

ELEKTROCHEMISCHE BRENNSTOFFZELLEN

Kurze Darstellung der Wirkungsweise, Typen, Anwendungsmöglichkeiten, Stand der Technik und Arbeiten des Battelle-Institutes e.V.,
Frankfurt am Main

Mai 1970

1. Elektrochemische Verbrennung

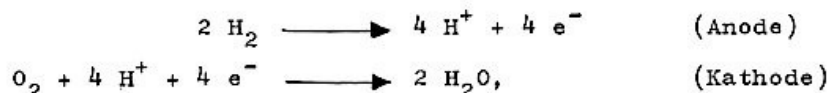
Ein großer Teil der irdischen, vom Menschen verwertbaren Energie-reserven steht in Form chemischer Energie zur Verfügung (Erdöl, Erdgas, Kohle). Zur Umwandlung in die gewünschte Energieform (elektrische oder mechanische) wird in den konventionellen Maschinen die chemische Energie zunächst in thermische übergeführt und durch die Expansion eines Arbeitsstoffes infolge Erwärmung (z.B. im Kolbenmotor oder in einer Turbine) schließlich mechanische Energie gewonnen. Diese wird gegebenenfalls in elektrische Energie umgewandelt. Im Gegensatz hierzu findet in einer elektrochemischen Brennstoffzelle chemoelektrische Energie-Direktumwandlung statt. Unter Energie-Direktumwandlung versteht man allgemein die Umformung von chemischer, thermischer oder Strahlungsenergie in elektrische oder mechanische Energie unter Vermeidung des Prozesses, bei dem Expansionsarbeit verrichtet wird. Außer der elektrochemischen Brennstoffzelle sind die photovoltaische Zelle (z.B. Solarzelle), der thermoelektrische und thermionische Konverter sowie der magnetohydrodynamische Generator Beispiele für Anordnungen zur Energie-Direktumwandlung.

In der Brennstoffzelle wird die Primärenergie - die chemische Energie, die der Verbrennungswärme entspricht - nicht erst in thermische, sondern unmittelbar in elektrische Energie umgewandelt. Deshalb hat sie einen höheren Wirkungsgrad als die auf thermischen Prozessen beruhende direkte und indirekte Umwandlung, deren Wirkungsgrad nach dem carnotschen Prinzip beschränkt ist.

In der elektrochemischen Brennstoffzelle wird, wie in jeder galvanischen Zelle, eine Gesamtreaktion, z.B.



in zwei elektrochemische Teilreaktionen räumlich aufgetrennt, z.B.



die getrennt an den beiden Elektroden ablaufen. Die Gleichgewichtsspannung ist der Affinität (freien Enthalpie) der Gesamtreaktion proportional. Die Stromstärke, d.h. die Zahl der Elektronen, die bei geschlossenem Stromkreis pro Zeiteinheit durch den Verbraucher fließen, entspricht der pro Zeiteinheit reagierenden Zahl von Molekülen und auch der Zahl der pro Zeiteinheit durch den Elektrolyten wandernden Ionen.

Von einer Brennstoffzelle spricht man, wenn als Gesamtreaktion die elektrochemische Verbrennung stattfindet, wenn also ein Brennstoff als Reduktionsmittel mit Sauerstoff als Oxydationsmittel kontinuierlich umgesetzt wird. Dabei wird der Brennstoff einer invarianten Elektrode, der Anode, zugeführt und an ihr anodisch unter Elektronenabgabe oxydiert; gleichzeitig wird einer anderen invarianten Elektrode, der Kathode, Sauerstoff (rein oder in Form von Luft) zugeführt und an ihr kathodisch unter Elektronenaufnahme reduziert (Bild 1 bis 4). Die beiden Elektroden sind durch einen invarianten Elektrolyten miteinander verbunden, in dem entweder Wasserstoffionen oder sauerstoffhaltige Ionen für die Elektrizitätsleitung sorgen. Die Verbrennungsprodukte (Wasserdampf, evtl. Stickstoff oder Kohlendioxid) werden kontinuierlich von den Elektroden oder aus dem Elektrolyten entfernt.

