

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER  
68. Jahrgang · Nr. 22 · Seite 689–720 · 21. November 1956  
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Brennstoffelemente

Von Dr. H. SPENGLER

Ruhrchemie AG., Oberhausen/Holten

In einem Brennstoffelement soll die freie Energie eines Brennstoffs elektrochemisch ausgenutzt werden. Man kennt drei Arten von Brennstoffelementen: Hochtemperaturelemente, die mit Kohle oder Brenngasen arbeiten, Redox-Ketten und Elemente mit wässrigen Elektrolyten. Einzelne Typen werden beschrieben. Trotz beachtlicher Einzelfortschritte ist eine technisch und wirtschaftlich befriedigende Lösung bis heute noch nicht gefunden, doch rechtfertigt die wirtschaftliche Bedeutung die Arbeit an diesem Problem.

### 1. Thermodynamische Grundlagen

Unter einem Brennstoffelement versteht man ein galvanisches Element, welches mit festen, flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen betrieben wird. Die Bedeutung eines Verfahrens, welches die freie Energie eines Brennstoffes elektrochemisch ausnutzt, zeigt sich sofort, wenn man bedenkt, daß der Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen durch den zweiten Hauptsatz beschränkt ist, während ein elektrochemischer Prozeß im Grenzfall verschwindender Strombelastung einen Wirkungsgrad von 100% zu erreichen erlaubt.

Daher regte bereits 1894 *W. Ostwald*<sup>1)</sup> Forschungen auf diesem Gebiet an. Trotz intensiver Bemühungen ist man bis heute noch nicht zu endgültigen Lösungen gelangt, und immer noch scheint der Ausspruch *E. Baur*, der sein Leben dem Problem des Brennstoffelements gewidmet hat, zu gelten „daß es noch völlig dahinstieh, ob nicht die Elektrochemie diese Hauptleistung, die man von ihr verlangen kann, nämlich eine wirtschaftlich vollwertige Brennstoffkette zu schaffen, schuldig bleiben muß“<sup>2)</sup>.

Die bei einer Brennstoffkette zu erwartende EMK in Volt ergibt sich zu

$$E_0 = \frac{4,186}{z \cdot F} (-\Delta H + T \Delta S), \quad (1)$$

wobei z die Wertigkeit, F die Faraday-Konstante = 96497 A·sec/val, H die Reaktionsenthalpie in cal/mol, T die absolute Temperatur und S die Reaktionsentropie in cal/molograd bedeuten.

In Tabelle 1 sind für eine Anzahl von Reaktionen, die für ein Brennstoffelement in Betracht kommen, die Werte der EMK bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Reaktion	Temperatur in °C					
	25	100	250	500	750	1000
C + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub>	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,01
2 C + O <sub>2</sub> = 2 CO	0,71	0,75	0,82	0,93	1,04	1,15
2 CO + O <sub>2</sub> = 2 CO <sub>2</sub>	1,33	1,30	1,23	1,11	1,00	0,88
2 H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = 2 H <sub>2</sub> O	1,23	1,18	1,12	1,05	0,97	0,90

Tabelle 1

Nach dem 2. Hauptsatz ist die bei reversibler Reaktionsführung aus einem chemischen Prozeß zu gewinnende elektrische Energie  $z \cdot F \cdot E_0$  gleich der Änderung der freien

Enthalpie  $-\Delta G$ . Das Verhältnis von  $\Delta G$  zu der Reaktionsenthalpie  $-\Delta H$ , dem „Heizwert“, ergibt den idealen Wirkungsgrad des Prozesses:

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}, \quad (2)$$

da definitionsgemäß  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  ist.

In diesem Zusammenhang sei auf eine interessante Konsequenz dieser Betrachtung hingewiesen<sup>1a)</sup>. Bei Reaktionen, die mit einer Zunahme der Molzahl verknüpft sind, wie z. B.  $2C + O_2 = 2CO$ , ist das Vorzeichen von  $\Delta S$  positiv. Da  $\Delta H < 0$ , wird das letzte Glied von Gl. (2) positiv und damit  $\eta_{id} > 1$ . Bei  $T = 1200^\circ K$  würde ein solches Element einen Wirkungsgrad von 200% erreichen, indem es aus der Umgebung die Wärmemenge  $Q = -T \Delta S$  aufnimmt und sie analog einer Wärmepumpe in elektrische Energie umsetzt.

