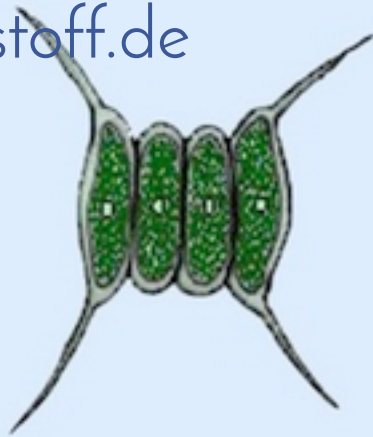
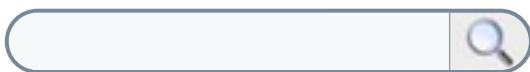




BioWasserstoff.de



Sie sind hier: Einführung



Einführung

(Bio)Wasserstoff - ein Energieträger der Zukunft?

Ob als Energiespeicher im Bereich der Solartechnik oder als umweltfreundlicher Treibstoff für Autos, Flugzeuge und Blockheizkraftwerke: Wasserstoff ist in aller Munde. Die Idee der energetischen Nutzung von Wasserstoff ist nicht neu:

"Ich glaube, daß Wasser eines Tages als Brennstoff verwendet werden wird, daß Wasserstoff und Sauerstoff, aus welchen es besteht, entweder zusammen oder getrennt verwendet, eine unerschöpfliche Quelle für Wärme und Licht sein werden, und zwar von einer weit größeren Stärke, als Kohle es vermag... Das Wasser ist die Kohle der Zukunft"

schrieb Jules Verne schon 1870 in: L'île mystérieuse (Die geheimnisvolle Insel).

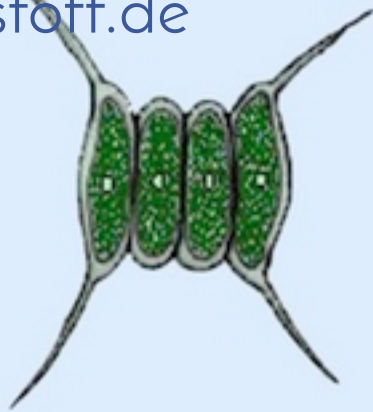
Die folgenden Webseiten sollen der Information dienen. Es wird Wasserstoff als Energieträger vorgestellt und seine Erzeugung besprochen. Der Schwerpunkt wird dabei auf die biologische Erzeugung, vorallem die Produktion von Wasserstoffgas durch Algen, gelegt.

Viel Spaß beim Browsen...

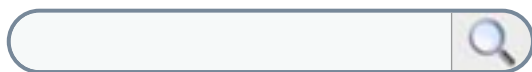




BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > Wasserstoff



Wasserstoff

Wasserstoff kann auf eine lange Tradition als Energieträger und chemischer Rohstoff zurückblicken. In technischen Systemen gab es Wasserstoff in größeren Mengen erstmals im ausgehenden 18. Jahrhundert im Wassergas. Dies ist eine Mischung aus 50% Wasserstoff, 40% Kohlenmonoxid und Resten von Kohlendioxid und Stickstoff. Im 19. Jahrhundert folgte dann das energiereichere Stadtgas aus den Gasanstalten der Städte oder den Kokereien. Es setzt sich aus 50% Wasserstoff, 30% Methan, 6% Kohlenmonoxid und einem Rest anderer Gase zusammen. Mit dem Stadtgas wurde gekocht, geheizt und Gasmotoren sowie die Straßenbeleuchtungen betrieben (Leuchtgas). Erst mit der Erschließung der Erdöl- und Erdgasvorkommen wurde der Wasserstoff nach und nach aus den öffentlichen Leitungsnetzen verdrängt und das Stadtgas durch Erdgas ersetzt. Aber noch 1992 wurden fast 3 Mrd. m³ Stadtgas (davon zwei Drittel in den neuen Bundesländern) im privaten Haushalts- und Kleinverbraucherbereich in Deutschland verbraucht. Dies entspricht ca. 10% des Erdgaseinsatzes in diesen Bereichen. Dem leichtesten aller Elemente wird eine große Zukunft vorausgesagt. Schon heute finden weltweit jährlich mehr als 500 Mrd. m³ und in Deutschland jährlich 20 Mrd. m³ Wasserstoff bei einer Vielzahl von Prozessen Verwendung (Abb. 1).



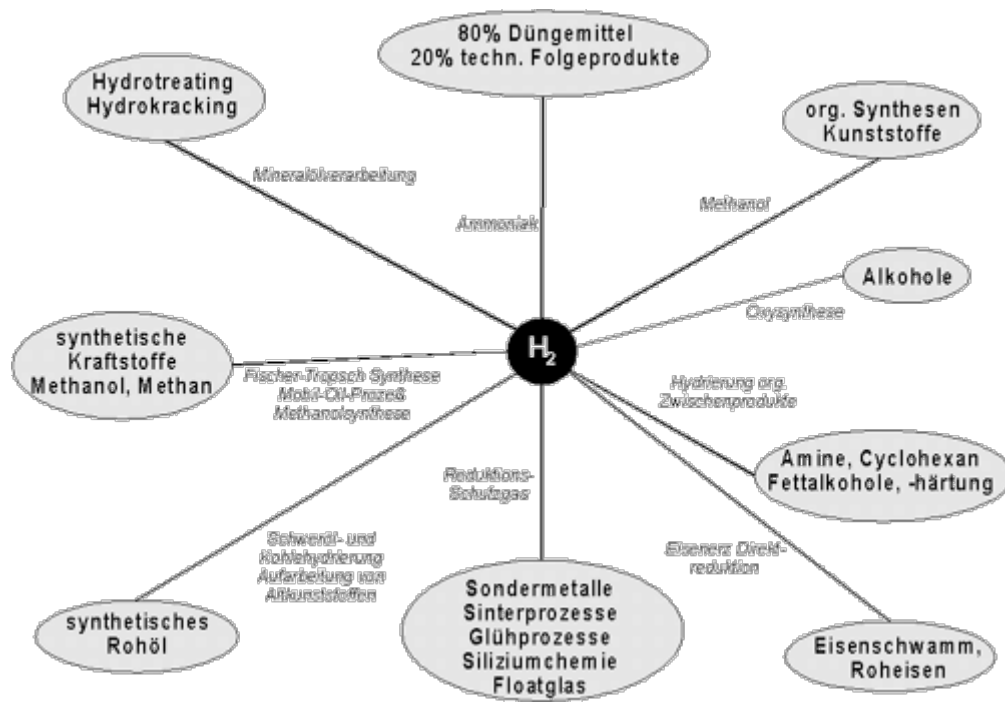


Abb. 1: Anwendungen für Wasserstoff.

Hauptabnehmer sind derzeit die chemische und petrochemische Industrie, aber auch in den Bereichen Metallurgie und Lebensmitteltechnik ist Wasserstoff inzwischen unverzichtbar (Abb. 2). Einige alltägliche Produkte, wie z.B. streichfähige Margarine mit geringem Fettgehalt, wurden erst durch den Einsatz von Wasserstoff möglich. Eine besondere Bedeutung erfährt der Wasserstoff in neuen, zukunftsweisenden, umweltfreundlichen Energiekonzepten.



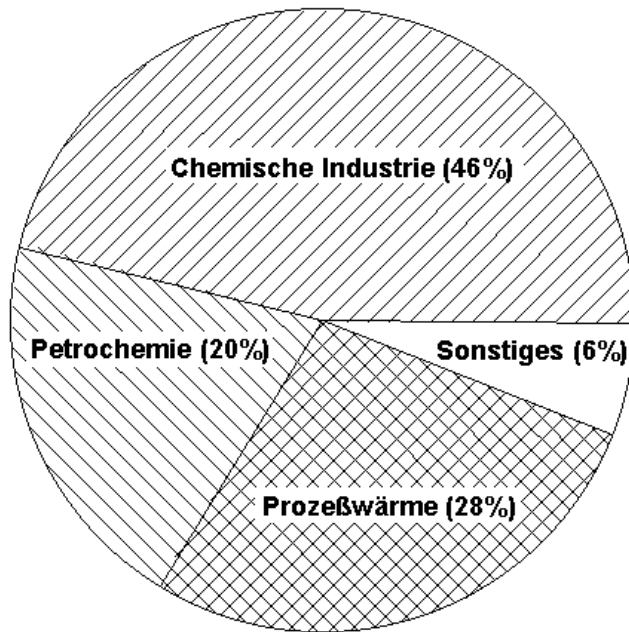
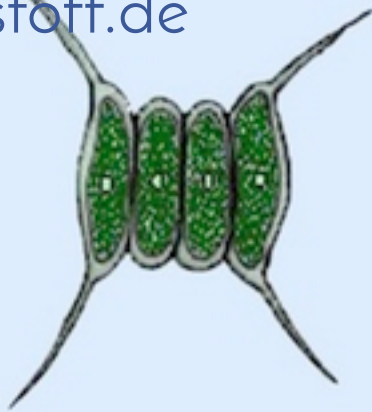
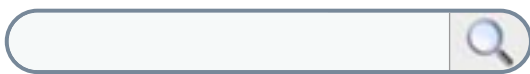


Abb. 2: Weltweite Verwendung von Wasserstoff.





Sie sind hier: [Startseite](#) > [Wasserstoff](#) > Entdeckung



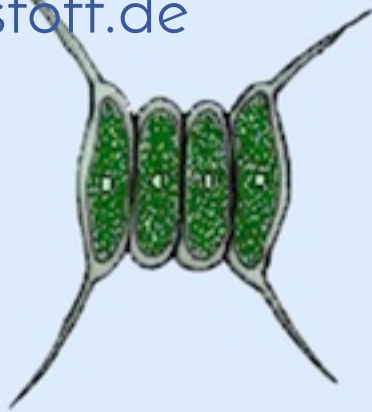
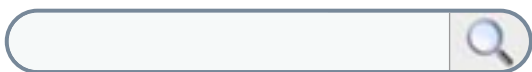
Entdeckung

Der Wasserstoff hat eine lange Entdeckungsgeschichte. 1670 entdeckte der englische Physiker und Chemiker Robert Boyle, daß ein brennbares Gas entsteht, wenn Metalle mit Säuren behandelt werden. Ein Jahrhundert später, im Jahre 1766 beschreibt der englische Chemiker Lord Henry Cavendish in "On factitious airs" (Über künstliche Gase) seine Entdeckung eines Gases, das er "unechte" oder "brennbare Luft" nennt. Wie zuvor schon Robert Boyle, so gewann auch Henry Cavendish Wasserstoff durch die Reaktion von Schwefelsäure mit Eisen, Zinn oder Zink. 1781 beschrieb er erstmals die Bildung von Wasser durch die Verbrennung von Wasserstoff an der Luft, dem sogenannten Knallgas. Auch der englische Theologe und Naturforscher Joseph Priestley berichtet 1772 in "Observations on different kinds of air" (Beobachtungen zu verschiedenen Arten von Luft) von seiner Beobachtung, daß sich Tau bildet, wenn Wasserstoff in Sauerstoff verbrennt. Im selben Jahr wie Cavendish, 1781, führt er gezielt die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff durch und erkennt, daß er Wasser als Produkt erhält. Auf diese Reaktion geht auch der heute international gebräuchliche Name Hydrogenium (gr.-lat.: Wasserbildner) zurück, den 1787 der französische Chemiker Antoine Laurent de Lavoisier einführte. 1789 gelang es P. van Troostwyk, Wasserstoff durch die Elektrolyse von Wasser herzustellen und 1830 entwickelte der britische Naturwissenschaftler Sir Williams Grove die Brennstoffzelle zur Umkehrung der Elektrolyse.





BioWasserstoff.de

Sie sind hier: [Startseite](#) > [Wasserstoff](#) > [Eigenschaften](#)

Eigenschaften

Mit Wasserstoff beginnt das periodische System der Elemente. Wasserstoff ist das leichteste unter ihnen, es hat die Ordnungszahl 1 und die relative Atommasse 1,008. Unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen (1 atm, 23°C) ist Wasserstoff ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas, welches aus H_2 -Molekülen besteht. Wegen seiner geringen molaren Masse und Unpolarität, hat Wasserstoff einen sehr niedrigen Schmelz- (-260°C) und Siedepunkt (-253°C). Nach Helium ist Wasserstoff am zweitschwersten zu verflüssigen. Wasserstoff ist sehr leicht entzündlich und brennt bei einem Anteil von 4-75%-vol in Luft (zum Vergleich Methan: 5,3-15%-vol). Die höchste Verbrennungstemperatur von Wasserstoff in Luft wird bei 29%-vol mit 2318°C erreicht (höchste Verbrennungstemperatur von Methan: 2148°C). In einer reinen Sauerstoffatmosphäre brennt Wasserstoff mit Temperaturen bis zu 3000°C. Die minimale Zündenergie zur Zündung eines stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Gemisches liegt bei 0,02 mJ (Methan: 0,29 mJ). Somit reicht bereits die Energie statischer Aufladungen beim Überspringen von Funken aus, um Erdgas zu entzünden. Die Detonationsbereiche für Wasserstoff und Methan liegen bei 13-59%-vol bzw. 6,3-14%-vol. Die Dichte flüssigen Wasserstoffs liegt bei 70,8 g/l, im festen Zustand beträgt sie 70,6 g/l. Es ist mit 0,0899 g/l das leichteste aller Gase und 14,4 mal leichter als Luft. Wegen ihrer geringen Masse bewegen sich Wasserstoffmoleküle im Gas sehr schnell, weshalb das Gas ein großes Diffusionsvermögen (0,61 cm³/s) und eine relativ große Wärmeleitfähigkeit besitzt. Selbst durch stählerne Druckgasflaschen, in denen der Wasserstoff unter einem Druck von 200 bar auf eine Dichte von 18 g/l komprimiert ist, diffundiert der Wasserstoff langsam hindurch. Seine Löslichkeit in Wasser ist verschwindend gering (bei 20°C lösen sich etwa 2 ml in 100 g



Wasser); sehr gut löslich ist Wasserstoff dagegen in einigen Metallen (Platin, Palladium).

Das normale Wasserstoffisotop mit einem Atomgewicht von 1,008 wird Protium genannt (^1H) und liegt zu 99,985% vor. 1932 konnte Urey das stabile Wasserstoffisotop ^2H präparieren, das ein Atomgewicht von 2 besitzt (schwerer Wasserstoff) und Deuterium genannt wird. Sein natürliches Vorkommen liegt bei 0,015%. Deuteriumoxid (D_2O , schweres Wasser) wird als Neutronenfänger verwendet. 1934 wurde instabile Isotop Tritium (^3H) mit einem Atomgewicht von 3 entdeckt (überschwerer Wasserstoff). Seine Halbwertszeit liegt bei etwa 12,5 Jahren und kommt weitaus seltener als Deuterium vor (etwa 2 kg auf der Erde). Es wird in der Atmosphäre durch das Einwirken von kosmischer Strahlung auf die Luft und in Atomreaktoren gebildet und zur Herstellung von Wasserstoffbomben verwendet. Außerdem wird es als radioaktiver Marker in der Biochemie und zur Produktion lumineszierender Farben verwendet.

Unter natürlichen Bedingungen können zwei Formen des Wasserstoffs unterschieden werden, welche sich im Elektronen- und Kernspin unterscheiden und als ortho- bzw. para-Wasserstoff bezeichnet werden. Bei Raumtemperatur liegen 25% des Wasserstoffs in der para- und 75% in der ortho-Form vor. Die ortho-Form kann nicht rein dargestellt werden. Da sich beide Formen in ihrer Energie unterscheiden, sind sie auch physikalisch voneinander verschieden. So liegen z.B. der Schmelz- und Siedepunkt des para-Wasserstoffs um ca. $0,1^\circ\text{C}$ niedriger.