Die Brennstoffzelle unterscheidet sich von anderen galvanischen Primärzellen, z.B. der Zink-Braunstein-Zelle, durch die kontinuierliche Arbeitsweise, die dadurch ermöglicht wird, daß weder die Elektroden noch der Elektrolyt verbraucht werden.

2. Brennstoffzellen mit unterschiedlichen Elektrolyten

Die Teilreaktionen an den Elektroden sind abhängig von der Art des Elektrolyten. In einer Brennstoffzelle mit festem Elektrolyten (Metalloxid, Arbeitstemperatur 800 bis 1000°C) leiten Sauerstoffionen (O^{--}) den Strom; der Sauerstoff nimmt an der Kathode zwei Elektronen je Atom auf, und das Sauerstoffion tritt dann an der Phasengrenze Kathode/Elektrolyt in den Elektrolyten ein (Bild 1). Dafür tritt ein anderes Sauerstoffion an der Anode aus dem Elektrolyten heraus und reagiert mit dem an der Anodenoberfläche adsorbierten Brennstoffmolekül, z.B. Wasserstoff, unter Abgabe der beiden Elektronen an die Anode und Bildung des Verbrennungsproduktes Wasser.

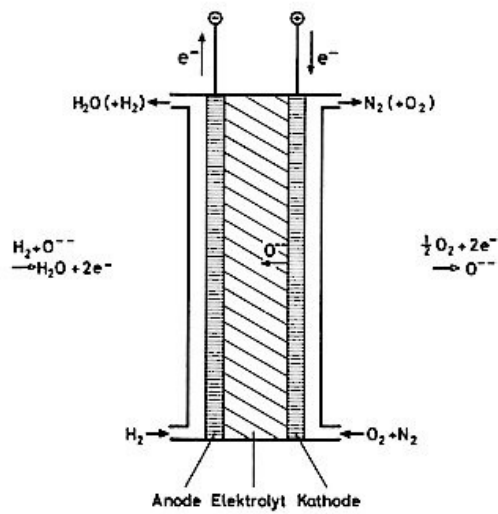


Bild 1 Brennstoffzelle mit festem Mischoxid als Elektrolyten

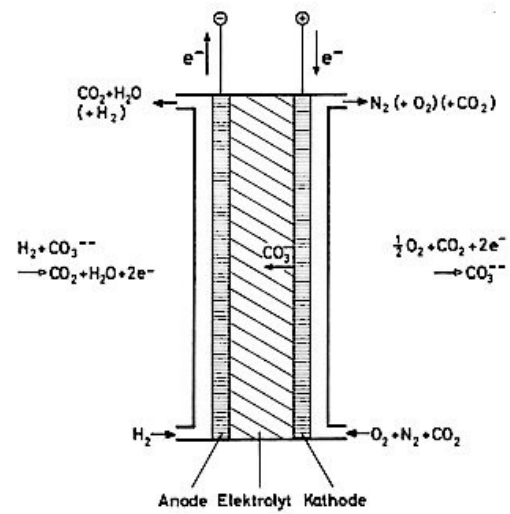


Bild 2 Brennstoffzelle mit geschmolzenem Carbonat-Gemisch als Elektrolyten

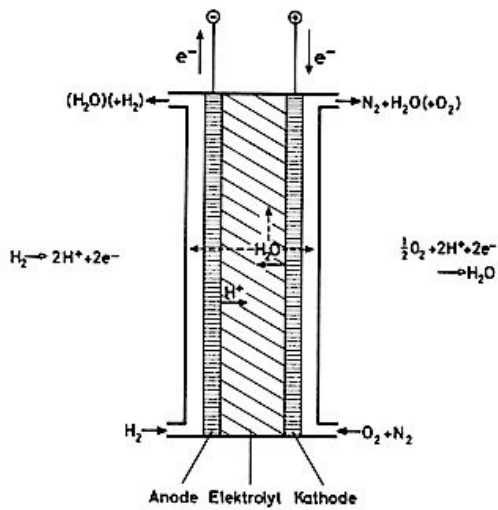


Bild 3 Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyten (Schwefelsäure)

