

Stand und Entwicklungsrichtungen der Brennstoffzellenforschung

Horst Jahnke**

Robert Bosch GmbH, Technisches Zentrum Forschung, Postfach 50, D-7000 Stuttgart 1

Abstract

The fuel cell research concerns problems of electrochemical kinetics and catalysis and in its advanced stage in addition technological problems. The strong efforts in the USA especially within the last few years made it possible to construct fuel cell power stations in the megawatt region. The goal is to determine if they can be economic for electric utilities. Nevertheless there are still existing enormous problems for the two fuel cell generations under construction. These problems are being discussed.

The greatest demand of the fuel cell research is to develop non noble metal catalysts working in acid medium. The present state in this field is discussed in detail with the special emphasis on the mechanisms of the oxygen reduction on chelates.

Finally, future problems to be solved are being assembled.

1. Einleitung

Angesichts der Energieverknappung in den westlichen Industrieländern hat die Brennstoffzelle in jüngster Zeit eine Renaissance erlebt und ist erstmals im Begriff, in industriellem Massstab eingesetzt zu werden, wenn auch dieser Einsatz Versuchs- und Probecharakter trägt.

Schon in der Vergangenheit war die Intensität der Arbeiten auf diesem Gebiet beträchtlichen Schwankungen unterworfen: nachdem der Engländer *William R. Grove* im Jahre 1839 das erste Brennstoffzellen-Experiment durchgeführt hatte (er zeigte, dass eine Spannung entsteht, wenn zwei Platinelektroden in einen Elektrolyten tauchen und die eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff gespült wird), dauerte es immerhin 55 Jahre, bis *Wilhelm Ostwald* [1] dieses Experiment theoretisch deutete. Auf Grund der von ihm erarbeiteten Einblicke in die chemische Thermodynamik erkannte Ostwald 1894 die grossen Vorteile, die die elektrochemische Umsetzung von Brennstoffen in der Brennstoffzelle für die Erzeugung elektrischer Energie bietet, da hierbei der Umweg über einen Carnotschen Kreisprozess mit seinem relativ schlechten Wirkungsgrad vermieden wird.

Die bald folgenden Versuche zur praktischen Verwirklichung der Brennstoffzelle schlugen jedoch fehl, hauptsächlich deshalb, weil man damals versuchte, den bil-

ligen, aber sehr reaktionsträgen Brennstoff Kohle umzusetzen. Die erste funktionsfähige Brennstoffzelle wurde erst im Jahre 1959 von *Francis Bacon* gebaut. In dieser Zelle wurde der elektrochemisch leicht umsetzbare Wasserstoff als Brennstoff und reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Diese Zelle gab den Anstoss für eine sehr intensive Entwicklungsarbeit auf dem Brennstoffzellegebiet in den sechziger Jahren, die zum Einsatz der Brennstoffzellen in den Gemini- und Apollo-Raumflügen führte. Im Rahmen dieser Arbeiten zeigte sich aber auch, wie schwierig es ist, die Brennstoffzelle für terrestrische Anwendungen einsatzfähig zu machen. Die Folge war eine Abnahme der Forschungsintensitäten, bis schliesslich die Energiekrise des Jahres 1973 und noch mehr die Energieverknappung gegen Ende der 70er Jahre einen erneuten Aufschwung brachte. Dieses Auf und Ab lässt sich auch quantitativ zeigen: Man könnte nämlich die Zahl der jährlichen Brennstoffzellenzitate in den «Chemical Abstracts» als grobes Mass für den Forschungsaufwand auf diesem Gebiet nehmen, wenn man berücksichtigt, dass zwischen Zeitpunkt der Forschung und Erscheinen des Zitats eine Verzögerung von einigen Jahren liegt. Die Zahl der Zitate lag in den Jahren 1958 und 1959 bei je etwa 10 und stieg dann steil auf das Maximum von 430 im Jahre 1969 an, um auf ein Minimum von etwa 100 in 1974 abzusinken. Seitdem ist sie erneut gestiegen, sie dürfte 1979 zwischen 150 und 200 liegen.