Die thermodynamisch berechneten Werte für die EMK gelten nur, wenn der Prozeß völlig reversibel geführt wird, d. h. bei verschwindend kleiner Stromentnahme. Bei Belastung wird die Klemmenspannung stets erniedrigt. Das liegt einmal an dem endlichen Ausbreitungswiderstand des Elementes, d. h. dem Ohmschen Widerstand von Elektroden, Elektrolyt und Zuleitungen, vor allem aber auch an der begrenzten Reaktionsgeschwindigkeit bei den Umsetzungen an den Elektroden sowie an irreversibel verlaufenden Nebenreaktionen und Diffusionsvorgängen.

Der tatsächliche (elektrochemische) Wirkungsgrad eines galvanischen Elementes (bei Belastung) ist

$$\eta = \frac{E}{E_0}, \quad (3)$$

wobei E die Klemmenspannung bei belastetem Element und  $E_0$  die durch Gl. (1) definierte Spannung bei verschwindend kleiner Belastung, die „Leerlaufspannung“, bedeuten.

### 2. Hochtemperaturelemente

Die ersten Autoren auf dem Gebiet des Brennstoffelementes versuchten die Kohle direkt elektrochemisch zu oxydieren. Wegen der Reaktionsträgheit des Kohlenstoffes lassen sich erst bei mindestens  $700^\circ C$  einigermaßen brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten erzielen. Die Anode wurde durch den Kohlenstoff selbst (z. B. einen Graphitstab) gebildet, die Kathode durch eine mit Sauerstoff umspülte Edelmetallelektrode<sup>3)</sup>. Als Elektrolyt diente im allgemeinen eine Alkalicarbonat-Schmelze.

<sup>1)</sup> *W. Ostwald*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 1, 122 [1894].  
<sup>2)</sup> *E. Baur*, Z. Brennstoff-Chem. 2, 147 [1921].  
<sup>3)</sup> Vgl. z. B. *H. Ehrenberg*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 18, 1002 [1912]; zusammenfassende Darstellung älterer Arbeiten vgl. Fußnote 13.

Diese Konstruktion, der viele ähnliche folgten, zeigt drei grundlegende Mängel: 1. Jede Kohle besitzt schlackenbildende Verunreinigungen, die nicht oder nur mit unwirtschaftlichem Aufwand entfernt werden können und die den Elektrolyten schnell verunreinigen und unbrauchbar machen. 2. Kein metallisch leitender Stoff, insbes. auch nicht die Edelmetalle, widersteht auf die Dauer den korrodierenden Einflüssen einer heißen Salzsäure. 3. In einer Salzsäure treten Konvektionsvorgänge auf, welche sich dem Ionenstrom überlagern und zu einer Art von innerem Kurzschluß des Elementes führen. Die Wichtigkeit dieses letzten Punktes wurde besonders von Schottky erkannt<sup>4)</sup>.

Auf Grund der Anregungen Schottkys konstruierten Baur und Preis<sup>5)</sup> ein Brennstoffelement mit festem Elektrolyten:

Konzentrisch in einem Eisenbecher befand sich ein Tiegel aus einer Mischung von Ton, Cerdioxyd (in Gestalt von Monazit-Glührückständen) und Wolframtrioxyd. Diese Masse stellte den Festelektrolyten dar. Den Ringraum zwischen Tiegel und Eisenzyylinder füllte eine mit Sauerstoff bespülte Schüttung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Körnern aus, das Innere des Tiegels enthielt als Brennstoff gepulverte Kohle. Bei 1100 °C wurde eine EMK von etwa 0,7 V, also nach Gl. (3) ein Wirkungsgrad von 70% erreicht. Die Lebensdauer dieser Zellen betrug indessen nur wenige Stunden, dann bildeten sich Risse, die Elektrolytzelle wurde zerstört. Die erzielte Stromdichte war mäßig, selbst bei Kurzschluß nur etwa 3 mA/cm<sup>2</sup>, das sind etwa 1,5% einer Zelle mit geschmolzenen Elektrolyten.