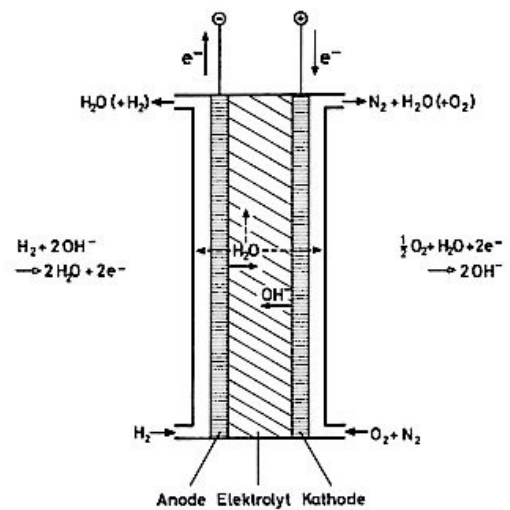


Bild 4 Brennstoffzelle mit alkalischem Elektrolyten (Kalilauge)

In der bei Temperaturen um 600°C arbeitenden Brennstoffzelle mit geschmolzenen Carbonaten als Elektrolyten, z.B. dem Eutektikum $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, übernehmen die Carbonationen (CO_3^{--}) den Stromtransport (Bild 2). An der Kathode nimmt Sauerstoff zwei Elektronen je Atom auf und tritt zusammen mit CO_2 in den Elektrolyten als CO_3^{--} ein. An der Anode reagiert CO_3^{--} mit Brennstoff, z.B. Wasserstoff, unter Bildung von Verbrennungsprodukt (in unserem Beispiel Wasser) und CO_2 unter Abgabe von zwei Elektronen je Carbonation.

In einer Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyten (Arbeitstemperatur 0 bis 160°C), in dem Wasserstoffionen den Strom leiten, reagiert der Sauerstoff an der Kathode mit Wasserstoffionen (H^+) unter Elektronenaufnahme und Bildung des Verbrennungsproduktes Wasser (Bild 3). An der Anode werden von dem Brennstoff unter Elektronenabgabe Wasserstoffionen in den Elektrolyten emittiert. Aus einem kohlenstoffhaltigen Brennstoff entsteht hier außerdem gasförmiges Kohlendioxid.

In einer Brennstoffzelle mit alkalischem Elektrolyten (Arbeitstemperatur 0 bis 250°C), in dem Hydroxidionen (OH^-) den Strom leiten, reagiert der Sauerstoff an der Kathode mit Wassermolekülen unter Elektronenaufnahme und Bildung von Hydroxidionen (Bild 4). An der Anode reagieren ebensoviele Hydroxidionen mit dem Brennstoff (H_2) unter Elektronenabgabe und Bildung von Wasser. Transportieren also sauerstoffhaltige Ionen den Strom, dann entsteht das Wasser an der Anode, im Falle von Wasserstoffionen aber an der Kathode.

3. Typen von Brennstoffzellen

In Bild 5 sind die wichtigsten Typen von Brennstoffzellen schematisch dargestellt. Sie unterscheiden sich nicht nur in der Reaktionsweise, sondern auch - was ihren Anwendungsbereich bestimmt - technologisch, z.B. hinsichtlich Korrosionsgefahr, Aufwand an Edelmetall, Wärmebilanz, Sicherheit, Aufwand an Wartung und natürlich Preis und Handhabung des Brennstoffes. Als elektrochemische Brennstoffe sind grundsätzlich alle bekannten Brennstoffe und andere oxydierbare Substanzen (Hydrazin, Metalle usw.) verwendbar.

Für den Umsatz von Wasserstoff sind viele Zell- und Batteriekonstruktionen entwickelt worden. Das niedrigste Leistungsgewicht beträgt zur Zeit ca. 15 kg/kW. Bei den Hydrazin- und Methanolzellen ist jetzt das Stadium des Batteriebaus erreicht. Die anodische Oxydation von Kohlenwasserstoffen ist an Platin als Katalysator in saurem Elektrolyten gelungen. An dem unmittelbaren Umsatz von Erdölprodukten wird in vielen Laboratorien gearbeitet; ihre Verwendung in Brennstoffbatterie-Aggregaten mit Reformern wird bereits technisch erprobt.

