

## ■ Niedertemperatur-Brennstoffzellen

- Niedertemperatur-Brennstoffzellen – Stand und Perspektiven der PEMFC
- Niedertemperatur-Brennstoffzellen – Stand und Perspektiven der DMFC
- PEM-Brennstoffzellen – Neue Katalysatoren und bionische Aspekte

# Niedertemperatur-Brennstoffzellen – Stand und Perspektiven der PEMFC<sup>1</sup>

ZSW

Dr. Werner Lehnert  
werner.lehnert@zsw-bw.de

Manfred Grünerbel

FZ Jülich

Jürgen Mergel  
j.mergel@fz-juelich.de

Klaus Wippermann  
Harald Scharmann  
Andrej Kulikovskiy

Fraunhofer ISE

Dr. Christopher Hebling  
christopher.hebling@ise.fraunhofer.de

Ursula Wittstadt  
Tom Smolinka

DLR

Erich Gölzow  
erich.guelzow@dlr.de

Mathias Schulze  
Till Kaz

## Einleitung

Der Brennstoffzelleneffekt wurde bereits im Jahr 1839 entdeckt. Trotz anfänglich rascher Fortschritte konnte sich die Brennstoffzellentechnologie aber erst in den letzten Jahrzehnten zu einer Schlüsseltechnologie entwickeln. Doch schon 1884 erkannte der Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald das hohe Potenzial der Brennstoffzelle und sagte ihr eine große Zukunft voraus: „Die Brennstoffzelle ist eine größere zivilisatorische Leistung als die Dampfmaschine und wird schon bald den SIEMENSschen Generator in das Museum verbannen.“

Hohe Materialanforderungen und die Forderung nach reinen Brennstoffen verzögerten jedoch eine frühe Einführung von Brennstoffzellen auf dem Energiemarkt. Die heutige Energieversorgung basiert dagegen noch weitgehend auf dem von Wärmekraftmaschinen getriebenen SIEMENSschen Generator, der 1866, also lange nach der Entdeckung des Brennstoffzelleneffektes, erfunden wurde.

Zur Bereitstellung von elektrischem Strom werden also bis heute meist Energieumwandlungstechnologien verwendet, die auf der Verbrennung von fossilen Energieträgern beruhen. Der Energieinhalt der Brennstoffe wird über den Umweg der Wärmeerzeugung in kinetische Energie (Rotation) umgewandelt. Die kinetische Energie wird mit Hilfe eines SIEMENSschen Generators in Strom umgewandelt. Der theoretische Wirkungsgrad dieses Prozesses ist thermodynamisch durch den so genannten CARNOTschen Kreisprozess, nach oben begrenzt.

Im Gegensatz hierzu wandeln Brennstoffzellen den Brennstoff (z. B. Wasserstoff) auf elektrochemischem Weg direkt in Strom um. Dieser Prozess ist nicht an den CARNOTschen Wirkungsgrad gebunden. Daher können Brennstoffzellen höhere Wirkungsgrade erzielen.

## Stand der Technik

Brennstoffzellen sind eine Querschnittstechnologie. Bereits heute liegen Prototypen für den Einsatz von Brennstoffzellen in Bussen, PKWs, in der Hausenergieversorgung und in portablen Stromerzeugern vor. Der Leistungsbereich der Brennstoffzellensysteme reicht von wenigen Watt für die Stromversorgung von Mobiltelefonen bis zum Megawattkraftwerk. Fahrzeugantriebe, denen das größte Marktpotenzial zugeschrieben wird, liegen im Bereich um 50 -100 kW.

Brennstoffzellen sind ein interdisziplinäres Arbeitsfeld, das verschiedenste Fachbereiche zusammenführt. Hierbei sind vor allem die Chemie- und Elektroindustrie, aber auch der Maschinenbau und die Verfahrenstechnik zu nennen. Eine Markteinführung von Brennstoffzellensystemen hängt stark von den Kosten ab. Während für Hausenergieversorgungsanlagen Systemkosten von 1.000 bis 1.500 €/kW akzeptiert werden können, müssen für Anwendungen im Fahrzeugantrieb Kosten von 30 - 50 €/kW unterschritten werden. Dies erfordert, verglichen mit der Kostensituation heutiger Prototypen, eine Kostensenkung um ein bis zwei Größenordnungen. Das ist nur mit weiteren, beträchtlichen Entwicklungsanstrengungen zu erreichen. Typische Anforderungen an Brennstoffzellensysteme sind in *Abb. 1* dargestellt.

	Stationär	Mobil Antrieb	Mobile Bordversorgung	Portabel
Lebensdauer	> 10 a	ca. 10 a	ca. 10 a	1 – 5 a
Betriebszeit	40.000 – 80.000 h	5.000 h	5.000 h	1.000 – 5.000 h
$\eta_{e, System}$	> 50 %	> 40 %	30 – 40 %	> 20 %
Leistungsgröße	100 – 1.000 kW dezent. Versg. 1 – 50 kW Hausversg.	50 – 70 kW Pkw 500 – 5.000 kW Bahnen 5 – 500 kW Boote 1.000 – 20.000 kW Schiffe	50 – 70 kW kw PKW, LKW, Boote 50 – 200 kW Flugzeuge 100 – 1.000 kW Schiffe	0,1...5 kW
Leistungsgewicht	bestimmt durch Materialkosten	1 kg/kW	10 kg/kW Pkw << 50 kg/kW Flugzeuge	bestimmt durch Handhabbarkeit
Spez. Zielkosten	1.500 US\$/kW	30 – 50 US\$/kW Pkw	100 – 200 US\$/kW Pkw	> 5.000 US\$/kW
Zuverlässiger Leistungsverlust*	0,13 – 0,25 % pro 1.000 h	< 2 % pro 1.000 h	< 2 % pro 1.000 h	2 – 10 % pro 1.000 h

\* bestimmt durch 10 % Leistungsverlust während der gesamten Lebensdauer

Abbildung 1  
Anforderungen an  
Brennstoffzellen-  
systeme

## Technische Herausforderungen an PEM-Brennstoffzellensysteme

Funktionsfähige PEM-Brennstoffzellensysteme wurden in den verschiedensten Bereichen erfolgreich demonstriert. Aber es gibt verschiedene Problemfelder, die auch weiterhin bearbeitet werden müssen: die zu hohen Kosten und die noch nicht ausreichende Lebensdauer, die beide voneinander abhängen.

### Lebensdaueruntersuchungen: reversible und nicht reversible Alterung

Ein typisches Ergebnis eines Alterungsexperiments ist in *Abb. 2* dargestellt. Der Brennstoffzellenstapel (Stack) wurde bei einer konstanten Stromdichte (galvanostatisch) von 500 mA/cm<sup>2</sup> betrieben. Der Verlauf von Zellspannung und Strom ist über einen Zeitraum von 2000 Stunden dargestellt. Mit fortschreitender Betriebszeit sinkt die Zellspannung.

Auffallend ist, dass die Stackspannung nach Unterbrechung zunächst fast auf ihr anfängliches

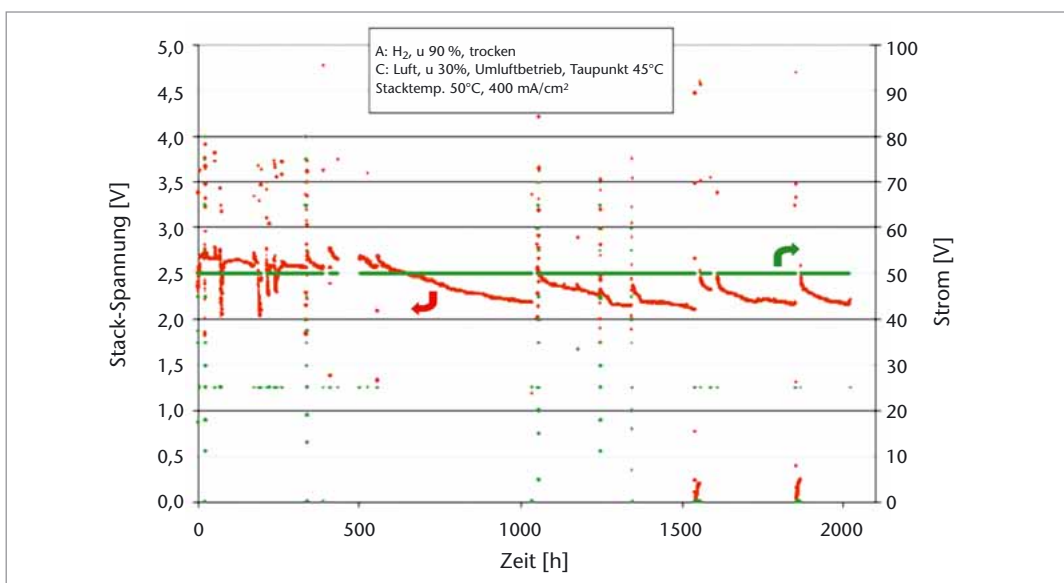


Abbildung 2  
Langzeituntersuchung  
an einem fünfzelligen  
Stack

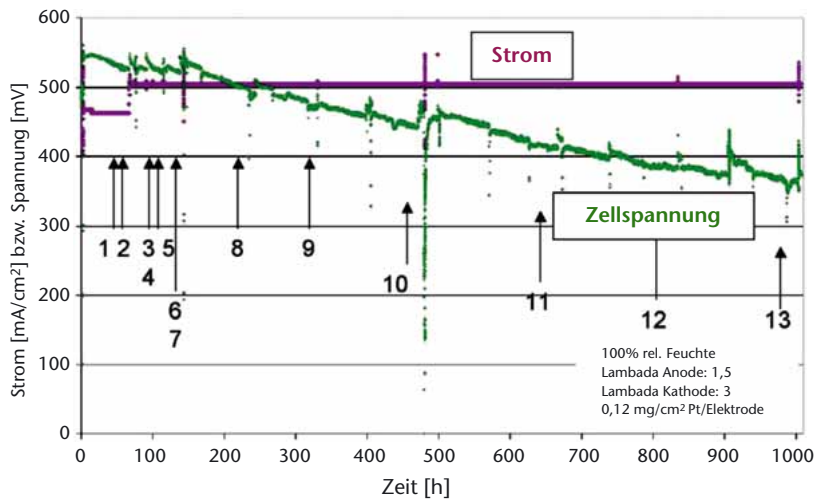


Abbildung 3  
Langzeituntersuchungen an einer Einzelzelle. Zu den mit Pfeilen gekennzeichneten Zeiten wurden Impedanzspektren<sup>2</sup> aufgenommen

Leistungsniveau zurückkehrt, sich jedoch anschließend wieder schnell verschlechtert.

Zur Untersuchung dieses Phänomens wurden detaillierte Untersuchungen an einer Einzelzelle (Abb. 3) durchgeführt. An den eingezeichneten Zeitpunkten wurden Impedanzspektren<sup>2</sup> aufgenommen. Der Zeitraum der Messung betrug 1000 Stunden.

Während dieser Zeit tritt eine Verringerung der Zellspannung um 170 mV auf, was einer Degradationsrate von 170  $\mu\text{V}/\text{h}$  entspricht.

<sup>2</sup> Impedanz bezeichnet den elektrischen Widerstand im Wechselstromkreis.

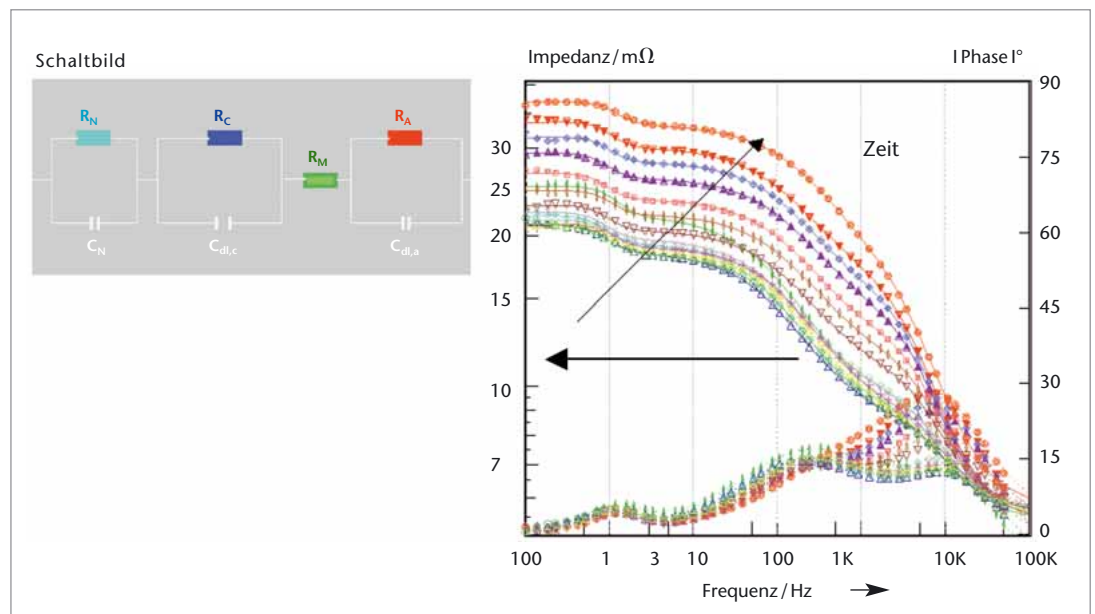
In Abb. 4 sind die Impedanzmessungen in einem Diagramm dargestellt. Zu erkennen ist eine deutliche Zunahme des Impedanzbetrages und Phasenverschiebung im Frequenzbereich zwischen 500 Hz und 50 kHz. In diesem Frequenzbereich macht sich überwiegend die Anodenimpedanz aufgrund ihrer Zeitkonstanten ( $R_A C_{dl,A}$ ) bemerkbar. Deutlicher wird dies, wenn man nach Auswertung der Impedanzspektren über das entsprechende Ersatzschaltbild (Abb. 4) den Verlauf der Widerstände der Elemente wie in Abb. 5 chronologisch aufträgt.