In der von Davtyan<sup>6)</sup> angegebenen Konstruktion ist die Baur'sche Zelle weiterentwickelt. Hier besteht der Elektrolyt aus einem Gemisch von Natriumcarbonat, Monazit, Wolframtrioxyd und Cerdioxyd. Das Element wird mit Wassergas statt mit Kohle und mit Luft statt Sauerstoff betrieben. Bei 700 °C liefert es eine EMK von 0,79 V und eine Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup>. Der Wirkungsgrad beträgt demnach ca. 80%. In ähnlicher Richtung laufen auch die Arbeiten Ketelaars<sup>7)</sup>.

Eingehend untersucht wurde eine von Justi<sup>8)</sup> angegebene Kette, bei welcher eine nach einem speziellen Verfahren hergestellte Zelle aus Natriumcarbonat als Festelektrolyt benutzt wurde (Bild 1).

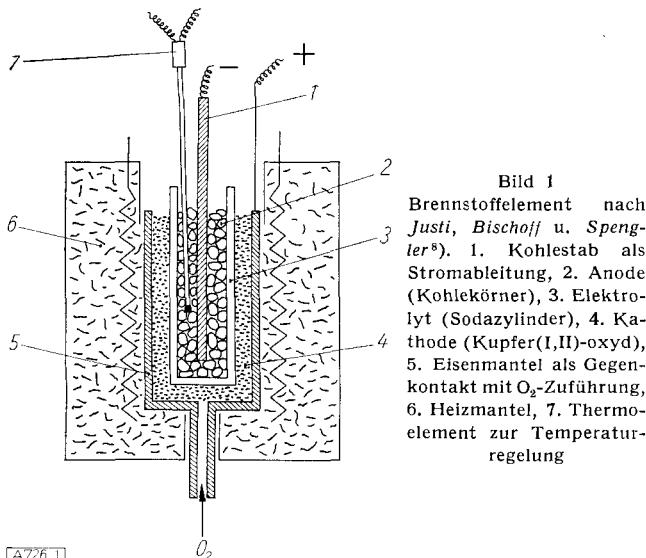


Bild 1  
Brennstoffelement nach Justi, Bischoff u. Spengler<sup>8)</sup>. 1. Kohlestab als Stromableitung, 2. Anode (Kohlekörper), 3. Elektrolyt (Sodazyylinder), 4. Kathode (Kupfer(I,II)-oxyd), 5. Eisenmantel als Gegenkontakt mit O<sub>2</sub>-Zuführung, 6. Heizmantel, 7. Thermoelement zur Temperaturregelung

A726.1

<sup>4)</sup> W. Schottky, Wiss. Veröff. Siemens-Werke 14, 1 [1935].  
<sup>5)</sup> E. Baur u. H. Preis, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 43, 727 [1937].  
<sup>6)</sup> O. K. Davtyan, Bull. Acad. Sci. USSR Dept. Sci. Techn. 1, 107 [1946]; 2, 215 [1946].  
<sup>7)</sup> J. A. Ketelaar, Ingenieur [s-Gravenhage] 66, E 85—E 91 [1954].  
<sup>8)</sup> E. Justi, K. Bischoff u. H. Spengler, Abh. Mainzer Akad., math.-naturwiss. Kl. 1956, Nr. 1.

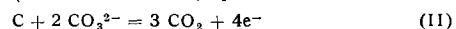
In dieser Anordnung laufen, modellmäßig betrachtet, folgende Vorgänge ab: In dem ca. 750 °C heißen Elektrolyten werden die Na<sup>+</sup>- und die CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen beweglich.

Die Kathode (Sauerstoff-Elektrode) lädt sich nach



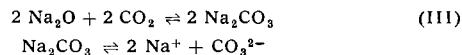
durch Abgabe von 4 Elektronen positiv auf.

An der Anode (Kohle-Elektrode) spielt sich die Reaktion



ab. Hierdurch häufen sich an der Kathode CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen, an der Anode entsprechend Na<sup>+</sup>-Ionen an. Das Konzentrationsgefälle setzt die Ionen in Bewegung, bis sich schließlich ein stationärer Zustand einstellt, bei dem die durch die Ionenanhäufung an den Elektroden ausgeübten Kräfte gleich den durch das Konzentrationsgefälle erzeugten sind. Die hierzu erforderliche Potentialdifferenz stellt die EMK der Kette dar.