Bei der Reformierung werden die Kohlenwasserstoffe C_xH_y oder Methanol mit Wasserdampf umgesetzt (Bild 5). Das aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff bestehende Brenngasgemisch kann dann entweder in den beiden Hochtemperatur-Brennstoffzellentypen oder in der Niedertemperatur-Brennstoffzelle

mit saurem Elektrolyten (H_2SO_4) unmittelbar umgesetzt werden; für die Versorgung einer Brennstoffzelle mit alkalischem Elektrolyten (KOH) muß das Kohlenmonoxid in Kohlendioxid übergeführt und dieses dann aus dem Brenngas entfernt werden. Bei Einsatz von Hydrazin als Brennstoff in einer Zelle mit alkalischem Elektrolyten ist der Elektrolyt ebenfalls invariant; beim Betrieb einer solchen Zelle mit Methanol oder Ameisensäure wird der Elektrolyt dagegen durch das entstehende Kohlendioxid neutralisiert und somit unwirksam. Es handelt sich dann eigentlich nicht um eine Brennstoffzelle, sondern um eine mit einem Elektrolyt-Brennstoff-Gemisch erneut füllbare Primärzelle.

4. Anwendung der Brennstoffzellen

Auf welchen Gebieten die Brennstoffzelle angewendet werden wird, hängt von ihren Eigenschaften und vor allem von der Art des Brennstoffes ab. Als elektrische Stromquelle kann sie grundsätzlich mit allen bekannten Stromerzeugern konkurrieren. Zur Zeit läßt sich nicht abschätzen, inwieweit die Brennstoffzellen die klassischen Stromerzeuger verdrängen und in welchem Maße sie, neben den bereits bekannten, neue Bereiche der Anwendung von elektrischem Strom erschließen werden.

Als Vorteile gegenüber den Primärbatterien sind zu nennen: kontinuierlicher Betrieb oder rasche Wiederfüllbarkeit, längere Lagerfähigkeit, größere Energiedichte, kleineres Energiegewicht.

Vorteile gegenüber den Sekundärbatterien sind: kontinuierlicher Betrieb, größere Leistungsdichte, kleineres Leistungsgewicht. Man kann eine Brennstoffzelle auch als Sekundärzelle verwenden, indem man elektrolytisch Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt, den Wasserstoff speichert und ihn dann als Brennstoff einsetzt. Solche Zellen sind gegenüber z.B. den Blei-Akkumulatoren von Vorteil, weil bei ihnen keine zu Zerstörung führende Selbstentladung stattfindet und weil ihr Energiegewicht kleiner ist. Das Problem der Wasserstoffspeicherung kann durch Verwendung von Einlagerungshydriden gelöst werden, die in die Anoden inkorporiert werden.

Gegenüber der Kombination Verbrennungsmotor - Generator hat die Brennstoffzelle den Vorteil, geräuschlos, ohne giftige Abgase und mit höherem Wirkungsgrad zu arbeiten.

Außer als Stromquellen im herkömmlichen Sinne können Brennstoffzellen in Verbindung mit einem Elektromotor für den chemoelektrischen Antrieb dienen, wie er unter Verwendung von Sekundärbatterien seit langem üblich ist. Gegenüber dem Antrieb mit Verbrennungsmotor ergeben sich folgende Vorteile: bessere Drehmomentcharakteristik des Elektromotors, Geräuscharmheit, geringere Abgasprobleme, höherer Wirkungsgrad. Nachteilig ist die geringere Leistungsdichte.

Folgende Anwendungsmöglichkeiten, für die teilweise die Unabhängigkeit vom Stromnetz wichtig ist, seien besonders genannt:

- a) Bei einer Leistung unter 1 kW: Bojen, Nachrichtenübermittlung bei Post, Bahn, Schifffahrt, Militär, im Weltraum; Warn-, Überwachungs- und Regelsysteme für Gas, Öl und Wasser sowie allgemein in der Industrie; elektrochemischer Korrosionsschutz; Haushalts- und Gartengeräte; biomedizinische Technik.
- b) Bei einer Leistung über 1 kW: Notstromaggregate für Rundfunk, Fernsehen, Krankenhäuser, Post, Bahn, Militär, Luftschutz Häuser (Aufzüge); Stromversorgung beim Militär, im Baugewerbe, in der Landwirtschaft, von Häusern und Pumpstationen in abgelegenen Gegenden; Gleichstrom für die elektrochemische Industrie; Antrieb von Elektromobilen, Gabelstaplern, Traktoren, Lastwagen, Personenwagen (Stadtfahrzeuge), Bussen, Booten, kleinen Schiffen und Lokomotiven.