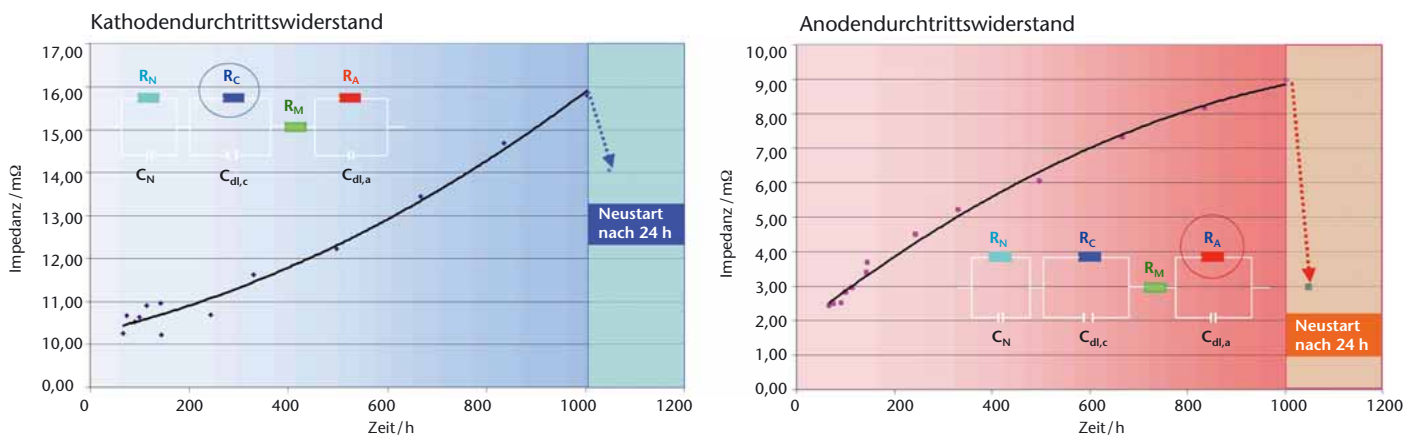
Die Auswertung der Impedanzmessungen ergibt zusammenfassend folgende Informationen über die Alterung der Einzelzelle:

- keine Zunahme des Membranwiderstandes (hoher Frequenzbereich, ab 50 kHz)
- geringe Zunahme des Diffusionswiderstandes
- Zunahme des Kathodenwiderstandes
- Zunahme des Anodenwiderstandes

Nach Beendigung dieses Versuchsteils wurde die Zelle für 24 Stunden abgeschaltet und von der Gasversorgung getrennt. In dieser Zeit kühlte die Zelle auf Raumtemperatur ab. Danach wurde die Zelle wieder in Betrieb genommen. Die Zelle erreichte nahezu ihr ursprüngliches Leistungsniveau, fiel aber anschließend inner-

Abbildung 4  
Ersatzschaltbild und Impedanzspektrum





halb von 720 Stunden linear auf die Zellspannung vor der Abschaltung zurück, was einer Degradationsrate von 270  $\mu\text{V}/\text{h}$  entspricht. Direkt im Anschluss an den Neustart wurde ein Impedanzspektrum aufgenommen. Wie *Abb. 5* zeigt, nimmt der Kathodenwiderstand nach dem Neustart nur wenig ab, während der Anodenwiderstand beinahe auf den Wert zu Beginn des Alterungsexperiments zurückgeht.

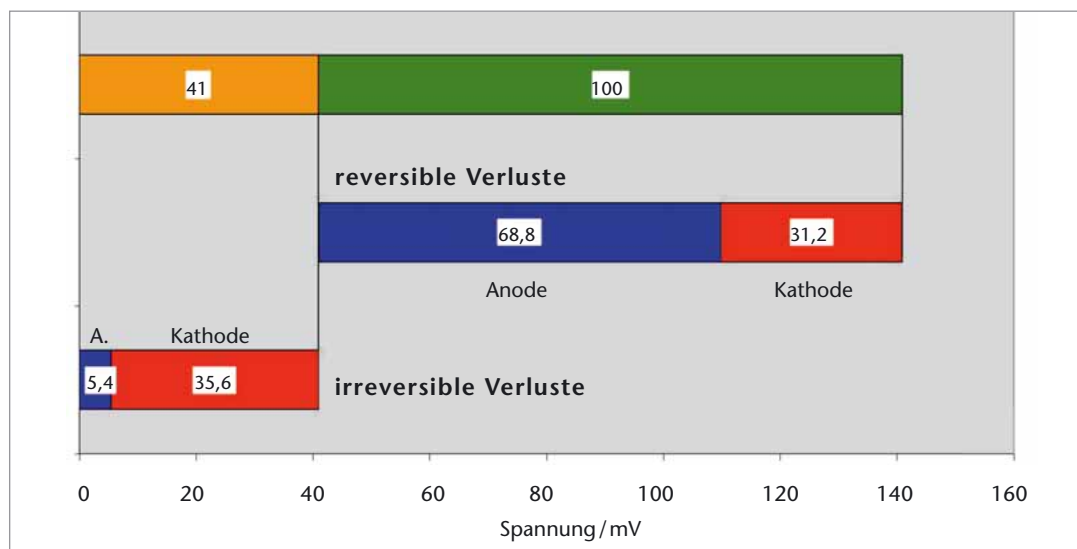
dargestellt. Die Spannungsverluste durch die Membran und der diffusive Anteil können vernachlässigt werden, da die Änderung der entsprechenden Widerstände während des Versuchs sehr gering waren. Eine Analyse der Brennstoffzellen nach den Alterungsversuchen ergab, dass Strukturänderungen in den Elektrodenmaterialien für die Degradation verantwortlich sind.

*Abbildung 5*  
Zeitlicher Verlauf des Kathodendurchtrittswiderstandes,  $R_c$  (links) und des Anodendurchtrittswiderstandes,  $R_a$  (rechts)

Die Analyse der Alterungsuntersuchungen und der Impedanzspektren lässt den Schluss zu, dass die Verschlechterung der Brennstoffzellenleistung in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil aufgeteilt werden kann. In *Abb. 6* sind zusammenfassend die Spannungsanteile der Elektroden zum reversiblen und irreversiblen Anteil des Gesamtspannungsverlustes schematisch

### Degradationswelle

Basierend auf den genannten Alterungsexperimenten bei konstantem Strom wurde eine Theorie zur Dynamik der Brennstoffzellen-Degradation entwickelt. Wie *Abb. 7* zeigt, kann beim Betrieb von Brennstoffzellen mit konstantem Strom ein Alterungsverhalten auftreten, bei



*Abbildung 6*  
Anteile der reversiblen und irreversiblen Verluste

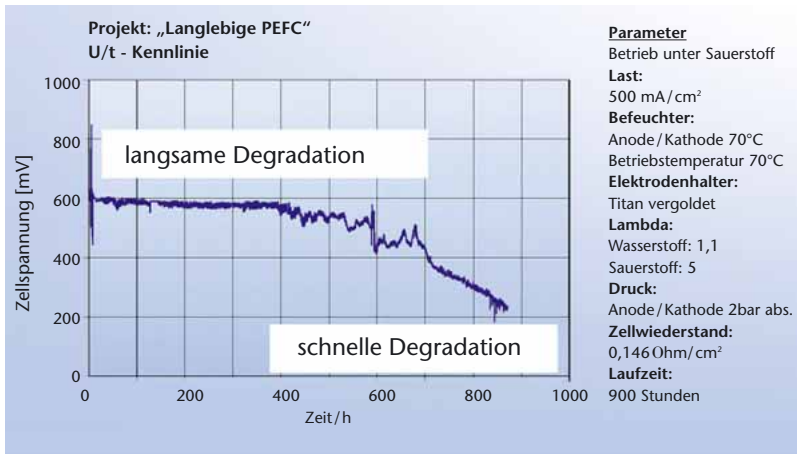


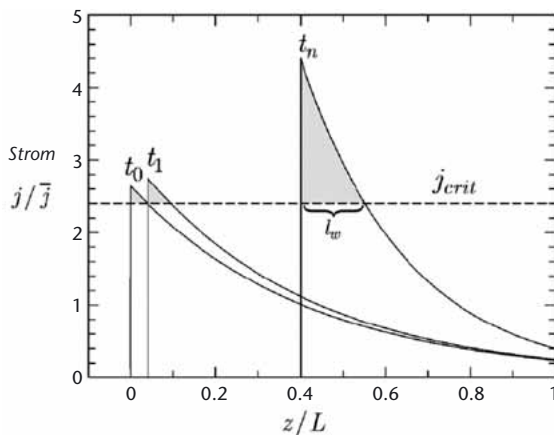
Abbildung 7  
Unterschiedliches  
Degradationsverhalten  
zu Beginn und gegen  
Ende des Zellbetriebs

dem die Alterungsrate mit der Betriebsdauer fortlaufend zunimmt und die Zellspannung schließlich zusammenbricht. Dabei lassen sich zwei zeitlich aufeinanderfolgende Phasen unterscheiden:

- Stabiler Betrieb mit fast gleichbleibender Zellspannung
- Abnahme der Zellspannung mit einer zunehmenden Abnahme der Zellspannung mit der Zeit bis zum völligen Zusammenbruch der Zellspannung

Das gezeigte Alterungsverhalten lässt sich mit der Entstehung einer Degradationswelle (DW) erklären, die sich vom Gaseinlass entlang des Kanals zum Gasauslass fortsetzt. Nimmt man an, dass die lokale Degradation den an dieser Stelle fließenden Strom unterbricht, ist die Zellenaktivität des Kanalstücks hinter der Wellenfront gleich Null.

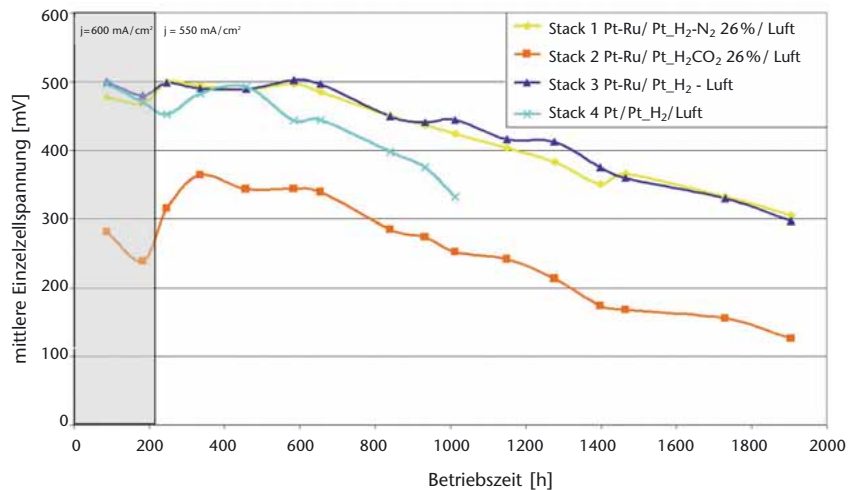
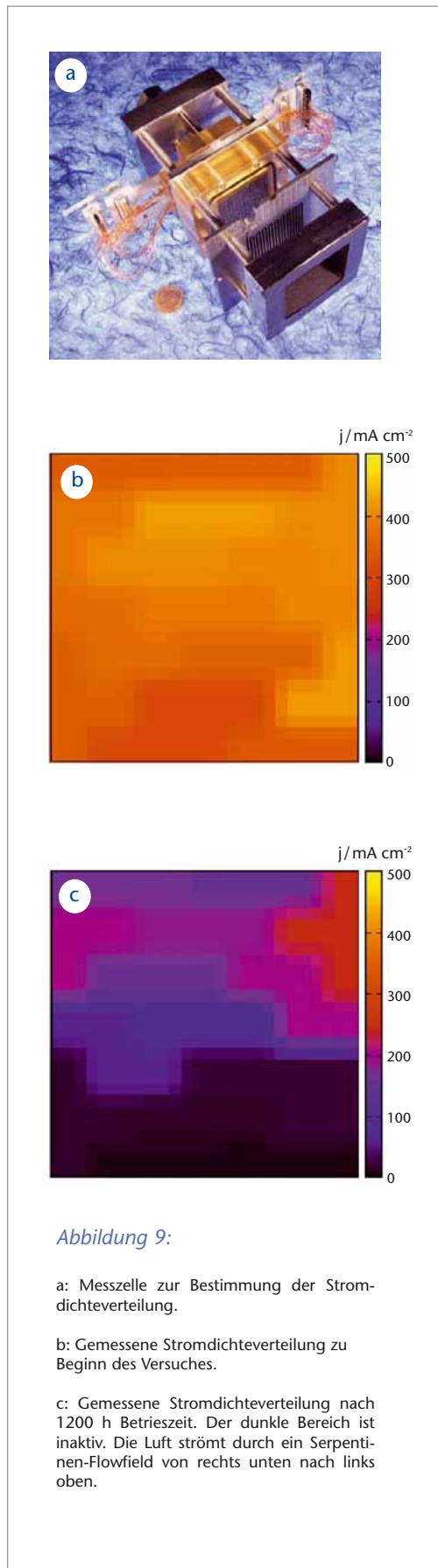
Abbildung 8  
Simulation einer  
Degradationswelle



Dafür muss der Kanalteil vor der Wellenfront den gesamten, konstanten Strom aufnehmen. Je weiter die DW voranschreitet, desto kleiner ist der verbleibende, aktive Kanalteil und desto höher ist die mittlere Stromdichte die er tragen muss. Die Analyse der Wellendynamik erlaubt es, die Charakteristika der gemessenen Zellspannungs/Zeitkurven zu erklären.

