

Zeichenerklärung	XV
<u>1. Einleitung</u>	1
1.1. Bedeutung von Wasserstoff	1
1.2. Rohstoffe	3
1.3. Primärenergiequellen	4
1.4. Literaturverzeichnis	7
<u>2. Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse</u>	9
2.1. Allgemeine Einleitung	9
2.2. Thermodynamische Betrachtungen	10
2.2.1. Grundprinzipien	10
2.2.2. Temperatureffekte	12
2.2.3. Druckeffekte	14
2.2.4. Wirkungsgrad und Energiebilanz	14
2.3. Mechanismen der Elektrodenreaktionen, Elektrodenkinetik	18
2.3.1. Ohm'sche Verluste	18
2.3.2. Konzentrationspolarisation	18
2.3.3. Aktivierungspolarisation	20
2.3.3.1. Wasserstoffüberspannung	20
2.3.3.2. Sauerstoffüberspannung	25
2.4. Elektrolyte	25
2.4.1. Wäßrige Elektrolyte	25
2.4.1.1. Saure Elektrolyte	25
2.4.1.2. Basische Elektrolyte	25
2.4.1.3. Meerwasser als Elektrolyt	26
2.4.1.4. Katalysatorzusätze	26
2.4.2. Adsorbierte Elektrolyte	27
2.4.3. Feststoff-Wasserdampf-Elektrolyte	28
2.5. Elektroden	31
2.5.1. Kathode	31
2.5.1.1. Saure Elektrolytlösungen	31
2.5.1.2. Alkalische Elektrolytlösungen	31
2.5.2. Anode	35
2.5.2.1. Saure Elektrolyte	35
2.5.2.2. Alkalische Elektrolyte	36
2.5.2.3. Anwendung von Depolarisatoren	37
2.6. Diaphragmen	38
2.7. Einzelne Verfahren im Detail	39
2.7.1. Konventionelle Zellen	40
2.7.1.1. Unipolare Tankzellen	40
2.7.1.2. Bipolare Zellen	41
2.7.1.3. Hochdruckelektrolysezellen	43
2.7.2. Neuere Entwicklungen	43
2.7.2.1. Hochdruckanlage mit porösen Elektroden	43
2.7.2.2. "Static feed"- Elektrolyse- anlagen	46
2.7.2.3. Konzentrationszellen	47
2.7.2.4. Elektrolysezellen mit Polymermembranen	48
2.7.2.5. Wasserdampf-Feststoff- Elektrolyseanlagen	50

	Seite
2.8. Kostenabschätzungen der H <sub>2</sub> O-Elektrolyse	53
2.8.1. Anlagekosten	53
2.8.2. Betriebskosten	54
2.9. Zusammenfassung	56
2.10. Literaturverzeichnis	56
2.11. Patentverzeichnis	60
 3. <u>Thermochemische Methoden zur Wasserstofferzeugung</u>	 61
3.1. Thermochemisch offene Systeme	61
3.1.1. Einleitung	61
3.1.2. Möglichkeiten der Wasserstofferzeugung	62
3.1.3. Primärenergiequellen	67
3.1.4. Einzelne Verfahren im Detail	68
3.1.4.1. Die Erzeugung von Wasserstoff aus Wasserdampf	68
3.1.4.1.1. Direkte Verfahren	68
3.1.4.1.2. Kohlenmonoxidkonvertierung	70
3.1.4.1.3. Eisen-Wasserdampf-Verfahren	78
3.1.4.1.4. Phosphor-Dampf-Prozeß	80
3.1.4.1.5. Schwefel-Dampf-Prozeß	80
3.1.4.2. Die Erzeugung von Wasserstoff mit Kohle	81
3.1.4.2.1. Kohleentgasung (Verkokung)	81
3.1.4.2.2. Kohlevergasung	83
3.1.4.3. Wasserstofferzeugung aus Erdgas	90
3.1.4.3.1. Direkte thermische Spaltung	90
3.1.4.3.2. Reformieren von Erdgas	92
3.1.4.4. Wasserstofferzeugung aus Erdöl	97
3.1.4.4.1. Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und katalytisches Cracken	98
3.1.4.4.2. Partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen	102
3.1.4.4.3. Reformieren	105
3.1.4.5. Wasserstofferzeugung aus Methanol	107
3.1.4.6. Wasserstofferzeugung aus Ammoniak	108
3.1.4.7. Offene Systeme in Kombination mit Elektrolyse	108
3.1.5. Reinigungs- und Trennungsverfahren	110