Einige dieser Beispiele sind schon praktisch verwirklicht worden: Wasserstoff-Sauerstoff-Batterien z.B. als Stromquelle in der Raumfahrt (im Gemini-Projekt: General Electric Co., im Apollo-Projekt: Pratt & Whitney; im MOL-Projekt: Allis Chalmers); Methanol-Luft-Batterien für Bojen und Fernsehsumsetzer (BBC). Andere Brennstoffbatterien befinden sich im Stadium der Erprobung als Notstromquellen oder als transportable Aggregate für militärischen Einsatz oder für den Antrieb: Wasserstoffbatterien und Methanolbatterien werden von vielen Firmen in Frankreich, Deutschland, Großbritannien, USA und anderen Ländern entwickelt, in Deutschland Wasserstoffbatterien z.B. für den Antrieb von Motorbooten (Siemens) und Gabelstaplern (Varta) sowie für den Betrieb von Fernsehsumsetzern (Siemens, Varta), außerdem Methanolbatterien als spezielle Stromquellen (Bosch, Varta). Ferner gibt es bereits Hydrazinbatterien (Varta, Fraunhofer-Gesellschaft Aachen, Shell), auch z.B. für den Fahrzeugantrieb (Union Carbide) sowie für den Antrieb von Unterseebooten (Allis Chalmers).

Voraussetzung für die breite Anwendung von Brennstoffzellen sind jedoch weitere Fortschritte in der Forschung, die in zahlreichen Laboratorien betrieben wird. In Deutschland sind Arbeitsgruppen tätig insbesondere in den Hochschulinstituten in Braunschweig (Prof. Justi) und Bonn (Prof. Vielstich), in den Forschungslaboratorien der Firmen AEG, Bosch, BBC, Siemens, Varta, der Fraunhofer-Gesellschaft und im Battelle-Institut.

5. Arbeiten des Battelle-Institutes in Frankfurt am Main

Seit dem Jahre 1959 führt das Battelle-Institut Forschungsarbeiten über eine Reihe von Brennstoffzellentypen durch. Die Forschungsgruppe befaßt sich sowohl mit den Grundlagen, und zwar mit den Elektrodenreaktionen, der Katalysatorforschung und der Entwicklung von Elektrodenstrukturen, als auch mit den technischen Problemen des Batteriebaus.

5.1 Wasserstoffzellen mit Kalilauge als Elektrolyten

Unter Anwendung des von Justi zur Elektrodenherstellung eingeführten Raney-Verfahrens wurden modifizierte Nickelkatalysatoren für die Wasserstoffelektrode untersucht. Als Sauerstoffelektrode

wurde eine Silber-Nickel-Sinterelektrode entwickelt. Nachdem Arbeiten über die Elektroden- und Batteriekonstruktion durchgeführt worden waren, wurde auf der Achema 1964 eine kleine Wasserstoff-Sauerstoff-Batterie vorgeführt, die bei einem Gasdruck von 0,6 atü betrieben wurde.

Durch Verwendung von Polytetrafluoräthylen gelang es, völlig hydrophobe Elektroden zu entwickeln. Diese arbeiten ohne Überdruck und ertragen auch den hydrostatischen Druck des Elektrolyten. Es handelt sich sowohl um Wasserstoffanoden als auch um Sauerstoffkathoden; die letztgenannten haben Silber oder Kohle als Katalysator und werden mit konvektiv vorbeiströmender Luft betrieben. Die Zellen liefern mit Wasserstoff und Luft eine Stromdichte von 100 mA/cm^2 bei 0,5 bis 0,6 V Spannung und einer Betriebstemperatur von ca. 70°C . Auf der Achema 1967 wurde eine Batterie aus 12 Zellen mit Elektroden von 90 mm Durchmesser gezeigt. Auf der Achema 1970 wird eine gänzlich ohne Edelmetall-Katalysatoren arbeitende Batterie mit dünnen, hydrophoben Elektroden gezeigt.