Wasserstoff kommt niemals als Atom vor, sondern stets als Molekül. Dabei kann der Bindungspartner sowohl ein anderes Wasserstoffatom sein (wie im Falle des Wasserstoffgases) oder ein anderes Element. Im Periodensystem der Elemente nimmt Wasserstoff eine Sonderstellung ein. Das Wasserstoffatom hat nur ein Valenzelektron und ist somit mit den Alkalimetallen zu vergleichen. Auf der anderen Seite fehlt dem Wasserstoffatom genau ein Elektron zum Erreichen der Edelgaskonfiguration und ist mit den Halogenen vergleichbar. Dennoch unterscheidet er sich deutlich von diesen beiden Gruppen. Beispielsweise ist er elektronegativer als die Alkalimetalle aber weniger elektronegativ als die Halogene. Der geringe Atomradius ist ein wesentlicher Grund für seine Sonderstellung unter den Elementen.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Wasserstoff sehr beständig, an der Luft und in Chlorgas aber brennbar:

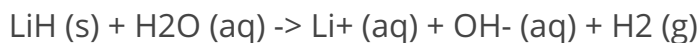


Mit Sauerstoff ist die Flamme schwach blau, fast unsichtbar befärbt. Chemisch verhält sich Wasserstoff als typisches Nichtmetall. Es bildet mit anderen Nichtmetallen kovalente Bindungen aus und bildet mit sehr reaktiven Metallen Salze.

Nur unter Drücken von mehr als 1 Mbar wird Wasserstoff in festen metallischen Wasserstoff umgewandelt (so auf dem Jupiter). Binäre Verbindungen des Wasserstoffs werden als Hydride bezeichnet. Es lassen sich vier Klassen unterscheiden:

Salzartige oder ionische Hydride

Sie enthalten das Wasserstoffanion H⁻ (Hydridion) und ein Metallkation und gehen aus der Reaktion von Wasserstoff mit Alkali- oder Erdalkalimetallen hervor (z.B. LiH oder CaH₂). Wegen der geringen Elektronegativität des Wasserstoffs (-73 kJ/mol) reagiert es nur mit den elektropositivsten Metallen. Da das kleine s-Orbital in diesem Zustand zwei Elektronen enthält, was zu einer starken Elektron-Elektron Abstoßung führt und da der Atomkern nur eine Ladung von +1 besitzt, ist das Hydridion ein starkes Reduktionsmittel. In Wasser ergibt sich deshalb ein starke Reaktion unter Wasserstoffbildung:



1 kg CaH₂ (Kalziumhydrid, sog. fester Wasserstoff) in Wasser führt zu der Bildung von etwa 1000 l Wasserstoffgas.

Kovalente Hydride

Dies sind Wasserstoffverbindungen mit Nichtmetallen, in denen die Wasserstoffatome kovalent gebunden sind. Wasser ist das wichtigste kovalente Hydrid und zugleich eines der wenigen, die für Lebenwesen ungiftig, ja sogar unentbehrlich sind. Die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff ist stark exotherm. Andere Beispiele sind HCl, CH₄, NH₃, H₂S, etc.

Metallartige Hydride

Mit einer Reihe von Übergangsmetallen (Nebengruppenelementen) bildet Wasserstoff diese Form von Hydriden, die auch als Einlagerungsverbindungen bezeichnet werden. Viele metallartige Hydride sind nichtstöchiometrische Verbindungen, wie z.B. LaH_{2,76}. Die Wasserstoffmoleküle dissoziieren an der Metalloberfläche und die kleinen Wasserstoffatom diffundieren in den Metallkristall. Der Name Einlagerungsverbindung bringt zum Ausdruck, daß die Wasserstoffatome in die Lücken der Metallatompäckung eingelagert werden. Hauptsächlich werden die Tetraederlücken in der dichtesten Kugelpäckung des Metallkristalls besetzt. Diese Metall-Wasserstoff-Gemische gleichen mehr Feststoffgemischen als echten Verbindungen. Die Bindungsverhältnisse sind jedoch als metallisch anzusehen, wobei in einem gewissen Ausmaß eine Elek-



tronenpaarung auftritt. Da die Nebengruppenelemente überwiegen paramagnetisch sind und somit ungepaarte Elektronen besitzen, können sich die Elektronen des Wasserstoffs mit diesen ungepaarten Metallelektronen paaren. Tatsächlich kann man nach der Aufnahme von Wasserstoff eine Abnahme des Paramagnetismus bei diesen Metallen beobachten. Dies steht auch mit der katalytischen Aktivität der Übergangsmetalle (bes. Ni, Pd und Pt) bei Hydrierungsreaktionen (Anlagerung von Wasserstoff) im Einklang, die eine Spaltung der H-H Bindung fordert.

Werden metallische Hydride erwärmt, so wird der adsorbierte Wasserstoff meist wieder als Wasserstoffgas abgegeben. Diese Eigenschaft wird sich zur Speicherung von Wasserstoff zu Nutze gemacht. Palladium kann das 900-fache seines eigenen Volumens an Wasserstoff aufnehmen. Durch die spezifische Diffusion von Wasserstoff durch z.B. Palladiummembranen, kann Wasserstoffgas auf diese Weise gereinigt werden, wobei Verunreinigungen zurückbleiben.

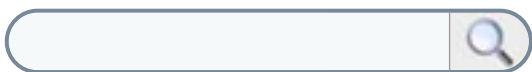
Komplexe Hydride

Diese letzte Klasse von Hydriden enthalten das Hydridion H^- als Ligand. Beispiele sind Natriumtetrahydridaluminat ($Na[AlH_4]$) oder Natriumtetrahydridborat ($Na[BH_4]$). Dies sind feste, weiße Salze, die als Reduktionsmittel dienen.





BioWasserstoff.de

Sie sind hier: [Startseite](#) > [Wasserstoff](#) > Vorkommen

Vorkommen

Wasserstoff ist das häufigste aller Elemente des Universums und durch Kernfusionsprozesse wahrscheinlich das Ausgangselement für alle anderen Elemente. Es wurde errechnet, daß Wasserstoff 90% aller Atome oder 75% der Masse des gesamten Universums ausmacht. 50% der Sonnenmasse, die etwa 330.000 mal größer als die Masse der Erde ist, bestehen aus Wasserstoff. Etwa 15% aller Atome der Erdkruste (bis 16 km Tiefe), Ozeane und Atmosphäre sind Wasserstoff, welches damit atomzahlmäßig das dritthäufigste Element ist. Wegen seiner geringen Masse beträgt der Massenanteil dagegen nur 0,87% (massenmäßig das zehnhäufigste Element). Es kommt überwiegend mit Sauerstoff gebunden als Wasser aber auch als Bestandteil organischer Materie (Lebewesen, Erdöl, Erdgas, Kohle, etc.) vor. Der Mensch enthält rund 10 Massenprozent Wasserstoff. Nur in vulkanischen Gasen und zuweilen als Begleitstoff von Erdgas kommt Wasserstoffgas elementar vor. In der Atmosphäre ist seine Konzentration geringer als 1 ppm.





Sie sind hier: [Startseite](#) > [Wasserstoff](#) > [Erzeugung](#)



Erzeugung

Aufgrund seiner großen Reaktionsfreudigkeit kommt Wasserstoff auf der Erde kaum ungebunden vor und es gibt somit keine natürlichen Lagerstätten, die erschlossen werden könnten. Daher muß der Wasserstoff über energieaufwendige Zerlegungsverfahren aus seinen Verbindungen gewonnen werden. Hierbei kann man nach einer Erzeugung unter Einsatz von Primär- und von Sekundärenergieträgern unterscheiden. Die primärenergetische Wasserstoffherstellung erfolgt vor allem aus den Kohlenwasserstoffen Erdgas und Erdöl sowie aus Kohle. Die Grundlage aller Reaktionen ist letztlich die chemische Redoxspaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, wobei der Sauerstoff durch den Kohlenstoff als Kohlendioxid gebunden wird. Die für diese Prozesse notwendige Energie wird in der Regel autotherm durch die Verbrennung eines Teils des Einsatzenergieträgers bereitgestellt. Über 96% der gegenwärtigen weltweiten Wasserstoffproduktion von 500 Mrd m³ geht von fossilen Primärenergieträgern aus (Tab. 1) und entspricht 2% des Weltenergiebedarfs.

Wasserstoffquelle	Anteil an der Welterzeugung
Öl	55%
Erdgas	32%
Kohle	10%
Chloralkali-Elektrolyse	2%
Wasserelektrolyse	<0,5%
Sonstiges	Rest

Tab. 1: Quellen für die gegenwärtige Wasserstoffproduktion.



Etwa 180 Mrd. m³ oder 36% der gesamten Wasserstoffproduktion fallen als Nebenprodukt aus chemischen Prozessen der Rohölraffinerie an. Für die zukünftige Nutzung von Wasserstoff als Energieträger steht seine sekundär-energetische Erzeugung aus Solarstrom mittels der Elektrolyse im Vordergrund. Die Elektrolyse ist vom Primärenergieträger-Einsatz unabhängig und stellt somit das Standbein einer zukünftigen regenerativen Wasserstoffenergiewirtschaft dar. Weitere Verfahren wie die Vergasung von Biomasse oder die direkte Erzeugung von Wasserstoff durch Algen unter Sonneneinstrahlung befinden sich in der Forschungs- und Entwicklungsphase.

Elektrolyse

In Hinblick auf den Einsatz von Wasserstoff als einen zukünftigen, emissionsfreien Energieträger, kommt der Elektrolyse unter den konventionellen Darstellungsverfahren für Wasserstoff eine besondere Bedeutung zu. Das Edukt der Elektrolyse, Wasser, ist zugleich das Produkt der Wasserstoffverbrennung. Damit liegt ein geschlossener Kreislauf vor. Als Energiequelle für die elektrolytische Wasserspaltung soll in Zukunft die Sonnenenergie in all ihren Erscheinungsformen Verwendung finden (Photovoltaik, Solarthermie, Windenergie, Wasserkraft). Ein weiterer Vorteil ist, daß bei dem Elektrolyseverfahren sehr reiner Wasserstoff produziert wird. Die Wasserelektrolyse wird in ihrer konventionellen Form, der alkalischen Elektrolyse, bereits seit über 80 Jahren betrieben. Mittels Elektrolyse werden derzeit nur etwa 2,5% der Weltwasserstoffproduktion bestritten. Der große Nachteil der Elektrolyse sind die hohen Gestehungskosten für den Wasserstoff durch den hohen Energieverbrauch (ca. 4,5 kWh/m³ oder 110% des Wasserstoffbrennwertes). Daher ist die elektrolytische Wasserstofferzeugung nur dort wirtschaftlich, wo Strom extrem kostengünstig erzeugt werden kann. Großanlagen für die alkalische Elektrolyse sind meist in Verbindung mit großen Wasserkraftwerken zu finden und dienen dem Abfangen der Überschußenergie (Tab. 2).

Standort	Kapazität [m³ H₂/h]
Assuan, Ägypten	33000
Nangal, Indien	30000
Ryukan, Norwegen	27900
Ghornfjord, Norwegen	27100
Trail, Kanada	15200
Cuzco, Peru	4500
Huntsville, USA	535

Tab. 2: Standorte und Kapazitäten von Großanlagen zur alkalischen Wasserelektrolyse.

Erzeugung aus Biomasse

Die Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse wird heute noch nicht kommerziell durchgeführt. Man muß derzeit zwischen 3 unterschiedlichen Verfahren mit toter oder lebender Biomasse unterscheiden.



Wasserdampfvergasung von Biomasse

Bei diesem Prozeß wird die Biomasse zunächst durch Pyrolyse (thermische Zersetzung) in Koks, Kondensat und Gase umgewandelt. In der zweiten Stufe entsteht durch die Reaktion mit (Luft-) Sauerstoff und/oder Wasserdampf zunächst ein Gasgemisch aus etwa 20% Wasserstoff, 20% Kohlenmonoxid, 10% Kohlendioxid, 5% Methan und, bei der Verwendung von Luftsauerstoff, 45% Stickstoff. Die Umwandlung dieses Gasgemisches in ein wasserstoffreiches Gas erfolgt durch die Shift-Reaktion: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ Durch die große Ähnlichkeit dieses Verfahrens mit der Kohlevergasung, ist mit der kommerziellen Verfügbarkeit bald zu rechnen.

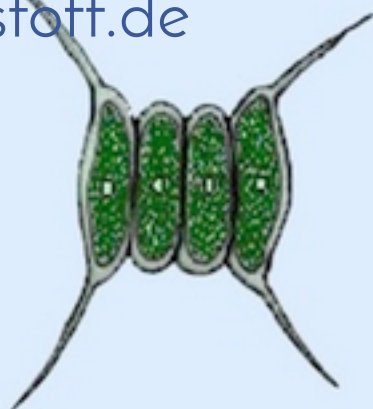
Vergärung von Biomasse

Durch die Inkubation feuchter Biomasse oder Gülle unter anaeroben Bedingungen werden mikrobielle Gärungsprozesse induziert. Es entsteht sogenanntes Biogas, welches hohe Anteile an Kohlenmonoxid und Methan, sowie geringe Anteile Wasserstoff enthält. Dieses Mischgas kann direkt als Brenngas Hochtemperatur-Brennstoffzellen (siehe unten) zur Stromerzeugung zugeführt werden. Die Reformierung von Methan zu Wasserstoff erfolgt in diesem Falle direkt an der Elektrode bei Temperaturen von ca. 650°C. Die Biogaserzeugung wird bereits kommerziell zur Erzeugung von Heizgas genutzt. Die Verbindung mit einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle befindet sich zur Zeit in der Erprobung.

Photobiologische Wasserstoffgewinnung

Einige Bakterien und Algen haben die Fähigkeit, Wasserstoff mit Hilfe der Sonnenenergie freizusetzen. Der wesentliche Schritt bei der biochemischen Wasserstofffreisetzung besteht in der Übertragung von Elektronen auf Protonen durch das Enzym Hydrogenase: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ Bei den meisten Bakterien stammen die Elektronen zur Reduktion der Protonen aus zuvor photobiologisch gebildeten, energiereichen organischen Verbindungen. Die Oxidation dieser Verbindungen erfolgt durch Gärungsprozesse, weshalb man auch von indirekter photobiologischer Wasserstofferzeugung spricht. Bei der direkten photobiologischen Wasserstofferzeugung stammen die Elektronen unmittelbar aus der durch Sonnenlicht angetriebenen Photosynthese: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Von besonderem Interesse ist die direkte photobiologische Wasserstofferzeugung vor allem deshalb, da bei der Photosynthese Wasser gespalten wird und sie somit stoichiometrisch der Elektrolyse gleichkommt. Noch ist die photobiologische Wasserstofferzeugung wegen der extremen Empfindlichkeit der Hydrogenasen gegenüber Sauerstoff ineffizient und das Verfahren beschäftigt überwiegend die Grundlagenforscher.