Das Konzentrationsgefälle der sich an den Elektroden anhäufenden neutralen Reaktionsprodukte Na<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> gleicht sich ebenfalls durch einen Diffusionsvorgang aus:



Für einen langdauernden Betrieb einer belasteten Brennstoffkette ist es unbedingt erforderlich, daß die „Regenerierungsreaktion“ (III) ausreichend schnell verläuft. Das ist jedoch, wie Messungen der Diffusionskoeffizienten zeigen, keineswegs der Fall. So erklärt es sich, daß Elemente, die unbelastet monatelang halten, bei Belastung schon nach einigen Tagen zerstört werden<sup>8)</sup>. Analoge Erscheinungen dürften auch für die kurze Lebensdauer der Baur'schen Zellen verantwortlich sein.

Eine Variante der Zelle mit festem Elektrolyten ist die gleichfalls von Baur<sup>9)</sup> angegebene sogenannte Dochtsteinzelle. Bei dieser befindet sich der Elektrolyt in den Poren eines keramischen Diaphragmas, das für die mechanische Festigkeit des Gebildes sorgt. Der Elektrolyt kann dann ohne Rücksicht auf seine mechanische Festigkeit auf solche Temperaturen erhitzt werden, daß die elektrolytische Leitfähigkeit genügend groß wird, um eine hohe Stromdichte zu erzielen.

Vielfach bestehen die Festelektrolyte aus einem Eutektikum. Bei der Arbeitstemperatur scheint sich die niedrigschmelzende Komponente in flüssigem Zustand zu befinden, so daß das ganze System letztthin eine Art von Dochtsteinzelle bildet<sup>10)</sup>.

Bereits bei der Betrachtung der Sodazelle war auf die entscheidende Bedeutung hingewiesen worden, die der Leitungsmechanismus im Elektrolyten für die Belastbarkeit und die Lebensdauer einer Hochtemperaturzelle besitzt. Wie auch im einzelnen der Reaktionsmechanismus beschaffen sein mag, grundsätzlich ist es stets erforderlich, daß Sauerstoff-Ionen von der Anode zur Kathode diffundieren, um dort den Brennstoff zu oxydieren. Am nächsten läge es demgemäß, als Festleiter Metallocyde zu benutzen. Tatsächlich sind sie aber, soweit bis jetzt zu übersehen, sämtlich unbrauchbar; entweder ist bei der Arbeitstemperatur ihre Ionenleitfähigkeit zu gering, um eine ausreichende Stromdichte zu erzielen, oder sie besitzen gleichzeitig Elektronenleitfähigkeit (Halbleiter), so daß in der Brennstoffkette ein innerer Kurzschluß entsteht. Überdies besteht die Ionenbeweglichkeit in einem erhitzten festen Körper vorzugsweise in der Beweglichkeit des Kations anstatt des Anions (O<sup>2-</sup>), wie es für die Oxydation des Brennstoffes notwendig wäre.

Aus diesen Gründen sind als Material für die Elektrolytzelle im allgemeinen Carbonate verwendet worden.

Die grundsätzliche Schwierigkeit beim Festelektrolyten beruht letzten Endes darauf, daß an ihn zwei ein-

<sup>9)</sup> E. Baur, W. D. Treadwell u. G. Trümpfer, Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. 27, 199 [1921].

<sup>10)</sup> A. M. Adams, Conference Paper Nr. CP 56—266, Inst. of Electrical Engineers 1956.

ander widersprechende Anforderungen gestellt werden. Sein Gitter muß einerseits genügend locker (gestört) sein, um die relativ großen Sauerstoff-Ionen leicht diffundieren zu lassen, andererseits dürfen Elektrodenmaterial und neutrale Brennstoffteilchen nicht in ihn hineinwandern. Außerdem muß der Festelektrolyt auch bei hohen Temperaturen noch eine ausreichende mechanische Festigkeit zeigen und darf schließlich keine elektronische Leitfähigkeit besitzen.

### 3. Redox-Ketten

Die Redox-Kette ist eine Art von indirektem Brennstoffelement insofern, als bei ihr der Brennstoff außerhalb der eigentlichen Zelle zur Wirkung gelangt. Das grundlegende Schema zeigt Bild 2<sup>11)</sup>.