5.2 Methanolzellen mit Kalilauge als Elektrolyten

Da der Brennstoff Methanol im Elektrolyten gelöst werden kann, braucht man als Brennstoffelektrode keine Gaselektrode, sondern kann eine Immersionselektrode verwenden, eine Elektrode also, die völlig in den Elektrolyten eintaucht. Es wurden Arbeiten zur Katalysator-, Elektroden- und Batterie-Entwicklung durchgeführt. Insbesondere wurden Immersionselektroden mit Raney-palladium-Mischkatalysatoren sowohl mit gesintertem Nickelgerüst als auch mit Kunststoffgerüst entwickelt. Auf der Achema 1961 zeigte das Battelle-Institut eine Methanolzelle, auf der Achema 1964 eine Methanol-Sauerstoff-Batterie mit Elektroden von 90 mm Durchmesser, die bei 70°C eine Leistung von 40 mW/cm^2 bei einer Spannung von 0,5 bis 0,6 V hatte. Als Sauerstoffelektroden wurden in beiden Fällen die schon genannten Silber-Nickel-Sinterelektroden bei einem Gasdruck von 0,6 atü verwendet.

Die auf der Achema 1967 gezeigte Batterie hatte Polytetrafluoräthylen enthaltende Elektroden und arbeitete drucklos mit Luft. Sie war aus Doppelzellen zusammengesetzt, die außen die in Abschnitt 5.1 genannten Luftpolektroden mit 90 mm Durchmesser trugen. Bei 70°C und Dauerbetrieb betrug die Spannung 0,6 V pro Zelle bei einer Stromdichte von 50 mA/cm^2 .

5.3 Hydrazin-Zellen

Ebenso wie bei den Methanolzellen handelt es sich bei den Hydrazinzellen auch um solche mit Immersionselektroden. Das Hydrazin wird in der Kalilauge gelöst. Der Elektrolyt ist in diesem Fall invariant, weil bei der anodischen Oxidation von Hydrazin außer Wasser nur Stickstoff entsteht. Wir entwickelten für die Hydrazin-Oxidation Raneynickel-Mischkatalysatoren und Katalysatoren auf anderer Basis und untersuchten das Verhältnis der elektrochemischen Aktivität zur chemischen Zer-

setzungsaktivität. Die Zellen können mit den unter 5.1 aufgeführten hydrophoben Luftelektroden ausgerüstet werden, da diese die Hydrazinzerersetzung nicht katalysieren.

5.4 Methanolzellen mit Schwefelsäure als Elektrolyten

Methanol ist als Abkömmling eines Kohlenwasserstoffes ein vergleichsweise preiswerter Brennstoff. Es wurden Untersuchungen über den Mechanismus der anodischen Oxidation von Methanol und Ameisensäure an Platinmetallen durchgeführt, wobei insbesondere die potentiodynamische Dreieckspannungsmethode angewendet wurde. Die Katalysatorentwicklung führte zu Raney-Platin-Mischkatalysatoren. Mit einem Platin-Ruthenium-Rhenium-Katalysator wurde eine Dauerstromdichte von 5 A/cm^2 erzielt. Dieser Wert ist jedoch in der Brennstoffzelle nicht realisierbar, weil die Sauerstoffelektrode bei weitem nicht so hoch belastet werden kann. Die Methanolelektrode hat bei einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 eine Polarisation von 250 mV bei 70°C .

