

Unsere Serie über die Technik elektrischer Energiespeicher geht weiter: der Silber-Zink-Akku und die Brennstoffzelle.

Der Silber-Zink-Akku

Der Silber-Zink-Akku sollte eigentlich in dieser Artikelserie nicht näher beschrieben werden, da er nur wenige Lade- und Entladezyklen erlaubt und zu Auskristallisierungen auf der Zink-Elektrode (Dendritenbildung) und dadurch hervorgerufenen inneren Kurzschlüssen neigt. Nach neuesten Forschungen sind diese Probleme nun aber weitgehend ausgeräumt und der Silber-Zink-Akku muss als ernst zu nehmende Konkurrenz zum Lithium-Ionen-Akku betrachtet werden.

In seiner klassischen Grundform besteht der Silber-Zink-Akku aus einer positiven Elektrode (entladen: Silber Ag; geladen: Silberoxid AgO) und einer negativen Elektrode (entladen: Zinkhydroxid Zn(OH)<sub>2</sub>; geladen: Zink Zn) in Kalilauge (KOH, typ. Dichte 1,4 g/cm<sup>3</sup>). Die Klemmenspannung einer geladenen Zelle liegt bei 1,5 bis 1,6 V.

Die elektrochemischen Reaktionen zeigt Gleichung (6). Dabei

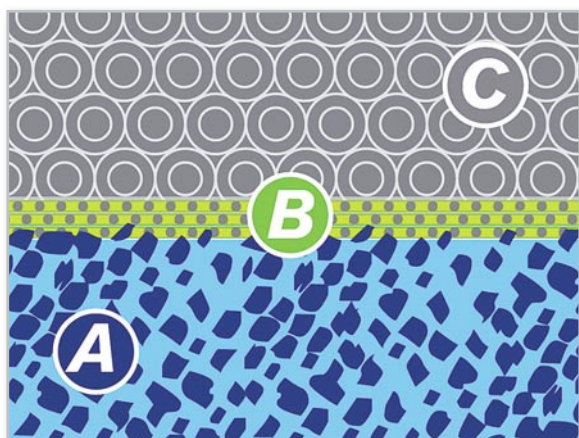


Bild 18: Der Schichtenaufbau einer Silber-Zink-Zelle

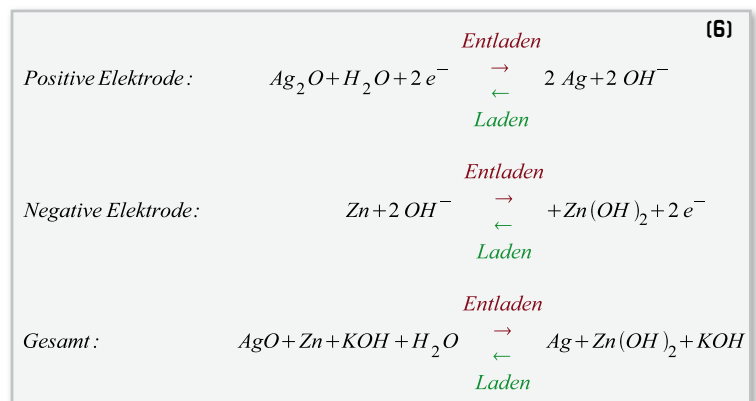
fällt an der Gesamtreaktion auf, dass beim Laden Wasser (H<sub>2</sub>O) entsteht, wodurch der Elektrolyt an Dichte (Konzentration) verliert. Hier ist (umgekehrt wie beim Bleiakkumulator) ein verdünnter Elektrolyt das Kennzeichen einer geladenen Zelle.

Die kalifornische Zpower Inc. (bis Mitte 2008 Zinc Matrix Power) beschreibt auf ihrer Homepage den Aufbau ihrer Silber-Zink-Zellen wie folgt (Abbildung 18):

**A:** Die negative Elektrode (Zink-Anode) ist ein Polymer-Zink-Verbundmaterial, welches formstabil ist und ein Dendritenwachstum hemmt. Das wirkt der Bildung innerer Kurzschlüsse entgegen.