Qualitativ ist zu erwarten, dass die Degradationsrate in den Bereichen größer ist, wo auch die lokale Stromdichte hoch ist. Es wird angenommen, dass diese Rate stufenweise vom Strom  $j$  abhängt. Dies bedeutet, dass eine kritische Stromdichte,  $j_{crit}$ , existiert, bei der die Degradationsrate von Null auf einen bestimmten, begrenzten Wert springt. Wenn  $t_d$  die charakteristische Zeitdauer der lokalen Degradation ist, bedeutet  $t_d$  gleichzeitig die Zeitdauer, nach der ein Zellbereich keinen Strom mehr produziert, wenn dort  $j > j_{crit}$  ist. Abb. 8 zeigt die Simulation einer Degradationswelle. Wenn zum Zeitpunkt  $t_0$  die lokale Stromdichte am Eingang  $j_{crit}$  überschreitet, findet im gestrichelten Bereich bei  $t_0$  eine lokale Degradation statt. Nach Ablauf von  $t_d$  ist dieser Bereich „ausgebeutet“ und produziert nicht länger Strom. Bei  $t_1 = t_0 + t_d$  verschiebt sich der Peak der lokalen Stromdichte entlang des Kanals zu einer neuen Position und ein neuer Bereich ist der lokalen Degradation ausgesetzt. Da der Gesamtstrom konstant bleibt, wächst die Länge des degradierenden Kanalbereichs mit der Zeit an. Dieser Mechanismus ist für das Fortschreiten der Degradationswelle verantwortlich.

Vergleichende Langzeitmessungen am Fraunhofer ISE bestätigen diese Vermutung. Eine Langzeituntersuchung mit ortsaufgelöster Stromdichtemessung über 1200 h zeigt zu Beginn eine nahezu homogene Stromdichteverteilung über die aktive Fläche der Zelle. Mit zunehmender Betriebszeit sank die Stromdichte vor allem im Eintrittsbereich der Luft, bis es zu einer vollständigen Inaktivierung dieses Bereiches kam. Dies ist in Abb. 9 dargestellt. Die Zunahme des inaktiven Bereiches beschleunigte sich mit zunehmender Betriebszeit.



### Einfluss der Gaszusammensetzung auf das Alterungsverhalten

Werden Brennstoffzellen mit reformierten Brennstoffen betrieben (zum Beispiel mit Erdgas), so befinden sich in den Brenngasen neben Wasserstoff auch noch weitere Gasanteile. *Abb. 10* zeigt den Einfluss verschiedener Brenngaszusammensetzungen auf das Alterungsverhalten von Stacks, die bei konstantem Strom (galvanostatisch) im Labor betrieben wurden (*Abb. 11*). Erkennbar ist, dass der Abfall der mittleren Zellspannung in den gezeigten Fällen nahezu gleich ist. Für die eingesetzten Materialien und unter den gewählten Betriebsbedingungen ist innerhalb einer Laufzeit von annähernd 2000 h somit kein Unterschied erkennbar im Alterungsverhalten bei Betrieb der Stacks mit

- a) reinem Wasserstoff
- b) Wasserstoff mit zugemischtem N<sub>2</sub>
- c) reinem Wasserstoff<sup>3</sup>
- d) Wasserstoff mit zugemischten CO<sub>2</sub>

Der Einfluss anderer möglicher Komponenten im Brenngas auf das Langzeitalterungsverhalten wird in weiteren Arbeiten untersucht werden. Bei allen Versuchen kamen kommerzielle Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) zum Einsatz mit Platin/Ruthenium-Katalysatoren in der Anode.

Abbildung 10 ↑  
Alterungsverhalten von Stacks beim Betrieb mit verschiedenen Wasserstoff-Gas-Gemischen

← Abbildung 9

<sup>3</sup> Messreihe mit Platin/Platin - Katalysatoren



Abbildung 11  
Versuchsaufbau für  
Alterungsmessungen  
an fünfzelligen Stacks  
im Labor

## Zusammenfassung

Der Einsatz von Brennstoffzellen im portablen, stationären und mobilen Bereich ist eine Option für die Zukunft. Neben den zur Zeit noch zu hohen Kosten ist das Alterungsverhalten der Brennstoffzellen ein Problemfeld, welches erhöhte Aufmerksamkeit von Seiten der Forschungs- und Entwicklungsinstitute verlangt. Verschiedene Alterungscharakteristika wurden beobachtet und näher untersucht. Es konnte gezeigt werden:

- Reversible und nicht reversible Alterung sind unterscheidbar. Die Prozesse konnten verschiedenen Komponenten zugeordnet werden.
- Ein analytisches Modell kann ein progressives Altern im Sinne einer Degradationswelle beschreiben.
- $N_2$  und  $CO_2$  zeigen keinen Einfluß auf das Alterungsverhalten bei den untersuchten Betriebsparametern.

## Literatur

- [1] A. A. Kulikovskiy, H. Scharmann and K. Wippermann, *Electrochem. Communications* 6 (2004) 75-82
- [2] A. Hakenjos, H. Münter, U. Wittstadt, Ch. Hebling: „A PEM Fuel Cell for Combined Measurement of Current and Temperature Distribution, And Flow Field Flooding“ in: *Proceedings of Eighth Grove Fuel Cell Symposium - Building Fuel Cell Industries*, September 2003, London.
- [3] N. Wagner, T. Kaz, S. Schönbauer *Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)*, 6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, 16 - 21 Mai 2004, Cocoa Beach (FL), USA

## Danksagung

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines vom BMBF geförderten Verbundprojektes durchgeführt:

„Langlebige PEMFC als Voraussetzung für eine Wasserstoffenergiewirtschaft“, 01SF0048, 01SF0049, 01SF0050, 01SF0051

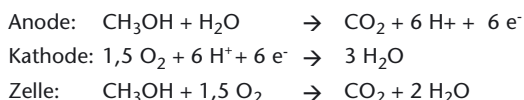
# Niedertemperatur-Brennstoffzellen – Stand und Perspektiven der DMFC<sup>1</sup>

## Einleitung

Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) wandeln den flüssigen Brennstoff Methanol direkt in elektrischen Strom um. Im Vergleich zu Brennstoffzellensystemen, die mit gasförmigen Brennstoffen wie reinem Wasserstoff oder wasserstoffreichen Gasen aus Reforming-Prozessen betrieben werden, erfolgt die Brennstoffzufuhr direkt über flüssiges Methanol. Flüssige Brennstoffe haben gegenüber gasförmigen den Vorteil der höheren Speicherdichte. Dies wirkt sich im System besonders dann aus, wenn lange Betriebszeiten mit einer Tankfüllung erreicht werden sollen. Bei den meisten Brennstoffen außer Wasserstoff ist ein chemischer Zwischenschritt erforderlich um den Brennstoff für die Brennstoffzelle brauchbar zu machen: er wird in Wasserstoff umgewandelt, also reformiert und gereinigt.

Hingegen wird eine Brennstoffzelle wesentlich einfacher, wenn Wasserstoff direkt umgesetzt, also ein Reformierungsschritt umgangen werden kann. Dies gilt für Niedertemperaturbrennstoffzellen, wie zum Beispiel die Direktbrennstoffzellen, die in der Lage sind, ein kohlen-

stoffhaltiges Molekül direkt an der Elektrode umzusetzen. Das der Reformierungsschritt dabei umgangen wird, muss allerdings mit höheren Überspannungen, elektrochemischen Verlusten, an der Elektrode ausgeglichen werden.



Ein oft zitierter Nachteil von Methanol ist die Toxizität. Was dabei aber vergessen wird ist, dass Methanol wesentlich weniger giftig ist, als der eingeführte Energieträger Benzin, der darüber hinaus durch seinen Benzolgehalt auch krebserregend und fruchtschädigend ist. Methanol hingegen ist zwar akut toxisch, aber weder fruchtschädigend noch krebserregend und auch wesentlich leichter biologisch abbaubar als Benzin oder Diesel. Bei der Handhabung von Methanol ist zu bedenken, dass es durch seine Wasserlöslichkeit über die Haut in den Körper eindringen kann, was aber durch Schutzmaßnahmen zu verhindern ist.

Jürgen Mergel  
 FZ Jülich  
 j.mergel@fz-juelich.de

Dr. Peter Bogdanoff  
 HMI  
 bogdanoff@hmi.de

Erich Gölzow  
 DLR  
 erich.guelzow@dlr.de

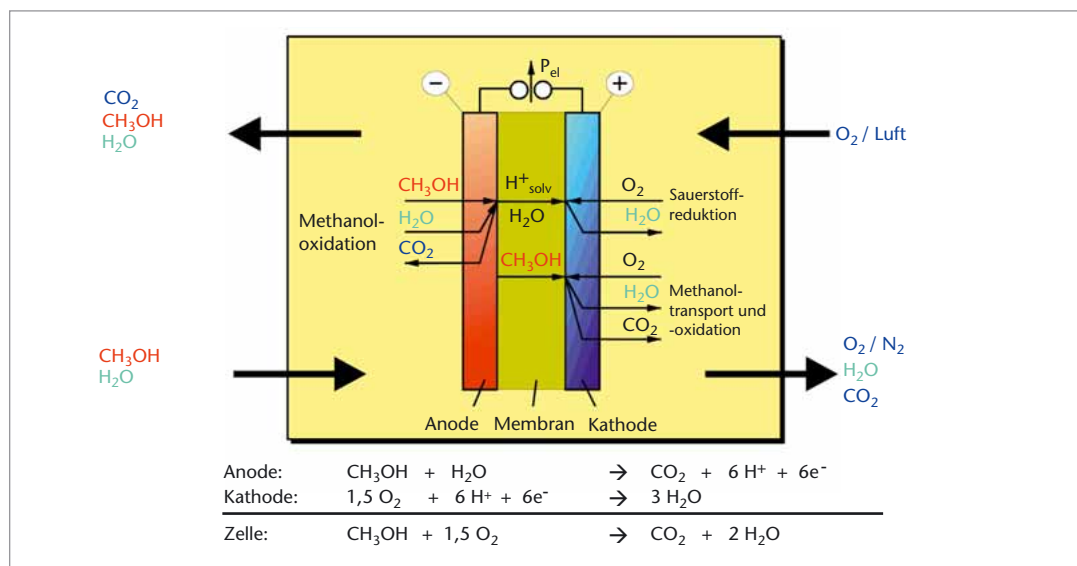


Abbildung 1  
 Funktionsschema  
 einer DMFC

<sup>1</sup>DMFC = Direktmethanol-Brennstoffzelle

Die Handhabung von Methanol ist daher im professionellen Bereich, in dem das Personal geschult und entsprechend vorsichtig ist, unkritisch. Im Hobby- und Haushaltsbereich wären entsprechende passive Sicherheitsmaßnahmen, wie hermetisch dichte Behältnisse, die eine sichere Handhabung zulassen, Voraussetzung für den Einsatz. In jedem Fall muß jedoch festgestellt werden, dass Methanol deutlich ungefährlicher ist als Benzin, mit dem wir heute umzugehen gewohnt sind.

## Grundlagen

Die Kernkomponente der DMFC ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Die Membran – eine protonenleitende Kunststoffolie – trennt ein Methanol-Wasser-Gemisch auf der Anodenseite der Brennstoffzelle von der Luft auf der Kathodenseite. Im einzelnen laufen die in *Abb. 1* gezeigten katalytisch aktivierten Teilreaktionen ab. Innerhalb der Zelle liegt auf der Anodenseite das Methanol nicht in reiner Form vor, sondern muss aus chemischen Gründen mindestens in einem Verhältnis 1:1 mit Wasser vorliegen. Im realen Betrieb ist eine höhere Verdünnung des Methanols erforderlich, da die Membran methanoldurchlässig ist. Um die Verluste durch den Methanoldurchtritt gering zu halten, muss daher eine möglichst geringe Methanolkonzentration auf der Anodenseite angestrebt werden. Üblicherweise wird die Anodenseite in einem Kreislauf gefahren, bei dem das Methanol-Wasser-Gemisch kontinuierlich umgewälzt wird. Das bei der Anodenreaktion entstehende gasförmige Kohlendioxid wird dabei mit herausgetragen. Gleichzeitig kann die Kreislaufführung dazu dienen, die Verlustwärme aus dem Brennstoffzellenstapel zu transportieren und über einen Wärmeaustauscher der Umgebung zuzuführen. In den Kreislauf wird Methanol kontinuierlich zum Ausgleich des Methanolverbrauchs eingespeist.

Die chemischen Reaktionen (*Abb. 1*) in einer DMFC laufen wesentlich langsamer ab als in einer Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle. Beeinflussbar ist die Reaktionsgeschwindigkeit vor allem durch den Aufbau und die Struktur der Membran-Elektroden-Einheit. Zur Realisierung eines DMFC-Systems sind daher leistungsfähige

Elektroden erforderlich, die die Reaktionen schnell ablaufen lassen [1]. Die Elektroden bestehen im Wesentlichen aus einem leitfähigen Grafitgewebe, das mit der Katalysatorschicht elektronisch kontaktiert ist. Auf der Anode kommen üblicherweise binäre Platin-Ruthenium-Katalysatoren zum Einsatz, während auf der Kathode reines Platin verwendet wird. Zusätzlich sind den Katalysatorschichten ionisch leitfähige Anteile zugesetzt.

