU (2002), Europäische Kommission (2001).

⁴ Süddeutsche Zeitung, 30.05.2003, Kanada und seine riesigen Ölreserven, S. 24.

⁵ Süddeutsche Zeitung, 02.01.2005, Börsenjahr endet mit Gewinnen, S. 31; Kursentwicklung deutscher Branchenindices 2004: Rohstoffe 56 %, Versorger 34 % Chemie 19 % (gerundet).

⁶ Mit Methanol umgeestertes Rapsöl (RME) enthält mehr niederviskose, kurzkettige Anteile.

günstige Mineralöladditive verbessern „Biokraftstoffe“ die Emissionen aus Verbrennungsmotoren keineswegs.⁷ Kraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen gelten zu Unrecht als „CO₂-neutral“.⁸ Der Ausstoß von Treibhausgasen (N₂O, CH₄) bei der konventionellen Agrarerzeugung zehrt die beabsichtigte CO₂-Minderung auf; der ökonomische Anbau beutet zudem die landwirtschaftlichen Äcker aus.⁹ Die weltweite Nutzung aller Agrarflächen für Ölpflanzen würde außerdem gerade 8% des Kraftstoffbedarfs von Europa decken.¹⁰

Wasserstoff verspricht eine nachhaltige, zukunftssichere und fast emissionsfreie Energieversorgung. Dieser leichteste aller Energieträger erlangt sogar weltpolitisches Interesse, wenn sich Verteilungskriege um fossile Reserven entzünden.¹¹ Wasserstoff kann elektrolytisch mit Sonnenenergie oder Strom aus Windkraftanlagen erzeugt werden – eine technisch machbare Alternative und zugleich eine ökonomische Herausforderung!

Durch Elektrolyse entstehen gegenwärtig knapp 5 % des Wasserstoffs auf dem deutschen Markt, 19 % basieren auf Erdgas, 30 % stammen aus Kohle und 46 % aus Erdöl.¹² In den USA beruhen 95 % der Wasserstoffproduktion auf Erdgas. 62 % der weltweit 500 Mrd. m³ Wasserstoff kommen aus fossilen Quellen – und erzeugen das Treibhausgas CO₂ als unerwünschtes Nebenprodukt. 38 % oder 190 Mrd. m³ Wasserstoff fallen bei chemischen Prozessen an, wie der Rohölraffination und der Chloralkalielektrolyse¹³.

Bislang wird Wasserstoff für technische Prozesse¹⁴ überwiegend durch Dampfreformierung aus Erdgas oder die Vergasung (partielle Oxidation) von Schwerbenzin (Naphtha), Rückstandsölen und Kohle gewonnen. Durch die katalytische Umsetzung des Rohstoffes mit Wasserdampf bzw. Luftsauerstoff entsteht „Synthesegas“, ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden. Die hohen Reaktionstemperaturen erfordern zudem, dass Rohstoffe teilweise als Heizmittel verbrannt werden.¹⁵ Eine Übersicht gibt Tabelle 1.

⁷ Rapsöl emittiert weniger polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) als Diesel, aber erzeugt mehr oxidierte Produkte (Aldehyde, Säurederivate).

⁸ Bei der Verbrennung wird angeblich nur soviel CO₂ frei, wie die Pflanzen während ihres Wachstums der Luft entzogen haben. Gleiches könnte man von Erdöl behaupten, das aus Pflanzen entstanden ist, die vor Jahrmillionen CO₂ gebunden und Sauerstoff erzeugt haben.

⁹ WBGU, S. 100.

¹⁰ Auf 12 Mio. Hektar Ackerfläche in Deutschland wachsen zurzeit etwa 1 Mio. Hektar Raps.

¹¹ T. Tiefel, diese Schrift

¹² Nach Bundesumweltministerium, VDI nachrichten, 24.10.2003.

¹³ Weltweit 10 Mrd. m³ H₂ stammen aus der Chloralkalielektrolyse; in Deutschland 4,5 % der Gesamtproduktion von 19 Mrd. m³ (Chemische Werke Hüls in Marl, Dow Chemical, Stade).

¹⁴ Ullmann, Vol. A12; z. B. großtechnische Ammoniaksynthese (*Haber-Bosch-Verfahren*).

¹⁵ WBGU (2003), S. 85. Durch den Einsatz von Hochtemperaturesolarwärme ließe sich die Energiebilanz der Prozesse grundsätzlich verbessern.

<i>Verfahren</i>	<i>Chemische Reaktionen</i>	<i>Energieaufwand (kJ/mol)</i>
a) Dampfreformierung von – Erdgas – Kohle oder Biomasse	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	+ 206 + 131
b) Wassergas-Shiftreaktion (Konvertierung)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	– 41
Autotherme Reformierung von Erdgas: partielle Oxidation mit Dampfreformierung	$4 \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO} + 10 \text{H}_2$ $2 \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2$	+ 170
Erdgaspyrolyse (Cracken)	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$	+ 75
Wasserelektrolyse	$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$	+ 286

Tabelle 1: Woher kommt der Wasserstoff? Technische Prozesse im Überblick.

Länder mit reichen Kohlevorkommen wie Südafrika und China bevorzugen die partielle Oxidation gemahlener und mit Wasserdampf vermischter Kohle.

Die CO₂-freie Erzeugung von Wasserstoff aus Erdgas oder Schweröl verfolgt die norwegische Firma Kværner Engineering S. A. seit Mitte der 1980er Jahre. Unter Luftabschluss werden die Kohlenwasserstoffe in einem Plasma-brenner bei ca. 1600 °C in Kohlenstoff und Wasserstoff gespalten. Eine Pilotanlage in Kanada produziert seit 1992 pro Stunde aus 1000 m³ Erdgas die doppelte Menge Wasserstoff und 500 kg Aktivkohle. Dafür sind 2100 kW elektrische Energie bzw. eine äquivalente Menge Heißdampf nötig.

Zu den künftigen *Wasserstoffquellen* zählen Methanol und Biomasse von Holzabfällen bis hin zu energetisch verwertbaren Getreidekreuzungen.¹⁶ Bei der Pyrolyse¹⁷ von Biomasse entsteht Koks und teerhaltiges Schwelgas, das sich für die Dampfreformierung eignet. Choren Industries, ein sächsisches Unternehmen bei Freiberg, produziert seit 2003 synthetischen Dieselkraftstoff (Syndiesel) aus Holzhackschnitzeln, Tiermehl, Klärschlamm und Hausmüll.¹⁸

¹⁶ Süddeutsche Zeitung, 23.03.2001, Korn als Energiespender; z. B. die „Energiepflanze“ *Triticale*, eine Kreuzung aus Weizen und Roggen.

¹⁷ Im Gegensatz zur *Verbrennung* (totale Oxidation) werden bei der *Vergasung* unter Luftmangel (partielle Oxidation) Koks und ein Schwelgas für die energetische Nutzung erzeugt.

¹⁸ Carbo-V-Verfahren: 1. Pyrolyse (Niedertemperaturvergasung bei 500 °C, < 0,5 MPa) zu Koks und Schwelgas; 2. endotherme Vergasung von Koks zu Holzgas; 3. Verbrennung der Schwel- und Holzgase bei 1300 °C; 4. Kühlung, Entstaubung, Reinigung (Dampfreformierung von Rest-CH₄). Das Synthesegas besteht aus H₂ und CO (2 : 1).

Für eine mittelfristige Wasserstoffwirtschaft stehen mannigfache Rohstoff- und Abfallquellen bereit. Wasserstoffhaltiges Synthesegas aus fossilen und biogenen Quellen eignet sich besonders für den Einsatz in Brennstoffzellen, erfordert aber eine aufwändige Gasreinigung von Kohlenstoffmonoxid und Schwefelverbindungen. Ein langfristiges nachhaltiges und ökologisches Konzept bietet insbesondere aus Wasser erzeugter Solarwasserstoff.

1.2 Wasserstoffnutzung – ein Gebot nachhaltiger Energiepolitik

„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist das Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit die Energieversorgung der Erde sichern“, prognostizierte Jules Verne¹⁹ 1874.

Als ökologische „Leitplanken einer nachhaltigen Energiepolitik“ benennt der Wissenschaftliche Beirat der Bundesregierung²⁰ den Schutz von Klima, Flüssen, Meeresökosystemen und Atmosphäre, sowie eine nachhaltige Nutzung von Anbauflächen. Die sozioökonomischen Leitplanken deklarieren einen Mindestbedarf an moderner Energie von mindestens 500 kWh pro Kopf und Jahr bis zum Jahr 2020.

Der sichere Zugang zu Elektrizität soll durch moderne Brennstoffe sichergestellt werden – und ausdrücklich nicht durch die Verbrennung „gesundheitsschädigender Biomasse“. Windkraft, Sonnenenergie und die moderne Biomassennutzung werden hingegen als erneuerbare Energiequellen aufgezählt, die kurz- und mittelfristig erschlossen werden sollen.

Bei der Nutzung fossiler Energieträger müssen Effizienzpotenziale ausgeschöpft und Kraftwerkstechnologien für erneuerbare Energieträger vorbereitet werden. Hierbei kommt der Nutzung von Erdgas bei der Kraft-Wärme-Kopplung²¹ und in Brennstoffzellen eine wichtige Brückenfunktion hin zu einer Wasserstoffwirtschaft zu.²²

Wasserstoff erschließt bislang keine Massenmärkte; die Technik reift vielmehr in Nischen. Wo die direkte Nutzung von Strom und Wärme aus herkömmlichen und erneuerbaren Quellen möglich ist, kann regenerativer Wasserstoff ökonomisch meist nicht konkurrieren. Technische und strukturelle Randbedingungen führen mit Wasserstoff jedoch zu sinnvollen Anwendungen: bei der

¹⁹ Jules Verne, Die geheimnisvolle Insel, 1874.

²⁰ WBGU (2003), S. 3.

²¹ *Kraft-Wärme-Kopplung* (KWK): Aus dem eingesetzten Brennstoff wird Strom erzeugt und die Abwärme für Heizzwecke oder zum Betrieb einer Gas- oder Dampfturbine ausgeschöpft. Der Brennstoff wird zu 80–90% effektiv genutzt. Kombinationskraftwerke mit Brennstoffzellen versprechen Stromnutzungsgrade von 60–65 % (heutige Dampfturbinen 15–45 %).