5.5 Kohlenwasserstoffzellen

Verwendet man Raneyplatin als Katalysator für die anodische Oxidation von Kohlenwasserstoffen, dann braucht man nicht mit konzentrierter Phosphorsäure und bei Temperaturen über 150°C zu arbeiten, sondern kann verdünnte Schwefelsäure bei Temperaturen unterhalb 100°C einsetzen. Neben der Katalysatorentwicklung wurde der Einblick in den Mechanismus der anodischen Oxidation der Kohlenwasserstoffe vertieft, und zwar durch Anwendung der potentiodynamischen Dreieckspannungsmethode unter geänderten Bedingungen auch auf poröse Gaselektroden. Ferner wurden Chemisorptionsmessungen und potentialabhängige Umsatzbestimmungen mittels coulometrischer und gaschromatischer Analyse durchgeführt. Auf diese Weise wurden gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe untersucht, außerdem zahlreiche der denkbaren Zwischenprodukte, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Kohlenstoff.

Auf der Achema 1964 wurde eine Propan-Sauerstoff-Zelle mit Raneyplatin-Elektroden vorgeführt, die bei einem Gasdruck von 0,6 atü betrieben wurde. Sie hatte bei 90°C eine Dauerstromdichte von 50 mA/cm^2 bei 0,5 V Spannung. Die auf der Achema 1967 gezeigte Kohlenwasserstoffzelle hatte hydrophobe Polytetrafluoräthylen-Elektroden von 50 mm Durchmesser und wurde mit Luft betrieben.

Als Brennstoff eignete sich Propan am besten, aber auch Methan und flüssige Kohlenwasserstoffe konnten umgesetzt werden. Da eine derartige Zelle viel Platin als Katalysator benötigt, ist sie technisch nicht brauchbar. Die Arbeiten waren jedoch insofern nützlich, als sie gezeigt haben, daß es grundsätzlich möglich ist, eine Brennstoffzelle mit einem Kohlenwasserstoff und Luft nahezu drucklos zu betreiben.

5.6 Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Zellen

Angestrebt wurde die Entwicklung einer Zelle, in der sich Wasserstoff und Kohlenmonoxid nebeneinander anodisch umsetzen lassen. Ein solches Gasgemisch entsteht bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf. Es enthält außerdem noch Kohlendioxid. Ein Gemisch nur aus $\text{CO} + \text{H}_2$ wird bei der thermischen Spaltung von Methanol - $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ - an Katalysatoren bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ($< 300^\circ\text{C}$) erhalten. Dieser Prozeß hat gegenüber dem Umsatz mit Wasserdampf - $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$ - technologische Vorteile, da die gleichmäßige Dosierung zweier Ausgangsstoffe und die Verdünnung des Brenngases durch das Inertgas CO_2 entfällt. Das Ziel der Umsetzung dieses Gasgemisches $\text{CO} + \text{H}_2$ konnte zunächst durch Verwendung von Platin mit einer Adsorbatschicht aus Schwefel oder Selen erreicht werden. Durch das Adsorbat wird die Stromdichte der Kohlenmonoxid-Oxidation an der Platinelektrode in saurem Elektrolyten auf ein Vielfaches erhöht. Noch besser wirkt der Zusatz von Schwermetallsulfiden. Bei der Ameisensäure-Oxidation ist das Ergebnis ähnlich.

In den letzten Jahren sind auch erste Ergebnisse mit edelmetallfreien Katalysatoren erhalten worden, die sich für den Einsatz in saurem Elektrolyten eignen. So setzt Wolframcarbid den Wasserstoff aus einem CO/H_2 -Gemisch um, und für die Lufterlektrode (Kathode) kann man Aktivkohle (für kleine Stromdichten) oder organische Substanzen wie Phthalocyanine (für höhere Stromdichten) verwenden. Auch im Battelle-Institut wird auf diesen Gebieten gearbeitet. Auf der Achema 1970 zeigen wir eine ohne Edelmetalle arbeitende Zelle mit saurem Elektrolyten, die das aus Methanol gewonnene Spaltgas umsetzt (indirekte Methanol/Luft-Zelle).

Im allgemeinen ist aber die hohe Aktivität der Edelmetalle noch nicht erreicht, die Entwicklung von Katalysatoren ist deshalb neben der technischen Entwicklung der Aggregate gegenwärtig Hauptaufgabe.