Im Rahmen dieser Übersichtsarbeit sollen die wichtigsten Forschungs- und Entwicklungsergebnisse behandelt werden. Für eine detailliertere Darstellung verweisen wir auf zahlreiche Monographien und andere zusammenfassende Arbeiten [2–21].

2. Grundlagen der Thermodynamik und der Kinetik von Brennstoffzellen

2.1 Definition

Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemisches Aggregat, in dem die chemische Energie der Brennstoffe unmittelbar, das heisst ohne den Umweg über die Wärme mit den damit automatisch verbundenen Verlusten, in elektrische Energie umgewandelt wird. Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur Energie-Direktumwandlung, das so lange elektrische Leistung zu erzeugen in

* Nach einem Vortrag vom 10. Mai 1979 am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern. Eingang des Manuskriptes 11. November 1979.

** Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. U.F. Franck, Aachen, zu seinem 65. Geburtstag (30. Januar 1980) gewidmet.

der Lage ist, wie der Zelle die notwendigen Betriebsstoffe zugeführt werden, was im allgemeinen kontinuierlich erfolgt. Die Brennstoffzelle unterscheidet sich darin von den Batterien 1. und 2. Art, die durch die Entladung unbrauchbar werden (1. Art) bzw. elektrisch zu regenerieren sind (2. Art).

Die direkte Umwandlung der Energie wird erreicht, indem man die beiden Schritte der Verbrennung, nämlich die Oxidation des Brennstoffs und die Reduktion des Sauerstoffs, örtlich getrennt ablaufen lässt. Man führt dazu den Brennstoff (in Abb. 1 Wasserstoff) einer Brennstoffelektrode zu, die dadurch zur Anode wird, und den Sauerstoff einer im allgemeinen unterschiedlich aufgebauten Sauerstoffelektrode oder Kathode. Für den speziellen Fall der Wasserstoff/Sauerstoffzelle kann die Brennstoffzelle auch als Umkehrung der Elektrolysezelle definiert werden.

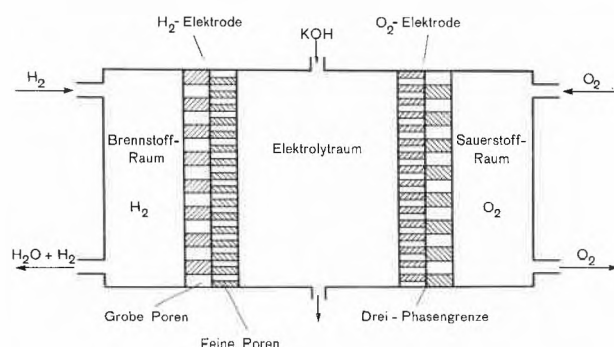
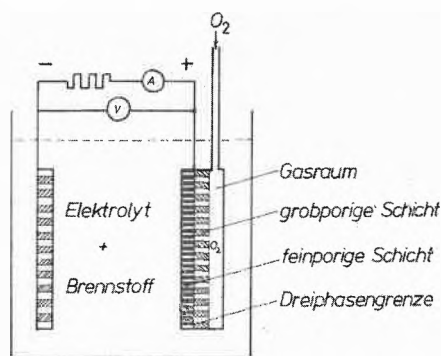


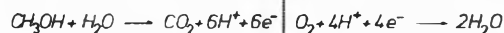
Abb. 1: Schema einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle mit alkalischem Elektrolyt

Für den Fall, dass nicht gasförmiger, sondern flüssiger und mit dem Elektrolyten mischbarer Brennstoff eingesetzt wird, ist ein prinzipiell vereinfachter Zellaufbau möglich (vgl. Abb. 2), der allerdings voraussetzt, dass an der Kathode keinerlei Reaktion des Brennstoffs möglich ist. Hier reagiert lediglich der Sauerstoff, und



Brennstoffelektrode (Anode) | Sauerstoffelektrode (Kathode)

Anodenreaktion:



Bruttoreaktion: $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Kathodenreaktion:

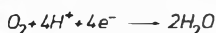


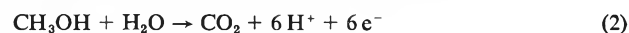
Abb. 2: Schema einer Brennstoffzelle für elektrolytlöslichen Brennstoff

zwar wird er in den Poren der porösen Elektrode unter Aufnahme von Elektronen und H^+ -Ionen – die den Ladungstransport im Elektrolyten übernehmen – gemäss



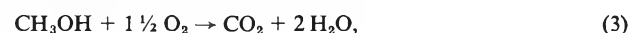
reduziert.