Das derzeit gebräuchlichste Membranmaterial ist ein Sulfonsäurepolymer „Nafion“ von der Firma DuPont. Es hat jedoch einige gravierende Nachteile im DMFC-Betrieb, so dass intensiv nach alternativen Materialien gesucht wird, bei denen diese Nachteile nicht oder weniger auftreten. So ist die Protonenleitfähigkeit von Nafion nur gegeben, wenn die Membran mit Wasser gesättigt ist. Im Methanolbetrieb ist die Befeuchtung durch den flüssigen, wässrigen Brennstoff zwar stets gegeben, da aber Methanol und Wasser chemisch sehr ähnlich sind, nimmt die Membran auch Methanol auf, das dann durch die Membran zur Kathode gelangt. Dies führt neben einem Brennstoffverlust auch zu einer Leistungsminderung durch Mischpotenzialbildung und Katalysatorvergiftung an der Kathode.

Beim praktischen Betrieb einer Direktmethanol-Brennstoffzelle treten folgende Schwierigkeiten auf:

- Potenzialverluste an der Anode aufgrund geringer Katalysatoraktivität
- Wirkungsgradeinbußen infolge von Methanoldurchtritt durch die Elektrolytmembran
- Potenzialverluste an der Kathode aufgrund der Mischpotenzialbildung

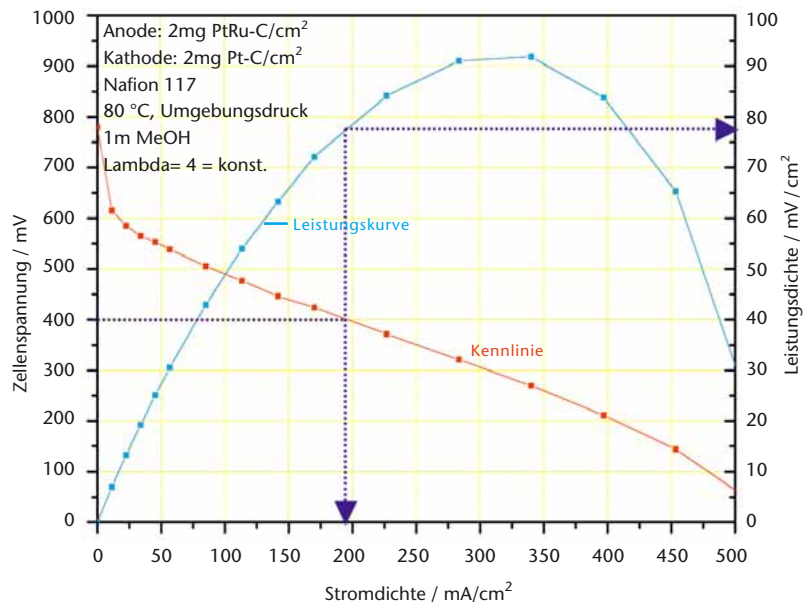
## Entwicklungsfelder

Der Markteintritt für DMFCs wird derzeit im Bereich der portablen Stromversorgung für Laptops, Handys, Minicomputer (PDAs) und zur mobilen Stromversorgung bis 1 kW gesehen. Um derartige Systeme in den Markt einzuführen, müssen sie leicht und kompakt sein. Daher werden hohe Leistungsdichten schon bei moderaten Temperaturen zwischen 10 - 50°C benötigt.

Eine Grundvoraussetzung für den Markteintritt ist aber, abgesehen von einigen Nischenanwendungen, ein vergleichbares Kostenniveau zu bestehenden Techniken. *Tab. 1* zeigt einige Zielgrößen für unterschiedliche Leistungsklassen und Anwendungsfelder von portablen Brennstoffzellen-Systemen für einen möglichen Markteintritt [2].

So sind heutige DMFC-Systeme mit etwa 140 Wh/kg noch doppelt bis dreimal so groß wie vergleichbare Lithiumbatterien. Die Brennstoffzellenstacks benötigen zusammen mit Pumpen, Lüftern, Steuer- und Regelelektronik sowie dem Brennstoff Methanol so viel Platz, dass an einen Einschub beispielsweise für einen Laptop noch nicht zu denken ist.

Im Bereich spezifischer elektrischer Leistung und Leistungsdichte müssen vor allem Membran-Elektroden-Einheiten entwickelt werden, die mit wesentlich höheren spezifischen Leistungsdichten als mit den heute üblichen 50 mW/cm<sup>2</sup> bei moderaten Temperaturen um 50 °C arbeiten [3]. Zielgröße sind hier etwa 100 mW/cm<sup>2</sup>, um mit Lithium-Akkus zu konkurrieren. Diese Leistungsdichten werden aber erst bei Temperaturen zwischen 70 und 80 °C von heutigen Membran-Elektroden-Anordnungen (MEAs) mit einer Katalysatorbelegung von 4 mg/cm<sup>2</sup>/Zelle



erreicht (*Abb.2*). Die *Abb. 2* zeigt auch, dass eine DMFC nicht unter 400 mV betrieben werden sollte, um einen guten Wirkungsgrad zu erreichen – hier mit einer Leistungsdichte von ca. 80 mW/cm<sup>2</sup>. Weiterhin müssen die Kosten durch Minimierung der Katalysatorbelegung unter 2 mg/cm<sup>2</sup> gesenkt werden. Denn nur über eine Steigerung der spezifischen Leistungsdichte bei gleichzeitiger Minimierung des Edelmetallbedarfs kann ein vergleichbarer Preis zu Akkus erzielt werden.

*Abbildung 2*  
Kennlinie und Leistungskurve einer DMFC bei 80 °C

	Leistungsbereich ≤ 20 W Ziel 2010	Leistungsbereich 20 - 50 W Betriebstemperatur 10-50 °C Ziel 2007	Leistungsbereich 1 - 5 kW Betriebstemperatur 10-50 °C Ziel 2007
Anwendung	Handy, PDA	Laptop Computer	Notstromaggregate, kleine mobile Anwendungen
Spez. Leistung	100 W/kg	k.A.	200 W/kg
Leistungsbereich	100 W/l	k.A.	200 W/l
Spez. Leistung	k.A.	600 Wh/kg	k.A.
Energiedichte	1.000 Wh/l	k.A.	k.A.
Wirkungsgrad	k.A.	25 % kommerzielle Anwendung 50 % militärische Anwendung	30 %
Kosten	3 \$/W	400 \$ für 20 W System 1.000 \$ für 50 W System	1 \$/W für kommerzielle Anwendung 3 \$/W militärisch/industrielle Anwendung
Lebensdauer	5.000 h	1.000 h (1,5 h/t für 2 Jahre)	1.500 - 2000 h (kommerziell) 5.000 h (militärisch/industriell)

*Tabelle 1*  
Zielgrößen für portable Brennstoffzellen-Systeme

k.A. = keine Angaben vorhanden

Portable Brennstoffzellen haben außerdem nur dann eine Chance, wenn die Fragen nach Infrastruktur, Standards und Genehmigungen der Transportbehörden geklärt sind.

Aus den Anforderungen leitet sich der Forschungs- und Entwicklungsbedarf für die DMFC ab:

- Optimierung der Elektrodenkatalysatoren für die Methanoloxidation
- Verbesserung der Elektrodenstruktur
- Entwicklung neuartiger Membranmaterialien mit verringerter Methanolpermeation
- Entwicklung von methanolunempfindlichen Sauerstoffkatalysatoren zur Reduzierung der Mischpotenzialbildung
- Systemvereinfachung und Systemintegration

### Verbesserung der Elektrodenstruktur

Die Mikrostruktur der Elektroden ist für deren Leistungsfähigkeit und für die optimale Nutzung der Katalysatoren in der Brennstoffzelle essenziell. Im Gegensatz zu den wasserstoff- oder reformatversorgten Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC) wird die Anodenseite mit methanolhaltiger Lösung versorgt. Dies erfordert grundsätzlich andere Strukturen der Elektroden und in der Diffusionsschicht an der Anode. Während die PEMFC mit der Austrocknung der Membran und damit einer Erhöhung der Widerstände Probleme hat, ist in der DMFC meist ein zu hoher Anteil von Wasser auf der Kathodenseite festzustellen. Forschungs- und Entwicklungsziel sind daher angepasste Strukturen für diese veränderten Anforderungen und ein optimiertes Wassermanagement.

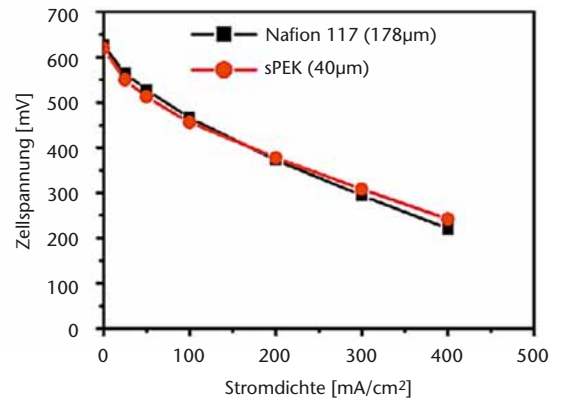
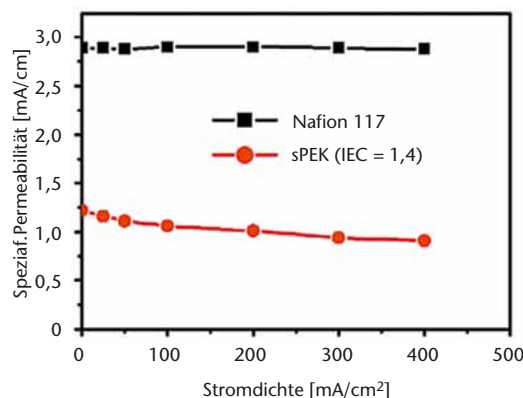
Bei der DMFC sind die Unterschiede im Wassergehalt über den Querschnitt einer Zelle stärker inhomogen als bei der PEMFC. Dies erfordert besser angepasste oder speziell entworfene Diffusionsschichten.

Durch die Reaktionen und die damit verbundene mögliche Degradierung des Katalysators ist die aktive Schicht der Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) zu optimieren. Das DLR hat segmentierte Zellen entwickelt, mit denen die Stromdichteverteilung lokal aufgelöst in Einzelzellen und in Brennstoffzellenstapeln bestimmt, sowie lokale elektrochemische Impedanzen gemessen werden können. Damit ist es möglich, während des Betriebs die Einflüsse verschiedener Betriebsparameter auf die Leistungsfähigkeit der MEA zu messen. Dadurch können, angepasste Elektroden mit inhomogenen Katalysatorverteilungen entwickelt werden.

### Neue Membranmaterialien

Eine Reihe von Membranen befindet sich zur Zeit in der Entwicklung. Membranen auf der Basis von sulfonierten Polymeren werden derzeit in mehreren Firmen und Forschungsgruppen entwickelt. Sie werden als fluorfreie Alternativen zu Nafion angesehen und man erwartet, dass die Herstellung bei Massenproduktion billiger ist als bei Nafion. Die Polymere werden meist in Lösung sulfoniert, wobei die Membranen in einem Gießprozess hergestellt werden. Die Grundpolymere für diese Art von Membranen sind sehr stabile Hochleistungswerkstoffe. Viele Arbeiten gehen von so genannten Polyetherketonen (PEK) aus. Die Eigenschaften der Membranen hängen von der Qualität der

Abbildung 3  
Spezifische Methanolpermeation und Kennlinien zweier Membranmaterialien: einer sulfonierten PEK-Membran (bei 80 °C, 1 m MeOH, 3 bar) und von Nafion 117



Grundpolymere, von der Selektivität der Sulfonierungsreaktion und von der Membranherstellung ab (Abb. 3). Im Vergleich zu Nafion nehmen die sulfonierten Polymere etwas weniger Wasser auf. Während Nafion wenige breite Leitfähigkeitskanäle hat, in denen die Sulfonsäuregruppen mit Wasser in Kontakt stehen, sind diese Kanäle bei sulfonierten PEK enger und stärker verzweigt. Daher wird ein kleinerer Wassermittführungskoeffizient und somit eine geringere Methanolpermeation erreicht [4]. Dies führt im DMFC-Betrieb zur Zeit aber noch nicht zu geringeren Leistungsverlusten. Daher wird weiter an der Zusammensetzung der sulfonierten Polymere gearbeitet, wobei sich ein Netzwerk bildet [5], das die Stabilität erhöht und somit die Quellung und Methanoldurchlässigkeit verringert.

### Selektive Katalysatoren

Das durch die Membran zur Kathode hindurchdringende Methanol wird an den Platin-Katalysatoren teilweise oxidiert. Dies führt zu einer Mischpotenzialbildung an der Kathode und damit zu Spannungsverlusten beim Betrieb der DMFC. Zur Vermeidung dieser Mischpotenziale werden Methanol-unempfindliche Katalysatoren mit hoher Aktivität als Ersatz für das Platin entwickelt. Besonderen Erfolg versprechen, Selen-modifizierte Rutheniumpartikel, die auf Kohlenstoff aufgebracht sind sowie Materialien, in denen atomare Kobalt- bzw. Eisen-Zentren in

einer hoch porösen Kohlenstoffmatrix eingebunden sind. Abb. 4 zeigt die hohe elektrochemische Aktivität und Methanolresistenz der Materialien im Vergleich zu Platin. Bezogen auf den eingesetzten Metallgehalt zeigen die kobalthaltigen Katalysatoren sogar eine vielfach bessere Aktivität als kommerzielle Platin-Katalysatoren, was für sehr aktive katalytische Zentren spricht. Aufgrund dieser Eigenschaften wird dem kobalthaltigen Material ein hohes Entwicklungspotenzial zugeschrieben. Zusätzlich wird erwartet, dass das Vermeiden von teuren Edelmetallen zu einem Kostenvorteil in der Brennstoffzellen-Technologie führen wird. Erste Tests in DMFCs zeigen, dass jedoch die Morphologie sowohl der Katalysatoren als auch der MEA noch optimiert werden müssen, bevor hohe Leistungsdichten realisiert werden können.