**B:** Der Separator ist ein Folienschichtenstapel mit mehreren Aufgaben. Zum einen hindert er Dendriten am Durchtritt zur negativen Elektrode und vermeidet dadurch die gefürchteten inneren Kurzschlüsse. Zum anderen erlaubt er die freie Ionenbewegung von der Kathode zur Anode und schützt die Silber-Katode vor einer Degeneration.

**C:** Die positive Elektrode (Silber-Katode) besteht aus mit



Nanopartikeln beschichtetem Silber, was die Leitfähigkeit steigert und somit den Innenwiderstand herabsetzt.

Das Ergebnis ist ein Akkumulator, der bis zu 40 % mehr Energie speichern kann als ein gleich großer Lithium-Ionen-Akku (Abbildung 19). Durch den wässrigen Elektrolyten und einen Verzicht auf das hoch reaktive Lithium sind Silber-Zink-Akkus von Natur aus sicher. Explodierende oder brennende Laptops mit Lithium-Ionen-Akkus, wie man sie unter [http://blogs.computerworld.com/exploding\\_laptop\\_cinema](http://blogs.computerworld.com/exploding_laptop_cinema) betrachten kann, sind unmöglich.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Umweltfreundlichkeit. Ausgediente Silber-Zink-Akkus können bis zu 95 % hochrein in ihre Bestandteile zerlegt und diese für die Herstellung neuer Akkus wiederverwendet werden.

Dabei wird nur 20 % der Energie benötigt, die der bergmännische Abbau der Metalle erfordert. Das Recycling von Lithium-Ionen-Akkus erzeugt dagegen Stoffe, die nicht ausreichend sauber sind, um in die Produktion neuer Akkus fließen zu können. Deshalb muss bei der Herstellung stets neu abgebautes Lithium im Produktionsprozess eingesetzt werden. Nach Angaben von ZPower wird die Energiedichte der Silber-Zink-Zelle von heute schon 500 Wh/l in wenigen Jahren auf 750 Wh/l anwachsen und damit den Lithium-Ionen-Akku weit hinter sich lassen.

## Die Brennstoffzelle

Der Begriff Brennstoffzelle ist die im Sprachgebrauch übliche Kurzform für die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle. Die Brennstoffzelle wandelt chemische in elektrische Energie um und zählt deshalb zu den galvanischen Elementen. Allerdings



**Bild 20:** 1838 wies Christian Friedrich Schönbein das Grundprinzip der Brennstoffzelle nach.



**Bild 21:** William Robert Grove baute die erste gebrauchstüchtige Wasserstoffzelle.



**Bild 19:** Labormuster eines Silber-Zink-Akkus

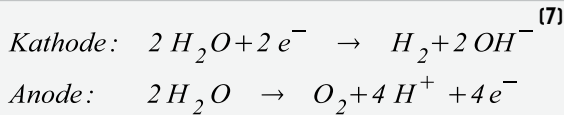
hat sie die chemische Energie nicht gespeichert, sondern erhält sie in Form von Brennstoffen zugeführt, die sie über eine „kalte Verbrennung“ direkt in elektrische Energie umwandelt.

## Geschichtliches

Bereits im vorletzten Jahrhundert hatte sich Christian Friedrich Schönbein (1799–1868) (Abbildung 20) als Professor für Physik und Chemie an der Universität Basel mit der Frage beschäftigt, ob es möglich sei, die chemische Energie des Knallgases (Anmerkung: eine explosionsfähige Mischung aus Wasserstoff und Sauerstoff) direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Dies wäre die Umkehrung des Elektrolysevorgangs, also die Zerlegung von Wasser mittels elektrischer Energie in Wasserstoff und Sauerstoff.