²² WBGU (2003), S. 4, 101. Wasserkraft, Kernenergie, Kernfusion werden explizit ausgenommen.

dezentralen Energieversorgung, der Energiespeicherung und –verteilung und im Verkehr. Mit Wasserstoff betriebene Land-, See- und Luftfahrzeuge emittieren weniger Schadstoffe und erschließen neue Antriebstechnologien. Eine nachhaltige Umweltentlastung wäre im Flugverkehr zu befürworten.²³

Wasserstoff kann wie Erdgas in modifizierten Flammenbrennern, Kraftwerkskesseln und Motoren verbrannt werden.²⁴ Das Abgas besteht aus praktisch reinem Wasserdampf, frei von Rußpartikeln, Kohlenstoff- und Schwefeloxiden, Kohlenwasserstoffen und Schwermetallen. Stickstoffoxide, die als parasitäres Produkt bei der Verbrennung beliebiger Stoffe mit Luft oberhalb 500 °C entstehen, lassen sich durch die katalytische Oxidation von Wasserstoff oder die Direktverstromung in Brennstoffzellen vermeiden.

Kritische Stimmen warnen vor möglichen Umweltschädigungen durch Wasserstoff, sollte durch Leckagen die Konzentration in Bodennähe von heute 0,000 05 % (0,5 ppm) drastisch ansteigen.²⁵ Der befürchtete Anstieg der Methankonzentration wird durch andere Studien widerlegt.²⁶

Die jüngsten F & E-Anstrengungen auf dem Gebiet der Wasserstofftechnik sprechen aus den Publikationszahlen im World Wide Web (Tabelle 2). Der hohe Anteil an nicht wissenschaftlicher Information über Brennstoffzellen fällt auf. Hier tritt zu kommerziellen Anbietern ein breites Interesse von Bildungseinrichtungen und Privatpersonen.

<i>Thema</i>	<i>Publikationen</i>	<i>Webseiten</i>
Wasserstoff (Hydrogen)	683 272	718 476
Elektrolyse (Electrolysis)	21 747	29 377
Brennstoffzelle (Fuel cell)	12 695	81 962
Superkondensator (Supercapacitor)	235	728

Tabelle 2: Wasserstofftechnik im Internet: Zahl der wissenschaftlichen Onlinepublikationen im World Wide Web (Stand 21.12.2004).

²³ Am 15. April 1988 hob in Moskau eine russische Tupolew-155 mit flüssigem Wasserstoff zum 21-minütigen Probeflug ab. Auch in Europa wird über Wasserstoffflugzeuge nachgedacht. Wegen der geringeren Speicherdichte erfordert Wasserstoff allerdings gegenüber Kerosin grob dreimal größere Tanks (vgl. Tabelle 4).

²⁴ Stadtgas enthält schon heute einen hohen Anteil an Wasserstoff.

²⁵ WBGU (2003), S. 88/89.

²⁶ IPCC (2001), Zittel (1996).

2 Elektrolysewasserstoff: regenerative Energie aus der Sonne

2.1 *Strom aus Nordafrika – Vision des 21. Jahrhunderts*

Die Emissionen an Kohlenstoffdioxid müssen bis 2050 weitweit gegenüber 1990 um mindestens 30 % – das bedeutet in den Industrieländern um 80 % – reduziert werden, um die globale Erwärmung in erträglichen Grenzen zu halten.²⁷ In der Schweiz klingen Überlegungen einer „2000-Watt-Gesellschaft“ bis zur Mitte des 21. Jahrhunderts an.²⁸ Dieses Ziel verlangt neue Technologien: Fotovoltaik, Windenergie, Gezeitenkraftwerke und Geothermie.

In den hoch industrialisierten Zentren Europas erscheinen großflächige Solaranlagen schwer vorstellbar – und angesichts der mittleren Bestrahlungsstärke der Sonne auf der Nordhalbkugel wenig effizient. Kühne Pläne, Solarstrom in den Wüsten Nordafrikas zu erzeugen und nach Mitteleuropa zu transportieren, begegnen Spannungsverlusten von mindestens 10 % auf der rund 3 300 km langen Übertragungsstrecke. Supraleitende Kabel mit verschwindendem elektrischen Widerstand bleiben Vision, zumal heutige Materialien nur bei extremer Kühlung arbeiten.²⁹ Vielleicht ermöglichen geopolitische Überlegungen die zentrale Energieerzeugung in Nordafrika zur Mitte des 21. Jahrhundert. Der Langstreckentransport über ein Hochspannungsgleichstromnetz wäre immerhin schon heute effizienter und bis zu viermal kostengünstiger als der Transport von Wasserstoff durch Pipelines oder Tankschiffe.³⁰

2.2 *Wasserstoff aus regenerativen Elektrolyseanlagen*

Elektrolyse – das bedeutet die Zerlegung von Wasser durch den elektrischen Strom in zwei Volumenteile Wasserstoff und einen Teil Sauerstoff.³¹ Eine Amperestunde erzeugt 0,4185 l Wasserstoff und 0,2089 l Sauerstoff.³² Je mol Wasser sind 286 kJ, bei Wasserdampf 242 kJ/mol aufzuwenden. Die Elektrolysezelle umfasst eine Anode (Sauerstoffelektrode, Pluspol) und eine Kathode (Wasserstoffelektrode, Minuspol), die in den Elektrolyten tauchen. Um hohe Ströme einzuspeisen, muss der Elektrolyt hohe Leitfähigkeit aufweisen. Statt Reinwasser werden daher verdünnte wässrige Säuren oder Basen eingesetzt.

²⁷ WBGU (2003), S. 4 und S. 84.

²⁸ ETH Zürich (1998), www.novatlantis.ch/projects/2000W/brochure/resources/pdf/ge_brochure

²⁹ Die in den 1980er Jahren entdeckten „Hochtemperatursupraleiter“ verlieren ihren elektrischen Widerstand bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (–196 °C). Zuvor musste mit flüssigem Helium (–269 °C) gekühlt werden. Supraleiter bei Raumtemperatur sind nicht bekannt!

³⁰ WBGU (2003), S. 89, nach einer Studie von Nitsch (2002).

³¹ Aufbau Abbildung 2; Grundlagen vgl. Scheipers (2005), Anwendungen vgl. Kurzweil (2003).

³² Bei Spannungen von 2 V erzeugen 4,8 kWh Energie 1 m³ Wasserstoff (0 °C, 101325 Pa).

Zudem laufen die Elektrodenvorgänge unfreiwillig und nicht beliebig schnell ab. Die angelegte Klemmenspannung U muss um die Überspannung η an den Elektroden und den ohmschen Spannungsabfall IR im Elektrolyten größer sein als die theoretische Zersetzungsspannung von 1,23 V.

$$U = 1,23 \text{ V} + |\eta_{\text{Kathode}}| + \eta_{\text{Anode}} + IR$$

In der Praxis werden mindestens 1,5 V gemessen. Um möglichst niedrige Klemmenspannungen zu erzielen, werden mit Katalysatoren beschichtete Elektroden mit großer Oberfläche in hochleitfähigen Elektrolytlösungen eingesetzt. Der Elektrolytraum zwischen den Elektroden soll möglichst schmal sein. Saugfähige, poröse Separatoren (Diaphragmen) zwischen den Elektroden vermeiden Kurzschlüsse. Hohe Betriebsdrücke und –temperaturen wirken sich ebenfalls positiv auf die Zellspannung aus.

- ⇒ Die *alkalische Elektrolyse* hat den höchsten technischen Stand erreicht. Dabei wird Kalilauge an porösen Nickelelektroden oder vernickeltem Stahl bei Umgebungs- oder leicht erhöhtem Druck zersetzt. Als Elektrokatalysator wird *Raney-Nickel*³³ eingesetzt. Platinmetalloxide wie Ruthenium- und Iridiumdioxid haben sich als besonders aktiv und langzeitstabil bewährt.³⁴ Als Kathodenmaterial eignet sich nötigenfalls preiswerter Stahl.
- ⇒ Hochdruckelektrolyseure mit hoher Leistungsdichte befinden sich in der Erprobung.
- ⇒ Bei der *SPE-Elektrolyse* befindet sich der Platinkatalysator direkt beidseitig auf einer wenige 100 µm dicken, ionenleitenden Membran.³⁵ Der ohmsche Spannungsabfall dieser „Zero Gap“-Geometrie ist entsprechend klein. Die Technik findet sich ähnlich bei PEM-Brennstoffzellen.
- ⇒ Bei der Hochtemperatur-Dampfelektrolyse³⁶ an oxidkeramischen Elektroden beträgt die Zellspannung nur 0,9 V.

Mit 150 MW elektrischer Anschlussleistung wurden die weltweit größten Elektrolyseanlagen realisiert. Am Münchner Flughafen seit 1999 und in einigen Großstädten Europas existieren dezentrale Wasserstofftankstellen.

Nordeuropa spielt derzeit eine führende Rolle bei der Erforschung regenerativer Energien.³⁷ Die norwegische Firma Norsk Hydro³⁸ erprobt atmosphärische Elektrolyseure aus vielen hintereinander geschalteten Elektrolysezellen, die 60 bis 486 m³/h Wasserstoff liefern.

³³ Schwammartiges Raney-Nickel wird aus einer NiAl50-Legierung gewonnen, indem das unedlere Aluminium mit 30–50%iger Kalilauge bei 80–100 °C herausgelöst wird.

³⁴ RuO₂ hat seit Mitte der 1970er Jahre bei der Chloralkalielektrolyse den Elektrodengrafit ersetzt, der bei hohen Strömen zum Abbrand neigte (CO₂-Bildung).

³⁵ SPE = Solid Polymer Electrolyte, z. B. Nafion® (DuPont).

³⁶ „Hot Elly“ bei Dornier GmbH Mitte der 1980er Jahre. Die Materialien entsprechen der SOFC.

³⁷ Die Icelandic New Energy (INE), ein Joint Venture von DaimlerChrysler/MTU, Norsk Hydro und Royal Dutch Shell verfolgt die Wasserstoffgewinnung und –nutzung in Island.

³⁸ Internationales Energie- und Aluminiumunternehmen mit Aktivitäten in über 40 Ländern.