### Anwendungen

Da gerade das Konzept der Direktmethanol-Brennstoffzelle für portable Anwendungen attraktiv ist, wurden durch weltweite intensive Entwicklungsarbeiten wichtige und beeindruckende Fortschritte in dieser Technologie erzielt. In Deutschland sind vor allem die Aktivitäten von Smart Fuel Cell bekannt, die DMFC-Systeme im Kleinleistungsbereich entwickeln und erste Kleinserien von 25 W DMFC-Systemen ausgeliefert haben.

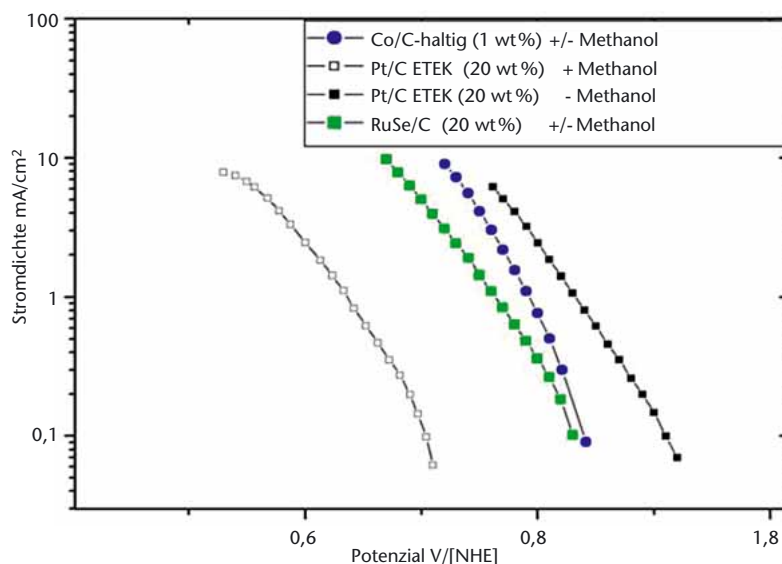


Abbildung 4  
Die Kennlinien wurden an rotierenden Scheibenelektroden in O<sub>2</sub>-gesättigter 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei Raumtemperatur gemessen. Die Elektroden-Belegung ist bei allen Messungen 25 µg.

Durch die Verwendung heutiger Membranmaterialien wie Nafion muss aus Gründen des Wasserhaushaltes und des Wärmemanagements das DMFC-System wesentlich komplexer aufgebaut werden als mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzellensysteme. Deshalb werden erste mobile DMFC-Anwendungen zur Zeit ausschließlich im kleinen Leistungsbereich durch Hybrid-Systeme realisiert [6]. Das Forschungszentrum Jülich hat im Jahr 2004 ein kommerzielles Elektrofahrzeug mit einem 1,3 kW DMFC-System ausgerüstet (Abb. 5), das in Verbindung mit einem Lithium-Ionen-Akkumulator den Hybridantrieb für das Fahrzeug bildet. Getankt wird reines Methanol.

## Zusammenfassung und Ausblick

Direktmethanol-Brennstoffzellen sind für unterschiedliche Anwendungen attraktiv, vor allem jedoch als Batterie- bzw. Akkumulatorsatz. Sie können in verschiedenen Leistungsklassen eingesetzt werden. Bei portablen Anwendungen im Kleinstleistungsbereich wird in den nächsten Jahren der Markteintritt erwartet. Neben der sehr hohen Energiedichte des Methanols besticht die DMFC durch die einfache Handhabung und das problemlose Nachfüllen des Brennstoffs.

Durch weltweite intensive Entwicklungsarbeiten konnten wichtige und beeindruckende Fortschritte in dieser Technologie erzielt werden. Jedoch sind die Eigenschaften der heute auf dem Markt verfügbaren Materialien, besonders die der Membranen, für die Anwendung in DMFC-Systemen noch nicht optimal. Daher sind weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zwingend notwendig, um Direktmethanol-Brennstoffzellen und -Systeme mit hohen Wirkungsgraden und Leistungsdichten zu realisieren. Das Potenzial dieser Technologie kann nur mit neuen optimierten Materialien voll ausgeschöpft werden.



Abbildung 5  
DMFC-Fahrzeug  
„JuMOVE“  
vom FZ Jülich

## Literatur

- [1] A. Hamnett, in: Handbook of Fuel Cells, Volume 1, 2003, 305-322
- [2] Proceedings of the Workshop Fuel Cells for Portable Power, U.S. Department of Energy, Office of Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies, Phoenix, Arizona, January 15-17, 2002
- [3] R. Dillon, S. Scrivivasan, A.S. Arico, V. Antonucci, J. Power Sources 127, 2003, 112-126
- [4] S. Weißhaar, R. Reißner, T. Kaz, E. Gülzow, Proc. of the 2nd European PEFC Forum, Vol. 2, pp. 557-563, Lucerne, Switzerland, 2003
- [5] A. Glüsen, D. Stolten, Chemie Ingenieur Technik 75, 2003, 1591-1597
- [6] M. Ise, K.D. Kreuer, J. Maier, Solid State Ionics 1999, 125, 213
- [7] L. Jörissen, V. Gogel, J. Kerres, J. Garche, J. Power Sources 105, 2002, 267-273
- [8] M. Hilgendorff, K. Diesner, H. Schulenburg, P. Bogdanoff, M. Bron, S. Fiechter, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 5, 2002, 71-81
- [9] S. Adachi, Yamaha Motor Technical Review, 2003, 11, 13
- [10] H. Janßen, M. Nölke, L. Blum, D. Stolten, Proceedings Fuel Cell Seminar 2004, San Antonio, Texas, November 1-5, 2004

# PEM-Brennstoffzellen – Neue Katalysatoren und bionische Aspekte

Prof. Dr.  
Helmut Tributsch  
HMI  
tributsch@hmi.de

## Überblick

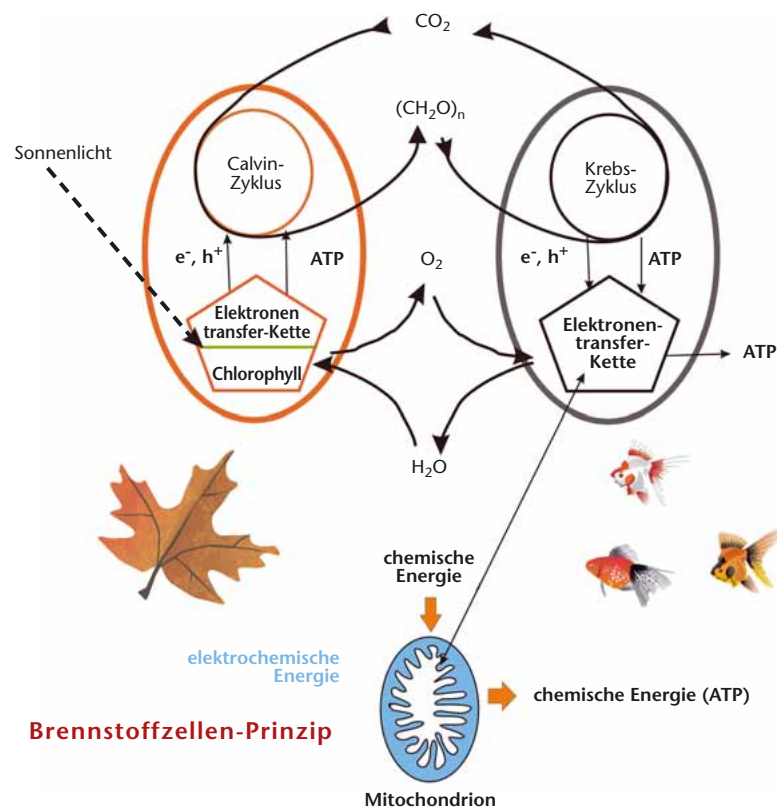
Die bionische Forschungsstrategie versucht, sich an Naturvorbildern zur Bewältigung energietechnologischer Probleme zu orientieren. Für drei technologische Komponenten von PEM-Brennstoffzellen, die hohe Kostenfaktoren darstellen, für Katalysatoren, Protonen-leitende Membranen und für ein Wasserstoff-bereitstellendes System, werden alternative bionische Lösungsvorschläge vorgestellt. Die regenerative Energie-Strategie der Natur ist in vieler Hinsicht ein Vorbild nach dem sich die Industriegesellschaft orientieren sollte. Dabei wird Wasser mit Licht gespalten, der Wasserstoff jedoch letztlich an Kohlenstoffverbindungen angelagert, so dass eine Vielfalt nützlicher Energieträger und che-

mischer Verbindungen hergestellt werden können. Mit elektrochemischer Energie als Zwischenform werden damit alle nötigen Lebensaktivitäten versorgt.

## Die regenerative Energie- strategie der Natur: Vorbild für bionische Forschung

Die regenerative Energiestrategie der Natur (Abb. 1) ist ein naheliegendes Vorbild für eine nachhaltige Energieversorgung einer zukünftigen Industriegesellschaft. Markante Eckpfeiler sind die lichtinduzierte Wasserspaltung, das Ankoppeln von Wasserstoff an Kohlenstoff-

Abbildung 1  
Veranschaulichung  
der biologischen Ener-  
giestrategie: Wichtige  
Elemente sind die  
lichtinduzierte Wasser-  
spaltung, die Anbin-  
dung von Wasserstoff  
an Kohlenstoffverbin-  
dungen und die rever-  
sible Energieumwand-  
lung mit elektroche-  
mischer Energie als  
Zwischenform (Brenn-  
stoffzellen-Prinzip).



verbindungen als Energieträger und die reversible Umwandlung dieser chemischen Energie in alle mögliche andere Energieformen, welche die Lebensaktivitäten bestimmen. Bemerkenswert ist, dass die Natur sowohl bei den Primärprozessen als auch bei den Sekundärprozessen der Energieumwandlung immer elektrochemische Energie als Zwischenform nutzt. Hervorzuheben ist auch die Tatsache, dass viele komplexe Energieumwandlungsreaktionen bei Umgebungstemperatur oder niedriger Körpertemperatur wirksam katalysiert werden können.

Die Energie-Bionik hat es sich zum Ziel gesetzt, von den energietechnologischen Vorbildern der Natur zu lernen. Dazu müssen zunächst einmal die ablaufenden Mechanismen verstanden werden, damit sie mit technisch machbaren und stabilen Materialien reproduziert und für industrielle Anwendungen eingesetzt werden können. Die Natur hat auch das Brennstoffzellenprinzip, die Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie, realisiert. Es funktioniert zum Beispiel in den Kraftwerken der Zellen, den Mitochondrien. Aus demselben energetischen Grund, weswegen Brennstoffzellen Sauerstoff verbrauchen, setzen Lebewesen beim Atmen Sauerstoff um.

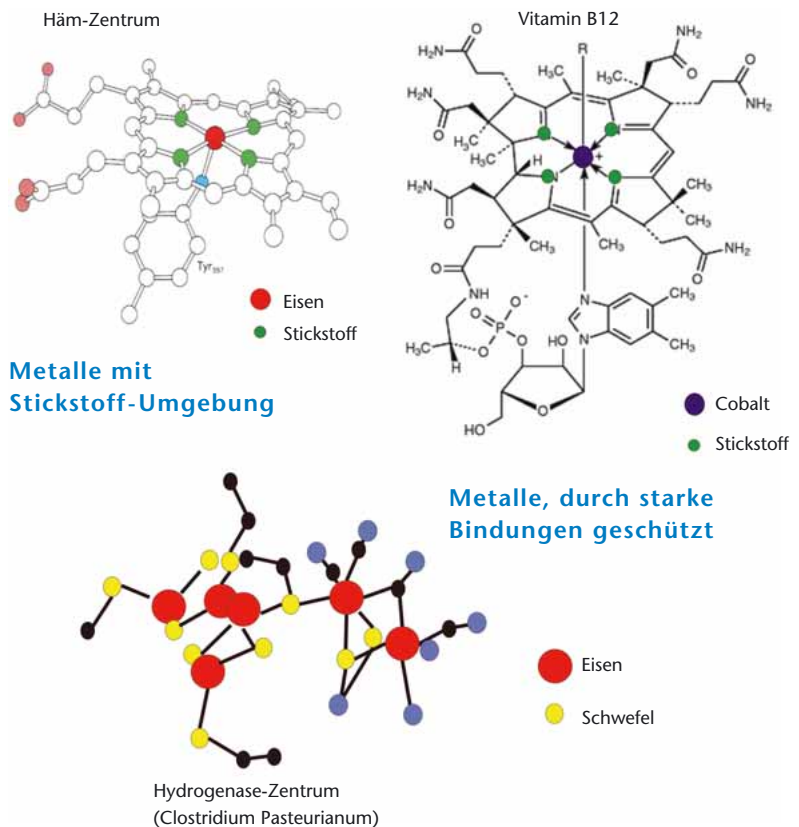
Drei besonders kostenintensive Problemkreise der PEM-Brennstoffzellenforschung wurden ausgewählt, um bionische Lösungsstrategien zu erarbeiten:

1. Ersatz von Platin-Katalysatoren
2. Erschließung alternativer Protonenleiter-Membranen
3. Bereitstellung von regenerativem Wasserstoff.