3.1.5.1. Grobreinigung	110
3.1.5.1.1. Abtrennung von Schwefelverbindungen	110
3.1.5.1.2. CO <sub>2</sub> -Abtrennung	111
3.1.5.2. Feinreinigung	113
3.1.5.2.1. Abtrennung des restlichen Kohlenmonoxids	113
3.1.5.2.2. Tieftemperatur-Trennverfahren	114
3.1.5.2.3. Diffusionstrennung	114
3.1.5.2.4. Adsorptive Trennung	114
3.1.6. Wirtschaftlichkeit	115
3.1.7. Zusammenfassung	118
3.1.8. Literaturverzeichnis	119
3.1.9. Patentverzeichnis	126
3.2. Wasserstofferzeugung durch geschlossene thermochemische Systeme	128
3.2.1. Allgemeine Einleitung	128
3.2.2. Thermodynamik geschlossener Zyklen	129
3.2.3. Zyklen, bei denen Wasserstoff durch Hydrolyse von Halogeniden gewonnen wird	135

	Seite
3.2.3.1. Zyklen, die auf der Hydrolyse von Bromiden beruhen	136
3.2.3.2. Zyklen, die auf der Hydrolyse von Chloriden beruhen	141
3.2.4. Zyklen, die auf dem umgekehrten Deaconprozeß oder einer verwandten Reaktion beruhen	143
3.2.4.1. Zyklen mit Vanadiumchloriden	144
3.2.4.2. Zyklen mit Eisen- und Chromchlorid	146
3.2.4.3. Zyklen, die auf der Hydrolyse von Eisenchloriden beruhen	147
3.2.4.4. Zyklen mit Kupferchloriden	152
3.2.5. Zyklen mit Eisen- und Kohlenstoffoxiden	153
3.2.6. Zyklen mit Metallen und Alkalimetallen	155
3.2.6.1. Zyklen mit Hydrolyse des reinen oder amalgamierten Metalls	156
3.2.6.2. Zyklen mit Metalloxiden	157
3.2.6.3. Auf Jod basierende Zyklen	158
3.2.7. Sonstige Zyklen	161
3.2.7.1. Zyklen mit Oxiden und ähnliche Systeme	161
3.2.7.2. Zyklen mit der Hydrolyse von Seleniden	164
3.2.7.3. Methan-Zyklen	165
3.2.8. Mit Elektrolyse kombinierte Verfahren	166
3.2.9. Wirtschaftliche Betrachtungen	168
3.2.10. Literaturverzeichnis	171
 <b>4. <u>Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Sonnenenergie</u></b>	 173
4.1. Einführung in die Problematik	173
4.1.1. Sonne als Primärenergiequelle	173
4.1.2. Charakteristika der Sonnenstrahlung	175
4.1.3. Grundlagen der Wechselwirkung von Strahlung und Materie	177
4.1.3.1. Absorption, Anregung und Energieabgabe	177
4.1.3.2. Quantenausbeuten	180
4.1.3.3. Direkte Photolyse von Wasser	180
4.1.4. Literaturverzeichnis	184
4.2. Homogene Photoredox-Methoden	186
4.2.1. Einführung	186
4.2.1.1. Der Begriff "Photokatalysator"	186
4.2.1.2. Wirkungsgrade	187
4.2.1.2.1. Grenzwirkungsgrad $\eta_{\text{ult}}$	187
4.2.1.2.2. Lichtabsorptions- Wirkungsgrad $\eta_{\text{abs}}$	188
4.2.1.2.3. Gesamtwirkungsgrad $\eta_{\text{ges}}$	188
4.2.1.3. Nachteile homogener Methoden	188
4.2.2. Methoden mit einfachen anorganischen Metallverbindungen	189
4.2.2.1. Zyklen mit Oxidation des Photokatalysators in der Lichtreaktion	189
4.2.2.2. Zyklen mit Reduktion des Photokatalysators in der Lichtreaktion	192
4.2.2.3. Zyklen mit Zweielektronenübergängen in der Lichtreaktion	193
4.2.3. Methoden mit Sensibilisation durch Jod	194
4.2.3.1. $\alpha$ -Zyklus	194
4.2.3.2. $\gamma$ -Zyklus	195

	Seite
4.2.4. Photoredox-Methoden mit binuklearen Komplexen	196
4.2.4.1. Theoretische Überlegungen	196
4.2.4.2. Hydrid-Komplexzyklen	198