Umgekehrt zum Brennstoffzellenprozess koppelt MTU³⁹ die Hochdruck-Wasserelektrolyse direkt an das schwankende Stromangebot erneuerbarer Energiequellen an. Ein für 250 V und 10 000 A ausgelegter Elektrolyseur wird über einen ac/dc-Stromrichter vom Verbundnetz versorgt. Der Energieaufwand liegt höher als bei der atmosphärischen Elektrolyse. Das System liefert 10 bis 65 m³/h Wasserstoff mit einem nutzbarem Druck von 15 bar, so dass Kompressoren für die Gasverteilung in Hydridspeicher und Pipelines verzichtbar werden. Bei 30 bar Betriebsdruck versperrt das selektiv durchlässige Diaphragma den Produktgasen die Diffusion und Rekombination von Knallgas zu Wasser. Die oxidkeramische Elektroden-Diaphragma-Einheit (EDE) wird aus Calciumcarbonat, Titandioxid und Metalloxiden als Folie ausgezogen und gesintert.

Elektrolysewasserstoff bildet den einfach zugänglichen Sekundärenergieträger für Solarenergie und andere erneuerbare Energiequellen. Ein regeneratives System aus Elektrolyseur und Brennstoffzelle fundiert eine dezentrale Energieversorgung und beseitigt Risiken der straßengebundenen Versorgung.

- ⇒ Nutzung von kraftwerkseitigen Leistungsspitzen, Netzregelung und Frequenzstabilisierung des Verbundnetzes
- ⇒ Dezentrale Wasserstofferzeugung für Tankstellen und Industrieprozesse
- ⇒ Inselstromversorgung mit Wasserstoffmotoren oder Brennstoffzellen

2.3 FAE-Elektrolyse: Wasserstofftechnik im Weltall

Die alkalische Elektrolyse für Lebenserhaltungssysteme im Weltall⁴⁰ befindet sich im Stadium der Flugprobung. Spinoffs beflügeln die terrestrische Gasversorgung an entlegenen Orten und in besonderen Anwendungen.

- ⇒ Dezentrale Wasserstofferzeugung mit regenerativen Energien
- ⇒ Sauerstofferzeugung an Bord von Flugzeugen und U-Booten
- ⇒ Abgasnachbehandlung in Nutzfahrzeugen und Produktionsanlagen

Der Elektrolyt, 30%ige Kalilauge, ist durch Kapillarkräfte in einem saugfähigen Material aus Oxidkeramik und den porösen Nickelelektroden immobilisiert. Es gibt keinen Elektrolytkreislauf. Durch Elektrolyse zersetztes Wasser wird vielmehr laufend durch Membranpermeation nachgeliefert. Aus dem beheizten Wasserreservoir diffundiert Wasserdampf durch eine Polymermembran in die Wasserstoffkammer, durchquert diese und dringt durch die poröse Nickelkathode bis an die Grenzfläche zur Elektrolytmatrix vor.

³⁹ Vgl. Huppmann (2001) und MTU (2000).

⁴⁰ FAE = Fixed Alkaline Electrolyte; vgl. Benz (1992), Funke (1996), Schmid (1997). Ein FAE-Elektrolyseur wurde 2005 für das Flugexperiment der ESA ausgeliefert. Die Impedanzregelung basiert auf Kurzweil (2004, 2002a).

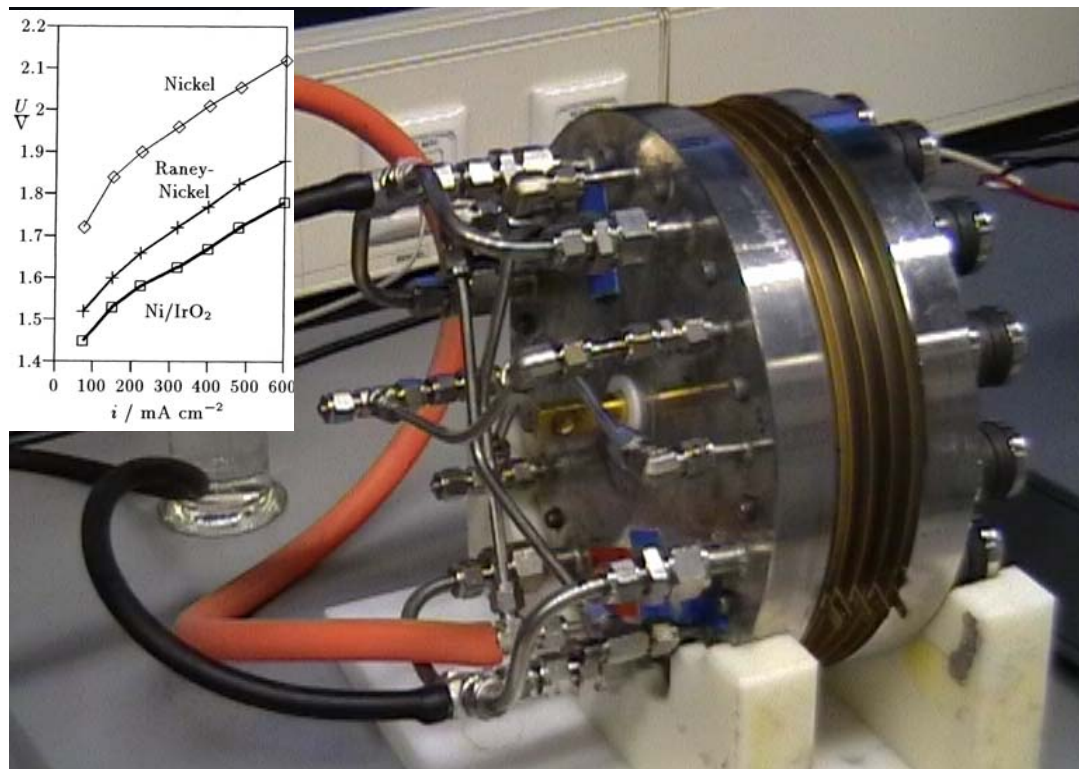
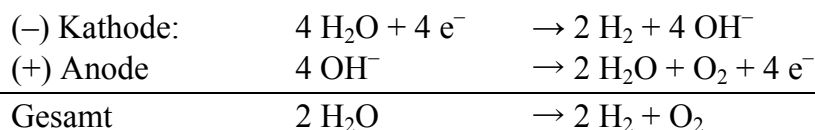


Abbildung 1: FAE-Elektrolyseur mit drei elektrisch in Serie geschalteten Einzelzellen. Das Teilbild zeigt den Wirkungsgrad des Elektrokatalysators auf die Zellspannung bei 80 °C (IrO₂ bei 70 °C) in 6-molarer Kalilauge bei Atmosphärendruck.

An der Kathode zersetztes Wasser wird so fortwährend ersetzt.



Die Elektroden enthalten auf der Elektrolytseite 4–5 μm kleine Poren, um den Elektrolyten festzuhalten, und auf der Gasseite 30 μm große Poren, um die Produktgase entweichen zu lassen.⁴¹ Eine dünne Aktivschicht aus Iridiumdioxid verbessert die Zellspannung gegenüber unbeschichtetem Nickel um 450 mV (bei 70 °C). Im Langzeitexperiment erweisen die Elektroden Lebensdauern von über 11 000 h bei 200 mA/cm² und 70 °C, wobei die Degradation 10 $\mu\text{V/h}$ beträgt. Unbeschichtetes Nickel zeigt den gleichen Trend, aber überschreitet 2 V Zellspannung. Die praktische FAE-Elektrolyse läuft bei Zellspannungen um 1,6 V und Drücken bis 10 bar ab.

⁴¹ Auf der Wasserstoffseite finden sich prozentual weniger große Poren als auf der Sauerstoffelektrode, weil das H₂-Molekül kleiner ist. IrO₂ wird durch Thermolyse wässrig-alkoholischer Lösungen von Hexachloroiridiumsäure bei 400 °C auf den porösen Nickelträger aufgebracht.

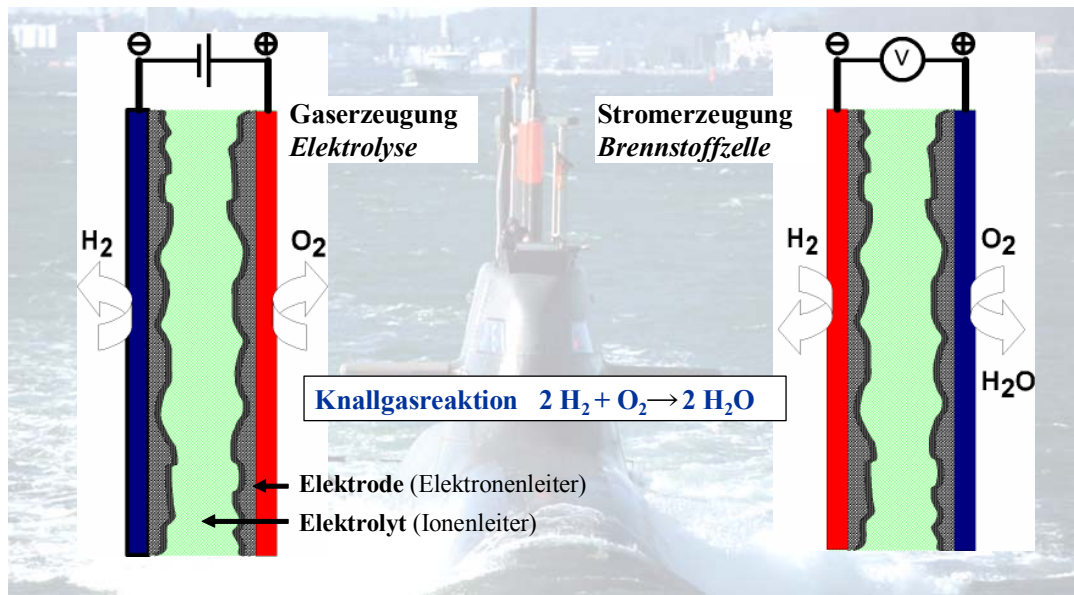


Abbildung 2: Das Prinzip von Elektrolyse und Brennstoffzelle als umkehrbare Prozesse
Hintergrundbild: „U 31“ der 212 A-Klasse, das weltweit erste betriebsfähige U-Boot mit Brennstoffzellenantrieb im Dienst der deutschen Marine (Quelle HDW).