Sie sind hier: [Startseite](#) > [Wasserstoff](#) > [Transport & Lagerung](#)



Transport & Lagerung

Neben den entsprechenden Erzeugungskapazitäten bedarf es auch effektiver Speicher- und Transporttechnologien, um den Wasserstoff für die technische oder energetische Nutzung zu jeder Zeit an jedem Ort verfügbar zu machen. Durch den umfangreichen Einsatz von Wasserstoff in der Industrie, sind entsprechende Technologien bereits seit längerem vorhanden und weitgehend ausgereift. Die Entwicklung neuer Technologien zielt vor allem auf eine Erhöhung der Speicherdichte und somit auf eine Reduzierung der Transportkosten ab (Tab. 3). Es kann zwischen einer rein physikalischen und der chemischen Speicherung des Wasserstoff unterschieden werden. Die gängigsten Methoden werden im Folgenden erläutert.

Speicherart	kg H ₂ /100 kg	kg H ₂ /100 l
Druckspeicher		
Stahlflasche	1,2	1,5
Untertagespeicher	---	1,0
Flüssigspeicherung		
Flüssig-H ₂ -Behälter	10,6	6,5
Hydridspeicherung		
TiFe-Hydrid	1,2	5,2
Mg-Hydrid	4,8	5,3

Tab. 3: Vergleich der Kapazität ausgewählter Wasserstoffspeicher in Bezug auf die Masse bzw. das Volumen des Speichermediums.

Gasförmiger Wasserstoff

Die wohl bekannteste und verbreitetste Speicherform von Wasserstoff basiert auf Druckbehältern wie Gasflaschen. Die Speicherung erfolgt unter Drücken von etwa 200-800 bar. Durch die erforderliche Stabilität der Druckbehälter

liegt die Speicherdichte bei etwa 1 kg Wasserstoff in 70-80 kg Behältermasse. Aus diesem Grunde ist die Druckgasspeicherung für den Transport höchst unökonomisch. Weltweit werden rund 1% des produzierten Wasserstoffs in dieser Form gespeichert und transportiert. Ebenfalls etabliert ist der Transport in Rohrleitungen bei Drücken um 70 bar. So betreiben die Chemischen Werke Hüls AG seit 1938 ein Wasserstoffverbundnetz im Rheinland mit einer Länge von etwa 210 km und 18 angeschlossenen Werken. Bei einem Rohrdurchmesser von 80 cm liegt die Durchflußleistung bei 1,3 Mio. m³/h. In der Erdgasindustrie ist die Speicherung in Untertagespeichern Stand der Technik. Verwendung finden hier unterirdische ausgesolte Salzkavernen, poröse Gesteinsschichten, Aquifere und natürliche Hohlräume. Die Eignung von Untertagespeichern für Wasserstoff wurde bereits im Routinebetrieb bei der Speicherung von Stadtgas bestätigt. Z.B. betreiben die Stadtwerke Kiel seit 1971 eine 32000 m³ Gaskaverne für die Speicherung von Stadtgas. Die Kaverne liegt in einer Tiefe von 1330 m und die Speicherung erfolgt bei einem Druck von 80-160 bar. Die Gasverluste liegen bei etwa 1-3% des Speichervolumens pro Jahr.

Flüssigwasserstofflagerung und -transport

Im Zusammenhang mit dem gesteigerten Bedarf der Raumfahrt an flüssigem Wasserstoff als Brennstoff, wurden in den 50er und 60er Jahren industrielle Großanlagen zur Verflüssigung von Wasserstoff entwickelt. Der Aufwand an elektrischer Energie für die Verflüssigung beträgt im Idealfall 10%, im Realfall aber mindestens 20% des Wasserstoffbrennwertes. Die Verflüssigung erfolgt in einem Wasserstoff-Kältekreislauf. Der erforderliche Kältebedarf wird durch Kompression mit anschließender Entspannung in Turbinen zugeführt. Zusätzlich wird meist noch flüssiger Stickstoff (77 K) zur Vorkühlung eingesetzt. Am Ende liegt flüssiger Wasserstoff (20 K) vor, der drucklos in Spezialtanks gelagert werden kann. Als Zwischenlager für flüssigen Wasserstoff eignen sich am besten isolierte Kugelbehälter. Durch ihre geringe Wärmeaustauschfläche liegt die Abdampftrate bei etwa 1,5-2% pro Tag. Die derzeit größten Lagertanks befinden sich im NASA-Weltraumzentrum in Cap Canaveral (USA). Die Kugelbehälter haben ein Volumen von 3800 m³. Der große Vorteil der Lagerung und des Transportes von flüssigem Wasserstoff liegt in der großen Speicherkapazität. So können fast 11 kg Wasserstoff pro 100 kg Speichermediumgewicht gelagert und transportiert werden (Tab. 3). Der Transport von flüssigem Wasserstoff erfolgt heute ausschließlich in Spezialfahrzeugen über Schiene und Straße. Zur Zeit laufen aber Entwicklungen zum Transport mittels Schiffen und in Pipelines. Außerdem ist geplant, den beim Transport abdampfenden Wasserstoff aufzufangen und als Energieträger für die Fortbewegung des Transportgefährtes zu nutzen.

Speicherung in Metallhydriden

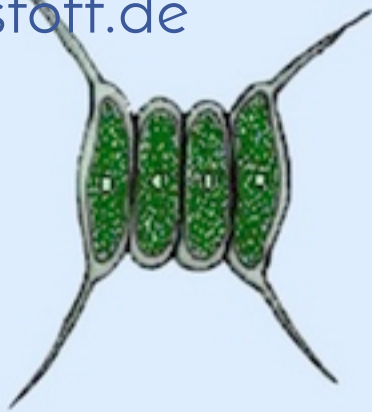
Die chemische Speicherung von Wasserstoff kann auf unterschiedliche Weise

erfolgen. In Hinblick auf die Nutzung von Wasserstoff als transportablen Energieträger wird vor allem die Verwendung von Metallhydridspeicher diskutiert. Dabei wird das Vermögen mancher Metalle und Metallegierungen genutzt, atomaren Wasserstoff zu absorbieren und chemisch zu binden. Die Wasserstoffmoleküle werden hierbei an der Metalloberfläche gespalten und die Wasserstoffatome diffundieren anschließend in das Metall, um an Zwischengitterplätzen eingebaut zu werden. Dieser Beladungsvorgang verläuft exotherm: $H_2 + \text{Metall} \leftrightarrow \text{Hydrid} + \text{Wärme}$ Der für die Beladung erforderliche Druck ist abhängig vom eingesetzten Metall bzw. der Metallegierung und der Temperatur. Zur Freisetzung des Wasserstoffs muß mindestens die bei der Beladung freigewordene Wärmemenge wieder zugeführt werden. Abhängig von der für die Be- und Entladung abhängigen Temperatur werden Tief-, Mittel- und Hochtemperaturhydride unterschieden (Tab. 4).

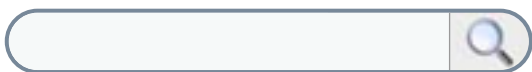
Typ	Metallhydrid	Beladendruck	kg H ₂ /100 kg Hydrid
Tief-temp. (40-80°C)	TiFeH ₂	10-50 bar	1,2
Mitteltemp. (≥ 100°C)	TiZrCrMnH _x	≤ 1-5 bar	1,5
Hochtemp. (≥ 300°C)	MgH ₂	ca. 1 bar	4,8

Tab. 4: Eigenschaften von Metallhydridspeichern.





Sie sind hier: [Startseite](#) > [Wasserstoff](#) > [Energieträger](#)



Energieträger

Im Verlauf der Geschichte nutzte der Mensch Energieträger mit einem stetig steigenden Wasserstoffgehalt. Das Verhältnis von Wasserstoff- zu Kohlenstoffatomen lag bei dem über Jahrtausende dominierenden Energieträger Holz noch bei 0,1. Bei der seit etwa 150 Jahren genutzten Kohle steigt der Quotient bereits auf 1, bei Öl auf 2 und bei Erdgas auf 4. Für eine Energiewirtschaft mit minimaler Kohlendioxidemission strebt dieser Quotient mit der Nutzung von Wasserstoff konsequenterweise gegen unendlich. Die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger liegt vor allem in seinen physikalischen Eigenschaften begründet. Mit rund 120.000 kJ/kg hat Wasserstoff einen viel höheren gewichtsbezogenen Heizwert (Energiedichte) als fossile Energieträger wie Steinkohle (29.400 kJ/kg), Benzin (43.200 kJ/kg) oder Erdgas (49.700 kJ/kg). Bezogen auf das Volumen liegt flüssiger Wasserstoff jedoch mit 8.600 MJ/m³ nur bei 20% der Energiedichte von Steinkohle, 22% von Benzin und 41% von Erdgas. Die Energiedichte gasförmigen Wasserstoffs liegt, selbst unter Hochdruck von 100 bar, noch weit darunter. Dennoch macht die hohe Energiedichte die Verwendung von Wasserstoff als Energiespeicher und -transportmedium höchst effizient. Weiterhin entstehen bei seiner Verbrennung in luftgespeisten Motoren neben vergleichsweise sehr geringen Mengen Stickoxiden ausschließlich Wasserdampf. Bei der Erzeugung elektrischer Energie aus Wasserstoff und Luft in Brennstoffzellen (katalytische Verbrennung) entsteht sogar nur Wasser als Endprodukt (siehe unten). Einzigartig ist außerdem, daß das Wasser zugleich wieder das Edukt für die zukunftsweisende Elektrolyse zur Produktion von Wasserstoff darstellt - es entsteht so ein geschlossener Kreislauf. Ein wesentlicher Nachteil der Verwendung von Wasserstoff als Energieträger sind die weiten Zündgrenzen eines Wasserstoff-Luft-Gemisches (5-70 %-vol) sowie die sehr geringe Zündenergie. Dieser Nachteil

ist aber zugleich ein Vorteil, da es hierdurch bspw. in Verbrennungsmotoren einen weiten Nutzungsspielraum gibt. Dennoch ist eine angemessene Erarbeitung von Sicherheitssystemen unerlässlich. Eine lange Tradition hat die Verwendung von Wasserstoff als Energieträger in der Raumfahrt. Aus diesem Bereich kommen entscheidende Entwicklungsimpulse wie die Konstruktion effizienter Brennstoffzellen zur Erzeugung elektrischer Energie.

Stromerzeugung durch Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind gasbetriebene Batterien, die durch kalte, elektrochemische Verbrennung eines gasförmigen Brennstoffs, meist Wasserstoff, eine Gleichspannung erzeugen. Da Brennstoffzellen bei Versuchen zur Umkehr der Elektrolyse entstanden, bestehen sie auch aus den selben Komponenten. In zwei durch einen Elektrolyten getrennten Kammern befinden sich je eine Anode, die dem Wasserstoff Elektronen entzieht und eine Kathode, die den Sauerstoff negativ auflädt. Die Kathoden- und Anodenreaktionen beinhalten jeweils die Spaltung der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffmoleküle, wobei die Elektrodenoberfläche (z.B. platiniierte Aktivkohle) die elektrochemische Umsetzung katalysiert: Anode: $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ Kathode: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$. Die abgreifbare Zellspannung liegt bei 500-700 mV. Der Elektrolyt, der nur Protonen durchlässt, ist das Kernstück aller Brennstoffzellen (Abb.3).

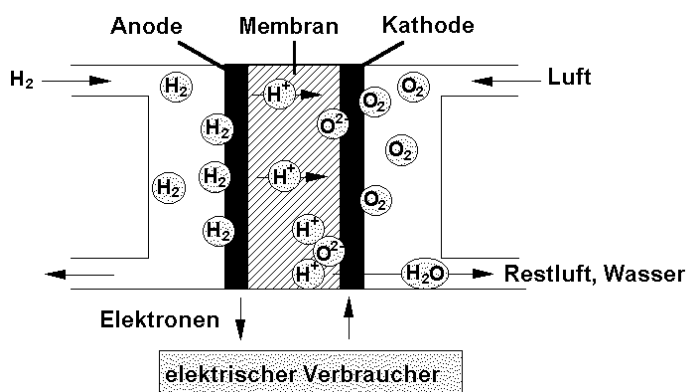


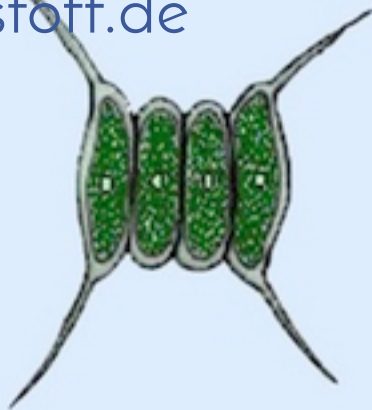
Abb. 3: Funktionsprinzip einer Membran-Brennstoffzelle.

Nach seiner Art und der daraus resultierenden Betriebstemperatur werden die Brennstoffzellen-Typen benannt (Tab. 5). Von den 5 Typen hat sich die Membran-Brennstoffzelle, die bei niedrigen Temperaturen arbeitet, zum Renner entwickelt. Der Elektrolyt besteht hier aus einer dünnen Polymerfolie, die im feuchten Zustand eine hohe Durchlässigkeit für Protonen aufweist. Sie findet in mobilen Einheiten wie Fahrzeugen Anwendung. Brennstoffzellen mit flüssiger Phosphorsäure als Elektrolyten sind kommerziell am weitesten entwickelt. Sie werden hauptsächlich in Blockheizkraftwerken eingesetzt, da sich ihre große Abwärme gut zur Kraft-Wärme-Kopplung nutzen lässt.

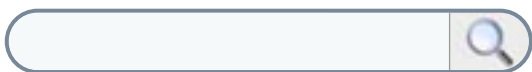
Typ	Arbeitstemp.	Primär-brennstoff	Oxidans	Wirkungs-grad [%]	Anwendungs Bereich
Alkalische-Brennstoffzelle	60-90°C	hochreiner H ₂	hochreiner O ₂	60	Raumfahrt, Militär
Membran-Brennstoffzelle	80-90°C	H ₂	Luft, O ₂	60	Elektrofahrzeuge, stationäre Kleinanlagen
Phosphorsaure-Brennstoffzelle	160-200°C	Erdgas, H ₂	Luft	55	Kraft-Wärme-Kopplung
Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle	650-700°C	Erd- und Kohlegas	Luft	55-65	Kraft-Wärme-Kopplung
Oxidkeramische Brennstoffzelle	800-900°C	Erd- und Kohlegas	Luft	60-65	Kraft-Wärme-Kopplung

Tab. 5: Brennstoffzellen-Typen und ihre Charakteristika.





Sie sind hier: [Startseite](#) > [Wasserstoff](#) > [Projekte](#)



Projekte

Sowohl in Deutschland als auch international gibt es zahlreiche Projekte, die auf eindrucksvolle Weise beweisen, daß eine Energiewirtschaft auf Basis von Wasserstoff möglich sein wird. Die Projekte zielen zum einen auf die Produktion von Wasserstoff unter Ausnutzung der Sonnenenergie sowie auf die Nutzung von Wasserstoff zur Erzeugung von Wärme, Wasserdampf und Elektrizität. Einige Aktivitäten werden im folgenden dargestellt.

Solarer Wasserstoff

Seit 1990 wird in Neunburg vorm Wald in einem weltweit einzigartigem Pilotprojekt die Solar-Wasserstoff-Technologie getestet. Betreiber ist die Wasserstoff-Bayern GmbH. Die Forschung erstreckt sich auf die Erzeugung von Solarstrom sowie die Gewinnung, Speicherung und Einsatzmöglichkeiten von Wasserstoff. Eine Photovoltaikanlage von ca. 3000 m² produziert jährlich 270.000 kWh Strom, der zur Elektrolyse genutzt wird. Die Elektrolyseure produzieren ca. 25 m³ Wasserstoff pro Stunde der in Druckbehältern gespeichert wird. Untersucht wird u.a. die Nutzung des Wasserstoffs in kleinen Blockheizkraftwerken zur Strom- und Wärmeerzeugung sowie Betankung von wasserstoffbetriebenen Kraftfahrzeugen. Das Projekt Neunburg vorm Wald ist auf eine langfristige Technologieentwicklung ausgelegt.

Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk

Die Hamburgische Electricitäts-Werke AG und die Hamburger Gaswerke GmbH betreiben seit 1997 ein wasserstoffbetriebenes Blockheizkraftwerk [www.hew.de]. Es dient der integrierten Strom- und Wärmeerzeugung und hat eine elektrische Ausgangsleistung von 200 kW und eine thermische Aus-



gangsleistung von 220 kW. Über einen Wärmetauscher wird die nutzbare Wärme dem vorhandenen Versorgungsnetz zugeführt. Der erzeugte Gleichstrom wird in Wechselstrom umgewandelt und in das 10 kV-Mittelspannungsnetz der HEW-Netz eingespeist. So reicht die Kapazität der Anlage aus, um ca. 40 Wohnungen mit Wärme und etwa 100 mit Strom zu versorgen. Durch den Betrieb der Phosphorsauren-Brennstoffzellen mit Wasserstoff entstehen keine Schadstoffemissionen. In unmittelbarer Nähe der Anlage ist ein 64.500 l fassender Flüssig-Wasserstoffbehälter aufgestellt, aus dem die Brennstoffzelle kontinuierlich versorgt wird (rund 180 m³/h). Der erforderliche Sauerstoff wird der Umgebungsluft entnommen. Die Umweltvorteile dieser Technologie liegen in der direkten chemischen Umwandlung des Energieträgers in elektrische Energie. Mechanische Arbeit wie bei herkömmlichen Kraftwerken entfällt. So ist ein elektrischer Wirkungsgrad von über 40% möglich. Rechnet man die Nutzung der abgegebenen Wärme hinzu, so wird ein Gesamtwirkungsgrad von mehr als 85 % erreicht.

Wasserstoffbetriebene Elektroautos

Für den Antrieb von Kraftfahrzeugen mit Wasserstoff stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung: der Wasserstoff kann in Verbrennungsmotoren verbrannt oder durch Brennstoffzellen zum Antrieb von Elektromotoren genutzt werden. Da auch wasserstoffbetriebene Verbrennungsmotoren eine, wenn auch reduzierte, Schadstoffemission aufweisen, konzentriert sich derzeit die Entwicklung auf Elektroautos mit Brennstoffzellen. Konzepte dieser Art liegen bereits bei General Motors, Renault, Mazda, Ford und VW vor. Führend auf diesem Gebiet ist jedoch die Daimler-Crysler AG. Mit der Übernahme eines 25%-Anteils an dem kanadischen Brennstoffzellen-Hersteller Ballard Power Systems hat das Unternehmen (damals Daimler-Benz) frühzeitig die Weichen in Richtung Zukunft gestellt. Eingesetzt werden Membran-Brennstoffzellen, die sich durch ihre geringe Arbeitstemperatur und hohe Leistungsdichte auszeichnen. Der erste Prototyp wurde 1994 als Necar I (New Electrical Car) vorgestellt. Damals verschlang die aufwendige Technik noch den gesamten Raum eines Transporters. 1996 wurde das Necar II auf Basis eines Vans der V-Klasse präsentiert. Dieses Fahrzeug kann sechs Personen rund 250 km weit befördern. Das neueste Forschungsfahrzeug ist das Necar III, ein Mercedes-A-Klasse Fahrzeug. Um Platz zu sparen ist das Necar III mit einem Methanolreformer ausgerüstet. Mit dieser Technik wird im Fahrzeug Methanol in Wasserstoff umgewandelt: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ Mit einer Tankfüllung von 38 l Methanol fährt das Fahrzeug rund 400 km weit. Der Treibstoff wird heute überwiegend aus Erdgas und Kohle hergestellt. Er ließe sich aber auch ohne weiteres aus Biomasse produzieren, was sich positiv auf die Kohlendioxid-Bilanz auswirken würde.

Wasserstoff-Tankstelle

Im Januar dieses Jahres wurde in Hamburg die erste öffentliche Wasserstoff-

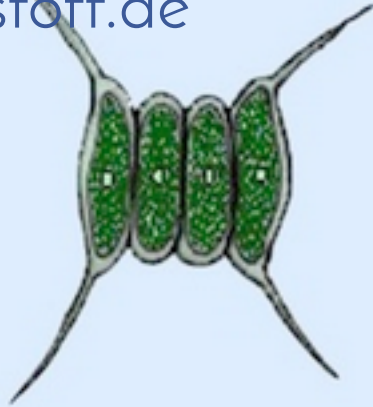


Tankstelle Europas eröffnet. Realisiert wurde das Projekt durch die Hamburger Wasserstoffagentur GmbH. Getragen wird das zukunftsweisende Projekt mit dem Namen W.E.I.T. (Wasserstoff-Energie Island Transfer) von 12 namhaften privaten und kommunalen Unternehmen. Die Partner tragen die Kosten, bringen Dienstleitungen ein, stellen die wasserstoffbetriebenen Fahrzeuge zur Verfügung und setzen sie im Alltagsbetrieb ein. Ihr gemeinsames Ziel: die Nutzung von Wasserstoff als umweltfreundliche Antriebsenergie im innerstädtischen Straßenverkehr zu demonstrieren und zu testen. Außerdem sollte dieses Projekt das Vertrauen der Bevölkerung in die Alltagstauglichkeit, Bedienungsfreundlichkeit und den hohen Sicherheitsstandard der Wasserstofftechnologie fördern. Noch wird der Wasserstoff aus Hamburger Industrieproduktion bezogen. Nach einer einjährigen Testphase soll dann in Island aus Wasserkraft erzeugter Wasserstoff per Schiff nach Hamburg transportiert werden. Nach dem Umbau der Originalmotoren der Lieferwagen auf Wasserstoffbetrieb werden nur Wasserdampf und verschwindend geringe Stickoxid-Emissionen freigesetzt. Der Tank besteht aus drei Druckgasflaschen. Mit einer Reichweite von ca. 150 km und Treibstoffkosten von 22 Pfennig pro km sind die Kosten nur 7 Pfennig teurer als beim Diesel.

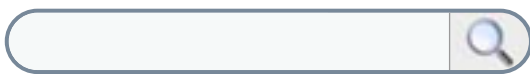




BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > BioWasserstoff



BioWasserstoff

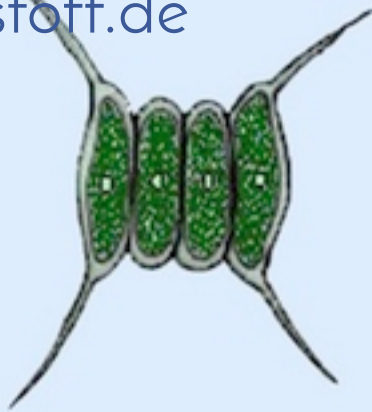
Das wichtigste Enzym, welches an der Umsetzung von Wasserstoffgas bei Lebewesen beteiligt ist, sind sogenannte [Hydrogenasen](#). Genau genommen beschreibt die Bezeichnung Hydrogenase eine große Klasse von Enzymen, die hier vorgestellt werden. Viele Organismen können Wasserstoff produzieren. Meistens entsteht der Wasserstoff infolge der Vergärung von organischen Makromolekülen (z.B. Zucker). Einigen Bakterien kann der Wasserstoff aber auch als Nahrung dienen. Der Stoffwechsel von Wasserstoff bei Bakterien wird hier kurz erläutert.

Besonders interessant erscheint die Wasserstoffproduktion durch Mikroorganismen die autotroph leben, ihre Energie also durch die Umwandlung der Sonnenenergie in chemische Energie gewinnen. Zu diesen biologischen Sonnenkollektoren zählen vor allem Algen und Cyanobakterien. Wie produzieren und nutzen Algen Wasserstoffgas? Können wir aus diesen Prozessen in der Zukunft Biowasserstoff als effektiven und umweltfreundlichen Energieträger gewinnen? Eine Einführung mit dem Titel "Photosynthese und Wasserstoff" lesen Sie hier.

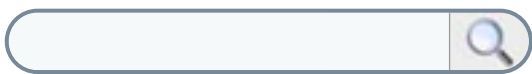
Die regenerative Erzeugung von Wasserstoff erfolgt zum größten Teil durch Elektrolyse mit photovoltaischem Strom. Der Beitrag "Biologische Elektrolyse durch Mikroalgen" zeigt auf, wie Cyanobakterien und Algen Wasserstoff aus Wasser erzeugen.

Eine kurze Zusammenfassung und eine Perspektive zur photobiologischen Produktion von Wasserstoff wird [HIER](#) gegeben.





Sie sind hier: [Startseite](#) > [BioWasserstoff](#) > [Stoffwechsel](#)



Stoffwechsel

Hydrogenasen erfüllen in zahlreichen prokaryontischen Organismen mit Wasserstoff-metabolismus wichtige Funktionen im Energiehaushalt.

Bei einer Vielzahl fermentativer Bakterien findet der Wasserstoffmetabolismus nur unter Sauerstoffausschluß statt. In solchen obligat oder fakultativ anaeroben Bakterien werden die in fermentativen Stoffwechselprozessen anfallenden Reduktionsäquivalente durch Oxidation regeneriert, wobei die Elektronen im letzten Schritt durch Hydrogenasen auf Protonen als alleinige Elektronenakzeptoren übertragen werden. Beispiele hierfür sind Arten der Gattungen Clostridium und Escherichia.

Andererseits erlaubt eine Aufnahme und durch die Hydrogenase katalysierte Oxidation die Nutzung von molekularem Wasserstoff als alleinige Elektronenquelle zur Reduktion der terminalen Elektronenakzeptoren wie z.B. Sulfat, Nitrat, Kohlendioxid oder Fumarat (z.B. Desulfovibrio, Pseudomonas und Methanobacterium). Dabei tragen die meist membrangebundenen Hydrogenasen durch die Bildung eines Protonengradienten zur ATP-Produktion bei. Eine Besonderheit stellt hierbei der Wasserstoffkreislauf in sulfatreduzierenden Bakterien dar (Desulfovibrio). Hier wird im Cytosol z.B. Lactat oxidiert und die Elektronen durch eine cytosolische Hydrogenase auf Protonen übertragen. Der entstehende Wasserstoff diffundiert durch die Cytoplasmamembran in das Periplasma, wo er durch eine periplasmatische Hydrogenase oxidiert wird. Die Elektronen werden über ein Cytochrom c3 zurück ins Cytoplasma transferiert, wo sie zur Sulfatreduzierung zur Verfügung stehen. Es entsteht also ein Protonengradient über der Membran, wobei jedoch im Gegensatz



zum chemiosmotischen Mechanismus nach Mitchell nicht Protonen, sondern Elektronen durch die Membran transportiert werden.

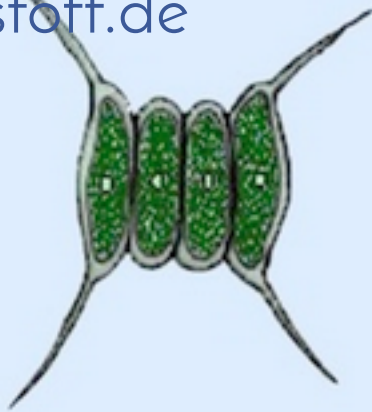
Aber auch in obligat aeroben Knallgasbakterien (z.B. *Alcaligenes*), die in Anwesenheit von Wasserstoff als alleiniger Energiequelle und Kohlendioxid als alleiniger Kohlenstoffquelle wachsen, erlaubt die Oxidation von molekularem Wasserstoff und die Elektronenübertragung auf den terminalen Elektronenakzeptor Sauerstoff die Erzeugung von ATP durch Elektronentransportkettenphosphorylierung. In diesen Organismen erfolgt eine direkte Reduktion von NAD⁺ mit Wasserstoff zu NADH in einer durch die Hydrogenase katalysierten Reaktion. Die Versorgung der Organismen mit ATP und NADH, die in assimilatorischen Stoffwechselfvorgängen verwendet werden können, findet also letztlich allein durch die Oxidation von molekularem Wasserstoff statt.

Auch in phototrophen Bakterien (z.B. *Rhodospseudomonas*, *Chlorobium*) wurden Hydrogenasen gefunden. Durch sie kann Wasserstoff neben Schwefelwasserstoff und organischen Substraten als Elektronendonator fungieren. Die Produktion von Wasserstoff ist bei ihnen jedoch immer an Fermentationen oder Nitrogenasereaktionen gebunden. Eine Photowasserstoffbildung konnte bei phototrophen Bakterien noch nicht beobachtet werden, obwohl das Redoxpotential des ersten stabilen Elektronenakzeptors bei Grünen Schwefelbakterien theoretisch ausreichen würde, um Protonen mittels einer Hydrogenase zu reduzieren.

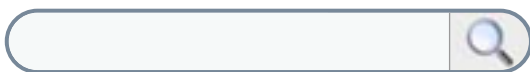




BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > [BioWasserstoff](#) > [Perspektive](#)



Perspektive

Die einzige praktisch unerschöpfliche Energiequelle auf der Erde ist die Sonne. Die auf die Erde treffende Energiemenge (im Mittel $350 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) ist etwa 10.000x so groß wie der derzeitige Weltenergiebedarf. Stünde ein Solarenergiesystem mit einem Wirkungsgrad von nur 5% zur Verfügung, so würde eine Fläche von rund einem Zehntel der Sahara ausreichen, um den Weltenergiebedarf durch Sonnenenergie zu decken. Für die Nutzung ist allerdings das grundsätzliche Problem der tages- und jahreszeitlichen Fluktuation zu lösen. Hierzu ist die Speicherung und der Transport von photobiologisch produziertem Wasserstoff gut geeignet, da er den höchsten spezifischen Energiegehalt mit 142 MJ/kg besitzt. Außerdem wird bei der Energiefreisetzung durch eine geregelte Knallgasreaktion in z.B. Brennstoffzellen nur Wasser als Endprodukt frei. Die derzeit dominierende Technik zur Solarwasserstoffgewinnung ist die Photovoltaik. Hierbei wird durch solar erzeugten Strom Wasser elektrolytisch in molekularen Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Einer großtechnischen Nutzung stehen gegenwärtig die hohen Kosten für die Produktion entsprechender Anlagen im Wege.

Für die biologische Wasserstoffgewinnung kommen prinzipiell drei Stoffwechselprozesse in Frage:

1) Gärung:

aus organischen Verbindungen werden bei gärenden Bakterien H_2 , CO_2 und oxidierte organische Verbindungen gebildet, wobei die Energie aus der organischen Verbindung selbst stammt



2) anoxygene Photosynthese:

aus organischen Substraten oder reduzierten Schwefelverbindungen werden bei phototrophen Bakterien unter Verwendung der Sonnenenergie H_2 und CO_2 oder oxidierte Schwefelverbindungen gebildet

3) oxygene Photosynthese:

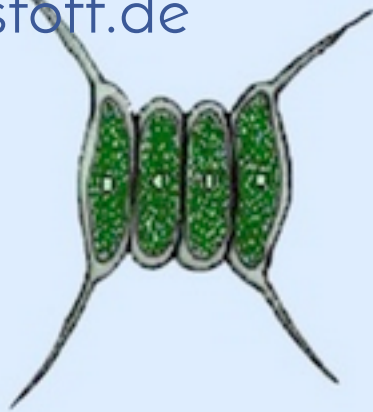
aus Wasser werden bei Cyanobakterien hauptsächlich durch die Nitrogenase und bei Grünalgen ausschließlich durch die Hydrogenase unter Verwendung der Sonnenenergie letztlich H_2 und O_2 gebildet

In Bezug auf die Nutzung der Endprodukte zur Energiegewinnung ist die oxygene Photosynthese den anderen Stoffwechselprozessen deutlich überlegen. Nur dieser Prozess stellt ein zyklisches System dar, bei dem die Nutzung des Produktes (Wasserstoff) wieder das Substrat (Wasser) freisetzt. Weiterhin wird die zur Wasserspaltung aufgewandte Energie dem Sonnenlicht entnommen.