Es sollen Alternativen aufgezeigt werden, um heute sehr kostenintensive technologische Materialien und Verfahren durch Lösungen zu ersetzen, welche die Evolution entwickelt hat.

## 1. Katalysatoren ohne Edelmetalle

Katalysatoren für Energieumwandlungsprozesse, bei denen mehrere Elektronen übertragen werden müssen, stellen ganz besondere Anfor-

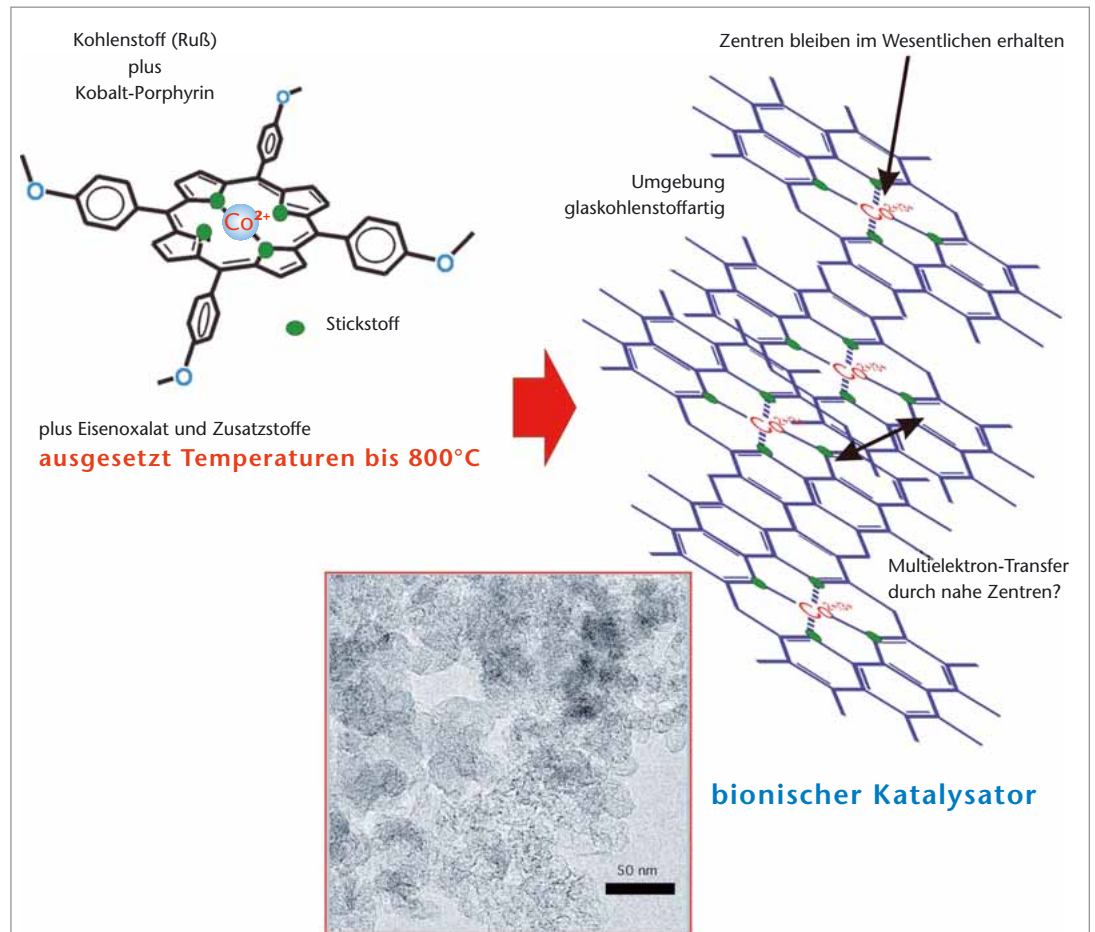


derungen, weil keine ungünstigen Zwischenschritte auftreten dürfen. Edelmetalle bilden dafür geeignete Komplexe und werden daher in der Technologie intensiv eingesetzt. Außerdem umgeht man katalytische Probleme oft durch Prozesse bei höheren Temperaturen.

Im Gegensatz dazu hat die Natur alle ihre Katalyseprobleme unter Verwendung von häufigen Übergangsmetallen gelöst und arbeitet bei niedrigen Temperaturen. Ein Beispiel ist die Cytochrom-Oxidase, die beim Atmungsprozess Sauerstoff in Wasser umwandelt, wie es auch in den Brennstoffzellen geschieht. Die Natur kommt hier mit Eisen- und Kupferzentren aus, die in angepasster molekularer Umgebung wirksam werden. Es fällt auf, dass die Metallzentren bei der biologischen Katalyse häufig von Stickstoffgruppen umgeben sind, wie es beim Porphyrin oder in der Häm-Gruppe (Hämoglobin, Myoglobin, verschiedene Cytochrome) der Fall ist. Beim elektronenübertragenden B12 Vitamin ist Kobalt in einer ähnlichen Stickstoffumgebung wirksam (Abb. 2). Da einfache Zentren von sich aus nicht mehrere Elektronen speichern können, sind in der Regel zwei oder mehrere von ihnen miteinander gekoppelt, so dass Elektronen schnell und

*Abbildung 2*  
 Bionische Vorbilder für Katalysezentren bei Mechanismen der Energieumwandlung. Auffallend ist, dass häufige Übergangsmetalle von Stickstoff umgeben sind oder durch stabil gebundene chemische Gruppen in der Umgebung gegen Oxidation geschützt sind.

**Abbildung 3**  
 Karbonisierung von organischer Molekülstruktur zur Erzielung eines chemisch stabilen Gerüsts für Katalyse-Zentren in Glaskohlenstoff-Umgebung. Diese Zentren sind von molekularer Natur – im Gegensatz zum Platin-Katalysator, dessen Partikel bei gleicher Auflösung deutlich sichtbar wären.



kooperativ nachgeliefert werden können. Beim Studium biologischer, katalytischer Metallzentren fällt auch auf, dass sie durch Absättigung aller möglichen Bindungen regelrecht gegen Oxidationsprozesse geschützt werden. Wenn die Natur z. B. im Hydrogenase-Zentrum des Bakteriums *Chlostridium Pasteuranum* für die Wasserstoffentwicklung Eisen wählt, statt wie in der Technologie Platin, dann sättigt sie die Umgebung der Eisenzentren durch starke CO- oder CN-Bindungen ab. Offensichtlich sollte vermieden werden, dass Sauerstoffmoleküle reagieren und Eisen oxidieren können. In der Regel sind die Katalysezentren zusätzlich von einer Proteinmatrix umgeben, die verschiedenste Aufgaben erfüllt.

Die zentrale bionische Anforderung besteht nun darin, die interessierenden zentralen Katalysestrukturen (Metalle + Stickstoffumgebung) aufrecht zu erhalten, die übrige organisch-biologische Materie aber chemisch zu stabilisieren und zu modifizieren. Dies gelingt, indem man

geeignete metallorganische Moleküle z. B. Eisen oder Kobalt-Porphyrine mit ausgewählten Zusatzchemikalien bzw. auch gaserzeugenden Aufsäumern (z. B. Eisenoxalat) vermischt und auf bis zu 800°C erhitzt. Dadurch bleibt im Wesentlichen die Metall-Stickstoff-Umgebung der Porphyrine erhalten. Die Umgebung wird aber zu stabilem Glaskohlenstoff karbonisiert (Abb. 3) [1].

Die Leistungscharakteristik solcher Elektroden für die Sauerstoffreduktion zeigt Abb. 4. Die Katalyse-Eigenschaften von Platin werden nahezu erreicht, wobei bei 0,7 V gegen Wasserstoff mit Eisen oder Kobalt-Katalysezentren bereits ähnlich hohe Stromdichten erzielt werden. Dabei fiel auf, dass der bionisch konzipierte Katalysator mit nur einem Gewichtsprozent Eisen oder Kobalt auskommt, während der Platin-Katalysator 20 Gewichtsprozent Platin beansprucht. Dies bedeutet, dass die erzielten Katalysezentren aus häufigen Elementen wie Eisen oder Kobalt rund 10-fach aktiver sind als die Platinzentren.

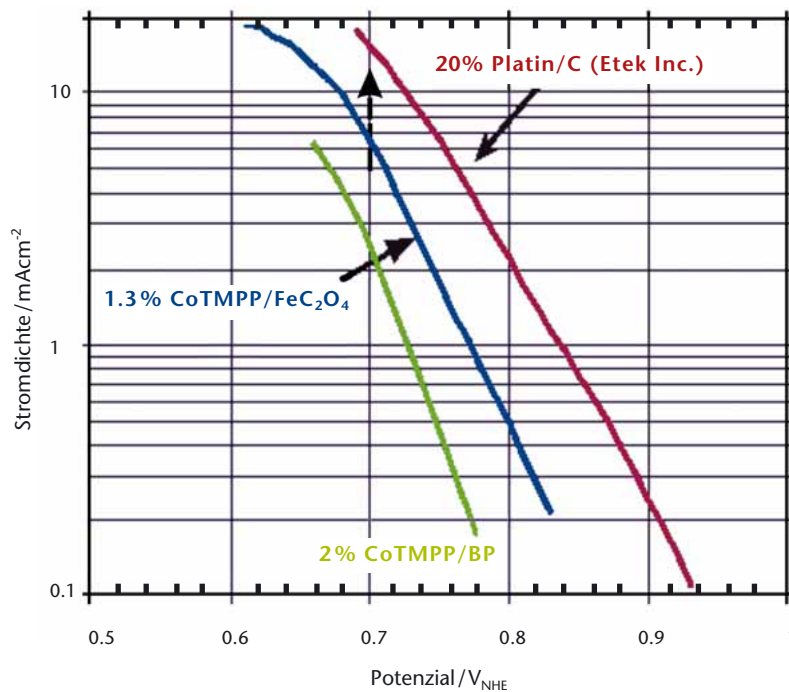


Abbildung 4  
Vergleich der Leistungscharakteristik von Eisen-Kobalt-Katalysatoren mit der von Platin. Die Stromdichten bezogen auf den Metallgehalt sind verglichen mit Platin zehnfach höher.

Es sieht also so aus, als ob man anhand von Zentren aus häufigen Übergangsmetallen ganz neue Erkenntnisse über komplexe katalytische Prozesse gewinnen könnte. Dies unterstützt die Beobachtung, dass, wenn man die Struktur des Katalysators immer feiner macht, also seine reaktive Oberfläche deutlich erhöht, sich die katalytischen Eigenschaften überproportional verbessern. In einer doppelt logarithmischen Auftragung von Katalysestrom gegen gemessene Katalysator-Oberfläche beobachtet man statt einer Neigung von 1, eine Neigung von 2,35 [2]. Modernste Forschungsmethoden sind jetzt nötig, um die Mechanismen zu verstehen und um auf dieser Grundlage zu lernen, die Dichte der Katalysezentren kontrolliert zu verändern.

## 2. Protonenleitende Membranen

Seit vielen Jahren schon sind protonenleitende Membranen für Brennstoffzellen vor allem Perfluorkohlenstoffsulfonsäure (kommerziell NAFION genannt) - ein kostenintensiver Faktor. Sowohl NAFION, als auch konkurrierende Materialien wie PEEK (sulfoniertes Polyetheretherketon) oder das weniger effektive PES (Polyether-Sulfon)

leiten Protonen mit Hilfe ihrer Sulfonsäuregruppen, die im Polymer statistisch verteilt sind und den Protonen Andockstellen liefern.

Auch in der Biologie sind protonenleitende Membranen für die Energietechnologie sehr wichtig. Es stellt sich nun folgende bionische Herausforderung: Welchen Protonenleitmechanismus nutzt die Natur und wie kann man ihn, wenn er sich von den zur Zeit in Brennstoffzellen genutzten unterscheidet, auf künstliche Membranen anwenden? Als bionische Vorbilder (Abb. 5) könnten einerseits salzliebende Bakterien (Halobakterien) dienen, die Licht ernten, um damit Protonen zu pumpen, und so chemische Energie zu gewinnen. Sie nutzen dazu das Protein Bakteriorhodopsin, das Lichtenergie in Strukturänderungen umwandelt, welche die Energie für die Protonenleitung bereitstellen. Wie dies geschieht wird in [3] beschrieben. Protonen werden jedenfalls durch Kanäle geleitet, die von Aminosäuren (Bestandteile des Proteins) berandet werden.

Auch bei der primären Photosynthese oder bei der Energieumwandlung in den Mitochondrien spielen Protonenleitungs Kanäle eine große Rolle. Maßgeblich dabei ist die ATP-Synthase, ein Proteinkomplex, der Protonenströme nutzt um Adenosin-triphosphat (ATP), einen wichtigen biologischen Energieträger zu synthetisieren.