5.7 Formaldehyd-Zellen

Unsere Arbeiten über den Mechanismus der anodischen Oxidation der Kohlenwasserstoffe, des Methanols, des Formaldehyds, der Ameisensäure und des Kohlenmonoxids haben eine Reihe von Zusammenhängen bei dem Verhalten von Platinkatalysatoren ergeben, haben aber das unterschiedliche Verhalten von Platin und Halbleiterkatalysatoren noch nicht aufklären können. Beim Wolframcarbid scheint ein Oberflächenoxid für die Aktivität verantwortlich zu sein, da die Aktivität durch gezielte oxydative Behandlung gesteigert werden kann. Bis jetzt gibt es noch keine Halbleiterkatalysatoren, an denen Kohlenwasserstoffe oder Methanol umgesetzt werden können. Jedoch können Aldehyde an Wolframcarbid anodisch oxydiert werden, wobei die entsprechenden Carbonsäuren entstehen. An Wolframcarbid werden auch Ameisensäure und Kohlenmonoxid in geringem Maße umgesetzt.

In einer Formaldehyd-Luft-Zelle mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyten läßt sich eine Stromdichte von 20 mA/cm² erreichen.

5.8 Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Zirkon-Mischoxid als Elektrolyten

Hochtemperatur-Brennstoffzellen arbeiten im Temperaturgebiet von 800 - 900°C. Der Elektrolyt ist fest, besteht aus dotiertem Zirkonoxid, besitzt die Werkstoffeigenschaften einer Oxidkeramik und leitet den elektrischen Strom über hochbewegliche Sauerstoffionen (vgl. Bild 1). Als Elektroden werden Nicht-Platinmetalle und halbleitende Oxide verwendet. Brenngase sind Wasserstoff-Kohlenoxid-Gemische oder Kohlenwasserstoffe im Gemisch mit Wasserdampf, das Oxydant ist Luft. Bei den hohen Betriebstemperaturen treten keinerlei Hemmungen der Elektrodenreaktion auf, so daß in Versuchszellen derzeit Flächenleistungen zwischen 200 und 400 mW/cm² erreicht werden. Die Temperatur hält sich in Brennstoffzellen-Aggregaten von Leistungen über 1 kW von selbst aufrecht. Wegen der hohen Leistungsdichte, des hohen Wirkungsgrades und der Möglichkeit, konventionelle Brennstoffe ohne Platin-katalysatoren zu verwenden, besitzt die Hochtemperatur-Brennstoffzelle ausgeprägtes Zukunftsinteresse. Forschungsarbeiten über Elektroden und über die Herstellung und die Eigenschaften des Festelektrolyten sind im Gange. Grundlegende Untersuchungen werden über den Leitungsmechanismus, Defektgleichgewichte und Ordnungszustände in Festelektrolyten und über den Mechanismus der elektrochemischen Reaktion durchgeführt.

6. Schlußbemerkungen

Das Battelle-Institut führt die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Auftrag von Industrieunternehmen und Behörden durch. Die jeweiligen Aufgaben werden entweder für einen einzelnen Auftraggeber oder für eine Gruppe von Unternehmen gemeinsam (Gruppenprojekt) bearbeitet. An dem jeweiligen Gruppenprojekt können auch im Verlauf der Arbeiten weitere Auftraggeber teilnehmen.

Auf dem Gebiet der Brennstoffzellenforschung und -entwicklung laufen unter anderem neben dem Gruppenprojekt

- Halbleiterkatalysatoren für Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit saurem Elektrolyten

Arbeiten über

- Wasserstoff-Luft-Batterien mit alkalischem Elektrolyten;
- Elektroden mit organischen Katalysatoren für die Verwendung in saurem Elektrolyten;
- direkter Kohlenwasserstoff-Umsatz;
- sauerstoffionenleitende Festelektrolyte.

Darüber hinaus werden die bei der Entwicklung von Elektroden und bei der Untersuchung der elektrochemischen Vorgänge gewonnenen Erkenntnisse auf anderen Gebieten der Elektrochemie (Elektrolyse, Elektrosynthese, Primär- und Sekundärbatterien) angewendet.

Sonderdrucke der Veröffentlichungen über Brennstoffzellen von Mitarbeitern des Battelle-Instituts stehen zur Verfügung; eine Liste der Titel ist ebenfalls verfügbar.