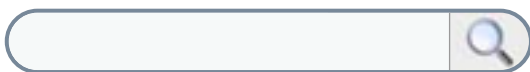
Obwohl es Cyanobakterienmutanten ohne eine "uptake"-Hydrogenase gibt, der gesamte durch die Nitrogenase gebildete Wasserstoff also frei wird, ist deren Wasserstoffbildungsaktivität den Grünalgen etwa um den Faktor 10 unterlegen.

Um das Potential der Photowasserstoffbildung durch Grünalgen nutzen zu können, ist es zunächst notwendig die Mechanismen der Sauerstoffhemmung der Hydrogenasen sowie deren Induktion zu verstehen. Hierzu sind sowohl weitere molekularbiologische als auch protein- bzw. enzymchemische Untersuchungen des Hydrogenasesystems unerlässlich.





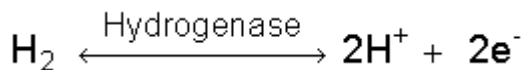
Sie sind hier: [Startseite](#) > [BioWasserstoff](#) > [Hydrogenasen](#)



Hydrogenasen

Bei seinen Untersuchungen zu Gärungsprozessen im Flußschlamm entdeckte der deutsche Biochemiker Hoppe-Seyler Ende des 19. Jahrhunderts erstmals, daß Bakterien molekularen Wasserstoff aufnehmen und abgeben. Seitdem wurde der Wasserstoffmetabolismus bei Mikroorganismen eingehender untersucht. Im Jahre 1931 wurde der Name "Hydrogenase" für das an diesen Prozessen beteiligte Enzym geprägt und in den darauffolgenden Jahren in einer Reihe von Bakterien, Algen, Trichomonaden und Ciliaten nachgewiesen. Auch bei einigen, Pilzen, Moosen und höheren Pflanzen konnte Hydrogenaseaktivität gemessen werden, jedoch sind diese Ergebnisse wegen der möglichen Kontaminierung mit Bakterien umstritten.

Das Enzym Hydrogenase katalysiert sowohl die oxidative Spaltung von molekularem Wasserstoff zu Protonen und Elektronen als auch die reduktive Bildung von Wasserstoff aus Protonen:



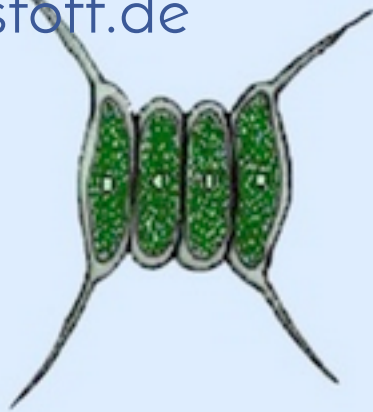
In vivo katalysieren Hydrogenasen meist nur eine Richtung der Reaktion. Obwohl Hydrogenasen die chemisch denkbar einfachste reversible Oxidation von Wasserstoff zu Protonen katalysieren, handelt es sich bei ihnen um eine eher heterogene Klasse von Enzymen, die sich hinsichtlich ihrer molekularen Massen, Zusammensetzung ihrer Untereinheiten, Spezifität gegenüber unterschiedlichen physiologischen Elektronendonatoren und -akzeptoren, Metallgehalt, Cofaktoren, spezifischen Aktivitäten und Empfindlichkeit gegenüber molekularem Sauerstoff erheblich unterscheiden. Gemeinsam haben die Hydrogenasen jedoch, daß es sich bei ihnen um [Fe-S]-Proteine handelt. Eine

Ausnahme stellt die wasserstoffbildende Methylentetrahydromethanopterin-Dehydrogenase in methanogenen Archaeobakterien dar, die kein Metall enthält.

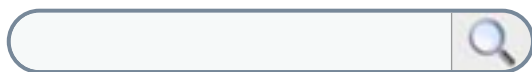
Eine Vielzahl verschiedener Hydrogenasen sind bislang von prokaryontischen Mikroorganismen näher charakterisiert worden, dagegen bislang nur 5 Hydrogenasen eukaryontischer Organismen.

Die Hydrogenasen prokaryontischer Organismen sind seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung. Sie sind hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften und ihrer Struktur z.T. gut charakterisiert. Im folgenden sind die bekannten Hydrogenasen nach dem Metallgehalt in ihrem aktiven Zentrum gegliedert.





Sie sind hier: [Startseite](#) > [BioWasserstoff](#) > [Hydrogenasen](#) > [Fe-Hydrogenasen](#)



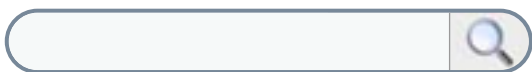
Fe-Hydrogenasen

Im aktiven Zentrum dieser Hydrogenasen finden sich nur Eisenionen und säurelabiler anorganischer Schwefel in Form von Sulfid. Alle Hydrogenasen dieses Typs sind extrem sauerstoffempfindlich, weisen in vitro die höchsten Aktivitäten auf und enthalten mindestens ein [4Fe-4S]-Cluster vom Ferredoxintyp. Sie werden auch als "Fe-only"-Hydrogenasen bezeichnet. Es handelt es sich bei ihnen meist um monomere, cytoplasmatische Enzyme, die überwiegend in strikt anaeroben Bakterien die Entwicklung von Wasserstoff zur Oxidation von Reduktionsäquivalenten im Zuge ihres fermentativen Stoffwechsels ermöglichen. Aber auch in der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii*, sowie in den Trichomonaden *Trichomonas vaginalis* und dem Ciliaten *Nyctotherus ovalis* wurden Fe-Hydrogenasen identifiziert. In der Grünalge *S. obliquus* konnte auf molekularbiologischer Ebene eine Fe-Hydrogenase nachgewiesen werden, jedoch liegen derzeit keine Hinweise für das exprimierte Protein vor.

Erst im vergangenen Jahr konnten die Kristallstrukturen der Fe-Hydrogenase aus *Clostridium pasteurianum* und *Desulfovibrio desulfuricans* aufgeklärt werden. Die Strukturen lassen sowohl Kanäle für Protonen als auch für Wasserstoff erkennen, die das aktive Zentrum mit der Proteinoberfläche verbinden. Der Elektronenaustausch findet über [4Fe-4S]-Cluster statt. Das aktive Zentrum besteht aus einem sogenannten H-Cluster (Abbildung 1). Dieses setzt sich aus 6 Eisenatomen zusammen, von denen 4 in einem [4Fe-4S]-Cluster arrangiert sind. Die beiden "freien" Eisenatome haben jeweils ein Kohlenmonoxid- und ein Cyanidmolekül als Liganden. Zudem haben diese Eisenatome bei *D. desulfuricans* die Schwefelatome eines Propan-1,3-dithiolats und ein nicht eindeutig identifiziertes Molekül X als gemeinsame Liganden.



Sie sind hier: [Startseite](#) > [BioWasserstoff](#) > [Hydrogenasen](#) > [NiFe-Hydrogenasen](#)



NiFe-Hydrogenasen

Bis heute sind erst 4 Enzyme bekannt, die Nickel in ihrem aktiven Zentrum enthalten: Ureasen, Methyl-Cofaktor-M Reduktasen, Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen und NiFe-Hydrogenasen. Im aktiven Zentrum der NiFe-Hydrogenasen finden sich neben Eisen-Ionen und säurelabilem anorganischem Schwefel auch Nickel-Ionen. Es handelt sich dabei meist um membran-gebundene Hydrogenasen, die in den unterschiedlichsten aeroben, anaeroben und photosynthetisierenden Bakteriengruppen vorkommen.

Alle membrangebundenen und die meisten löslichen NiFe-Hydrogenasen bestehen mindestens aus einer großen und einer kleinen Untereinheit mit Molekulargewichten von jeweils 49 bis 86 bzw. von 15 bis 45 kDa. Die große Untereinheit dient dabei der Bindung des Nickels und der Wasserstoffaktivierung, während die kleine Untereinheit [Fe-S]-Cluster für den Elektronentransport enthält (Abbildung 2). Durch Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur von 2 NiFe-Hydrogenase aus der Gattung *Desulfovibrio* bestimmt werden. Danach ist das aktive Zentrum in der großen Untereinheit heterobinuklear und enthält neben Nickel noch ein Eisenatom. Abbildung 3 zeigt den Aufbau des aktiven Zentrums. Das Nickelatom ist über vier Cysteine quadratpyramidal koordiniert. Zwei davon dienen als Brückenliganden zwischen Nickel und Eisen, woraus ein Metall-Metall Abstand von 2,8 Angström resultiert. Das Eisen ist oktaedrisch gebunden. Die drei diatomaren Liganden konnten als 2 Cyanide und ein Kohlenmonoxidmolekül identifiziert werden.

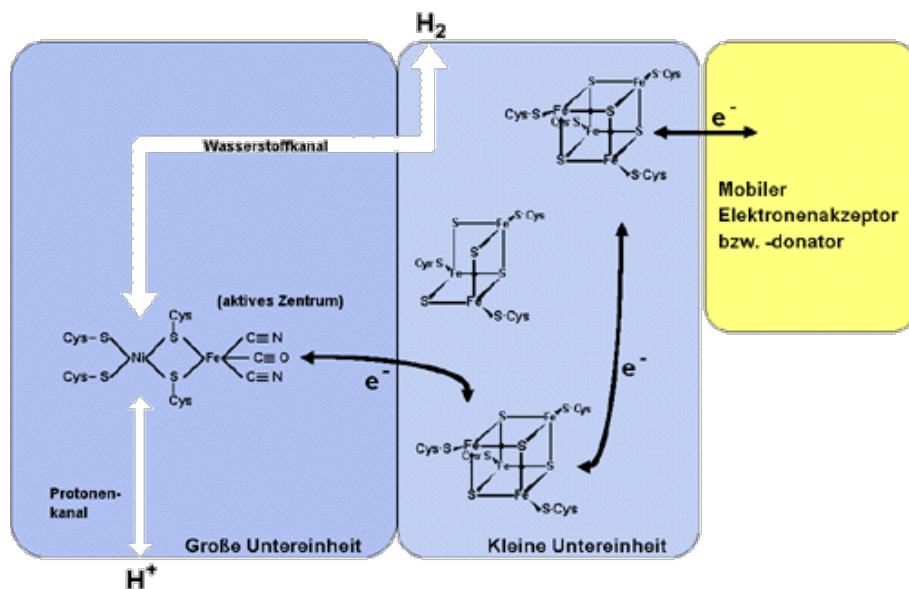


Abb. 2: Schematische Darstellung der NiFe-Hydrogenase aus *Desulfovibrio gigas*. Das [3Fe-4S]-Cluster ist wahrscheinlich nicht am Elektronentransfer beteiligt.

Der Vergleich mit Ni-Modell-Verbindungen sowie spektroskopische Daten (K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie) lassen vermuten, daß das Nickel als Ni(I)-Ion vorliegt und während des Reaktionszyklus seinen Redoxzustand nicht ändert, wohingegen das Eisen redoxaktiv ist. Das Nickel wäre demnach nur zur Polarisierung des Wasserstoffs notwendig.

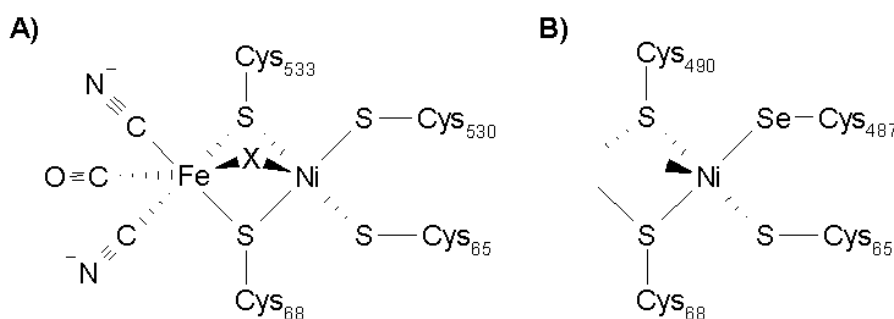
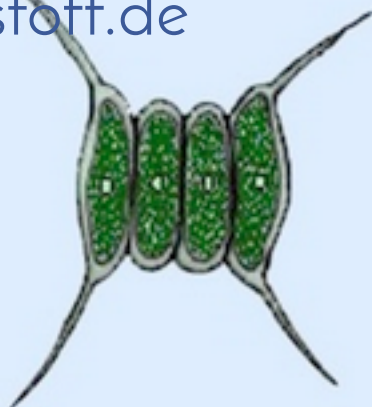


Abb. 3: Schematischer Aufbau des aktiven Zentrums A) der NiFe-Hydrogenase aus *Desulfovibrio gigas* und B) der NiFeSe-Hydrogenase aus *Desulfomicrobium baculatum*. X steht für das gebundene Hydridion. In B) sind nur die Liganden um das Ni-Atom eingezeichnet.





BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > [BioWasserstoff](#) > [Hydrogenasen](#) > [NiFeSe-Hydrogenasen](#)



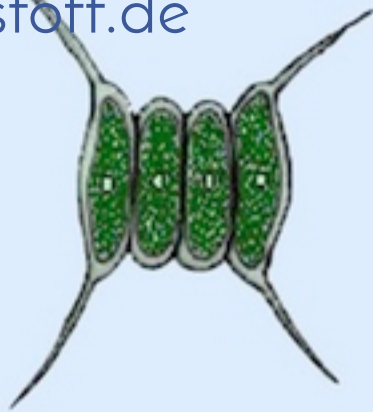
NiFeSe-Hydrogenasen

Neben Eisen-Ionen, Nickel-Ionen und säurelabilem Schwefel konnte Selen im aktiven Zentrum von Hydrogenasen nachgewiesen werden. Dieser Enzymtyp findet sich in sulfatreduzierenden und methanogenen Bakterien. Sie können als eine Untergruppe der NiFe-Hydrogenasen angesehen werden. Ein Nickel koordinierendes Cystein (Abbildung 3) wird in diesen Enzymen durch Selenocystein substituiert, bei dem der Schwefel durch Selen ersetzt ist. Die Funktion des Selens als Ligand des Nickels im aktiven Zentrum dieser Hydrogenasen ist noch nicht geklärt. Selen und Schwefel haben ähnlich chemische Eigenschaften und es ist bereits von anderen pro- und eukaryontischen Enzymen wie der Glutathion-Peroxidase und der Formiat-Dehydrogenase bekannt, daß Selen als Ligand von Metallzentren an Redoxreaktionen beteiligt ist. Als mögliche Funktion des Selens in Hydrogenasen wird eine Modulation der katalytischen Aktivität diskutiert.