1838 wies Schönbein das Grundprinzip der Brennstoffzelle mit einem Experiment nach. Er zeigte, dass zwischen zwei von Wasserstoff und Sauerstoff umspülten Platindrähten in einer Elektrolytflüssigkeit eine Spannung entsteht. Seine Entdeckung veröffentlichte er im Januar 1839 im *Philosophical Magazine*. Der britische Jurist und Naturforscher William Robert Grove (1811–1896) (Abbildung 21) folgte nur einen Monat später mit einem Aufsatz in der gleichen Zeitschrift, in dem er postulierte, dass durch die Kombination von Wasserstoff und Sauerstoff elektrischer Strom zu gewinnen sei. Noch im gleichen Jahr trafen sich Schönbein und Grove zu gemeinsamen Experimenten in England und begannen eine umfangreiche Korrespondenz. Heute wird Schönbein allgemein als der Entdecker des Brennstoffzelleneffekts angesehen und Grove als Konstrukteur der ersten praktischen Brennstoffzelle, des Grove'schen Elements (Abbildung 22). In Abbildung 22 rechts sind vier einfache Brennstoffzellen bestehend aus je einem mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllten Röhrchen mit Platinelektrode in Reihe geschaltet. Mit der Summenspannung wird ein Elektrolyseur betrieben, der Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt. Links ist eine praktische Ausführung eines Grove'schen Elements zu sehen. Erst 1893 gelang es dem Elektrochemiker Friedrich Wilhelm Ostwald (1853–1932), die Prozesse in der Zelle theoretisch exakt zu erklären.

Die im Elektrolyseur und den Brennstoffzellen ablaufenden Vorgänge fasst Abbildung 23 aus einer äußeren Sicht zusammen. Die chemischen Reaktionen an Anode und Katode



des Elektrolyseurs bei der Spaltung von Wasser erklärt Gleichung 7.

Die Vorgänge in der Brennstoffzelle sind etwas komplexer (Gleichung 8). Zunächst wird an der Kathode Sauerstoff reduziert, d. h., er wird durch Elektronenaufnahme in Sauerstoffionen gewandelt. An der Anode gibt der Wasserstoff Elektronen ab (Oxidation), die über den Verbraucher zur Kathode fließen und dabei elektrische Arbeit verrichten. Die positiv geladenen Sauerstoffprotonen verbinden sich mit den Wasserstoffionen zu Wasser.

Von außen betrachtet haben sich Wasserstoff und Sauerstoff unter Freisetzung von Elektronen zu Wasser vereinigt. Dabei wird theoretisch genau die Energie frei, die zur elektrolitischen Zerlegung von Wasser in seine Bestandteile notwendig ist. Der herkömmliche Weg zur Stromgewinnung hätte über die Verbrennung von Wasserstoff in einer Verbrennungsmaschine (Energiewandlung: thermisch → mechanisch) und durch diese zum Antrieb eines Generators (Energiewandlung: mechanisch → elektrisch) geführt. Diese zwei mit Verlusten, Geräuschen und Verschleiß verbundenen Zwischenstufen spart man sich bei der „kalten Verbrennung“ in der Brennstoffzelle.

### Bauformen von Brennstoffzellen

#### AFC

Der älteste praktisch eingesetzte Brennstoffzellentyp ist die alkalische Brennstoffzelle (AFC: Alkaline Fuel Cell). Sie entspricht Groves' Konstruktion, hat aber einen alkalischen Elektrolyten, meist wässrige Kalilauge KOH. Bei einer Arbeitstemperatur um 80 °C verarbeitet sie hochreinen Wasserstoff und Sauerstoff. Sie ist sehr empfindlich gegen Kohlendioxid CO<sub>2</sub>, welches den Elektrolyten und die Katalysatorelektroden zerstört. Deshalb ist der Betrieb mit Luftsauerstoff nicht möglich, wodurch dieser Brennstoffzellentyp im Alltag keine große Bedeutung erlangt hat. In der Weltraumfahrt und in Unterseebooten, wo die teuren Anforderungen an die Reinheit des Sauerstoffs keine ausschlaggebende Rolle spielen, kommt die AFC wegen ihres hohen Wirkungsgrades (ca. 63 %) und der erzielbaren elektrischen Leistungen (bis 100 kW) dagegen oft zum Einsatz.