Ein regeneratives Brennstoffzellensystem (RFCS), bei dem dasselbe alkalische Aggregat wahlweise als Brennstoffzelle oder Elektrolyseur betrieben wird, wurde Anfang der 1990er Jahre für den Raumgleiter „Hermes“ projektiert. Bei der Erdumkreisung erzeugt der mit Solarstrom betriebene Elektrolyseur Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser; in der Dunkelphase wandelt die Brennstoffzelle den elektrolytisch erzeugten Wasserstoff in Strom.⁴²

3 Elektrochemische Speicher – Instrumente des Lastausgleichs

3.1 Spitzenleistung für schlanke Energiesysteme

Tages- und jahreszeitabhängige Energiequellen, wie Solarenergie, Windkraft oder die fruchtfolgeabhängige Biomasse, rufen Überschuss- oder Mangelsituationen in der Energieversorgung hervor.⁴³ In ausgedehnten Netze aus vielen räumlich getrennten Anlagen gleichen sich lokale Schwankungen vorteilhaft aus; doch momentane Lasten und die Sicherung der Energieversorgung können den Einsatz von Speichern erzwingen.

⁴² Dornier GmbH, später EADS Space Transportation GmbH. Hermes wurde nicht realisiert. Die Arbeiten förderten aber die Entwicklung von Brennstoffzellen und Lebenserhaltungssystemen.

⁴³ WBGU (2003), S. 85.

Je nach Ansprechgeschwindigkeit und Speicherkapazität bieten sich unterschiedliche technische Lösungen an:⁴⁴

- ⇒ Schnelle Speicher mit großen Leistungen:
Kondensatoren, Schwungräder, Supraleiterspeicher.
- ⇒ Träge Speicher mit großen Energieinhalten:
Pumpspeicherkraftwerke, Druckgas-, Erdwärme- und Heißwasserspeicher.
Für die großskalige Netzunterstützung gelten Pumpspeicherkraftwerke als aussichtsreich.

3.2 Superkondensatoren – Pulsleistung aus der Doppelschicht

Wenn Leistungsspitzen die ökonomisch ausgelegte Energieversorgung überfordern, eröffnen Superkondensatoren⁴⁵ völlig neue Möglichkeiten.

- ⇒ Notstrom für unterbrechungsfreie Stromversorgungen und Konsumgeräte
- ⇒ Ersatz von Batterien und herkömmlichen Kondensatoren
- ⇒ Spitzenleistung im Verbund mit Batterien und anderen Energiesystemen
- ⇒ Kurzzeitspeicher für Elektrofahrzeuge und regeneratives Bremsen

Superkondensatoren sind ähnlich wie FAE-Elektrolysezellen aufgebaut: Zwischen den Elektroden befinden sich dünne Polymer- oder Papierseparatoren, getränkt mit elektrisch leitfähigen Lösungen. Kommerzielle Bandedelektroden bestehen aus Aluminiumfolie mit Aktivkohlebeschichtung. Die Elektrolytlösung basiert auf organischen Lösungsmitteln mit Leitsalzen.⁴⁶ Wässrige Systeme nutzen Schwefelsäure und Kohlelektroden mit Metalloxidbeschichtung.⁴⁵

An der Grenzfläche zwischen Elektronenleiter (Elektrode) und Ionenleiter (Elektrolyt) bildet sich die wenige Nanometer dünne Doppelschicht aus, die man sich vereinfacht als elektrischen Kondensator vorstellen kann. Wird dieser Doppelschichtkondensator durch eine äußere Spannung aufgeladen, adsorbieren Ladungsträger (Ionen) aus dem Elektrolyten an den elektrisch gegensinnig gepolten Elektrodenoberflächen. Zusätzlich laufen elektrochemische Vorgänge ab: Elektronen treten von den adsorbierten Teilchen auf das Elektrodenmaterial über und umgekehrt. Diffusionsvorgänge der Ionen in die Tiefe der porösen Elektrodenbeschichtung spielen eine Rolle und der morphologische Aufbau der Elektroden. Stärker noch als bei Elektrolytkondensatoren⁴⁷ schwankt die gemessene „Pseudokapazität“ in Abhängigkeit der Frequenz der angelegten Spannung und Betriebstemperatur.

⁴⁴ Kurzweil (2002), S. 385 „Energiewandler“; Kurzweil (2003), S. 199. Schwungräder gelten wegen enormer Kräfte als gefährlich. Supraleitende Magnetspulen speichern wenig Energie.

⁴⁵ Vgl. Trasatti (1994), Kurzweil /Schmid (1997), Kurzweil/Fischle (2003).

⁴⁶ Acetonitril oder Propylencarbonat mit Tetraethylammonium-tetrafluoroborat.

⁴⁷ Elkos haben einen festen Nichtleiter (Dielektrikum aus Al_2O_3 oder Ta_2O_5) zwischen den Elektroden, Doppelschichtkondensatoren einen flüssigen Leiter (Elektrolyt).

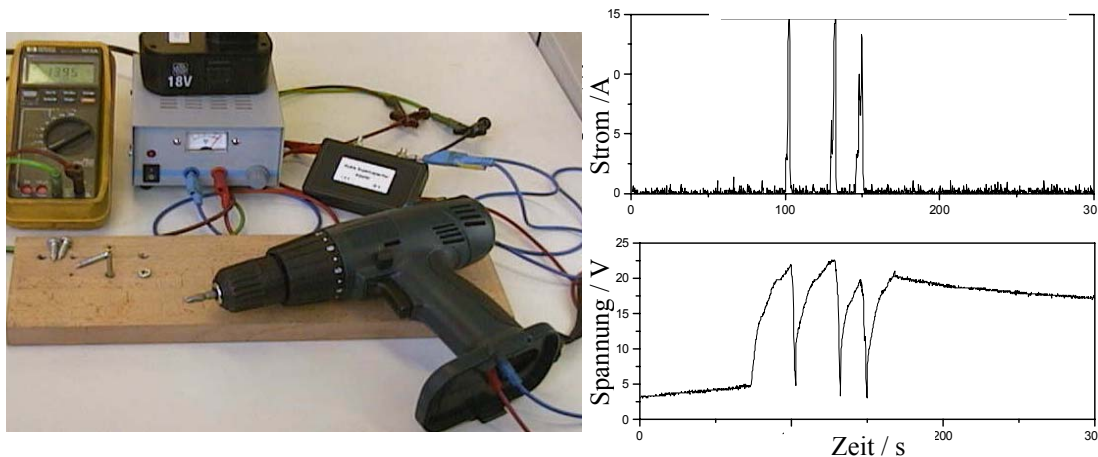


Abbildung 3: Akkuschauber mit einem experimentellen Superkondensator (20 V/1,5 F) – leichter und schneller aufladbar als mit heutigen Akkumulatoren. Die Stromspitzen zeigen den kurzzeitigen Leistungsbedarf beim Eindreihen von Schrauben.⁴⁸

Doppelschicht- oder Superkondensatoren füllen die Lücke zwischen herkömmlichen Kondensatoren und Batterien. Ihre Kapazität übertrifft elektrische Kondensatoren um Größenordnungen – mehrere Tausend statt Bruchteilen von Farad! Allerdings ist ihr Spannungsbereich auf die Zersetzungsspannung des Elektrolyten von maximal 2,5 bis 2,8 V begrenzt. Für Anwendungen bei höheren Spannungen müssen viele Kondensatoren elektrisch in Serie geschaltet werden. Je Kilogramm speichern Superkondensatoren weniger Energie als herkömmliche Batterien (5 Wh/kg gegenüber 100 Wh/kg), aber es besteht ihre Leistungsdichte (bis zu 10 kW/kg gegenüber 0,1 kW/kg) und Wiederaufladbarkeit (mehrere 100 000 Zyklen gegenüber einigen hundert).

Für Notstrom-, Alarm- und Sicherheitssysteme versprechen Superkondensatoren großen Nutzen. Für das „Memory Backup“, die Sicherung flüchtiger Speicher in Computern bei Stromausfällen, und als Batterieersatz in Spielzeugen und Konsumgütern haben Superkondensatoren neue Märkte erschlossen. In Windkraftanlagen werden die Rotorblätter bei starker Belastung aus dem Wind gedreht („Pitch control“); die heutigen Akkumulatoren können hier durch wartungsfreundliche Superkondensatoren ersetzt werden. Progressive Visionen projektieren Superkondensatoren als Energiespeicher für elektrische Schnellbahnen und allelektrische Kettenfahrzeuge.

3.3 Bordenergie, Elektro- und Hybridfahrzeuge

Fortschrittliche Fahrzeugkonzepte stoßen an die Grenzen der batteriegestützten Bordnetzversorgung: Elektrisches Lenken und Bremsen „by wire“, intelligente Ventilsteuerung, Fahrwerksausgleich in Kurven („active body control“), Aktua-

⁴⁸ Kurzweil/Fischle (2003).

toren und komfortable Accessoires in modernen Fahrzeugen fordern immer größere elektrische Leistungen.⁴⁹ Der Trend geht von 12 V zum 42 V-Bordnetz.

Im Bereich der Bordnetzversorgung erlebt der Bleiakkumulator mit neuen Konzepten eine Renaissance. Elektroantriebe und Speicheraufgaben forcieren weniger schwere, fortschrittliche Batterietypen.

- ⇒ *Nickel-Metallhydrid-Batterien* bestechen durch hohe Leistungsdichte, ein gutes Preis-Leistungs-Verhältnis, sowie weitgehend ungefährliche und verfügbare Rohstoffe. Nachteilig wirken sich der eingeschränkte Temperaturbereich und die schwierige Ladezustandskontrolle aus.
- ⇒ *Lithiumionen-Batterien* vereinigen hohe Energiedichte und Zellspannung bei leichter Bauweise. Moderate Leistungsdichte, Empfindlichkeit gegen Überspannungen und Tiefentladung, erhöhte Kosten und eine möglicherweise aufwändige Schutzbeschaltung begleiten die Marktdurchdringung.
- ⇒ Hoffnungen auf Hochtemperaturbatterien haben sich in den letzten Jahren wegen Kostennachteilen und technischer Probleme zerschlagen.

