

# 1 EINFÜHRUNG

---

Der weitaus größte Teil der heute weltweit verbrauchten Energie entsteht aus der Verbrennung der fossilen Kohlenstoffverbindungen Kohle, Erdgas und Erdöl. Aufgrund der noch reichlichen Verfügbarkeit und der industriellen Entwicklung wächst der Verbrauch dieser Ressourcen in allen Verbrauchssektoren (Wärme, elektrische Energie, Verkehr) stark an. Fossile Energieträger decken derzeit weltweit etwa 75 Prozent des Bedarfs an Prozeß- und Heizwärme, 2/3 des Bedarfs zur Erzeugung elektrischer Energie und zur Gänze den Bedarf an Treibstoffen. Einem jährlichen Verbrauch von etwa 10 Mrd. t SKE (Steinkohleeinheiten) stehen gesichert ca. 1100 Mrd. t SKE als wirtschaftlich gewinnbarer Menge fossiler Energie gegenüber. Auch wenn die Gesamtmenge prinzipiell zugänglicher fossiler Energie weitaus größer ist, kann man nicht verleugnen, daß die Vorkommen an preisgünstiger Kohle, Erdöl und Erdgas auf die nächsten Jahrzehnte bzw. Jahrhunderte beschränkt ist.

Die immensen Mengen kohlenstoff-gebundener Energieträger haben sich im Verlauf der letzten hundert Mio. Jahren photosynthetisch aus Kohlendioxid und Wasser gebildet. Seit der Industrialisierung vor etwa 200 Jahren wird der seit dem Kambrium sich füllende fossile Speicher solarer Energie rapide geleert. Dies führt nicht nur die unausweichlichen Folgen der Energieverknappung mit sich, sondern birgt auch noch die Gefahren der bei der Energieumwandlung entstehenden Emissionen. Diese sind im wesentlichen Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Stickoxide, Kohlenmonoxid und Staub. Ebenfalls umweltrelevantes Methangas tritt bei der Förderung von Kohle sowie Erdgas aus.

Die Emissionen der Verbrennungs-Nebenprodukte  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , CO und Staub konnte in den letzten Jahren zumindest in den industriell entwickelten Ländern erfolgreich durch die Entwicklung von Rauchgasentschwefelungsanlagen, Filteranlagen sowie geeigneter Katalysatoren verringert werden. Das Hauptprodukt der Verbrennung fossiler Energien,  $\text{CO}_2$ , ist jedoch prinzipiell nicht zu eliminieren. Zwar hat eine Weiterentwicklung in der Verbrennungstechnik von Motoren und Kraftwerken zu einer merklich besseren Nutzung der eingesetzten Brennstoffe geführt, spätestens jedoch seitdem der Einfluß von Kohlendioxid auf den Wärmehaushalt der Erde (erste Arbeiten hierüber stammen aus dem Jahr 1896) und der menschengemachte Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre (von etwa 0,28 ‰ um 1800 auf etwa 0,36 ‰ 1995) bekannt wurde, muß über neue Techniken nachgedacht werden, die eine Energieversorgung der wachsenden Menschheit nachhaltig sicherstellt.

Selbstverständlich besteht die Möglichkeit, das bei der Verbrennung entstehende  $\text{CO}_2$  abzutrennen (z.B. durch Ausfrieren, Membrantrennung oder chemische Absorption) und zu deponieren (in Ozeanen, ehemaligen Salz-, Öl- oder Gaslagerstätten). Doch ist dies mit erheblichem technischen Aufwand verbunden und die langfristige Entsorgung noch nicht gesichert.

Die Kernenergie besitzt - da als Energiequelle nichtfossile Brennstoffe herangezogen werden - den Vorteil, daß hier große Mengen elektrischer Energie ohne wesentliche Entstehung von Treibhausgasen produziert werden können. Von Nachhaltigkeit kann, zumindest bei der Kernspaltung, angesichts der noch immer problematischen Frage des Transports und der Endlagerung der Brennstäbe nicht die Rede sein. Die Entwicklung der Kernfusion ist noch nicht weit genug vorangeschritten, um zuverlässige Aussagen über ihre Einsetzbarkeit zu treffen.