#### PEMFC

Die heute am häufigsten verwendete Brennstoffzelle der

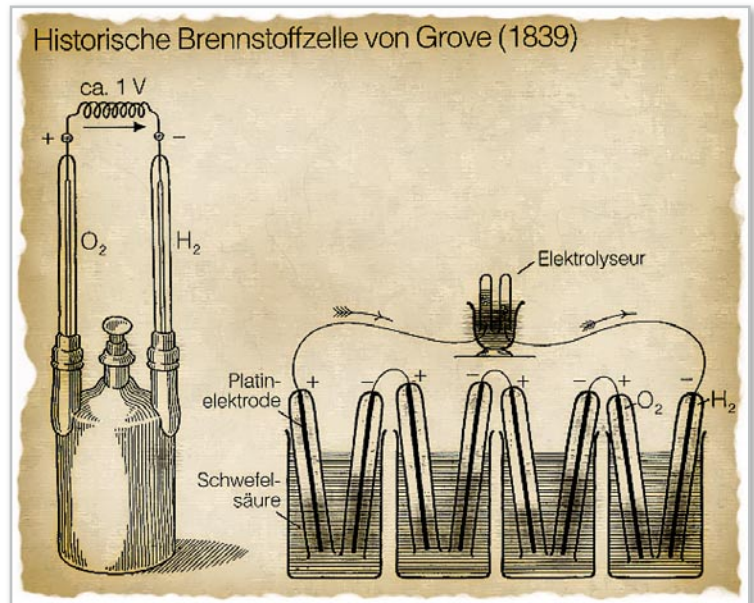
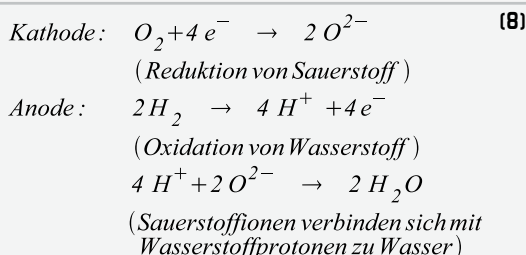


Bild 22: Das Grove'sche Element und die Reihenschaltung von elementaren Wasserstoffzellen zum Betrieb eines Elektrolyseurs (Quelle RWE).

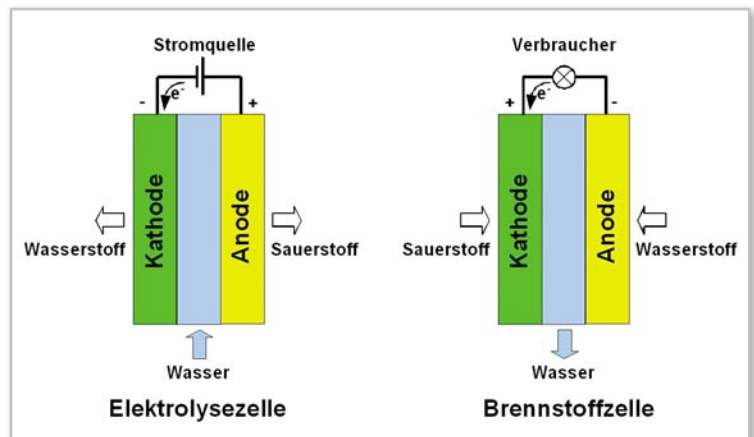


Bild 23: In einer Brennstoffzelle laufen die umgekehrten Vorgänge wie in einer Elektrolysezelle ab.