Elektrofahrzeuge und die Rückgewinnung von Bremsenergie (Rekuperation) sind ohne elektrische Speicher nicht denkbar. Elektroantriebe erzwingen selbst für kurze Reichweiten immens große Batterien. Brennstoffzellen als nachfüllbare „Wasserstoff-Sauerstoff-Batterien“ lösen das Problem nicht grundsätzlich. Hybridsysteme aus Superkondensatoren für momentane Leistungsspitzen und ökonomisch dimensionierte Quellen für die Grundlast – Batteriesysteme oder stationär laufende Dieselmotoren oder Gasturbinen – versprechen ein dynamisches Fahrverhalten.⁵⁰ Die Energierückspeisung durch Generatoren beim regenerativen Bremsen und bei Bergabfahrten rechtfertigt die höheren Kosten des Superkondensators je Wattstunde. Preiswerte Mineralöle lassen die Kostenvorteile jedoch nicht zwangsläufig evident erscheinen.

MAN realisierte einen dieselektrischen Stadtbus mit Superkondensatoren⁵¹ als Kurzzeitenergiespeicher und für die Bremsenergienutzung. Nach 11 992 km im Linienbetrieb von November 2001 bis Mai 2002 betrug die mittlere Kraftstoffeinsparung 17 % gegenüber einem dieselektrischen Antriebssystem.

Die Umweltbelastungen durch fossile Brennstoffe in städtischen Ballungszentren schaffen Absatzmärkte für *Hybridfahrzeuge*⁵². Im Toyota „Prius“ der zweiten Generation arbeitet ein serielles/paralleles Hybridsystem aus einem Vierzylinderverbrennungsmotor (57 kW) und einer Nickel-Metallhydrid-Batterie (25 kW). Das Fahrzeug mit einem Benzinverbrauch von 4,3 l auf 100 km erzeugt 89 % weniger smogbildende Emissionen als ein konventionelles Benzinfahrzeug. Beim Beschleunigen treiben Elektro- und Verbrennungsmotor die Antriebsachse gemeinsam an. Beim Anfahren an Ampeln oder im Stau ruht

⁴⁹ Umbruchphase im Automobilbau, vgl. Jürgens (2002).

⁵⁰ Kommerzielle Superkondensatoren mit hohen Betriebsspannungen gibt es bislang nicht.

⁵¹ Fa. Epcos, Heidenheim.

⁵² Toyota „Prius“, „Crown“ und „Estima“, Honda „Civic“, Audi „Duo“, Mercedes „F500“.

der Verbrennungsmotor und das Fahrzeug rollt rein elektrisch. Bei konstanter Geschwindigkeit ab ca. 40 km/h wirkt der Verbrennungsmotor allein; das Batteriesystem dient zur Bremsenergieerückspeisung.

Antriebe mit Traktionsbatterien und Brennstoffzellen gelten bei gedrosseltem Tempo als sinnvoll, etwa auf Flughäfen und im innerstädtischen Busverkehr; außerorts fährt der Benzinantrieb konkurrenzlos preiswert. Verbrennungsmotoren gleicher Leistung sind außerdem leichter. Der Elektroantrieb verschafft dem Fahrzeug jedoch eine willkommene Leistungssteigerung durch das hohe Drehmoment beim Anfahren. Gegenüber Verbrennungsmotoren bestechen Elektroantriebe durch den verschleißarmen Betrieb und ein noch nicht ausgeschöpftes Entwicklungspotential. Asynchron-, Reluktanz- und permanent-erregte Synchronmotoren für kostengünstige Elektroantriebe unterschieden sich jedoch erheblich in der Entwicklungsreife und im Schaltungsaufwand.

4 Brennstoffzellen – die stille Verbrennung von Wasserstoff

4.1 *Verbrennungsmotoren oder Elektroantriebe?*

Soll man Wasserstoff verbrennen? Der Energieinhalt von 286 kJ/mol gegenüber 683 kJ/mol bei Methanol, 803 kJ/mol bei Methan und 2649 kJ/mol bei Isobutan lässt fossile Brennstoffe vorteilhafter erscheinen. BMW setzt mit seiner Flotte von Wasserstofffahrzeugen auf ausgereifte Verbrennungsmotoren, die den „Bi-fuel-Betrieb“ mit Benzin erlauben. Gegenüber Mineralölen und Erdgas erzielen Wasserstoffantriebe geringere Systemwirkungsgrade, doch die dynamischen Fahreigenschaften und Leistungsreserven des Wasserstoffmotors überzeugen.⁵³

Für die Verbrennung in Gasmotoren und Gasöfen eignet sich „Hythane“, ein Gemisch aus Erdgas und Wasserstoff. In Kalifornien und Kanada wird es in Pilotprojekten als Kraftstoff in Linienbussen eingesetzt.⁵⁴

Warum soll man Wasserstoff also *nicht* verbrennen? Wegen der Wirkungsgrade und Abgase! Umweltschädliche CO₂- und Rußemissionen wie bei Diesel und Pflanzenölen bilden sich im Wasserstoffmotor nicht, wohl aber Stickstoffoxide als unerwünschtes Nebenprodukt einer jeden Verbrennung mit Luft. Verbrennungsmotoren erreichen wegen der theoretischen *Carnot*-Grenze prinzipiell nicht mehr als 37 % Wirkungsgrad (600 °C). Das bedeutet: die im Brennstoff gespeicherte Energie fließt größtenteils ungenutzt als Wärme in die Umgebung ab. Die elektrochemische Oxidation in Brennstoffzellen erlaubt hingegen 100 % Wirkungsgrad; die im Brennstoff gespeicherte chemische Energie kann

⁵³ BMW (2003).

⁵⁴ Alle großen Automobilhersteller erproben Ergasantriebe. Beispiel: Opel Zafira: 71 kW, Tankinhalt 19 kg bzw. 110 l Erdgas. Verbrauch 5,3 kg/100 km. Reichweite 270 bis 350 km.

vollständig in elektrische Nutzenergie umgewandelt werden. In der Praxis erreichen Brennstoffzellenaggregate 45 bis 60 % Wirkungsgrad. Am Rad eines Brennstoffzellenfahrzeugs sind 38 % verfügbar – gegenüber 25 % bei Diesel, 24 % bei Wasserstoff und 22 % bei Benzin- und Erdgasfahrzeugen. Dies entspricht einem äquivalenten Dieselverbrauch von 3,7 l auf 100 km.⁵⁵

Mit Wasserstoff als Brenngas erzeugt die Brennstoffzelle keine anderen Emissionen als Wasserdampf. Sauberer gelingt Energiewandlung kaum! Wenn Brennstoffzellensysteme derzeit nicht in großem Stil kommerziell verfügbar sind, dann zeigt dies die enormen ökonomischen und technischen Anstrengungen, die noch zu leisten sind. Auf den Konsummärkten und im Flughafenverkehr gedeihen schon heute aussichtsreiche Anwendungen.

4.2 Brennstoffzellen – Direktverstromung ohne Umwege

Wie funktioniert die „stille Verbrennung“, ohne offene Flammen, ohne Kolben und bewegliche Teile?⁵⁶ Die Geschichte der Brennstoffzelle beginnt im ausgehenden 19. Jahrhundert, als man erfolglos versuchte, Kohle zu verstromen.⁵⁷ Die technischen Anstrengungen in den Weltkriegen mündeten in aufregende Erfolge der bemannten Raumfahrt. Brennstoffzellenaggregate treiben U-Boote und Elektrofahrzeuge, heizen Wohnräume, versorgen Raumkapseln und das Space Shuttle mit Strom. Was in Orbit und Meerestiefe gelingt, konkurriert in der irdischen Alltagswelt mit robusten und preiswerten Verbrennungsmotoren. Vor dem Hintergrund der dezentralen Energieversorgung, den globalen Umweltbelastungen und der langfristigen Verknappung von Erdöl, Erdgas und Kohle, reüssiert die Brennstoffzellentechnik seit Mitte der 1980er Jahre.

Brennstoffzellen wandeln chemische Energie direkt in Elektrizität um – ohne Umweg über Wärme. Der Brennstoff kann Wasserstoff, Erdgas oder ein anderer Wasserstoffträger sein. Brennstoffzellen sind prinzipiell wie Elektrolysezellen aufgebaut: aus zwei gasdurchlässigen Elektroden, die durch einen Elektrolyten getrennt sind. Die porösen Elektroden werden gasseitig mit Wasserstoff und Sauerstoff angeblasen, so dass in Umkehrung der Elektrolyse Strom erzeugt wird. Abbildung 2 verdeutlicht die Stromerzeugung durch Vereinigung der Gase im Gegensatz zur stromverbrauchenden Wasserspaltung.

⁵⁵ Quelle: Audi, DaimlerChrysler „Necar 5“ in: Ledjeff (2001).

⁵⁶ Kurzweil (2003), Kordesch (2001), Naunin (1994), Blumen (1993).

⁵⁷ Kohle bildet in Alkalischemelzen erst umständlich Carbonat und Wasserstoff (F. Haber, 1905).