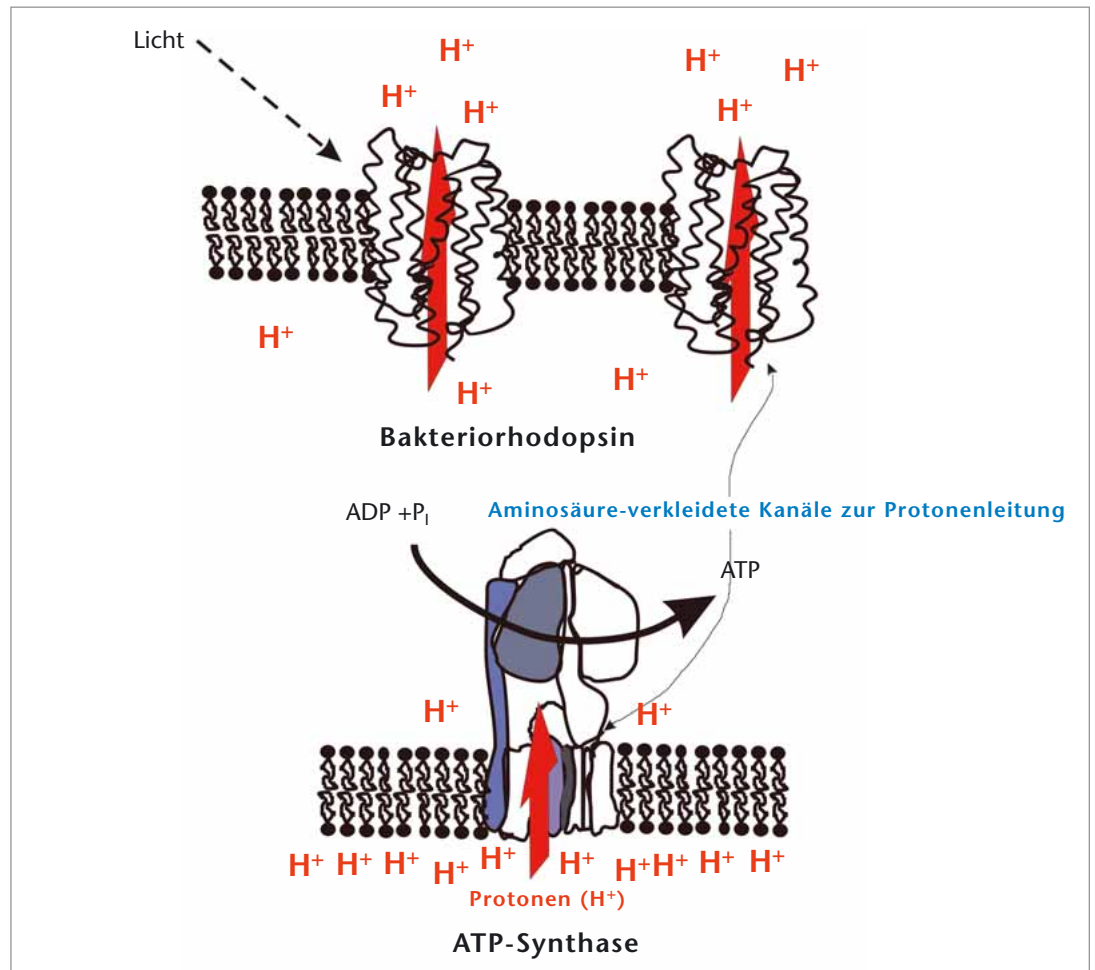


Abbildung 5  
Bionische Vorbilder für Protonenleitung durch Membranen (Bakteriorhodopsin in Halobakterien, CF<sub>0</sub> Komplex der ATP-Synthase) weisen eindeutig auf Aminosäure-berandete Kanäle.

Innerhalb dieser ATP-Synthase ist der so genannte CF<sub>0</sub>-Komplex für die Protonenleitung verantwortlich. Er ist noch nicht vollständig verstanden aber der Kanal, der Protonen leitet, muss von Aminosäuren begrenzt sein. Man weiß übrigens, dass wenn 100 mV an diesem Kanal anliegen, 105 Protonen pro Sekunde geleitet werden, ohne dass Wasser mittransportiert wird. Eine einfache Hochrechnung zeigt, dass makroskopisch auf diese Weise leicht Ströme von Tausenden von Ampere pro Quadratmeter aufrecht erhalten werden könnten, womit die Anforderungen moderner Brennstoffzellen erfüllt wären.

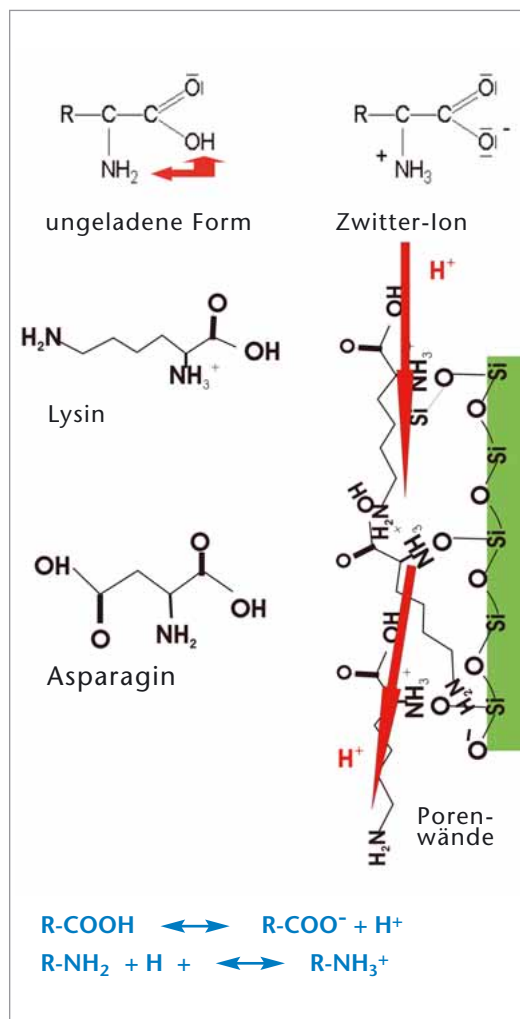
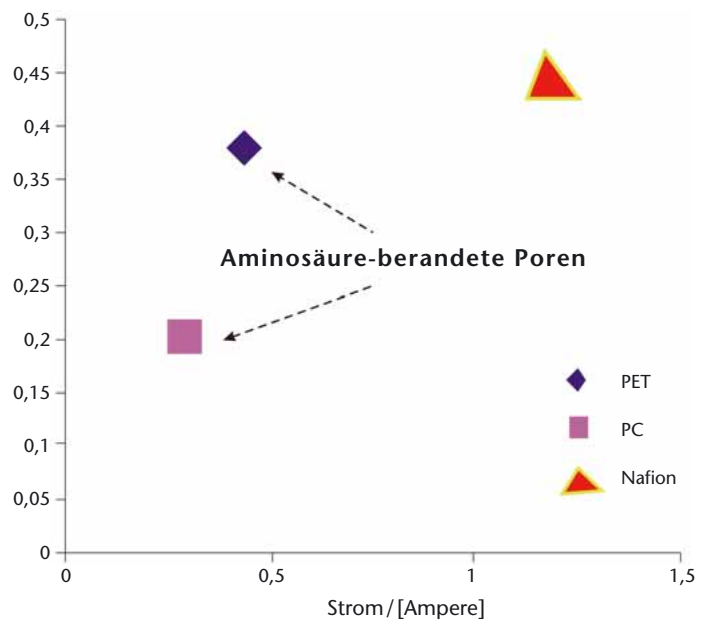
Von Aminosäuren berandete Kanäle sind in der modernen Membran-Technik als Protonenleitwege nicht bekannt. Daher muss man sich Gedanken machen, wie ein solcher Prozess funktionieren könnte. Abb. 6 zeigt zwei der 20 bekannten Aminosäuren. Sie sind dadurch charakterisiert, dass sie neben einer Carboxylgruppe auch wenigstens eine Aminogruppe haben.

Diese beiden können Protonen austauschen, in anderen Worten, Protonen leiten. Ein Proton kann also eine Aminosäure über eine Carboxylgruppe verlassen, die Aminogruppe der nächsten Aminosäure erreichen und dort zur Carboxylgruppe weiterwandern, von wo es zur Aminogruppe des übernächsten Aminosäuremoleküls übergehen kann. Man erkennt also einen rationellen Mechanismus, den die Natur offensichtlich nutzt und optimiert hat.

Der naheliegendste Schritt in Richtung auf eine bionisch konzipierte Membran mit Aminosäureberandeten Poren bestand darin, handelsübliche poröse Membranen entsprechend zu modifizieren. Aus der Nanotechnologie stammt die Erfahrung, dass 15 nm große Silika-Teilchen gut an Polymeroberflächen angelagert werden können. Aminosäuren wiederum lassen sich über ihre Amino- oder Carboxyl-Gruppe ohne weiteres an Silika anbinden. Indem man unter Vakuum silika- und aminosäurehaltige Lösungen

durch poröse Membranen zieht, kann man deren Kanäle auf diese Weise mit Aminosäure verkleiden, was in TEM-Querschnittspräparationen auch nachgewiesen werden kann. Diese mit Aminosäuren modifizierten Membranen wurden in Serie mit einer NAFION-Membran in einer Brennstoffzelle untersucht. Die unbehandelte poröse Membran ließ keine Protonen durch. In Anwesenheit der Aminosäurebeschichtung funktionierte die Brennstoffzelle einwandfrei, was eine erfolgreiche Protonenleitung belegt. Nur ein Teil der Membran (z. B. 40 %) ist mit Poren besetzt. Wenn dies bei der Leistungsabschätzung berücksichtigt wird, ergibt sich, dass die Protonenleitung in einer ähnlichen Größenordnung liegt wie bei NAFION-Membranen [4] (Abb. 7). Vorläufig wurden mit der Aminosäure Lysin und einer porenbesetzten Polyethylenterephthalat (PET)-Membran die besten Erfolge erzielt.

Leistung/[Watt]



Im Hinblick auf eine bessere Durchgängigkeit der Poren, auf die Anbindung der Aminosäuren an die Silika-Teilchen und auf optimale Aminosäure-Kombinationen besteht noch viel Forschungsspielraum. Es gilt nun, ihn zu nutzen. Da es auch wärmeliebende Bakterien gibt, die Protonen-leitende Kanäle dieser Art nahe 100°C nutzen, stehen die Chancen für eine sinnvolle technologische Anwendung gut.

### 3. Tandem-Membran zur direkten solaren Wasserstoff-erzeugung

Pflanzen sammeln bei der Photosynthese keinen Strom, sondern wandeln Licht über elektrochemische Energie direkt in Brennstoffe um (Abb. 8). Während die direkte photoinduzierte Brennstoff-erzeugung nach der ersten Energiekrise in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts noch ernsthaft diskutiert wurde, hat die Hoffnung auf sehr billige Solarzellen die Bemühungen, von der Natur in dieser Hinsicht zu lernen, verdrängt. Trotzdem sind einzelne Initiativen weitergeführt worden, um über zwei Photonenanregungen in hintereinandergeschalteten photovoltaischen Strukturen genügend Energie zu sammeln.

Abbildung 7 ↑ Brennstoffzellen-Leistung mit den Aminosäure-Membranen Lysin (PET) und Asparagin (PC) verglichen mit der NAFION-Membran, aufgetragen als Funktion des Zell-Stromes, bei dem sie vermessen wurden. Bei den Aminosäure-Membranen wurde auf den Porenanteil (ca 40%) umgerechnet, der zum Protonenfluss beitragen kann.

← Abbildung 6 Aminosäuren mit ihren Protonen-aktiven Gruppen (Aminogruppe und Carboxylgruppe) und mögliche Protonen-Übertragungswege entlang von Silika modifizierten Porenkanälen.

Abbildung 8  
Prinzip der photosynthetischen Membran.

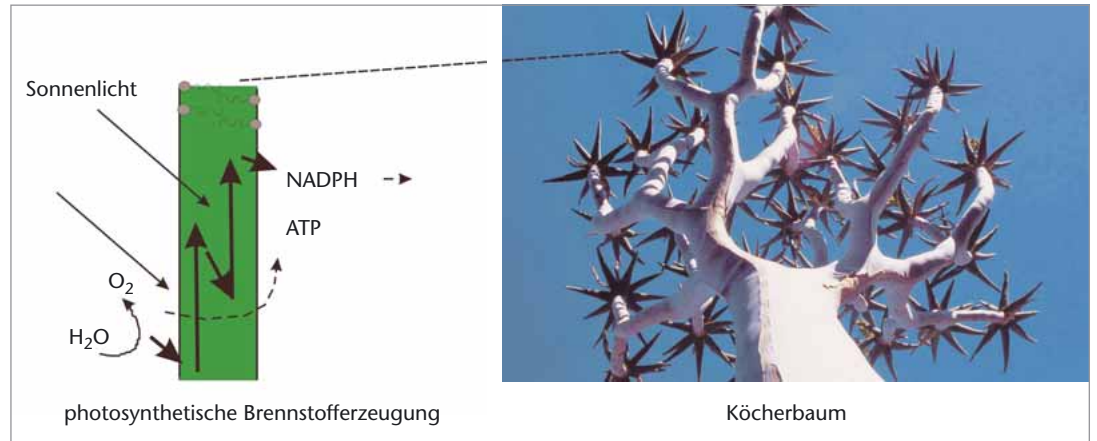
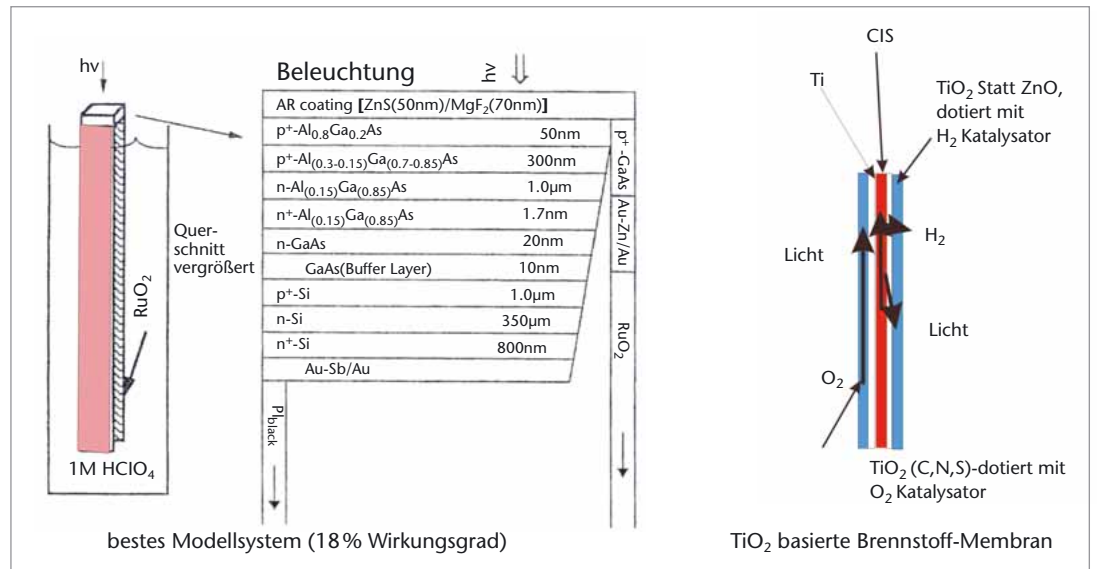


Abbildung 9  
Links: Bisher wirksamstes Tandem Modellsystem zur Wasserstoff-Erzeugung (solare Effizienz 18%) mit zwei hintereinander geschalteten Solarzellen [5]. Rechts: die vorgeschlagene, auf TiO<sub>2</sub> basierende, korrosionsstabile Membran zur Wasser-spaltung.