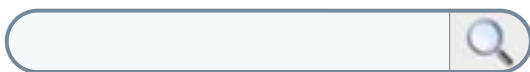




BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > [BioWasserstoff](#) > [Hydrogenasen](#) > [Metallfreie Hydrogenasen](#)



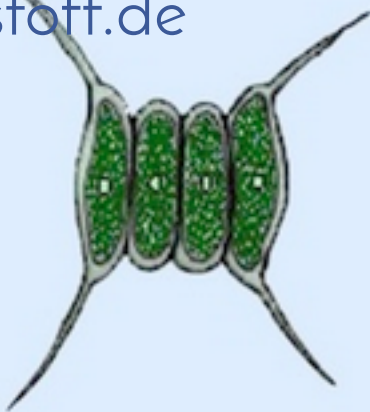
Metallfreie Hydrogenasen

Aus dem Archaeobakterium *Methanobacterium thermoautotrophicum* konnte neben 3 unterschiedlichen NiFe-Hydrogenasen auch ein metallfreies, wasserstoffumsetzendes Enzym isoliert und charakterisiert werden. Es handelt sich dabei um die wasserstoffbildenden Methylentetrahydromethanopterin-Dehydrogenase. Es wird jedoch noch kontrovers diskutiert, ob es sich bei diesem Enzym um eine Hydrogenase im engeren Sinne handelt. So wird wahrscheinlich nicht der Wasserstoff selbst, sondern das Substrat durch das Enzym aktiviert.

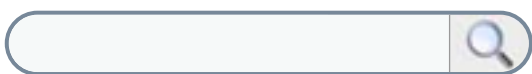




BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > PhotoBioWasserstoff



PhotoBioWasserstoff

Bei seinen Untersuchungen zu Gärungsprozessen im Flußschlamm entdeckte der deutsche Biochemiker Ernst Felix Immanuel Hoppe-Seyler Ende des 19. Jahrhunderts erstmals, daß Bakterien molekularen, gasförmigen Wasserstoff (H_2) aufnehmen und abgeben. Im Jahre 1931 beschrieben Marjory Stephenson und Leonard Hubert Stickland ein für diese Prozesse verantwortliches Enzym und nannten es Hydrogenase. In der folgenden Zeit wurden Hydrogenasen in zahlreichen Bakterienarten gefunden. Der deutsche Biochemiker und Pflanzenphysiologe Hans Gaffron entdeckte bei seinen Untersuchungen der Stoffwechsellleistungen einzelliger Grünalgen in den dreißiger Jahren, daß auch diese eukaryotischen Mikroorganismen Wasserstoff umsetzen. Außerdem erkannte er, daß der Wasserstoffmetabolismus bei Algen mit der Photosynthese im Zusammenhang steht. Lange Zeit war die biologische Wasserstoffforschung nur ein Feld für Spezialisten. Erst durch die Ölpreiskrisen 1973/74 und 1979/80 und der damals gestarteten Suche nach neuen Energiequellen sowie durch die seit einigen Jahren aktuelle Umweltdiskussion mit der damit verbundenen Notwendigkeit, die Verwendung umweltgerechter Energieträger zu fördern, erlangte dieses Arbeitsgebiet auch öffentliches und politisches Interesse. Dies führte in Deutschland in den Jahren 1989 bis 1994 zu einer breiten Forschungsförderung durch das damalige Bundesministerium für Forschung und Technologie. Denn Wasserstoff wird wegen seines hohen Energiegehaltes und seiner umweltfreundlichen Verbrennung zu Wasser als ein potentieller Energieträger der Zukunft bewertet. Auf Grund der Fähigkeit von Algen, die Energie der Sonne direkt über photosynthetische Prozesse zur Wasserstoffbildung zu nutzen, rücken sie immer mehr ins Zentrum eines Forschungsfeldes, das die biologische Photowasserstoff-Gewinnung zum Ziel

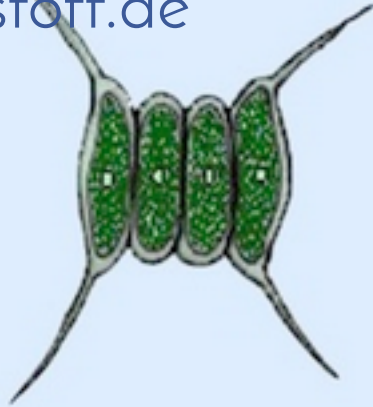
hat. Die Stoffwechselwege von molekularem Wasserstoff bei Algen stehen im Mittelpunkt des vorliegenden Beitrags. Weiterhin werden Möglichkeiten der Nutzung von Algen zur biologischen Photowasserstoffgewinnung erläutert.



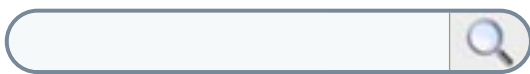
Powered by CMSimple | Template: ge-webdesign.de | [Login](#)



BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > [PhotoBioWasserstoff](#) > [Schlüsselenzyme](#)



Schlüsselenzyme

Wie alle wichtigen Stoffwechsellleistungen in der Biologie, so wird auch der Umsatz von Wasserstoff von speziellen Enzymen katalysiert. Die wichtigste Enzymklasse in dieser Hinsicht bilden die Hydrogenasen. Eine andere Enzymklasse, die der Nitrogenasen, bildet Wasserstoffgas nur als ein Nebenprodukt ihrer katalytischen Aktivität, der Reduktion von Stickstoff zu Ammoniumionen. Zudem kommen sie nur bei stickstofffixierenden Bakterien, nicht jedoch bei Algen vor. In der Tabelle 1 sind Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Hydrogenasen und Nitrogenasen gegenübergestellt.

Tab. 1: Vergleich von Hydrogenasen und Nitrogenasen.

	Hydrogenasen	Nitrogenasen
H ₂ -Produktion	ja	ja
H ₂ -Aufnahme	ja	nein
Reaktion energie-abhängig (ATP)	nein	ja
Sauerstoffempfindlich	ja	ja
Zahl der Untereinheiten	1-2	6
Vorkommende Metalle	Fe, Ni, Se	Fe, Mo, V
Katalytische Umsatzrate	hoch	niedrig
Vorkommen in Prokaryoten	ja	ja
Vorkommen in Eukaryoten	ja	nein

Hydrogenasen

Hydrogenasen katalysieren sowohl die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff als auch die Umkehrreaktion: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$. Diese Enzyme sind in den meisten Fällen sehr sauerstoffempfindlich. Oft reicht schon ein kurzer Kontakt mit der Luft aus, um sie zu inaktivieren. Wie weiter unten noch gezeigt wird, ist diese Sauerstoffempfindlichkeit das Kernproblem, das der biologischen Wasserstofferzeugung im technischen Maßstab im Wege steht. Daher wird zur Zeit unter größten Anstrengungen versucht, den Reaktionsmechanismus und die Struktur des wasserstoffumsetzenden aktiven Zentrums aufzuklären. Man erhofft sich daraus, das Prinzip der Sauerstoffhemmung zu verstehen. Zur näheren Charakterisierung im aktiven Zustand werden auf Grund der Sauerstoffempfindlichkeit bei den meisten Hydrogenasen deren Isolierung und alle anschließenden Untersuchungen unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt, eine aufwendige und damit langwierige Vorgehensweise. Um Aussagen über den Aufbau und den Reaktionsmechanismus treffen zu können, schließen sich an die Enzymisolierung vielfältige biochemische und biophysikalische Untersuchungen an. Für die Charakterisierung der Metalle des aktiven Zentrums werden vor allem ESR- (Elektronen-Spin-Resonanz), AA- (Atom-Absorptions), Mössbauer- und neuerdings FTIR- (Fourier-Transformations-Infrarot) spektroskopische Methoden angewendet.

Die Vielfalt der Hydrogenasen

Besonders die Hydrogenasen aus Bakterien sind hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften und molekularen Struktur schon weitgehend untersucht. Auf Grund des Vorkommens verschiedener Metalle im aktiven Zentrum werden zur Zeit vier Hydrogenasetypen unterschieden: Eisen- (Fe-), Nickel-Eisen- (NiFe-), Nickel- Eisen-Selen- (NiFeSe-) und metallfreie Hydrogenasen. Bei Algen

sind bislang nur Fe- und NiFe-Hydrogenasen nachgewiesen worden. Fe-Hydrogenasen zeigen die größte Sauerstoffempfindlichkeit, aber zugleich auch die höchsten Umsatzraten. Ihr aktives Zentrum wird als H-Cluster (H=hydrogen activating) bezeichnet und enthält wahrscheinlich sechs Eisenatome. Weder die detaillierte Struktur des aktiven Zentrums, noch der Reaktionsmechanismus der Fe-Hydrogenasen sind bislang verstanden. Bei NiFe-Hydrogenasen kommt neben Eisen auch Nickel im aktiven Zentrum vor. Wegen ihrer etwas geringeren Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und ihrer großen Verbreitung im Bakterienreich sind sie die zur Zeit am besten untersuchten Hydrogenasen.

Die Kristallstruktur einer NiFe-Hydrogenase

NiFe-Hydrogenasen bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Protein-Untereinheiten. Die größere Untereinheit enthält das aktive Zentrum, während die kleinere Untereinheit [FeS]-Cluster für den Elektronentransfer trägt. Ein Meilenstein in der Hydrogenaseforschung war die erst kürzlich erfolgte Aufklärung der Röntgen-Kristallstruktur einer NiFe-Hydrogenase aus dem Bakterium *Desulfovibrio gigas*. Die Verknüpfung spektroskopischer Daten mit der Kristallstruktur ergibt ein schon sehr detailliertes Bild vom Aufbau dieser NiFe-Hydrogenase (Abbildung 1).

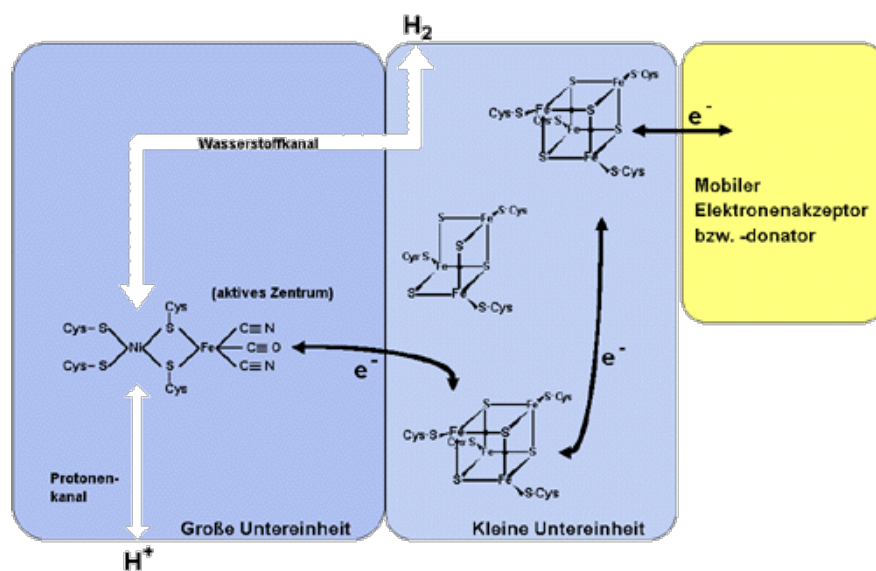


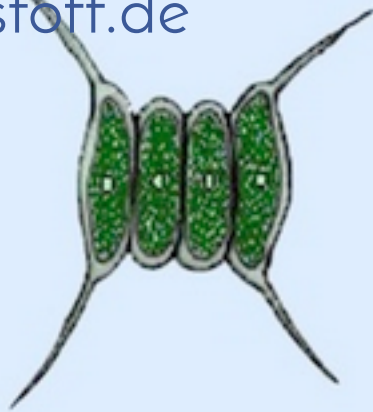
Abb. 1: Schematischer Aufbau einer NiFe-Hydrogenase am Beispiel der durch Röntgenstrukturanalyse untersuchten Hydrogenase aus *Desulfovibrio gigas*. Mit e⁻ gekennzeichnete Pfeile deuten Elektronentransfer an.

Das in der großen Untereinheit liegende aktive Zentrum besteht danach aus einem Ni- und einem Fe-Atom. Beide Atome sind über Sulfhydrylgruppen (-SH) der Aminosäure Cystein (Cys) an die Proteinmatrix gebunden. An das Fe-Atom sind zusätzlich zwei Cyanid- (CN-) und ein Kohlenmonoxidmolekül (CO) koordiniert, zwei äußerst ungewöhnliche Liganden in der Biologie. Die Kristallstruktur läßt vermuten, daß sich das Wasserstoffmolekül als Substrat an das NiFe-Zentrum anlagert und dann gespalten wird. Der genaue Reaktionsmechanismus ist jedoch noch unklar und wird zur Zeit heftig diskutiert. Die kleine Untereinheit dieser NiFe-Hydrogenase bindet zwei [4Fe-4S]-Cluster, die den Elektronentransfer zwischen dem aktiven Zentrum und einem mobilen Elektronentransportprotein (zum Beispiel einem Cytochrom) bewerkstelligen. Ein ebenfalls vorhandener [3Fe-4S]-Cluster scheint am Elektronentransfer nicht direkt beteiligt zu sein. Darüber hinaus konnten kanalartig verbundene Zwischenräume in den Proteinkomponenten nachgewiesen werden. In diesen können Wasserstoff und Protonen von der Enzymoberfläche zum aktiven Zentrum und umgekehrt gelangen.





BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > [PhotoBioWasserstoff](#) > [Photosynthese](#)



Photosynthese

Der Kernprozeß der photosynthetischen Lichtreaktion ist die Umwandlung von Lichtenergie in Reduktionskraft. Diese wird normalerweise im Calvin-Zyklus zur Reduktion von Kohlendioxid zu Zuckern verwendet, ein Vorgang, den wir als Kohlendioxidassimilation bezeichnen. In besonderen Fällen kann die Reduktionskraft aber auch der Reduktion von Protonen zu Wasserstoffgas dienen.

Reduktionskraft, Licht und Wasserstoff

Die Reduktionskraft beschreibt die Fähigkeit einer Verbindung, Elektronen zur Reduktion eines Akzeptormoleküls abzugeben. Als Maß für die Reduktionskraft einer Verbindung wird sein Redoxpotential (Einheit: Volt) herangezogen. Unter Freisetzung von Energie folgen Elektronen einem Potentialgefälle von Verbindungen mit hoher zu Verbindungen mit geringerer Reduktionskraft. Zur Erhöhung der Reduktionskraft ist dagegen Energie notwendig. Sie muß beispielsweise in den Reaktionszentren der Photosysteme durch die Umwandlung von Lichtenergie aufgebracht werden (Abbildung 2).