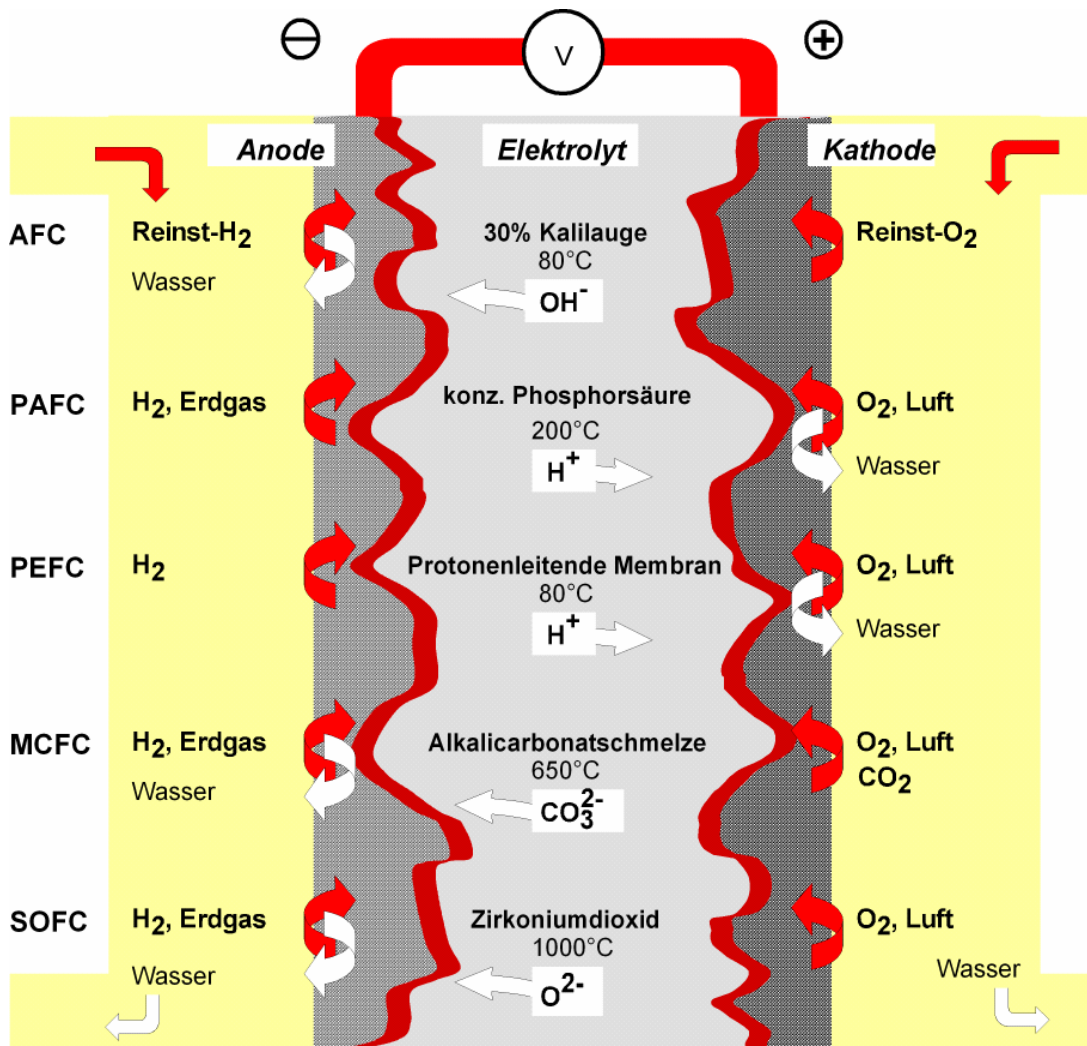


Abbildung 4: Grundsätzlicher Aufbau von Brennstoffzellen aus zwei gasdurchlässigen Elektroden, die mit dem Brenngas bzw. Sauerstoff versorgt und durch feste, flüssige oder schmelzflüssige Elektrolyte getrennt werden. Die Stromerzeugung findet an der Dreiphasengrenze zwischen Gasdiffusionselektroden und Elektrolyt statt.

Nach Art des Elektrolyten und der Betriebstemperatur werden Hoch- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen unterschieden.

⇒ Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC, PEM-FC) bestehen aus dünnen Membran-Elektroden-Einheiten⁵⁸: durch Wärmeeinwirkung und Druck hergestellte Verbunde aus hauchdünnen, mit Platinkatalysatoren beschichteten Protonenleiternmembranen⁵⁹ und Kohlepapieren, die gaseitig mit Fluorpolymeren wasserabweisend beschichtet sind.

⁵⁸ Benz (1995); PEFC = Polymer Electrolyte Fuel Cell, MEA = Membrane Electrode Assembly.

⁵⁹ Nafion® (DuPont), ab 1970 für die Chloralkalielektrolyse entwickelt. Celanese produziert bei 200 °C stabile Membranen aus Polybenzimidazol, die 80 % Phosphorsäure komplex binden.

- ⇒ Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC)⁶⁰ basieren auf demselben Aufbau wie PEM-Brennstoffzellen. Statt Wasserstoff wird dampfförmiges oder flüssiges Methanol direkt verstromt. Dieser 6-Elektronen-Prozess liefert etwa achtmal weniger Leistung als die Wasserstoffnutzung.
- ⇒ Alkalische Brennstoffzellen (AFC) begleiteten neun bemannte Mondmissionen des Apollo-Programms, drei Skylabs, die Apollo-Sojus-Mission und das Space Shuttle. Aggregate von Siemens drangen mit U-Booten in Meerestiefen vor. Die CO₂-Unverträglichkeit des Kalilauge-Elektrolyten erfordert den Betrieb mit Reinsauerstoff.
- ⇒ Phosphorsaure Brennstoffzellen (PAFC) arbeiten in Prototypanlagen bis in den Megawattbereich, voran in Japan. Die seit den 1960er Jahren in den USA entwickelte Technologie mit Kohlenstoffelektroden in gelartiger Phosphorsäure hat die spätere PEM-Brennstoffzelle beflügelt. Als Wasserstoffquelle dient Erdgas.⁶¹
- ⇒ Schmelzcarbonat-Brennstoffzellen (MCFC)⁶² verstromen Erdgas direkt durch „interne Dampfreformierung“ an einem Katalysator im Anodenvorraum mit der Abwärme der 630 °C heißen Schmelze von Alkalicarbonaten. Das zugeführte Gemisch aus Sauerstoff und Kohlendioxid bildet an der Kathode Carbonationen, die durch die Schmelze wandern und an der Anode mit dem Brenngas Wasserstoff zu Wasser und CO₂ reagieren.
- ⇒ Oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC)⁶³ bestehen aus Keramikröhren oder Plättchen aus Zirkoniumdioxid, die erst bei Temperaturen ab 800 °C den elektrischen Strom ausreichend leiten. Sauerstoff wird auf der Luftseite am Perowskitkatalysator zu Oxidionen reduziert, die durch den Festelektrolyten wandern und am Nickelkatalysator auf der Brenngasseite Wasserdampf bilden. Das Brenngas Wasserstoff entsteht durch interne Reformierung aus direkt zugeführtem, feuchtem Erdgas oder Flüssiggas. Leider begrenzen thermomechanische Spannungen die Lebensdauer der SOFC.

Hochtemperaturbrennstoffzellen ermöglichen die Kraft-Wärme-Kopplung, weil sie elektrische Energie und zugleich Nutzwärme für Heizungen oder den Betrieb einer Gas- oder Dampfturbinen liefern.

⁶⁰ DMFC = Direct Methanol Fuel Cell.

⁶¹ PAFC = Phosphoric Acid Fuel Cell. „PC 25C“ von ONSI wiegt 18 t und leistet 200 kW mit 44 m³/h Stadtgas. Die CO₂-Emissionen der Dampfreformierung liegen höher als bei Heizkraftwerken mit GuD-Turbinen, aber niedriger als bei Gasdieselmotoren. Kohlenwasserstoffe, Schwefel- und Stickstoffoxide im Abgas brillieren mit 17, 8 bzw. 0 g/MWh.

⁶² MCFC = Molten Carbonate Fuel Cell. „Hot Modules“ mit 250 kW Leistung von MTU Friedrichshafen GmbH liefern Notstrom und Heizwärme für Krankenhäuser und Stadtwerke.

⁶³ SOFC = Solid Oxide Fuel Cell. Anlagen bauen Siemens-Westinghouse und Sulzer-Hexis. BMW erprobt SOFC als „Auxiliary Power Unit“ für die Bordnetzversorgung in Autos.

	<i>DMFC</i>	<i>PEMFC</i>	<i>AFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
Typ	Niedertemperatur ←—————→ Hochtemperatur					
Elektrolyt	Protonenleitende Membran		Kalilauge	Phosphorsäure	Alkalicarbonat-schmelze	Zirkoniumdioxid-Keramik
Temperatur	< 100 °C	< 100 °C	< 100 °C	190 °C	630 °C	950 °C
Anode (-)	Platin/Ruthenium auf Kohlenstoffpapier		Nickel (Silber)	Platin/Ruß auf Kohlenstoffmatten	Nickel-Chrom-Legierung	Nickel auf Keramik
Kathode (+)					lithiiertes Nickeloxid	Perowskit (LaMnO ₃)
Brennstoff	Methanol	Wasserstoff			Erdgas	
Elektroden-gifte	CO	CO	CO ₂	H ₂ S, (CO)	H ₂ S	(H ₂ S)
Zellspannung	~0,5	~0,9	~0,9	0,64	1,04	0,93
Leistung	W ... kW			kW ... MW		
Anwendungen	Stromgeneratoren Fahrzeuge			Kraftwerke Kraft-Wärme- Kopplung		

Tabelle 3: Eigenschaften und Stand der Entwicklung von Brennstoffzellen

Tabelle 3 listet die Charakteristika der aktuellen Brennstoffzellentypen auf.

4.3 Mobile Energie – Brennstoffzellen als Batterieersatz

Netzunabhängig, fast geräuschlos, klein und leicht, ohne gefährliche Emissionen – portable Brennstoffzellen erobern neue Märkte für mobile Stromversorgungen. Nicht nur in Innenräumen, sondern auch im Feldeinsatz, beim Camping, auf Reisen, im Auto, auf Baustellen, können Computer und elektrische Geräte unterbrechungsfrei betrieben werden. Statt herkömmliche Akkus nachzuladen, werden flugs Wasserstoffkartuschen ausgewechselt. Die Stromversorgung bleibt unabhängig vom öffentlichen Stromnetz und wird durch Witterungsbedingungen – anders als Solarzellen – nicht beeinflusst.

Das Direktmethanol-System „SFC A50“ von Smart Fuel Cell wird mit reinem Methanol betankt.⁶⁴ Portable Brennstoffzellen entwickeln ferner Ballard und Voller Energy. Die Firma NTT DoCoMo bietet ein Handyladegerät an.

⁶⁴ TÜV (2002), S. 68–72.

4.4 Brennstoffzellen in zukünftigen Fahrzeugen

Mitte der 1990er Jahre forcierte die deutsche Automobilindustrie, angeführt durch DaimlerChrysler, die Aufgabe des 21. Jahrhunderts: emissionsfreie Antriebsaggregate für Fahrzeuge serienreif zu machen! Mittlerweile ist eine Flotte von Versuchsfahrzeugen weltweit unterwegs.⁶⁵ Wegweisende Anwendungen im Regionalverkehr zeichnen sich ab: wasserstoffbetriebene Brennstoffzellenbusse auf Flughäfen, in Innenstädten und Kurgebieten.