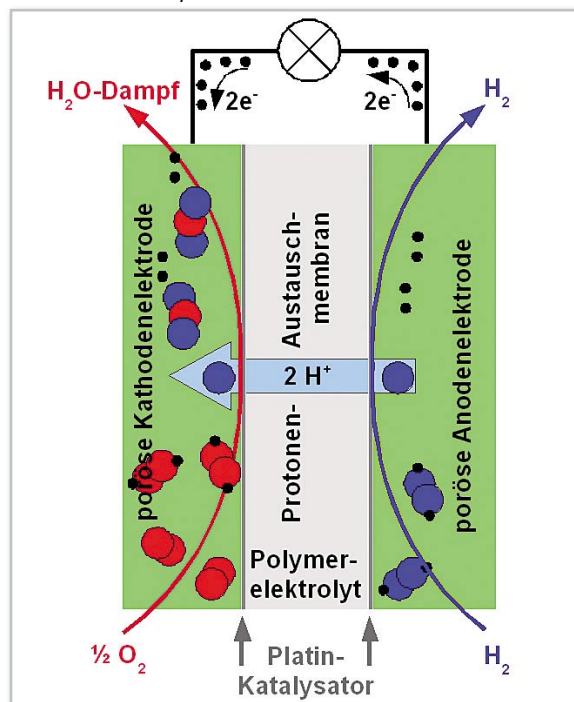
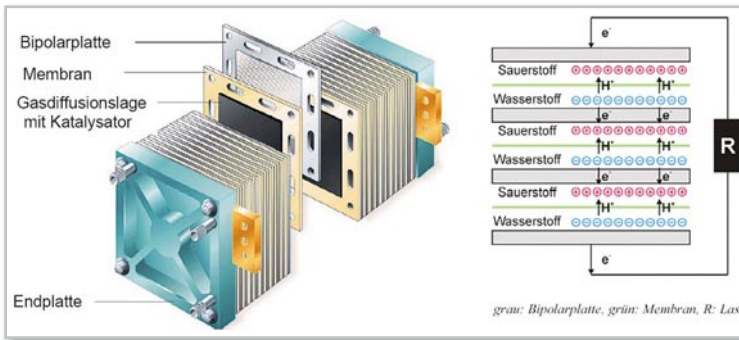
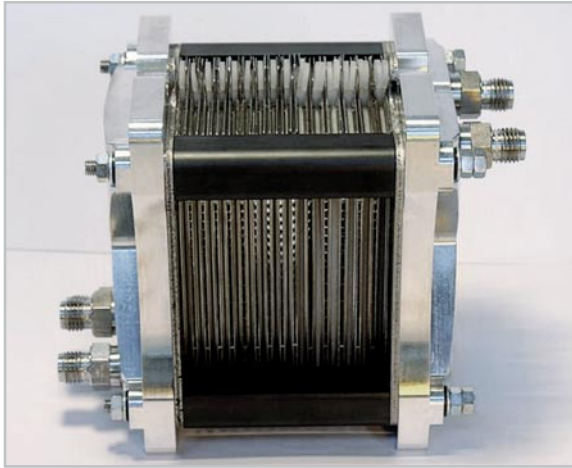


Bild 24: Das Brennstoffzellenprinzip: Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich zu Wasser. Dabei werden Elektronen freigesetzt.



**Bild 25:** Brennstoffzellen werden zu einem Stapel (Stack) angeordnet, um höhere Ausgangsspannungen zu erzielen.



**Bild 26:** BZ-Stack der BASF

Niedertemperaturklasse ist die PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) (Abbildung 24). Sie ist durch poröse Elektroden gekennzeichnet, die von Wasserstoff (Anode) bzw. Sauerstoff (Katode) durchströmt werden, und benötigt keinen hochreinen Sauerstoff, sondern kann mit Luftsauerstoff betrieben werden. Dabei wird der Wasserstoff oxidiert (Elektronenabgabe!) und die entstehenden Wasserstoffprotonen diffundieren durch die Austauschmembran zur Katode. Die abgegebenen Elektronen fließen im äußeren Stromkreis durch die Last zur Katode, wo sie sich mit dem Sauerstoff der Verbrennungsluft zu Sauerstoffionen verbinden. Diese wiederum reagieren mit den Wasserstoffprotonen zu Wasser. Die Austauschmembran hat zwei zentrale, aber gegensätzliche Funktionen. Zum einen muss sie gasdicht, zum anderen für

die Wasserstoffprotonen durchlässig sein. Trennt die Membran die Teilreaktionen an den Anode und Katode nicht sauber voneinander, so kann durch das Zusammentreffen von Wasserstoff- und Sauerstoffgas Knallgas entstehen und die Zelle explodieren.