4.2.5. Monomolekulare Komplex-Schichten als Photokatalysator	200
4.2.6. Vergleiche und Zusammenfassung	201
4.2.7. Literaturverzeichnis	203
4.3. Heterogene Photoredox-Methoden (Photoelektrochemische Methoden)	205
4.3.1. Einführung in allgemeine Grundlagen	205
4.3.1.1. Grundlagen der Halbleitertechnik	207
4.3.1.2. System: Halbleiter/Elektrolyt	210
4.3.1.3. System: Halbleiter/Elektromagnetische Strahlung (Photoeffekte)	212
4.3.1.3.1. Photovoltaischer Effekt	213
4.3.1.3.2. Photogalvanischer Effekt	214
4.3.1.4. Mechanismen der Elektrodenreaktionen	215
4.3.1.5. Quantenausbeuten	218
4.3.1.6. Wirkungsgrade	221
4.3.1.6.1. Spannungswirkungsgrad für offene Stromkreise $\eta_v$	221
4.3.1.6.2. Photonenstromwirkungsgrad $\eta_{\Phi}$	223
4.3.1.6.3. Strom/Spannungswirkungsgrad $\eta_{iv}$	223
4.3.1.6.4. Elektrischer Wirkungsgrad $\eta_{el}$	224
4.3.1.6.5. Gesamtwirkungsgrad für PEC-Halbzellen $\eta_{PEC}$	224
4.3.1.7. Einteilung photoelektrochemischer Zellen	225
4.3.1.7.1. Kontinuierliche photoregenerative Zellen	225
4.3.1.7.2. Zyklische photoregenerative Zellen	225
4.3.1.7.3. PEC-Zellen mit Chemikalienverbrauch	225
4.3.2. Reine Halbleiter als Elektroden	226
4.3.2.1. Einführung in die Problematik an Hand von n-TiO <sub>2</sub>	226
4.3.2.2. Verbesserte Methoden	229
4.3.2.2.1. Andere Halbleiter	229
4.3.2.2.2. Anlegen einer Hilfsspannung	230
4.3.2.2.3. In Serie-Schalten einer photogalvanischen Zelle	230
4.3.2.2.4. Heterogene PEC-Zelle	231
4.3.2.2.5. p-Typ-Halbleiter als Kathode	232
4.3.2.3. Einige Verfahren im Detail	233
4.3.2.3.1. n-TiO <sub>2</sub> -Anoden	233
4.3.2.3.2. Neu entwickelte Halbleiter-Elektroden-Materialien	239
4.3.2.4. Elektroden mit anodischen Oxidfilmen	243
4.3.2.4.1. Grundprinzipien	243
4.3.2.4.2. Praktische Anwendungen	246
4.3.3. Photoelektrische Methoden mit sensibilisierten Halbleiterelektroden	247
4.3.3.1. Einführung in die theoretischen Grundlagen	247
4.3.3.1.1. Nichthalbleitende Farbstoffe als Sensibilisatoren	248
4.3.3.1.2. Halbleitende Farbstoffe als Sensibilisatoren	250

	Seite
4.3.3.1.3. Bedingungen für eine effiziente Photosensibilisierung	251
4.3.3.2. Untersuchungen zur praktischen Anwendbarkeit	252
4.3.3.2.1. Dünne Farbstoff-Filme	253
4.3.3.2.2. Dicke Pigmentfilme	256
4.3.4. Elektronische Prozesse und Photosensibilisierung in Membranen und Micellen	257
4.3.4.1. Einführung	257
4.3.4.2. Praktische Anwendungen	259
4.3.4.2.1. Membranen	259
4.3.4.2.2. Micellen	261
4.3.5. Farbstofflösungen als Elektrolyte	263
4.3.5.1. Theoretische Grundlagen	263
4.3.5.2. Einige praktische Beispiele	268
4.3.5.2.1. Reduktion als Lichtreaktion	268
4.3.5.2.2. Oxidation als Lichtreaktion	273
4.3.5.2.3. Mehrstufigensysteme	274
4.3.6. Vergleiche und Abschätzungen der einzelnen Methoden	277
4.3.7. Literaturverzeichnis	283
4.4. Biologische Wasserstoffgewinnung	291
4.4.1. Einleitung und Übersicht	291
4.4.2. Biochemische Mechanismen der Wasserstoffbildung	293
4.4.2.1. Allgemeine Grundlagen, Hydrogenase-Reaktion	293
4.4.2.2. Fermentative Wasserstoffbildung	298