Die erneuerbaren Energiequellen, hierzu zählen im wesentlichen das direkt einstrahlte Sonnenlicht, die Wasser- und Windenergie und die Biomasse, besitzen zwar den Nachteil der begrenzten Verfügbarkeit. Jedoch ist allein hier von einer Energieform zu sprechen, die eine mittelfristig realisierbare nachhaltige Nutzung verspricht. Die Entwicklung geschlossener Energiekreisläufe, beispielsweise basierend auf der Erzeugung und Verbrennung von Wasserstoff, demonstriert, wie effizient eine ökologische Energieversorgung gestaltet werden kann.

In den meisten Bereichen ist die Nutzung der regenerativen Energiequellen noch stark entwicklungsfähig, verglichen mit dem hohen Stand der Technik z.B. bei Verbrennungsmotoren oder Turbinen. Bei vielen Technologien gesellen sich zum Nachteil der Verfügbarkeit die der Materialprobleme - wie z.B. Wasserstoffversprödung von Behältern und Rohrleitungen - und der Kosten.

Daß jedoch die konventionelle und die regenerative Energienutzung nicht in Konkurrenz zueinander stehen müssen, soll ein wichtiges Ziel dieser Arbeit sein. Schon vor längerer Zeit wurde ein Energiekreislauf erdacht, der von kohlenstoffhaltigen Verbindungen ausgeht. Hierbei wird das bei der Verbrennung entstehende  $\text{CO}_2$  unter Zufuhr von Energie in eine wieder verbrennbare Form umgewandelt. Die bei dieser Reduktion erforderliche Energiemenge entspricht - im Idealfall - der Verbrennungsenergie des Brennstoffes und soll aus regenerativen Quellen stammen.

Dieser Reduktionsverlauf entspricht einem künstlichen Photosyntheseprozess, bei dem auch mit Hilfe von Sonnenlicht  $\text{CO}_2$  in Biomasse umgewandelt wird. Bei dem oben angedeuteten geschlossenen Kohlenstoff-Energiekreislauf sollen jedoch prozeßtechnisch leichter handzuhabende Energieträger als feste Biomasse zum Einsatz kommen. Aussichtsreiche Kandidaten wären hier Methan, Methanol und, trotz seiner Toxizität, Kohlenmonoxid.

Bei diesem Kreislauf ist bereits die Oxidations-Seite sehr weit entwickelt: moderne Verbrennungsmotoren haben einen Wirkungsgrad von etwa 30%, Blockheizkraftwerke erreichen einen gekoppelten Wirkungsgrad von etwa 90% [1].

Eine weitere interessante Verbrennungsmethode ist die Brennstoffzelle. Sie entspricht der Umkehr der Elektrolyse, wandelt also chemische Energie direkt in elektrische Energie um – ohne den Umweg über die thermische Energie und den damit verbundenen Wirkungsgradbeschränkungen des Carnot'schen Kreisprozesses in Kauf zu nehmen. Weltweit ist sowohl im Bereich Verkehr, als auch in der stationären Stromerzeugung ein starkes Anwachsen der Forschungs- und Entwicklungsaktivität auf dem Gebiet der Brennstoffzellen zu beobachten.

Ein schematisches Bild eines solchen Kreislaufes ist in Abbildung 1 gezeigt (siehe folgendes Kapitel): das in der Luft hochverdünnt enthaltene  $\text{CO}_2$  wird durch ein geeignetes Verfahren aufkonzentriert und der Kathodenseite einer elektrochemischen Zelle zugeführt, wo es an der Elektrode adsorbiert. So ist es den Elektronen in der Arbeitselektrode möglich, auf das an der Elektrodenoberfläche fixierte  $\text{CO}_2$ -Molekül überzutreten und es zu reduzieren. Bei welchem Potential wieviele Elektronen übertreten und wie sie dies tun ist eine zentrale Frage der elektrokatalytischen Forschung.

Die reduzierte Verbindung kann nun desorbieren und wird aus dem Elektrolyten abgetrennt.

Der so erhaltene Brennstoff kann ohne die dem Wasserstoffkreislauf eigenen Materialprobleme gelagert oder transportiert werden, bis er wieder unter Abgabe der bei der Reduktion aufgenommenen Energie verbrannt wird.

Einen Überblick über die bisherigen Aktivitäten auf dem Gebiet der elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion bieten [2, 3, 4, 5, 6]. Die fundamentalen elektrochemischen Vorgänge in der Elektrochemie des Kohlendioxids, Adsorption, Desorption und Reduktion sollen in der vorliegenden Arbeit mit dem Einsatz verschiedener Techniken näher untersucht werden.