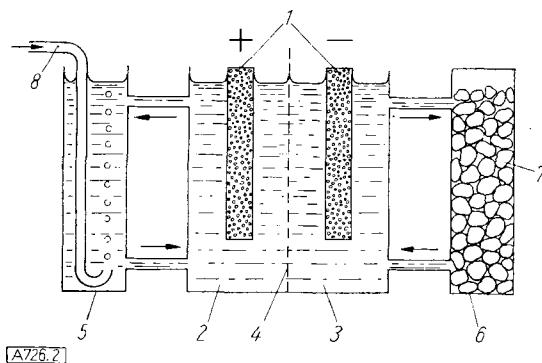
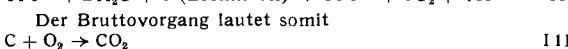
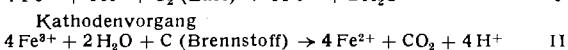
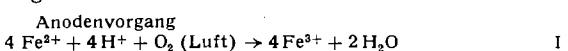


Bild 2

Redox-Zelle<sup>11)</sup>. 1. Inerte, d. h. am elektrochemischen Prozeß nicht beteiligte Elektroden, 2. Anolyt (z. B.  $\text{Fe}^{3+}$ -Lg.), 3. Katholyt (z. B.  $\text{Fe}^{2+}$ -Lg.), 4. halbdurchlässiges Diaphragma, 5. Anodische Regenerationszelle, 6. Kathodische Regenerationszelle, 7. Lufteintritt, 8. Kohle

In der Zelle befinden sich, getrennt durch eine semipermeable Wand, Elektrolytlösungen mit polyvalenten Ionen, beispielsweise  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen. Zwischen Anoden- und Kathodenraum entsteht in diesem Falle eine Potentialdifferenz von etwa 0,25 Volt. Schließt man die Elektroden kurz, so tauschen die verschiedenenwertigen Ionen ihre Ladung bis zum Konzentrationsausgleich aus und die Spannung sinkt bis auf null ab.

Um die Kette kontinuierlich betreiben zu können, werden Anolyt und Katholyt durch Regenerationssysteme gepumpt, der Anolyt wird durch Luft-Sauerstoff aufoxidiert, während der Katholyt mit Hilfe eines Brennstoffes reduziert wird. Nach Adams<sup>10)</sup> sieht das Reaktionsschema folgendermaßen aus:



Wegen der kleinen Spannungsdifferenz (0,25 V) wird in der Praxis nicht Eisen sondern Brom auf der Anoden- und Zinn auf der Kathodenseite verwendet<sup>12)</sup>.

Vorläufig bestehen bei dem Verfahren noch Schwierigkeiten; die Reduktion der Zinn-Ionen mittels Kohle geht trotz hoher Drucke und Temperaturen noch zu langsam vor sich. Außerdem ist die Entwicklung geeigneter semipermeabler Membranen noch keineswegs abgeschlossen.

Tabelle 2 nach Bacon und Forrester<sup>11)</sup> gibt einen Überblick über die Leistung einer solchen Redox-Kette.

Stromdichte ( $\text{mA/cm}^2$ )	0	10	20	50
Spannung (Volt)	0,91	0,62	0,51	0,29

Tabelle 2. Stromdichte und Spannung einer Redox-Kette

<sup>11)</sup> F. T. Bacon u. J. S. Forrester, Ber. 119 K/4 der 5. Weltkraftkonferenz Wien 1956.

<sup>12)</sup> A. M. Posner, Fuel 34, 330 [1955].

### 4. Elemente mit wässrigem Elektrolyten

Bereits 1933 stellten Baur und Tobler in einem zusammenfassenden Aufsatz über Brennstoffketten<sup>13)</sup> fest: „Wenn aber eine Meinung ausgesprochen werden soll, welches System nach der augenblicklichen Sachlage als am ehesten aussichtsreich erscheint, so möchten wir sagen: es ist eine Kette, die bei gewöhnlicher Temperatur mit alkalischem Elektrolyten, mit einer Kohle-Luftelektrode und mit einer Metallelektrode arbeitet, deren Potential in der Nähe des Wasserstoffs potentielle liegt.“ Eine solche Kette hat den grundsätzlichen Vorteil, daß Gase im allgemeinen wesentlich leichter zu ionisieren sind als der erst bei sehr hohen Temperaturen ionisierbare Kohlenstoff, daß die Ohmsche Leitfähigkeit des flüssigen Elektrolyten groß genug ist, um hohe Stromdichten bei erträglichen Spannungsabfall zu erlauben, und daß bei den mit wässrigen Lösungen arbeitenden Ketten die Arbeitstemperaturen so niedrig sind, daß die bei Hochtemperaturelementen auftretenden Werkstoff-, Wärmeaustausch- und Wärmeisolationsprobleme weitgehend wegfallen.