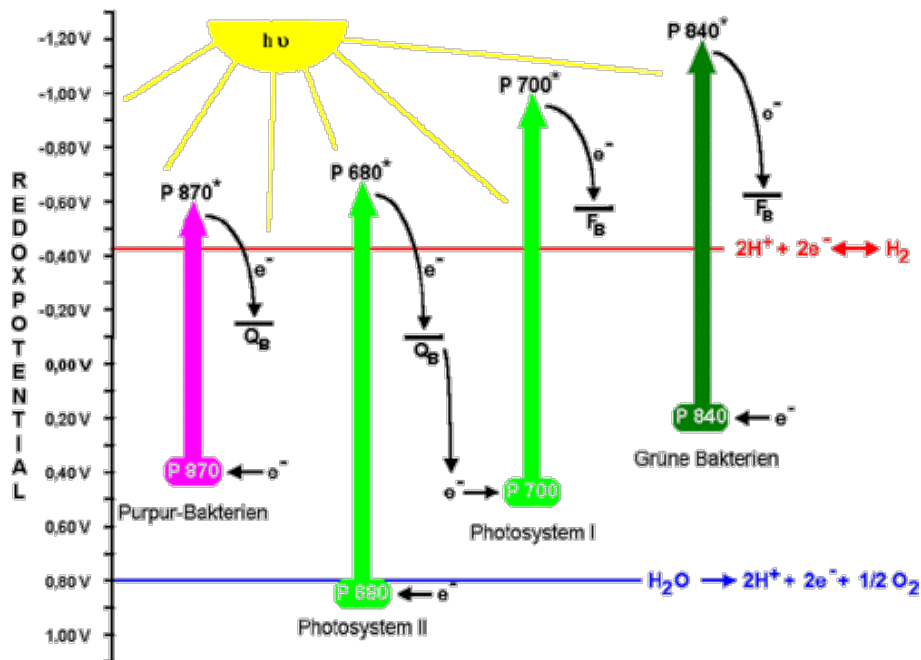
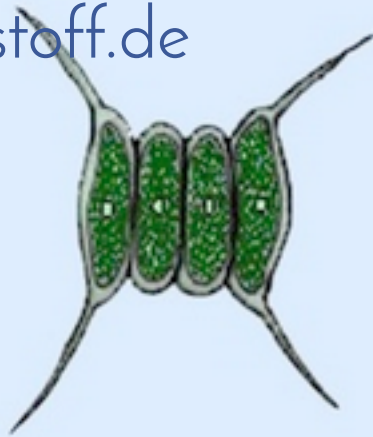


Abb. 2: Schematische Darstellung der photosynthetischen Lichtreaktionen bei Purpur-Bakterien (violett), Cyanobakterien, Algen und Höheren Pflanzen (hellgrün) und Grünen Bakterien (dunkelgrün). $h\nu$: Lichtenergie; P: Reaktionszentren der Photosysteme; QB: Chinon; FB: Eisen-Schwefel-Protein; e^- : Elektronentransfer

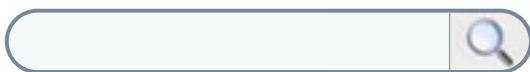
Die einfachsten Formen der photosynthetischen Lichtreaktion finden wir bei Purpur-Bakterien und Grünen Bakterien. Hier ist jeweils nur ein Photosystem (P870 beziehungsweise P840) an der Umwandlung von Lichtenergie beteiligt. Die Photosysteme dieser Bakteriengruppen unterscheiden sich dabei vor allem durch ihren ersten stabilen Elektronenakzeptor (Abbildung 2). Bei den Purpur-Bakterien ist dieser Akzeptor ein Chinon (QB). Seine Reduktionskraft reicht nicht aus, um Elektronen über eine Hydrogenase auf Protonen zur Wasserstoffbildung zu übertragen. Die Reduktionskraft des ersten stabilen Elektronenakzeptors der Grünen Bakterien, ein Eisen-Schwefel-Protein (FB), liegt dagegen höher. Die Elektronen könnten theoretisch zur Wasserstoffbildung genutzt werden. Dennoch wurde diese Reaktion bisher noch nicht beobachtet [Boichenko & Hoffmann, 1994]. Bei Höheren Pflanzen, Algen und Cyanobakterien sind zwei Photosysteme in Reihe geschaltet. Das Photosystem II (PS II oder P680) oxidiert nach der Lichtabsorption Wasser. Es kommt dabei zur Freisetzung von Sauerstoff, weshalb man bei diesem Vorgang auch von oxygener Photosynthese spricht. Die Reduktionskraft des Elektronenakzeptors (FB) vom Photosystem I (PS I oder P700) reicht aus, um letztlich mittels Hydrogenasen Wasserstoff zu bilden (Abbildung 2). Dieser Prozess konnte bisher nur bei Algen beobachtet werden.



BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > [PhotoBioWasserstoff](#) > [Algen](#)



Algen

Von vielen Algenarten aus unterschiedlichen Familien ist bekannt, daß sie Wasserstoff umsetzen können. Am besten untersucht ist der Wasserstoffmetabolismus einzelliger Grünalgen. Voraussetzung ist bei ihnen immer die Abwesenheit von Sauerstoff. Durch einen als anaerobe Adaptation bezeichneten Prozeß, bei dem jeglicher Sauerstoff der Umgebung der Zellen entzogen wird, kann die Enzymaktivität der Hydrogenasen induziert werden (Abbildung 3). Im Vergleich zu einem unbedeutenden Umsatz von Wasserstoffgas im Dunkeln, dominieren die lichtabhängigen Reaktionen.

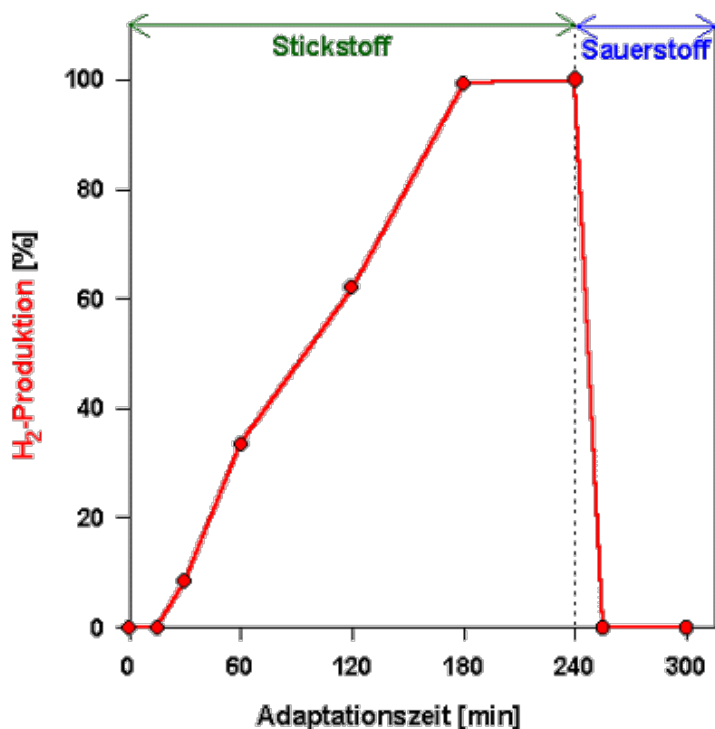


Abb. 3: Anaerobe Adaptation; nach etwa dreistündiger Inkubation unter Stickstoff haben die Algen ihre maximale Photowasserstoff-Bildungskapazität erreicht. Begasen mit Sauerstoff hemmt diese Reaktion sofort; aus [Wüschiers & Schulz, 1998]

Lichtabhängige Photoreduktion von Kohlendioxid

Unter anaeroben Bedingungen findet eine lichtabhängige Kohlendioxidassimilation statt, wobei anders als bei der üblichen Kohlendioxidassimilation nicht Wasser, sondern molekularer Wasserstoff als Reduktionsmittel genutzt wird (Abbildung 4 oben).

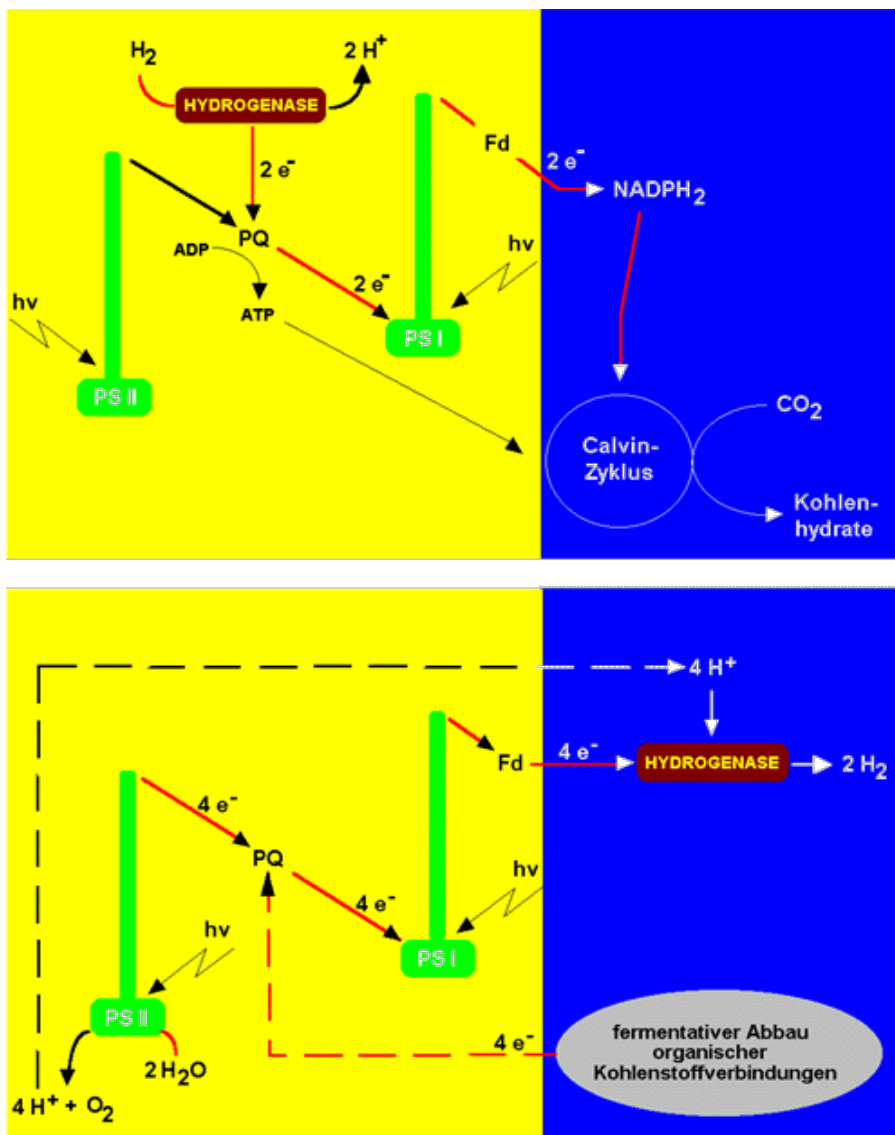


Abb. 4: Lichtreaktionen (gelb) und Dunkelreaktionen (blau) der Photoreduktion von Kohlendioxid (oben) und der Photowasserstoffproduktion (unten) am Beispiel der einzelligen Grünalge *Scenedesmus obliquus*. Rote Pfeile kennzeichnen den Weg der Elektronen. $h\nu$: Lichtenergie; PS I: Photosystem I; PS II: Photosystem II; PQ: Plastochinonpool; Fd: Ferredoxin.

Dieser Vorgang wurde als "Photoreduktion von Kohlendioxid" bezeichnet. Bei diesem Prozeß nehmen die Algen Wasserstoff und Kohlendioxid in einem Verhältnis von 2:1 auf, wobei der Wasserstoff in hohen Konzentrationen vorliegen muß. Durch Versuche mit Hemmstoffen, die spezifisch bestimmte Schritte der photosynthetischen Elektronentransportkette unterbrechen, konnte gezeigt werden, daß die Elektronen des Wasserstoffs in den Plastochinonpool eingespeist werden (Abbildung 4 oben). Folgerichtig ist nur das Photosystem I für die Photoreduktion von Kohlendioxid notwendig. Dies konnte auch durch Untersuchungen an Mutanten bestätigt werden, deren Photosystem II defekt ist.

Lichtabhängige Photowasserstoff-Produktion

Da Algen keinen Nitrogenase-Komplex besitzen, wird die Wasserstoffbildung ausschließlich von Hydrogenasen katalysiert. Wie die Wasserstoffaufnahme, so läuft auch die Photowasserstoffproduktion wegen der Sauerstoffempfindlichkeit der Hydrogenasen nur unter anaeroben Bedingungen ab. Aus der Lichtabhängigkeit dieser Reaktion erkannte Hans Gaffron Anfang der vierziger Jahre einen Zusammenhang zwischen der Photosynthese und der Photowasserstoffbildung. Erst 30 Jahre später konnte dies, wiederum durch die Verwendung von photosynthetischen Hemmstoffen und durch den Einsatz von Mutanten, bestätigt werden. Es zeigte sich, daß beide Photosysteme an der Photowasserstoffbildung beteiligt sind (Abbildung 4 unten). Entsprechend laufen bei geringen Lichtintensitäten sowohl die Bildung von Sauerstoff am Photosystem II als auch die Bildung von Wasserstoffgas am Photosystem I simultan ab (Abbildung 5).

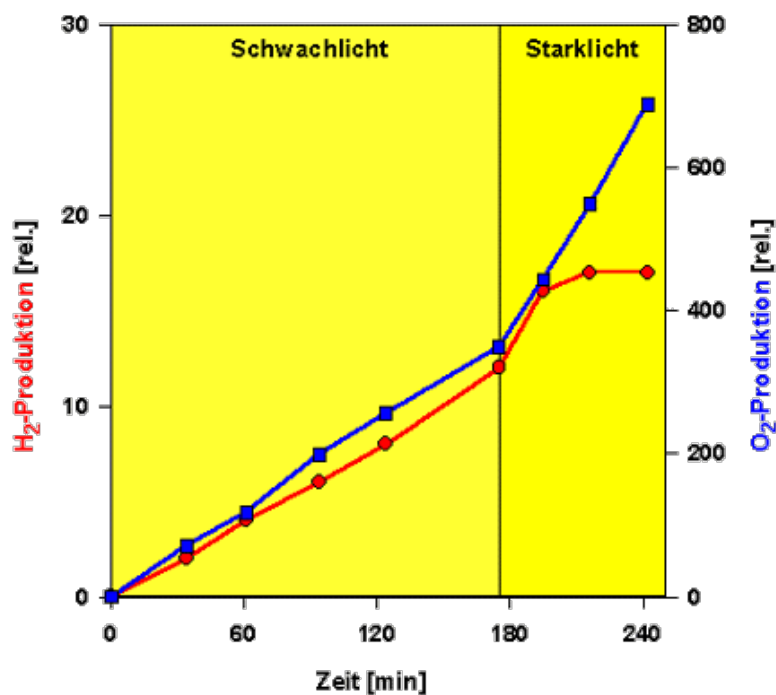


Abb. 5: Bei schwachem Licht bilden Grünalgen Wasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig. Bei starkem Licht hemmt die große Menge produzierten Sauerstoffs die Wasserstoffbildung.

Bei höheren Lichtintensitäten führt der in der Photosynthese gebildete Sauerstoff zu einer Inaktivierung der sauerstoffempfindlichen Hydrogenasen. Wird das sauerstoffbildende Photosystem II jedoch durch einen Hemmstoff inaktiviert, so kann auch bei hohen Lichtintensitäten die Bildung von Wasserstoff beobachtet werden. In diesem Fall erhält das Photosystem I die Elektronen

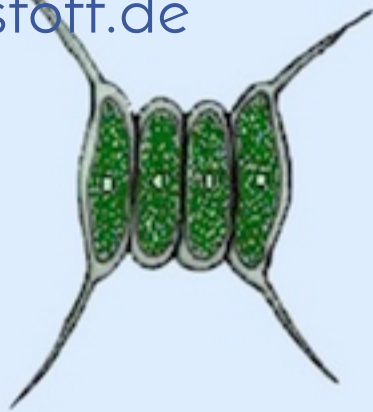
aus Reduktionsäquivalenten des fermentativen Stoffwechsels. Ihre Einspeisung in die Photosynthese erfolgt wiederum am Plastochinonpool (Abbildung 4 unten). Dabei hat sich durch das Photosystem I reduziertes Ferredoxin als der natürliche Elektronendonator für die hydrogenasekatalysierte Photowasserstoffbildung herausgestellt. Das Einzigartige der Photowasserstoffproduktion bei Algen ist die Kombination aus Wasserspaltung und Wasserstoffbildung. Die Protonen und Elektronen des Wasserstoffgases stammen damit letztlich aus dem Wasser (Abbildung 4 unten).