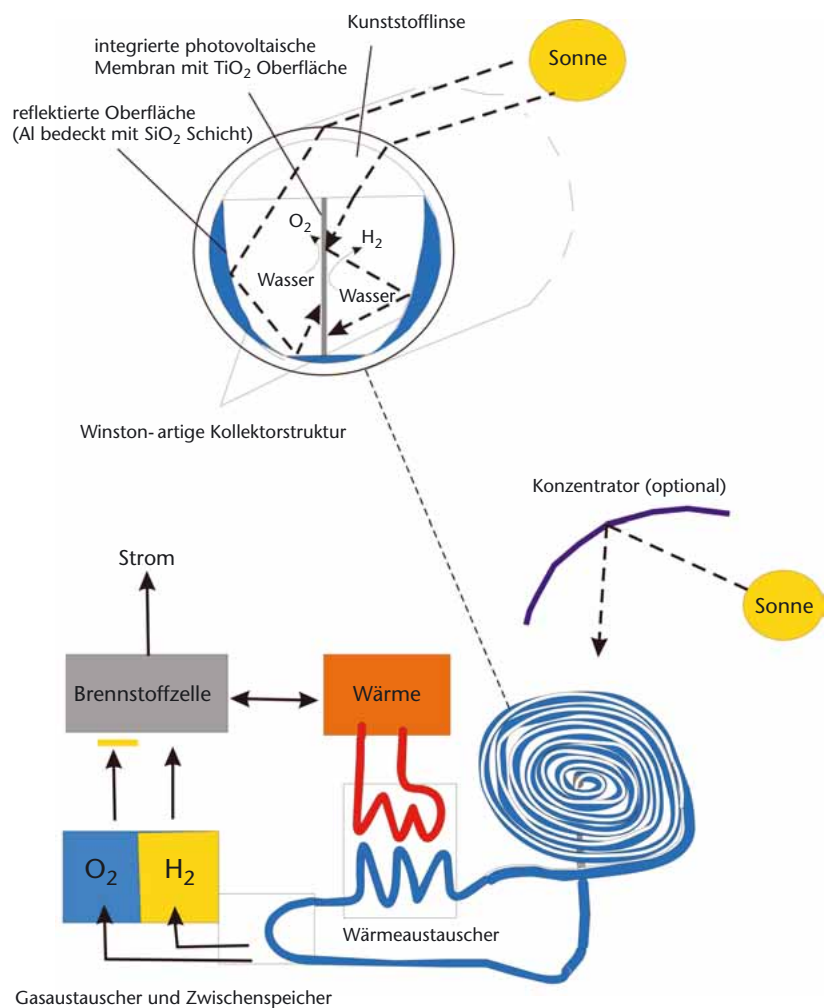
Auf diese Weise wird direkt, d. h. ohne dazwischenliegende Stromsammlung und ohne Nutzung eines spezialisierten Elektrolytors, Wasserstoff aus Wasser erzeugt (Abb. 9). Der Rekord auf diesem Gebiet, erzielte mit einer 20% effizienten Tandem-Photovoltaikstruktur eine solare Effizienz der Wasserstoffenergieerzeugung von 18% [5]. Dies heißt, dass 90% der photovoltaischen Energie über angepasste Katalysatoren direkt in Wasserstoffenergie umgewandelt werden konnte. Dies wäre für ein technisches System im Vergleich mit der Photosynthese, wo auch bei drei Zuckerrohr-Ernten pro Jahr im Jahresmittel nicht mehr als 0,5% der Solarenergie in chemische Energie (Biomasse) umgewandelt werden kann, eine eindrucksvolle Leistung. Es blieb aber das Problem, dass die verwendeten Silizium- und Galliumarsenid-Halbleitermaterialien nicht ohne weiteres in

Kontakt mit Wasser gebracht werden konnten. Um die photosynthetische Membran technisch nachzuempfinden, braucht man Materialien, die im Kontakt mit Wasser reaktiv und gleichzeitig langzeitstabil bleiben können. Es ist schon seit 30 Jahren bekannt, dass TiO<sub>2</sub>, wenn es das ultraviolette Licht aus der Sonnenstrahlung absorbiert, oxidativ mit Wasser reagieren kann und Sauerstoff aus diesem befreit. Bei diesem Prozess entstehen chemische Radikale, die organische Moleküle zu CO<sub>2</sub> und Wasser oxidieren können. Diese Eigenschaft wird in letzter Zeit immer mehr zur Herstellung selbstreinigender Oberflächen genutzt. Als kürzlich berichtet wurde, dass bei Kohlenstoff- oder Stickstoffdotierung von TiO<sub>2</sub> dieses Material auch im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums des Solarlichtes photoempfindlich wird und mit Wasser reagiert [6, 7], schien der

Zeitpunkt für den Versuch, eine wasserstabile photosynthetische Membran zu entwickeln, gekommen zu sein.

Abb. 9 zeigt die am HMI entwickelte Struktur. Eine Titanfolie wird auf der einen Seite oxidiert und mit Dotierstoffen sowie einem Katalysator versehen. Auf der anderen Seite wird eine stark vereinfachte CuInS<sub>2</sub> (CIS)-Solarzelle aufgesputtert. Sie enthält aber keine stromsammelnde Struktur. Auch wird die für Dünnschicht-Solarzellen typische, stromsammelnde Zinkoxid-Schicht durch Titandioxid ersetzt, das zwar schlechter Elektronen leitet aber in diesem Fall die Elektronen lediglich durch die Membran hindurch zur Wassergrenzfläche transportieren muss, wo im Titanoxid auch Katalysatoren für die Wasserstoffentwicklung eingebracht sind. Auf diese Weise liegt eine Membran vor, die auf beiden Seiten von Titanoxid begrenzt ist, das bekanntlich thermodynamisch stabil ist. Die Elektronen, die auf der einen Seite dem Wasser entnommen werden, werden in zwei Schritten (im Titanoxid und in der vereinfachten CIS-Solarzelle) angeregt, um anschließend dem Wasser zugefügt zu werden, aus dem sich Wasserstoff entwickelt. Leider hat sich die Hoffnung auf im sichtbaren Spektralgebiet photoaktives N oder C dotiertes Titanoxid für die Wasserspaltung bisher nicht bestätigt [8], so dass weitere TiO<sub>2</sub>-Materialstrategien erforscht werden müssen. Nichtsdestoweniger funktioniert die brennstoff-erzeugende Membran im Prinzip. Aber es sind in Richtung realistischer Energieumsätze noch größere Forschungsherausforderungen zu bewältigen.

Ein bionisch-technisches Modell einer photosynthetischen, brennstoff-erzeugenden Membran allein reicht für eine realistische neue Technologie nicht aus. Die Technik kann sich eine so hochentwickelte Brennstofflogistik, wie die der Pflanzen, nicht leisten, weil Selbstorganisationsprozesse noch nicht beherrscht werden. Die einfachste Geometrie, in der auch der Brennstoff-Transport gut gehandhabt werden kann, ist in Abb. 10 dargestellt. Wir erkennen einen Schlauch oder ein Kabel, in dem die brennstoff-erzeugende Membran so eingepasst ist, dass sie zwei Wasserräume trennt. An der Oberseite ist eine durchsichtige Kunststoffbahn in Form einer optischen Linse gefertigt. Durch diese dringt das Sonnenlicht ein und kann, reflektiert durch eine winstonkolektorartige reflektierende



Gasaustauscher und Zwischenspeicher

Kontur, das Licht ganztägig auf die photosynthetische Membran lenken. Man braucht den Schlauch nur in Form einer Schnecke auszulegen, um einen flächenförmigen Kollektor zu erzielen, der das Licht in die Schlauchstruktur einlässt, die mit dem durchströmenden Wasser Wasserstoff und Wärme zu den entsprechenden Austauschsystemen führt. Solche Strukturen könnten einmal auf unseren Dächern direkt Wasserstoff für Brennstoffzellen bereitstellen. Man erkennt, dass bei dieser Technologie die Kabelindustrie der geeignete Kooperationspartner wäre. Verglichen mit der Wasser-Elektrolyse durch Photovoltaik-Strom ergeben sich eindrucksvolle Chancen zur Kostenreduktion. Die TiO<sub>2</sub> Materialkosten sind niedrig, die Solarzelle verzichtet auf Stromsammelstrukturen und die hochleitende Zinkoxid-Schicht. Eine Versiegelung der Membran erübrigt sich und es werden weder elektrische Leitungen noch eine

Abbildung 10 Technologische Realisierung einer direkten, lichtinduzierten Wasserstoffproduktion für Brennstoffzellen mittels einer in ein Energie-Kabel integrierten Brennstoff-Membran. Ein zu einer Schnecke zusammengerolltes Kabel ergibt den solaren Kollektor, der Wasserstoff und Wärme liefert.

Elektrolyse-Einrichtung benötigt. Auch ist der photoelektrochemische Prozess energetisch effizient, weil die reaktive  $\text{TiO}_2$ -Fläche groß und die Stromdichte klein ist.

## Ausblick

Noch ist diese Technologie eine Zukunftsvision. Aber es lohnt sich, über die Wege der Natur nachzudenken. Schließlich waren es im Prinzip analoge photokatalytische Prozesse in der photosynthetischen Membran, welche die Existenz höheren Lebens ermöglichten und auch die Masse der fossilen Brennstoffe ansammelten. Leider fehlt die Technologie der photokatalytischen Wasserspaltung in allen Zukunftsprognosen der Solarenergie. Aus diesem Grund wird diese Technologie zur Zeit nicht gefördert.

Die Beispiele aus der Energie-Bionik zeigen aber dass es sinnvoll ist, den Entwicklungstendenzen der Natur zu folgen, um schneller zu relevanten, für den Menschen nutzbaren Technologien zu gelangen. Gerade bei der Entwicklung nachhaltiger Energietechnologien, wo die Menschheit wegen der Umweltproblematik keine Zeit zu verlieren hat, sollte man die lange Evolutionserfahrung der Natur nutzen.

## Literatur

- [1] M. Hilgendorff, I. Dorbandt, H. Schulenburg, M. Bron, S. Fiechter, P. Bogdanoff, H. Tributsch, Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial für die selektive Sauerstoffreduktion und Verfahren zu seiner Herstellung. Patent: DE 101 32 490 A 1, Offenlegungstag: 30.01.2003
- [2] P. Bogdanoff, I. Herrmann, M. Hilgendorff, I. Dorbandt, S. Fiechter, H. Tributsch: Probing Structural Effects of Pyrolysed CoTMPP-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction via New Preparation Strategies. New Materials for Electrochemical Systems, 7 (2004) 85-92
- [3] H. Tributsch, L. Pohlmann, Synergetic Mechanisms in Energy and Signal Transduction: Photo Oscillating Proton Transport in Bacteriorhodopsin, J. Theoretical Biology 178 (1996) 17-28
- [4] H.-J. Leem, J. Rojas-Chapana, S. Fiechter, H. Tributsch, Bio-Analogue Amino Acid Lined Proton Conducting Channels for Fuel Cell Membranes. In Vorbereitung
- [5] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, Efficient Solar Water Splitting, Exemplified by  $\text{RuO}_2$ -Catalyzed AlGaAs/Si Photoelectrolysis, J. Phys. Chem. B, 104, (2000) 8920-8924
- [6] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, Science 293 (2001) 269
- [7] S.U.M. Khan, M. Al-Shary, W.B. Ingler Jr., Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub>, Science 297 (2002) 2243
- [8] B. Neumann, P. Bogdanoff, H. Tributsch, S. Sakthivel, H. Kisch, Electrochemical Mass Spectroscopic and Surface Voltage Studies of Catalytic Water Oxidation by Undoped and Doped Titania, J. Phys. Chem. B. eingereicht