Der Erfinder der ersten mit Brenngas (Wasserstoff) arbeitenden Kette, der sogenannten Knallgas-Kette, ist W. R. Grove<sup>14)</sup>. Dieses mit blanken Edelmetallektroden ausgerüstete Element gestattete jedoch nur eine geringe Stromentnahme.

Für die Beurteilung der technischen Brauchbarkeit von Brenngaselementen sind verschiedene Gesichtspunkte von Bedeutung. 1. Da man grundsätzlich den Wirkungsgrad des Gesamtverfahrens betrachten muß und bei der Erzeugung von Brenngasen aus festen oder flüssigen Brennstoffen die freie Energie eine erhebliche Einbuße erleidet, ist der Wirkungsgrad des Brenngaselementes auch bei ideal reversibler Arbeitsweise von vornherein wesentlich kleiner als 100%. Darüber hinaus ist im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit die zuweilen nicht ausreichend berücksichtigte Frage der Anlagekosten von wesentlicher Bedeutung<sup>15)</sup>. Die Verhältnisse liegen wesentlich günstiger, wenn Abfallgase, z. B. Wasserstoff aus Ölraffinerien oder Naturgase zur Verfügung stehen.

2. Wie leicht einzusehen, findet in einer Gaskette der Ladungsaustausch nur an einer sog. Dreiphasengrenze statt, wo Brenngas bzw. Sauerstoff, Elektrolyt und Elektrode miteinander in Berührung stehen. Aus geometrischen Gründen ist eine solche Dreiphasengrenze grundsätzlich nur an einer Linie, nicht an einer Fläche zu realisieren. Nun ist es erforderlich, die Stromdichte der Elektrode möglichst hoch zu treiben, um die Abmessungen der Kette, und damit den Bauaufwand klein zu halten. Soweit sich übersehen läßt, ist die günstigste Lösung die sogenannte Diffusionselektrode<sup>16)</sup>. Bei dieser wird das Gas durch poröse Elektroden (Kohle oder pulvermetallurgisch hergestellte Metallelektroden) gepreßt. Die Dreiphasengrenze wird hierbei durch die Linie gebildet, welche der Meniskus des in die „Porenschlüsse“ eingedrungenen Elektrolyten mit der Porenwandung bildet. Die elektrochemischen Vorgänge an derartigen porösen Elektroden sind bis heute noch keineswegs restlos geklärt. Bei der Knallgaskette werden wahrscheinlich die Gasmoleküle an den Porenwänden der Elektrode absorbiert, dissoziieren und gelangen an der Dreiphasengrenze als Ionen in die Lösung. Da in den Poren ein Gleichgewicht zwischen Kapillardruck, hydrostatischem Druck der Flüssigkeit und Gasdruck herrschen muß und der Kapillardruck vom Porenradius

<sup>13)</sup> E. Baur u. J. Tobler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 39, 169 [1933].

<sup>14)</sup> W. R. Grove, Philos. Mag. (3) 74, 129 [1839].

<sup>15)</sup> Vgl. A. Güntherschulze: Galvanische Elemente, Halle a. S. 1928, S. 43.

<sup>16)</sup> Vgl. A. Schmid: Die Diffusionselektrode, Stuttgart 1923.

abhängt, werden an die Struktur der Elektroden sehr hohe Anforderungen gestellt. Zu weite Poren lassen das Gas ungenutzt durchströmen, zu kleine Poren, in denen der Kapillardruck überwiegt, werden durch „Ersaufen“ elektrochemisch unwirksam.