Noch ist nicht geklärt, ob bei Grünalgen alle Reaktionen des Wasserstoffmetabolismus (die lichtunabhängigen Wasserstoffumsetzungen, die Photoreduktion von Kohlendioxid und die Photowasserstoffbildung) von demselben Hydrogenasetyp katalysiert werden. Bisher konnten aus der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* eine Fe-Hydrogenase und aus *Scenedesmus obliquus* eine NiFe-Hydrogenase isoliert und biochemisch charakterisiert werden. Bei *Scenedesmus obliquus* gibt es neuerdings aus molekularbiologischen Experimenten eindeutige Hinweise darauf, daß zusätzlich eine Fe-Hydrogenase vorhanden ist und damit mindestens zwei Hydrogenasetypen gleichzeitig vorliegen.

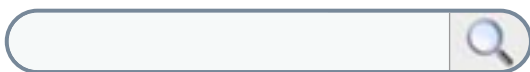




BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > [PhotoBioWasserstoff](#) > [Ökologie](#)



Ökologie

Die evolutionären Vorläufer der Algen lebten in einer erdgeschichtlichen Epoche, in der es noch keinen Sauerstoff in der Atmosphäre gab. Zu dieser Zeit dominierten die Gase Kohlendioxid, Stickstoff, Wasserstoff und Methan. Es ist somit sehr wahrscheinlich, daß sie zu dieser Zeit eine Enzymausstattung besaßen, die auch wasserstoffumsetzende Hydrogenasen mit einschloß. Während die Hydrogenasen damals wahrscheinlich essentieller Bestandteil des Stoffwechsels waren, scheint diese Enzymgruppe bei heutigen Algenarten keine lebensnotwendige Rolle mehr zu spielen, da sie nur unter anaeroben Bedingungen in aktiver Form vorliegen. Ihre heutige Präsenz wird aber unterschiedlich diskutiert: Zum einen wird vermutet, daß es sich um ein phylogenetisches Relikt handelt, das keinem besonderen Evolutionsdruck mehr unterliegt. Dagegen spricht jedoch, daß diese Enzyme noch in aktiver Form gebildet werden. Darüber hinaus hätten Algen durch die Bildung von Hydrogenasen einen Selektionsvorteil, wenn sie zeitweise anaerobe Bedingungen überdauern müssen. Besonders in stehenden Gewässern, einem typischen Lebensraum von Algen, besteht in größeren Tiefen zeitweise Sauerstoffmangel. Das Überleben in diesem Habitat könnte durch die Hydrogenasen erleichtert werden, da sie die Entsorgung überschüssiger und sich bevorzugt unter anaeroben Bedingungen anhäufender Reduktionsäquivalente in Form von Wasserstoff ermöglichen. Eine weitere Hypothese zieht aktuellste Ergebnisse aus der Molekularbiologie in Betracht. So wurden bei Bakterien Ähnlichkeiten zwischen Hydrogenasen und Proteinen des Komplexes I der Atmungskette gefunden. Da sowohl Hydrogenasen, als auch einige Untereinheiten des Komplexes I Protonen durch die Proteinmatrix hindurchtreten lassen können, wäre es denkbar, daß ein Teil des Komplexes I im Zuge der Evolution aus einer

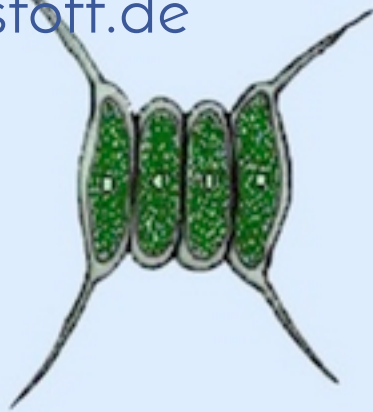
Hydrogenase hervorgegangen ist. Das wasserstoffbildende aktive Zentrum wäre dann funktionell unbedeutend, könnte aber in Algen noch erhalten sein.



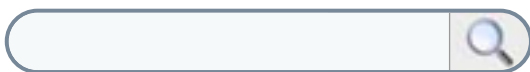
Powered by CMSimple | Template: ge-webdesign.de | [Login](#)



BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > [PhotoBioWasserstoff](#) > [Energiequelle?](#)



Energiequelle?

Die einzige praktisch unerschöpfliche Energiequelle ist die Sonne. Die gesamte auf die Erde treffende Energiemenge (im Mittel 350 W/m^2) ist etwa 10.000mal so groß wie der derzeitige Weltenergiebedarf. Stünde ein Solarsystem mit einem Wirkungsgrad von 5% bei der Umwandlung von Lichtenergie in technisch nutzbare Energie zur Verfügung, so würde eine Fläche von rund einem Zehntel der Sahara ausreichen, um den Weltenergiebedarf durch Sonnenenergie zu decken. Für die Nutzung der Sonneneinstrahlung ist allerdings das grundsätzliche Problem der tages- und jahreszeitlichen Fluktuation zu lösen. Hierzu sind die Speicherung und der Transport von Wasserstoff in besonderer Weise geeignet, da er mit 142 MJ/kg den höchsten spezifischen Energiegehalt aller Energieträger besitzt. Außerdem wird bei der Energiefreisetzung durch eine technisch leicht zu kontrollierende Knallgasreaktion, zum Beispiel in Brennstoffzellen (ein Bauelement, in welchem unter Zusammenführung der Gase Sauerstoff und Wasserstoff Elektrizität gewonnen wird) oder Verbrennungsmotoren, nur Wasser als Endprodukt frei. Die derzeit dominierende und bereits praktizierte Technik zur solaren Wasserstoffgewinnung ist die Photovoltaik. Hierbei wird mit Hilfe von Solarzellen Strom erzeugt, der genutzt wird, um Wasser elektrolytisch in Wasserstoff- und Sauerstoffgas zu spalten. Aus energetischer Sicht wäre es jedoch sinnvoller, den von Solarzellen produzierten Strom unmittelbar elektrischen Verbrauchern zuzuführen.

Photowasserstoffgewinnung mit Algen...

Für die umweltschonende Gewinnung von Wasserstoff sollten Algen, die mit

Hilfe der Sonnenenergie Wasserstoffgas bilden können, am besten geeignet sein. Denn nur ihre an die photosynthetische Wasserspaltung gekoppelte Wasserstoffbildung stellt ein zyklisches System dar, bei dem die Nutzung des Produktes (Wasserstoff) als Energieträger alleine wieder das Substrat der Reaktion (Wasser) freisetzt (Abbildung 6, 7).

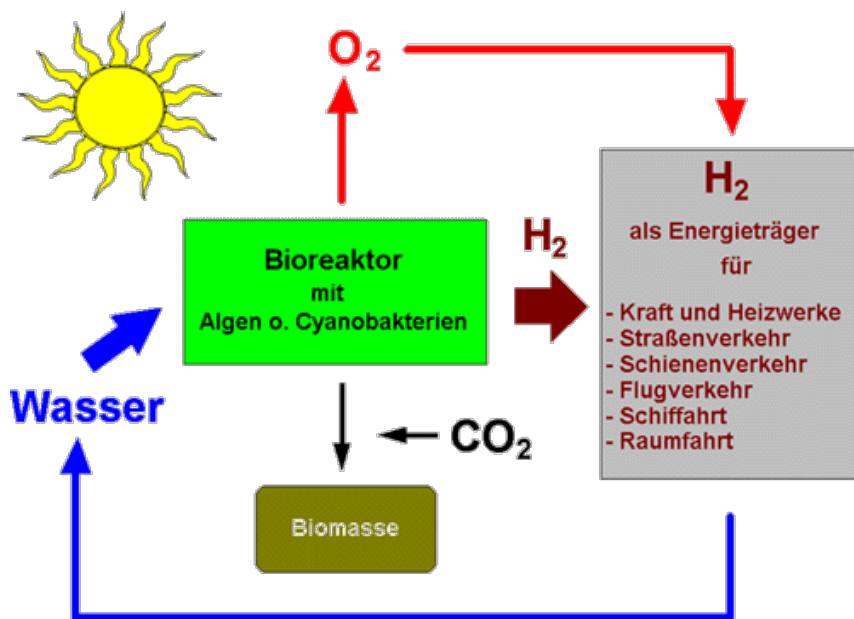


Abb. 6: Hypothetisches Schema der Photowasserstoff-Produktion zur Energiegewinnung mit Hilfe von Algen oder Cyanobakterien.

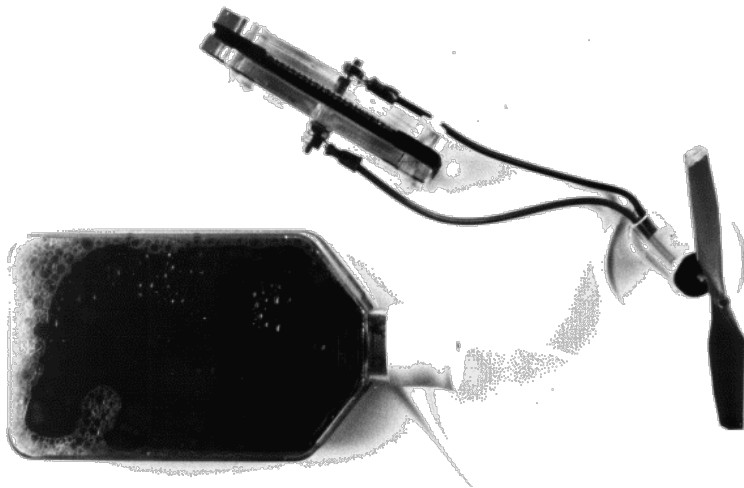


Abb. 7: Ein in unserem Labor entworfener Modell-Bioreaktor. Bei Belichtung bilden die Algen in einem Vorstandsgefäß Wasserstoffgas. Der parallel gebildete Sauerstoff wird chemisch gebunden. Über eine Schlauchverbindung wird das Gas einer Brennstoffzelle zugeführt. Hier reagiert der Wasserstoff mit Luft-sauerstoff unter Freisetzung von elektrischer Energie, die einen Elektromotor antreibt.

Die Frage, ob sich der Prozeß der Photowasserstoffbildung durch Grünalgen wirtschaftlich nutzen lassen wird, ist derzeit schwer zu beantworten. Zum Erreichen des Fernziels der technischen Anwendung der biologischen Wasserstoffgewinnung im industriellen Maßstab ist noch das Kernproblem der Sauerstoffhemmung der Hydrogenasen zu lösen. Das Ziel unserer Arbeitsgruppe ist, nach Aufklärung des Mechanismus der Hemmung durch Sauerstoff, die Enzymreaktion in Algen durch gentechnologische Methoden unempfindlicher gegenüber diesem Gas zu machen.

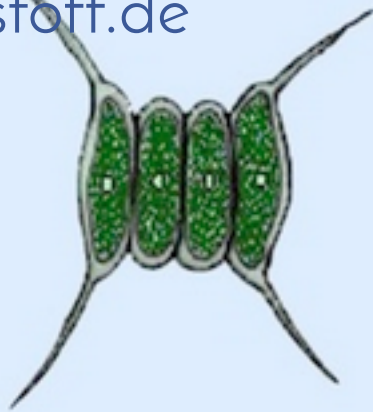
...noch ein langer Weg!

Noch ist es schwierig, mit Algen wie *Scenedesmus obliquus* gentechnologisch zu arbeiten, da hierzu derzeit noch die notwendigen Methoden und Erfahrungen fehlen. Mit Cyanobakterien hingegen ist gentechnologisches Arbeiten bereits seit Jahren in der Forschung etabliert. Sie besitzen jedoch keine Hydrogenase, die wie bei den Algen unmittelbar an die Photosynthese gekoppelt ist. Ein Weg aus diesem Dilemma könnte folgender sein: (1) DNA-Fragmente, welche die genetische Sequenzinformation der an das Photosystem I gekoppelten Hydrogenase aus Algen tragen, werden isoliert; (2) die DNA-Sequenz wird dahingehend verändert, daß die Hydrogenase gegenüber Sauerstoff unempfindlicher wird; (3) diese veränderte DNA wird in Cyanobakterien eingebracht, die wie Grünalgen oxygene Photosynthese betreiben, jedoch gentechnologisch leichter handhabbar sind. Gelingt dies, so sollten diese Cyanobakterienmutanten in der Lage sein, wie Algen Wasserstoffgas aus Wasser zu bilden. Bis zum Erreichen des Ziels, biologisch produzierten Wasserstoff in größeren Mengen in Bioreaktoren zu gewinnen, ist es aber noch ein langer Weg.

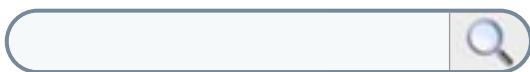




BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > [Links](#)



Links

Haben Sie Vorschläge für weitere Links zu themenbezogenen Internetseiten?
Schicken Sie der Redaktion eine [Email](mailto:redaktion@biowasserstoff.de) (redaktion@biowasserstoff.de)!

Biologische Photowasserstoff-Gewinnung

- [Light, Hydrogen and Green Algae](#)
- [Future Use of Solar Energy by Light-Dependent Hydrogen Production of the Green Alga Scenedesmus obliquus?](#)
- [Biologie in Unserer Zeit](#)

News-Services

- [Hydrogen & Fuel Cell Letter \(USA\)](#)
- [HyWeb \(Deutschland\)](#)
- [WE-NET \(Japan\)](#)
- [BioWasserstoff \(Deutschland\)](#)

Organisationen

- [International Association for Hydrogen Energy](#)
- [National Hydrogen Association \(USA\)](#)
- [Wasserstoff - Verband \(Deutschland\)](#)
- [Deutsches Brennstoffzellenforum](#)
- [Association Francaise de l'Hydrogène \(Frankreich\)](#)

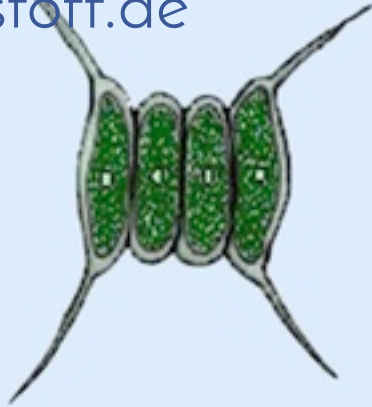
- [Forum Italiano Idrogeno \(Italien\)](#)
- [Norwegian Hydrogen Forum. \(Norwegen\)](#)
- [American Hydrogen Association \(USA\)](#)



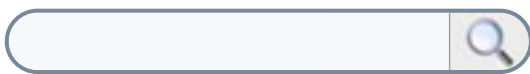
Powered by CMSimple | Template: ge-webdesign.de | [Login](#)



BioWasserstoff.de



Sie sind hier: [Startseite](#) > [Impressum](#)



Impressum

Prof. Dr. Röbbbe Wünschiers
Email: redaktion@biowasserstoff.de

Biotechnology / Computational Biology
University of Applied Sciences
Technikumplatz 17
09648 Mittweida/Germany



Powered by CMSimple | Template: ge-webdesign.de | [Login](#)