In der Praxis kommen an Anode und Katode unterschiedliche Katalysatoren zum Einsatz. Ihre Aufgabe ist es, die Reaktionsprozesse zu beschleunigen. Dies kann Platin hervorragend. Im Idealfall erledigt es seine Aufgabe, ohne dabei mit einem der beteiligten Stoffe eine Verbindung einzugehen. Leider ist Platin teuer, kann leicht durch Kohlenmonoxid-Nebenprodukte „vergiftet“ werden und dadurch seine Wirkung verlieren. Deshalb versucht man, Platin durch andere Katalysatormetalle zu ersetzen.

Weil die beschriebene Anordnung nur eine Zellenspannung von typisch 0,8 V aufweist, werden solche Zellen gestapelt (Abbildung 25) (Quelle: Celanese Corporation). Der entstehende Stapel (Stack) hat dann bei Verwendung von 20 Einzelzellen eine Klemmspannung von etwa 16 V. Ein Beispiel für einen solchen PEMFC-Stack zeigt Abbildung 26 (Quelle: BASF Fuel Cell GmbH).

Der Wirkungsgrad der PEMFC kann bis zu 70 % betragen, d. h., über zwei Drittel der im Brennstoff  $H_2$  enthaltenen chemischen Energie werden in elektrische gewandelt. Die PEMFC wird in Elektrofahrzeugen, Blockheizkraftwerken, U-Booten, in der Raumfahrt und als Batterieersatz verwendet. Sie verrichtet ihre Arbeit lautlos und abgasfrei.

## Weitere Brennstoffzellentypen

Wie in Abbildung 27 gezeigt, gibt es weitere Brennstoffzellentypen, die sich durch andere Elektrolyten und die damit verbundenen höheren Reaktionstemperaturen auszeichnen. Allen ist gemeinsam, dass der Stromkreislauf im Inneren der Zelle durch Ionenwanderung und außerhalb der Zelle über einen Elektronenfluss durch einen Lastwiderstand stattfindet.

## Warum Brennstoffzellen?

Es gibt eine Reihe von Gründen für den Einsatz von Brennstoffzellen. Der heute wohl wichtigste ist im Klimaschutz – konkret in der Vermeidung eines übermäßigen Treibhauseffekts – zu sehen. Der Energiebedarf des Menschen für Industrie, Wohnen und Mobilität hat die fossilen Reserven bereits weitgehend erschöpft und dabei eine Vielzahl von Schadstoffen in die Atmosphäre abgegeben.

In dieser Hinsicht ist die Brennstoffzelle geradezu vorbildlich. Im Vergleich mit einem Gasmotor mit Katalysator und einer Gasturbine ist ihr Ausstoß von Stickoxid ( $NO_x$ ), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen viel geringer (Abbildung 28) (Quelle: MPI für Festkörperforschung Stuttgart). Stickoxide und Kohlenwasserstoffe verlassen in großen Mengen Fabrikschornsteine und Autoauspuffe, um bei intensiver Sonnenstrahlung in einer komplizierten Reaktionskette Ozon zu bilden. Die Folgen wie Augenreizungen und Atembeschwerden, Warnungen vor körperlicher Anstrengung und Fahrverbote machen die Gefahren erhöhter Ozonkonzentrationen drastisch klar. Aber auch die  $CO_2$ -Konzentration in der Atmosphäre stieg in den letzten Jahrzehnten bedenklich an.

Brennstoffzellentyp	Temperatur (°C)	Elektrolyt	Funktion		
			Anode	leitendes Ion	Kathode
AFC (Alcaline Fuel Cell, alkalische BZ)	< 90	Kalilauge	$H_2 \rightarrow OH^- \leftarrow O_2$		
PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell, Polymerelektrolytmembran-BZ)	< 90	Membran	$H_2 \rightarrow H^+ \leftarrow O_2$		
DMFC (Direct Methanol Fuel Cell, Direktmethanol-BZ)	80-130	Membran	$CH_3OH \rightarrow H^+ \leftarrow O_2$		
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell, Phosphorsäure-BZ)	200	Phosphorsäure	$H_2 \rightarrow H^+ \leftarrow O_2$		
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell, Schmelzkarbonat-BZ)	650	Karbonatschmelze	$CH_4 \rightarrow CO_3^{2-} \leftarrow O_2$		
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell, Festoxid-BZ)	800-1000	Keramik	$CH_4 \rightarrow O^{2-} \leftarrow O_2$		