3. Grundsätzliche Schwierigkeiten macht die Beseitigung der Reaktionsprodukte. Verhältnismäßig einfach läßt sich das Reaktionswasser beim Knallgaselement durch Verdampfen beseitigen. Wesentlich schwieriger ist jedoch die Beseitigung des Alkalicarbonates in Elementen, die mit Kohlenmonoxyd und alkalischem Elektrolyten betrieben werden. Soweit bekannt, ist hierfür bis jetzt noch keine technisch und zugleich wirtschaftlich brauchbare Lösung gefunden worden. Dies ist wohl auch der Grund, weshalb der überwiegende Teil der Entwicklungsarbeiten sich auf das Knallgaselement erstreckt.

Bei der Knallgaskette wird indessen der Wirkungsgrad durch eine Nebenreaktion wesentlich beeinträchtigt. Trägt man die Klemmspannung  $E$  in Abhängigkeit von der Belastung  $I$  auf, so erhält man den in Bild 3 schematisch dargestellten Verlauf der Kennlinie.

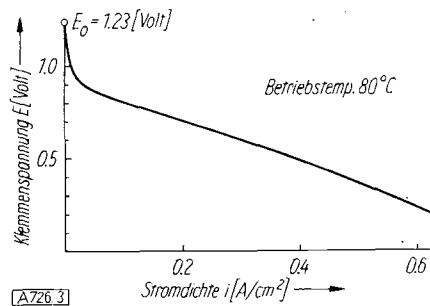
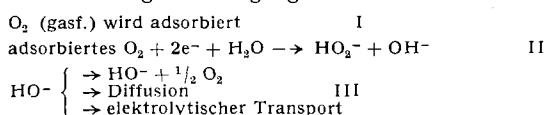


Bild 3

Schematische Darstellung des Kennlinienverlaufes eines Knallgaselementes.  $E_0 = 1,23$  Volt = reversibles Potential der Knallgaskette

Die Klemmspannung fällt anfangs sehr steil um einen Betrag von etwa 100 bis 200 mV ab, während sie im weiteren Verlauf nur relativ langsam absinkt. Dies erklärt sich daraus, daß an der Anode Wasserstoffperoxyd gebildet wird. Nach Yeager<sup>17)</sup> finden an der Sauerstoffelektrode folgende Vorgänge statt:



Durch den Einbau von Katalysatoren wie z. B. Silber und Kobaltoxyd ist es gelungen, die Peroxyd-Bildung bei den von ihm verwendeten Kohleelektroden weitgehend zurückzudrängen.

Unter den veröffentlichten Konstruktionen von Gaselementen scheinen die folgenden besonders bemerkenswert:

Die Davtyan-Zelle<sup>6)</sup> wird bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff und Luft bei Atmosphärendruck betrieben. Die Elektroden bestehen aus mit feinverteilt Metall aktivierten Kohleelektroden, die durch perforierte Stahlplatten gehalten sind. Der Elektrolyt ist eine 35 proz. KOH-Lösung. Die Stromdichte beträgt 25 bis 35 mA/cm<sup>2</sup>, die Klemmspannung 0,8 bis 0,75 V entsprechend einer Polarisation von 0,4 bis 0,5 V. Auf die freie EMK des Knallgaselementes bezogen beträgt der Wirkungsgrad etwa 60%.

Die Bacon-Zelle<sup>18)</sup> wurde bei der Fuel Cell Research Station des Department of Chemical Engineering entwickelt. Die Elektroden bestehen aus porösem Nickel, der Elektrolyt aus 27 proz. KOH-Lösung. Die Betriebstemperatur be-

trägt 200 °C, der Druck 27 atm. Durch die hohe Temperatur wird die Polarisation erheblich verkleinert, so daß bei einer Klemmspannung von 0,62 V die enorme Stromdichte von 650 mA/cm<sup>2</sup>, bei 0,75 V von 330 mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Der Abstand der Elektroden beträgt nur 1 mm (!), um den Ausbreitungswiderstand möglichst klein zu halten.