4.4.2.3. Photosynthetische Wasserstoffbildung	302
4.4.2.3.1. Photosynthetische Bakterien	303
4.4.2.3.2. Blaualgen und pflanzliche Photosynthese. "Energy Farming"	306
4.4.2.3.3. Eukaryotische Algen	311
4.4.3. Bisherige Erfahrungen mit Systemen zur photobiologischen Wasserstoffproduktion	312
4.4.3.1. Systeme mit intakten Zellen	313
4.4.3.2. Zellfreie Systeme	315
4.4.3.3. Indirekte Verfahren	317
4.4.4. Zusammenfassung	318
4.4.5. Literaturverzeichnis	319
 5. <u>Möglichkeiten der Wasserstoffgewinnung durch hochenergetische Strahlung</u>	 323
5.1. Allgemeine Einleitung	323
5.2. Quellen für hochenergetische Strahlung	324
5.2.1. Kernkraftreaktoren	324
5.2.1.1. Homogenreaktoren	325
5.2.1.2. Heterogene Kernkraftreaktoren	327
5.2.1.3. Chemonukleare Reaktoren	328
5.2.2. Gebrauchte Kernbrennstoffelemente	329
5.2.3. Maschinen	329
5.2.4. Kernfusion	330
5.2.4.1. Allgemeine Grundlagen	330
5.2.4.2. Kernreaktionen	332
5.3. Physikalisch-chemische Prozesse	334

	Seite
5.3.1. Absorption hochenergetischer Strahlung im Wasser, Primärprozesse der Wasserradiolyse	334
5.3.2. LET-Effekt	337
5.3.3. Einfluß der Dosisleistung	339
5.3.4. Einfluß des pH-Wertes	340
5.3.5. Einfluß des Bewegungszustandes	341
5.3.6. Gas-Flüssigkeits-Volumenverhältnis	342
5.3.7. Druckeinfluß	342
5.3.8. Temperatureinfluß	342
5.3.9. Einfluß des Aggregatzustandes	343
5.3.10. Einfluß der elektrischen Leitfähigkeit	344
5.3.11. Stoffeinflüsse	344
5.3.12. Einfluß des Luftsauerstoffes	345
5.3.13. Radiolyse von Kohlenwasserstoffen	345
5.3.14. Radiolyse von CO <sub>2</sub>	346
5.4. Wasserstoffherstellung	346
5.4.1. Im Homogenreaktor	346
5.4.2. Im Heterogenreaktor	352
5.4.3. Aus Kohlenwasserstoffen	352
5.4.4. Die CO <sub>2</sub> -Radiolyse im chemonuklearen Reaktor	353
5.4.5. Durch Kernfusion	354
5.5. Aspekte und ökonomische Betrachtungen der Wasserstoff- gewinnung	356
5.5.1. Homogenreaktor	356
5.5.2. Chemonuklearer Reaktor (CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-System)	358
5.5.3. Kernfusion	359
5.6. Zusammenfassung	363
5.7. Literaturverzeichnis	364
<u>6. Lagerung von Wasserstoff</u>	367
6.1. Einleitung	367
6.2. Lagerung von Wasserstoffgas	368
6.3. Lagerung von flüssigem Wasserstoff	369
6.3.1. Allgemeines	369
6.3.2. Ortho-Para-Wasserstoff-Umwandlung	370
6.3.3. Kryogene Lagerung von Wasserstoff	372
6.3.3.1. Einwand-Behälter	372
6.3.3.2. Doppelwand-Behälter	373
6.3.3.3. Unterirdische Tanks	377
6.4. Wasserstoff-Lagerung als Metallhydrid	377
6.4.1. Allgemeines	377
6.4.2. Metallhydride	378
6.4.3. Anwendung der Hydride	382
6.5. Wasserstoff-Lagerung als chemische Verbindung	385
6.6. Möglichkeiten zur Lagerung von atomarem Wasserstoff	385
6.7. Literaturverzeichnis	387
<u>7. Transport und Distribution von Wasserstoff</u>	390
7.1. Einleitung	390
7.2. Transport und Distribution von gasförmigem Wasserstoff	390
7.3. Transport von flüssigem Wasserstoff	395
7.4. Sicherheitsaspekte	397
7.5. Literaturverzeichnis	398
<u>8. Zusammenfassung</u>	400
Sachverzeichnis	406