**Bild 27:** Brennstoffzellentypen und ihre wichtigsten Parameter

1957 begann der amerikanische Chemiker Charles David Keeling auf dem 4170 m hohen Vulkan Mauna Loa auf Hawaii mit der Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre. Die nach Keeling benannte Kurve (Abbildung 29) zeigt einen Anstieg von 315 ppmv auf heute etwa 385 ppmv, (ppmv: parts per million by volume), also um etwa 22 %. Darin sehen nahezu alle Klimawissenschaftler die Hauptursache für die globale Erwärmung mit all ihren negativen Folgen wie Abschmelzen der Polkappen und Gletscher, Wetterextreme, Überschwemmungen ... Abhilfe könnte der Einsatz von Brennstoffzellen unter Verwendung von möglichst CO<sub>2</sub>-neutral gewonnenem Wasserstoff schaffen.

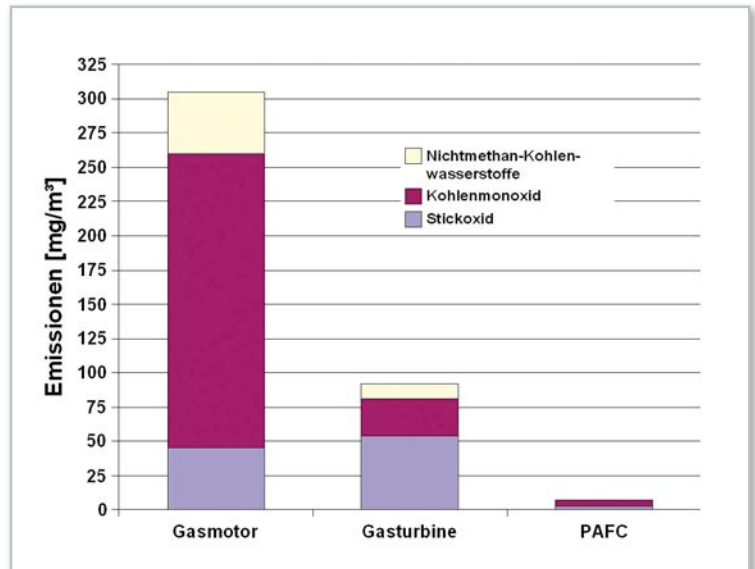
Schätzungen sagen die Reichweiten wirtschaftlich gewinnbarer Energieträger bei heutigem Verbrauch so voraus: 40 Jahre Öl und Uran, 60 Jahre Erdgas, 150 Jahre Steinkohle, 200 Jahre Braunkohle. Die Brennstoffzelle kann durch ihren hohen Wirkungsgrad helfen, die verbleibende Nutzungsdauer fossiler Brennstoffvorräte zu verlängern. Zum Beispiel ist die Gewinnung von Wasserstoff aus Erdgas, Kohle oder Biomasse in Reformatoren zum Betrieb von H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Brennstoffzellen sehr effizient möglich. Dabei nimmt das Verfahren der norwegischen Kvaerner Engineering S. A. eine besondere Rolle ein, weil es nahezu emissionsfrei (insbesondere ohne CO<sub>2</sub>-Anfall) Kohlenwasserstoffe wie Erdgas und Öl in Wasserstoff und Reinstkohle (Aktivkohle) spaltet. Eine seit 1992 arbeitende Pilotanlage schafft unter Berücksichtigung aller potenziell verwertbaren Produkte einen Wirkungsgrad von nahezu 100 %, wovon etwa 48 % im Wasserstoff, 10 % im Heißdampf und die restlichen 40 % in der Aktivkohle stecken.

Eine andere Möglichkeit ist die elektrolytische Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff (Elektrolyseur) gemäß Gleichung (7). Die dafür erforderliche elektrische Energie lässt sich aus nachhaltigen Quellen wie Sonne, Wind oder Wasserkraft gewinnen. So würden – rein rechnerisch – etwa 6 % der in das Gebiet der Sahara (9 Mio. km<sup>2</sup>) eingestrahlten Sonnenenergie, zu einem Wirkungsgrad von 10 % durch Solarzellen in Strom gewandelt, den Weltenergiebedarf decken.