Die von Justi und Mitarbeitern<sup>19)</sup> entwickelte Zelle benutzt als Kathode (Sauerstoff-Elektrode) eine Kohleelektrode, als Anode eine poröse Nickelelektrode, die beide nach einem Spezialverfahren hergestellt werden. Als Elektrolyt dient 6n-Kalilauge (etwa 26 proz.). Das Element kann schon bei Zimmertemperatur bzw. bei schwach erhöhter (80 °C) Temperatur und Atmosphärendruck betrieben werden. Hierbei wurde bei einer Spannung von 0,8 V eine Stromdichte von über 100 mA/cm<sup>2</sup> erzielt. Hervorzuheben ist, daß das Element gegenüber Verunreinigungen des Wasserstoffs unempfindlich ist, also mit technisch reinem Wasserstoff betrieben werden kann.

## 5. Technische Anwendung von Brennstoffelementen

Für die Diskussion der Frage, ob und unter welchen Voraussetzungen das Brennstoffelement für eine großtechnische Verwendung brauchbar sein wird, dürften u. a. folgende Gesichtspunkte von Bedeutung sein:

1. Verbesserung des Vergasungswirkungsgrades, um den Nutzeffekt des Gesamtprozesses nicht zu sehr durch die Verluste bei der Vergasung zu beeinträchtigen,
2. möglichst hohe Stromdichte bei mäßiger Polarisation, um die Anlagekosten klein zu halten,
3. Einsparung von teuren Rohstoffen wie Nickel bei den Elektroden, gleichfalls im Hinblick auf die Anlagekosten,
4. Vergiftungsfestigkeit der Elektroden im Dauerbetrieb,
5. wirtschaftliche Beseitigung der Reaktionsprodukte.

Da das Brennstoffelement seiner Natur nach eine Gleichstromquelle niedriger Spannung ist, wird man bei seiner Verwendung im Großbetrieb in erster Linie an die Stromversorgung von Gleichstrom verbrauchenden Betrieben, z. B. Elektrolyseanlagen denken. Für die öffentliche Versorgung müßte der von ihnen gelieferte Gleichstrom umgeformt werden, was zu Lasten des Wirkungsgrades geht.

In der Literatur wird häufig die Leistungsdichte verschiedener Brennstoffketten miteinander verglichen, z. B. Hochtemperatur-Gaskette 12 KW/m<sup>3</sup>, Knallgaskette 70 KW/m<sup>3</sup>, Redox-Kette 2 KW/m<sup>3</sup>. Ein solcher Vergleich ist zwar für ortsbewegliche Anlagen von Wichtigkeit, für ortsfeste kommt es dagegen auf die effektiven Anlagekosten an, mit deren Verzinsung und Amortisation der Strompreis belastet werden muß.

Das Problem der technischen Verwendung von Brennstoffelementen ist besonders in England im Hinblick auf die dort entwickelte Konstruktion von Bacon<sup>18)</sup> diskutiert worden. Man denkt dort in erster Linie an zwei Anwendungsgebiete<sup>19)</sup>:

1. Zugförderung. Gegenüber der dieselelektrischen Energieerzeugung hätte die Bacon-Zelle den Vorteil großer Überlastbarkeit, die auch, wenn sie auf Kosten des Wirkungsgrades geht, für die Zugförderung von besonderer Bedeutung ist.

2. Energiespeicherung. Es wäre denkbar, den Akkumulator durch die Kombination von Elektrolyse-Anlage, Gasspeicher und Bacon-Zelle zu ersetzen. Ein wirtschaftlicher Betrieb auf diese Weise erscheint jedoch recht fraglich.

Ob und wann die Entwicklung des Brennstoffelementes einen Stand erreicht, daß es eine technisch und wirtschaftlich brauchbare Energiequelle darstellt, läßt sich heute trotz der besonders auf dem Gebiet der Gaselektroden erzielten Fortschritte, kaum beurteilen. Dennoch ist die Bedeutung der Aufgabe auch unter den derzeitigen Aspekten groß genug, um weitere intensive Arbeit an diesem Problem zu rechtfertigen. Eingegangen am 8. März 1956 [A 726]

<sup>17)</sup> R. R. Witherspoon, H. Urbach, E. Yeager u. F. Hovorka: The Oxygen Electrode, Report Nr. 4, 1954, des Departm. of Chem., Western Reserve University Cleveland, Ohio.

<sup>18)</sup> F. T. Bacon, EP. 667298 v. Febr. 1952; EP. 725661 v. März 1955.

<sup>19)</sup> E. Justi, Jahrb. Akad. Wissenschaften Lit., Mainz 1955, S. 200.