Eignen sich „Benzinbrennstoffzellen“ als Übergangslösung zum Wasserstoffzeitalter? Die Direktverstromung von Benzin misslingt leider. Wasserstoff aus Petroleumfraktionen und Flüssiggasen sind durch Dampfreformierung zugänglich; doch Verunreinigungen von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen vergiften die Elektrokatalysatoren der Brennstoffzellen. Probleme wirft auch der Schwefel- und Siliciumgehalt anaerob entstandener Biogase (Faulgase) auf, die aus Klärschlamm oder Abfällen der Bierherstellung weithin verfügbar wären und aus 60 % Methan und 40 % CO₂ bestehen.

Die führenden Automobilfirmen erprobten Methanol als Wasserstoffquelle. Die Gaserzeugung und –aufbereitung an Bord eines Fahrzeuges stellt ungleich höhere Anforderungen als in der chemischen Technik.⁶⁶ Die Minifabrik im Kofferraum lässt kostengünstige und technisch zuverlässige Serienfahrzeuge noch nicht erahnen. Direktmethanol-Brennstoffzellen scheitern an den für Fahrzeugantriebe erforderlichen hohen Leistungsdichten.

Die immensen technologischen und ökonomischen Anstrengungen ließen die Euphorie der Anfangsjahre verhallen – die zur politischen Durchsetzung der Brennstoffzellentechnologie notwendig war. Kritiker bemängeln, dass der Energieeinsatz für die Bereitstellung des Brennstoffs (Wasserstoff, Methanol) im günstigsten Fall eine Halbierung der CO₂-Emissionen im Vergleich zum Lebenszyklus eines durchschnittlichen Diesel- oder Benzinautos zulässt.⁶⁷ Die Speicherung des Wasserstoffs sei nicht wirtschaftlich gelöst, und die Komponenten der Brennstoffzellen seien zu teuer. Man wird wohl nicht vor 2030 mit Serienfahrzeugen für Jedermann rechnen dürfen.

Die „Clean Energy Partnership“ von Aral, BMW, BVG, DaimlerChrysler, Ford, GHW, Linde, MAN und Opel erprobt bis 2008 die Alltagstauglichkeit von Wasserstoff im Verkehr.

⁶⁵ Fahrzeuge realisierten DaimlerChrysler, Fiat, Ford, General Motors, Mazda, Nissan, Toyota, Volkswagen/Audi, Volvo u.a. PEM-Aggregate vertreibt Ballard Power Systems, Kanada.

⁶⁶ Das Gaserzeugungssystem im „Necar 4“ von DaimlerChrysler (1999) umfasste: 1. Katalytischer Brenner (zur Beheizung des Reformers), 2. Dampf reformer und Shiftreaktor, 3. Gasreinigung durch selektive katalytische Oxidation (PROX), 4. Hilfsaggregate wie Turbokompressor, Kondensatabscheider, Ionentauscher, Öl- und Wasserpumpen, Wärmetauscher.

⁶⁷ Bates (2001), zitiert in WBGU (2003), S. 99.

4.5 Brennstoffzellen in stationären Anlagen

Verteilte effiziente Kraftwerke mit kleiner Leistung (bis 200 MW), in größerer Zahl zu einem flexiblen Verbund vernetzt, versprechen Vorteile im liberalisierten Energiemarkt.⁶⁸ Die dezentrale Energieversorgung mit virtuellen Kraftwerken erlaubt ein nachfrageorientiertes Energiemanagement und glättet die Netzlastkurve, wenn Spitzenleistung vor Ort erzeugt wird.

Die privaten Haushalte verbrauchen mehr als die Hälfte der erzeugten Primärenergie. 60 % gehen in Raumheizung und Warmwasserbereitung auf. Wärme- und Strombedarf erreichen in den Morgen- und Abendstunden Lastspitzen. Die an den Wärmebedarf angepasste „wärmegeführte“ Stromerzeugung direkt beim Verbraucher ist ökonomischer als die „stromgeführte“ Heizwärmeerzeugung. Im Nahwärmenetz und als Senke für Prozesswärme sind Hochtemperatur-Brennstoffzellen vorstellbar. Im Wohn- und Gewerbebereich wecken PEM-Brennstoffzellen, mit Reformers-Wasserstoff gespeist, Chancen.⁶⁹

5 Wasserstoff als Speicherform für erneuerbare Energien

Wasserstoff firmiert als Sekundärenergieträger einer nachhaltigen Energiewirtschaft aus regenerativen Quellen. Die fotovoltaische Erzeugung von Wasserstoff durch die Elektrolyse von Wasser, ebenso wie die Wasserstofferzeugung durch Vergasung von Biomasse, stößt an grundsätzliche Verteilungsprobleme: Wie speichert und transportiert man das erzeugte Wasserstoffgas wirkungsvoll für die kurzfristige Nutzung zum Endverbraucher?

Immense Wasserstoffmengen zum tageszeitlichen und saisonalen Leistungsausgleich könnten in Untertagespeichern – leere Salzkavernen, Gas- und Öllagerstätten – gesammelt werden.⁷⁰ Eine hypothetische Pipeline, die 10% des Energieverbrauchs in Deutschland mit Solarwasserstoff aus Nordafrika decken sollte, müsste bei einem Durchmesser von 170 cm über eine Länge von über 3000 km nicht weniger als 23 GW fördern.⁷¹ Grundsätzlich ist auch der Transport von flüssigem Wasserstoff mit Tankschiffen denkbar.

Wasserstoff kann wie Erdgas komprimiert, verflüssigt und in Flüssiggas- bzw. Druckbehältern gespeichert werden. Grundsätzlich bietet sich die für Erdgas existierende Infrastruktur an. Die geringere Energiedichte von Wasserstoff bedingt jedoch die doppelten Speicherkosten wie für Erdgas.⁷²

⁶⁸ WBGU (2003), S. 88.

⁶⁹ Ledjeff (2001). Aktiv sind die Firmen Vaillant, Viessmann, Buderus u.a.

⁷⁰ WBGU (2003), S. 86. Im Einzelfall wäre die Flüchtigkeit von Wasserstoff zu prüfen.

⁷¹ Studie von Nitsch (2002), zitiert in WBGU (2003), S. 87. 1 Gigajoule (GJ) versorgt einen Vier-Personen-Haushalt drei Monate lang mit Energie für Waschen und Trocknen und acht Monate für Beleuchtung. 1 GW = 1000 Megajoule pro Sekunde. 1 GJ = 278 MWh. Kurzweil (2000).

⁷² Erneuerbarer Wasserstoff kostet momentan etwa 1,60 bis 2,70 US-\$ je Liter Benzinäquivalent.

<i>Speicherform</i>	<i>kWh/kg</i>	<i>kWh/l</i>
Wasserstoff, flüssig, $-253\text{ °C} = 20\text{ K}$	33,3	3,1
Wasserstoff, Gas, 300 bar	33,3	0,7
Propan	12,9	0,03
Erdgas	12,2	0,01
Benzin	12,1	8,8
Diesel	11,8	9,8
Kohle	7,8	11,7
Ethanol	7,5	5,9
Methanol	5,6	4,4
Metallhydrid	0,28	1,05
Lithiumbatterie	0,13	0,35
Bleibatterie	0,04	0,1

Tabelle 4: Massen- und volumenbezogene Energie von Wasserstoffspeichern, Brennstoffen und kommerziellen Batterien: 1 kWh = 3,6 MJ

Tabelle 4 zeigt flüssigen Wasserstoff als kompaktes Speichermittel. wenn es um die Masse geht: 120 MJ/kg gegenüber 44,5 MJ/kg bei Benzin! Kohle und Benzin speichern die meiste Energie im Volumen.

- ⇒ *Druckgasbehälter* eignen sich für den mobilen Einsatz in Fahrzeugen. Sie müssen strengen Sicherheitsstandards entsprechen. In einen Kubikmeter lassen sich bei 350 bar 23 kg und bei 700 bar 39 kg Wasserstoff pressen. Bei 700 bar Druck nähert sich die Speicherdichte der von Flüssigwasserstoff an. 825 bar-Behälter aus einem Aluminiumkern und einem kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzmantel sind kommerziell erhältlich.⁷³
- ⇒ *Flüssiger Wasserstoff* wird „kryogen“, das heißt „tiefkalt“ bei -273 °C in vakuumisolierten Tanks gespeichert, wobei das langsame Ausdampfen technisch weitgehend gelöst ist.⁷⁴ Die hohe Speicherdichte bleibt gegen den erheblichen Energieaufwand zur Verflüssigung abzuwägen. Oberhalb des kritischen Punktes (-240 °C und 1,3 MPa) kann Wasserstoff nicht mehr verflüssigt werden.

⁷³ Fa. Dynetek, Kanada (2002).

⁷⁴ Übersteigt der Innendruck 5 bar, müssen bis zu 3 % der Füllung pro Tag freigesetzt werden.

- ⇒ *Hydridspeicher* – Metallhydride und Speicherlegierungen⁷⁵, Kohlenstoffnanoröhrchen, Glasmikroperlen, leitende Polymere – erreichen nur geringe Speicherdichten, oftmals weniger als 10 %. Die molekularen Speichermechanismen bei Nanomaterialien sind nicht aufgeklärt; die reversible Befüllung und Entnahme des Wasserstoffs gelingt nicht befriedigend. Natriumborhydrid NaBH_4 , ein wasserlöslicher weißer Feststoff, zerfällt bei Kontakt mit Nickelkatalysatoren oder in alkalischer Lösung augenblicklich in Wasserstoff und Natriummetaborat. Calciumhydrid CaH_2 , das sich bereits bei Wasserkontakt zersetzt, diente früher zur Füllung meteorologischer Ballone. Metallhydride sind $\text{PdH}_{0,6}$, MgH_2 , LaH_2 , LaH_3 (binär), $\text{ZrMn}_2\text{H}_{3,4}$, $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$, Mg_2NiH_4 (ternär), $\text{TiNi-Ti}_2\text{Ni}$, $\text{Mg-Mg}_2\text{Ni}$ (mehrphasig).
- ⇒ *Wasserstoffvorstufen* wie Methanol und Kohlenwasserstoffe müssen der Dampfreformierung unterzogen werden.