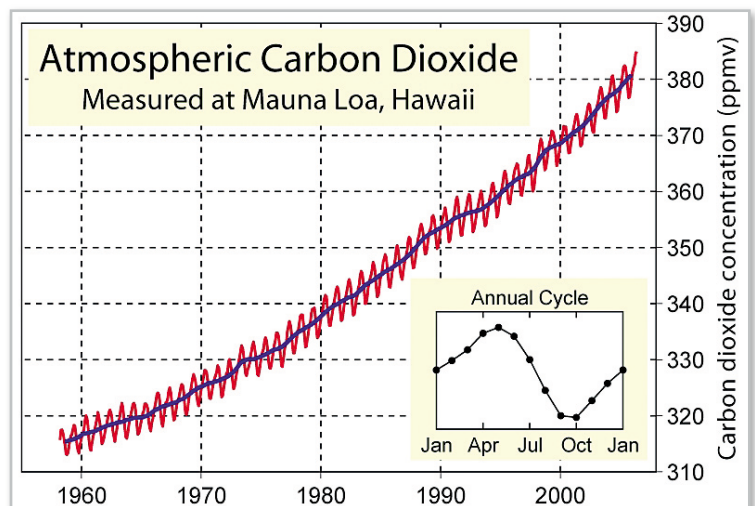
Aber auch biochemische Prozesse, in denen Bakterien und deren Enzyme oder Grünalgen Wasserstoff produzieren sind bekannt (Abbildung 30). Ihr Vorteil: Das dabei erforderliche Sonnenlicht braucht nicht erst aufwändig in Strom gewandelt zu werden, mit dem dann die elektrolytische Wasserersetzung vorgenommen wird. Allerdings sind die Ausbeuten solcher biologischer Wasserstoffherzeuger noch sehr gering. Besonders attraktiv scheint es, den Wasserstoff dezentral zu gewinnen, in elektrische Energie umzuwandeln und diese zu verbrauchen. So vermeidet man Transportverluste und



**Bild 30:** In luftdicht abgeschlossenen Gefäßen produzieren Mikroalgen unter Schwefelmangel Wasserstoff (Quelle: Ruhr-Universität Bochum).



**Bild 28:** Die geringen Schadstoffemissionen einer Phosphorsäure-BZ im Vergleich zu Gasmotor und -turbine



**Bild 29:** Die Keeling-Kurve: In 50 Jahren ist die Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Erdatmosphäre um fast ein Viertel angestiegen.

verringert die Abhängigkeit von externen Lieferanten. Eines ist sicher: So verheißungsvoll der Weg in eine nachhaltige Wasserstoffwirtschaft auch ist – es bleibt noch viel zu tun. Die Wissenschaftszweige Physik, Biologie, Chemie und Elektrotechnik müssen in Zukunft noch erheblich stärker interdisziplinär zusammenarbeiten, um optimale Lösungen zu entwickeln. Dazu gehören auch Methoden, den gewonnenen Wasserstoff effizient und sicher zu speichern.

Wenn man bedenkt, dass alleine Amerika mit 1 % seines Budgets für Nuklearwaffen seine Forschung für Wasserstoff 10 Jahre lang finanzieren könnte, kommen allerdings Zweifel an der Ernsthaftigkeit des Willens auf, dieses Ziel möglichst schnell erreichen zu wollen. **ELV**

#### Internet:

<http://ofm.uni-duisburg.de/de/aktuelles/HS/brennstoffzellen.pdf>  
<http://www.hydrogeit.de/wasserstoff.htm>  
[http://www.buch-der-synergie.de/c\\_neu\\_html/c\\_07\\_00\\_inhalt\\_wasserstoff\\_brennstoffzelle.htm](http://www.buch-der-synergie.de/c_neu_html/c_07_00_inhalt_wasserstoff_brennstoffzelle.htm)