Kritiker bemängeln die Sicherheitsrisiken von Wasserstoff mit dem Hinweis auf das Challenger-Unglück oder die Explosion der „Hindenburg“, die das Ende der Zeppelinluftfahrt bedeutete.⁷⁶ Doch die physikalisch-chemischen Eigenschaften stellen Erdgas als gefährlicher dar. Weil Wasserstoff rasch nach oben steigt und sich mit Luft verdünnt, ist der Umgang in belüfteten Räumen und im Freien weitgehend gefahrlos. Die kleinen H_2 -Moleküle entweichen blitzschnell durch kleinste Ritzen, so dass ein zündfähiges Gemisch rasch verdünnt wird. Wenn gleich durch ein Leck gleicher Größe pro Zeiteinheit mehr Wasserstoff- als Erdgasmoleküle ausströmen, ist der Energieverlust bei H_2 geringer. Die untere und obere Explosionsgrenze liegen bei 4,0 bzw. 75,6 Vol.-% H_2 in Luft bei 20 °C und Normaldruck. Oberhalb 40 % Feuchte detoniert, und oberhalb 60 % Feuchte entflammt Wasserstoff nicht mehr. Höher als bei Erdgas und Bezin sind die Zündtemperatur von 585 °C, jedoch auch Abbrand (3,5 m/s in Luft), Detonationsgeschwindigkeit (1,5 bis 2,2 km/s) und massenbezogene Explosionsenergie (1 g H_2 entspricht 24 g TNT). Die Zündenergie von H_2 -Luft-Mischungen liegt mit 0,2 Millijoule zehnfach unter Erd- und Flüssiggasgemischen. Die Flammentemperatur von 2045 °C entspricht grob dem Propan. Rauch- und Qualentwicklung wie bei Benzinbränden treten nicht auf.

⁷⁵ TÜV (2002). Anbieter: HERA Hydrogen Storage Systems, ein Joint Venture von Hydro-Québec, CapiTech, Gesellschaft für Elektrometallurgie (GfE) und Shell Hydrogen.

⁷⁶ LZ 129 „Hindenburg“ ging am 6. Mai 1937 in New York/Lakehurst mit 97 Personen an Bord während der Landung in Flammen auf. 13 Passagiere, 22 Besatzungsmitglieder und ein Mitglied der Bodenmannschaft kamen ums Leben. Kapitän Ernst Lehmann erlag am folgenden Morgen den Verbrennungen. Statische Elektrizität an der mit Aluminiumfarbe gestrichenen Hülle löste vermutlich die Entzündung des Wasserstoffgases aus. Gemessen an der Opfern, war es der fünftschwerste Unfall eines Luftschiffes. Die legendäre Radioreportage von Herbert Morrison, später mit Filmmaterial verbunden, prägte sich als Technikkatastrophe des 20. Jahrhunderts ein.

6 Fazit: Wann kommt die Wasserstoffwirtschaft?

Wasserstoff erscheint nicht als kurzfristige oder gar leichte Lösung für eine nachhaltige Energieversorgung.⁷⁷ Kooperationsprojekte wie Hysolar und industrielle Aktivitäten zur Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnik bei Automobilkonzernen und Energieversorgern haben mehrere Milliarden Euro verschlungen. Die Stromversorgung der nächsten Jahrzehnte wird auf Wärmekraftwerke nicht verzichten, um Netzschwankungen aus erneuerbaren Energien preiswerter auszugleichen als mit Wasserstoffstrategien.

Wasserstoff als Langfristoption ist keineswegs unsinnig. Deutschland importierte 105 Mio. Tonnen Erdöl im Jahr 2002. Die konventionelle Ölförderung aus den Reserven der Golfregion erreicht um das Jahr 2014 den Höhepunkt. Die heimischen Reserven in der Nordsee werden wohl um 2020 versiegen. Asiens Energiebedarf explodiert. In spätestens fünfzig Jahren wird die Wasserstofftechnik mit fossilen Energien konkurrieren müssen. Nachhaltige Strategien müssen bis dahin zur technischen Reife entwickelt werden!

Literaturverzeichnis

- Alemann, U. v. / Jansen, P. / Kilper, H. / Kießler, L.:* Technologiepolitik. Grundlagen und Perspektiven in der Bundesrepublik Deutschland und in Frankreich, Frankfurt/New York (1988).
- Bates, J. / Brand, C. / Davison, P. / Hill, N.:* Economic Evaluation of Sectoral Emission Reduction Objectives for Climate Change. Economic Evaluation of Emissions Reductions in the Transport Sector of the EU. Bottom-up Analysis. AEA Technology Environment, Abingdon (2001).
- Benz, U. / Preiß, H. / Schmid, O.:* FAE-Elektrolyse, Dornier Post, Nr. 2 (1992).
- Benz, U. / Reindl, M. / Tillmetz, W.:* Brennstoffzellen mit Polymermembranen für mobile Anwendungen, Spektrum der Wissenschaft, Juli (1995), S. 97–104.
- Blomen, L. J. / Mugerwa, M. N. (Ed.):* Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York (1993).
- BMU – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.):* Erneuerbare Energien und nachhaltige Entwicklung. Berlin (2002).
- BMW, Die Energiestrategie der BMW Group, München (2003). Zukunft Wasserstoff, Magazin für die Mitarbeiter der BMW Group.*
- DaimlerChrysler, Hightech Report 1994 bis 2003; Broschüren zu Necar I bis 5 und NEBUS, Stuttgart 1984 bis 1999.*
- Europäische Kommission: Wachstum, Wettbewerbsfähigkeit, Beschäftigung. Herausforderungen der Gegenwart und Wege ins 21. Jahrhundert, Weißbuch, Brüssel (1994); Grünbuch Innovation (2001).*
- Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI): Innovationsprozess vom Verbrennungsmotor zur Brennstoffzelle, Karlsruhe (1999).*
- Funke, H. / Tan, G.:* SAE Technical Paper Series No. 961371, 26th International Conference on Environmental Systems, Monterey Ca, July 8-11 (1996).

⁷⁷ Standpunkt: Gerd Eisenbeiß, Vorstandsmitglied im Forschungszentrum Jülich, über die Chance von H₂, VDI nachrichten, 18.7.2003.

- Huppmann, G.: Das MTU Direkt-Brennstoffzellen Hot-Module (MCFC), in: Ledjeff (2001), Kap. 9, S. 170-186.
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2001: The Scientific Basis. IPCC Third Assessment Report. Cambridge University Press, Cambridge, New York (2001).
- Jürgens, U. / Meißner, H.-R. / Bochum, U.: Innovation und Beschäftigung im Fahrzeugbau, Bericht FS II 02-202, Wissenschaftszentrum Berlin für Sozialforschung, Berlin (2002).
- Kordesch, K. / Simader, G.: Fuel Cells and their Applications, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- Kurzweil, P./ Schmid, O. / Löffler, A.: Metal oxide supercapacitor for automotive applications, In: Pro-ceedings 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors, Deerfield Beach, USA, Dec. 8-10 (1997). Ferner: DE 43 13 474 A1 (1994); C2 (1997).
- Kurzweil, P.: Das Vieweg Einheiten-Lexikon, Verlag Vieweg, Wiesbaden (2000).
- Kurzweil, P.: Das Vieweg Formel-Lexikon, Verlag Vieweg, Wiesbaden (2002), Kap. 8.
- Kurzweil, P.: DE 102 20 172 A1 (2002a).
- Kurzweil, P.: Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen, Verlag Vieweg, Wiesbaden (2003).
- Kurzweil, P. / Fischle, H.-J.: Double-Layer Capacitor Development And Manufacture By HYDRA/AEG, In: Proceedings 13th Int. Seminar on Double Layer Capacitors, Deerfield Beach, USA, Dec. 8-10 (2003), S. 1–11.
- Kurzweil, P. / Fischle, H.-J.: A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy, In: J. Power Sources 127 (2004) 331–340.
- Ledjeff-Hey, K. / Mahlendorf, F. / Roes, J.: Brennstoffzellen, C.F. Müller Verlag, Heidelberg (2001).
- MAN, Wasserstoffprojekt Flughafen München, Broschüre (2000).
- MTU Deutsche Aerospace, MTU-Energiewandlungsanlagen: Der Hochleistungselektrolyseur, Firmen-prospekt, München.. Ferner: DaimlerChrysler, Hightech Report (2000) 34-35.
- Naunin, D. (Hg.): Elektrische Straßenfahrzeuge, Expert-Verlag, Ehningen (1994).
- Nitsch, J. / Staiß, F.: Perspektiven eines solaren Energieverbundes für Europa und den Mittelmeer-raum. In: Brauch, H. G. (Hrsg.): Energiepolitik. Springer, Berlin (1997), S. 473–486.
- Rosenthal, F.: Forschungs-, Wettbewerbs- und Beschäftigungspotentiale innovativer Branchen. Das Beispiel Luft- und Raumfahrtindustrie, in: WSI-Mitteilungen, Nr. 1 (1995), S. 40 – 48.
- Scheipers, P. / Kurzweil, P.: Chemie, Verlag Vieweg, Wiesbaden (2005).
- Schmid, O. / Kurzweil, P.: Process and apparatus for electrolysis, DE 195 35 212 C2 (1997).
- Trasatti, S. / Kurzweil, P.: Electrochemical supercapacitors as versatile energy stores, In: Platinum Metals Review 38 (1994) 46–56.
- TÜV Süddeutschland Holding AG, Hydrogen – a word of energy, München (2002).
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim (1989), Vol. A12 (Gas production) S 169 – 306; Vol. A 16 (Methanol), S. 465-486.
- Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (1976), Bd. 10 (Erdölverarbeitung), Bd. 12 (Galvanische Elemente), Bd. 24 (Wasserstoff).
- WBGU, Wissenschaftlicher Beirat des Bundesregierung Globale Umweltveränderungen, Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit, Springer-Verlag, Berlin (2003).
- Zittel, W. und Altmann, M.: Molecular Hydrogen and Water Vapour Emissions in a Global Hydrogen Energy Economy. In: Proceedings 11th World Hydrogen Energy Conference (1996).
- Internet: www.aral-forschung.de, www.ballard.com, www.bgr.de, www.bhkw-info.de, www.daimler-chrysler.com, www.diebrennstoffzelle.de, www.encor-energy.com, www.energienetz.de, europa.eu.int, www.fuelcells.org, www.gm.com, www.hdw.de, www.hycar.de, www.hydro.com, www.hydrogen.org, www.fz-juelich.de, www.hyweb.de, www.initiative-brennstoffzelle.de, www.nttdocomo.com, www.pemfc.de, www.smartfuelcell.de, www.toyota.com, www.technologyreview.de, www.vaillant.de, www.voller-energy.com