Die H^+ -Ionen werden an der Anode erzeugt durch die Oxidation des im Elektrolyten gelösten Methanols:



Die freiwerdenden Elektronen wandern durch den äusseren metallischen Leiter zur Sauerstoffelektrode und können auf diesem Weg in einem elektrischen Verbraucher Arbeit leisten.

Die Gesamtreaktion



die in der Brennstoffzelle abläuft, entspricht genau der direkten Verbrennungsreaktion des Methanols auf konventionellem Wege.

2.2 Zur Thermodynamik der Brennstoffzelle

Die gemäss Gleichung (3) gewonnene freie Enthalpie (ΔG) kann in der Brennstoffzelle im Gegensatz zu den Verfahren der Energieumwandlung mit Wärmekraftmaschinen prinzipiell vollständig in elektrische Energie umgewandelt werden. Der Entropieanteil $T \cdot \Delta S$ in der Beziehung

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4)$$

bedingt dabei im allgemeinen nur eine geringe Abweichung des durch

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (5)$$

definierten thermodynamischen Wirkungsgrades von 100 %, wie die Zahlen in der letzten Spalte von Tabelle 1 belegen. ΔH bedeutet hier die Verbrennungswärme. Für eine Reihe interessanter Brennstoffzellenreaktionen sind die Werte von ΔG sowie die daraus nach

$$-\Delta G = nFE_0 \quad (6)$$

folgenden maximal erreichbaren Zellspannungen E_0 in Tabelle 1 eingetragen. Dabei ist n die Zahl der pro Brennstoff-Molekül umgesetzten Elektronen und F die Faraday-Konstante.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, liegt E_0 bei all diesen Reaktionen bei etwa 1 Volt. Die Gleichung (5) kann unter Verwendung von (6) und der nach Gibbs-Helmholtz für konstanten Druck geltenden Beziehung

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT} \quad (7)$$

umgeformt werden zu

$$\eta_{th} = \frac{E_0}{E_0 - T \frac{\partial E_0}{\partial T}} \quad (8)$$

Aus der letzten Gleichung folgt unmittelbar, dass der

Tabelle 1: Freie Enthalpie ΔG , theoretische Zellspannung E_0 , thermodynamischer Wirkungsgrad η_{th} sowie Zahl der ausgetauschten Elektronen n für einige Zellreaktionen.

Reaktionsgleichung	n	$\Delta G \frac{[KJ]}{[Mol]}$	$E_0 [V]$	$\eta_{th} [\%]$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{fl}$	2	- 237	1,23	83
$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O_{fl}$	4	- 602	1,56	99
$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O_{fl}$	4	- 522	1,35	93
$CH_3OH + 1 \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O_{fl}$	6	- 698	1,21	97
$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O_{fl}$	8	- 818	1,06	92
$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O_{fl}$	20	- 2106	1,09	94

thermodynamische Wirkungsgrad auch > 1 sein kann. Das ist dann der Fall, wenn das betreffende Element einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt:

$$\frac{\partial E_0}{\partial T} > 0.$$

2.3 Probleme der elektrochemischen Kinetik in Brennstoffzellen

Die praktisch realisierbaren Wirkungsgrade der Brennstoffzellen liegen immer wesentlich niedriger als die in Tabelle 1 angegebenen thermodynamischen Wirkungsgrade, und zwar deshalb, weil die Elektrodenreaktionen besonders bei Stromfluss nicht mehr bei den theoretisch berechneten Potentialen ablaufen. Die Einflussgrößen, die eine Erniedrigung der Zellspannung bewirken, sind in Abb. 3 schematisch dargestellt:

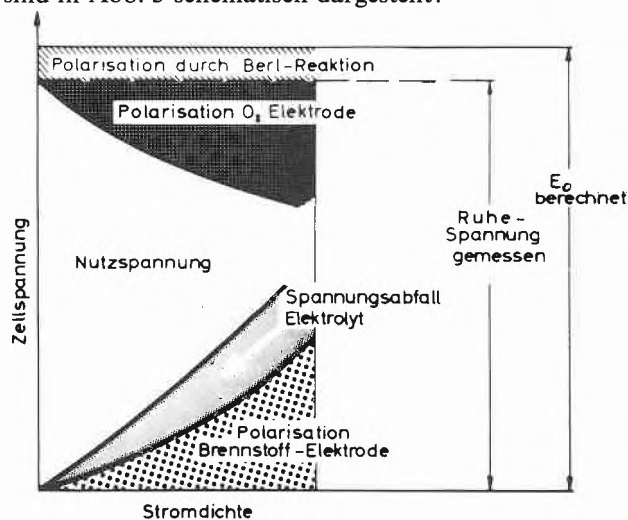


Abb. 3: Strom/Spannungs-Diagramm einer Brennstoffzelle

a) Schon im stromlosen Zustand wird im allgemeinen nicht die thermodynamisch berechnete Zellspannung E_0 erreicht, sondern eine niedrigere Ruhespannung gemessen. Dieser Effekt ist dadurch bedingt, dass infolge der hohen Stabilität der O=O-Doppelbindung die elektrochemische Aufspaltung des O_2 -Moleküls sehr erschwert ist und daher H_2O_2 als Zwischenprodukt entsteht (Berl-Reaktion). Diese Reaktion bedingt einen Spannungsverlust.

b) Sowohl an der Sauerstoffelektrode als auch an der Brennstoffelektrode treten Polarisationen auf, die grösser werden, je mehr die Zelle belastet, je mehr Strom ihr also entnommen wird. Diese Polarisationen

sind bedingt durch Hemmungen im Reaktionsablauf, wobei prinzipiell jeder einzelne Schritt einen Polarisationsanteil liefern kann. Die wesentlichsten Anteile sind im allgemeinen auf Durchtrittspolarisation zurückzuführen, bedingt durch einen erschwerten Elektronenübergang zwischen der Elektrode und den reagierenden Molekülen, sowie auf Konzentrationspolarisationen, die bedingt sind durch eine starke Abnahme der Konzentration der Reaktanten an der Elektrodenoberfläche bzw. Zunahme der Konzentration der Reaktionsprodukte. Die Problematik vor allem der Durchtrittspolarisation ist für jedes System anders gelagert, für viele Systeme liegen grundlegende Arbeiten vor, die die Rolle einzelner Teilschritte der Oxydations- bzw. Reduktionsreaktionen erkennen lassen. Allgemein lässt sich sagen, dass es erforderlich ist, die Polarisationen durch den Einsatz geeigneter Katalysatoren, die in die Elektroden eingebaut werden, und durch eine geeignete Strukturierung dieser Katalysatorelektroden im Sinne eines porösen Aufbaus herabzusetzen. Da die Katalysatorfrage ein zentrales Problem der Brennstoffzellenforschung ist, wird darauf in einem besonderen Abschnitt eingegangen. Schliesslich soll noch die Möglichkeit erwähnt werden, die Polarisationen durch die Anwendung höherer Arbeitstemperaturen herabzusetzen, um auf diese Weise einen glatteren Ablauf der Elektrodenreaktionen zu erreichen.

c) Der elektrische Widerstand des Elektrolyten bewirkt einen Spannungsabfall, der dem Zellstrom proportional ist. Dieser Anteil kann durch die Wahl eines Elektrolyten mit sehr guter Leitfähigkeit klein gehalten werden. Die Leitfähigkeit sollte dabei reine Ionenleitfähigkeit sein, um die Verluste durch inneren Kurzschluss der Zelle möglichst klein zu halten.

Da sich die Temperaturbereiche für die Einsatzmöglichkeit der verschiedenen Elektrolyte nicht überlappen, kann hieraus eine grobe Einteilung der verschiedenen Brennstoffzellentypen abgeleitet werden, wie sie in Tabelle 2 angegeben ist: Zellen mit wässrigem Elektrolyten oder – als Spezialfall – mit Kationenaustauschermembranen werden als Tieftemperaturzellen bezeichnet, da ihr Temperaturbereich durch den Dampfdruck des Wassers bzw. die Stabilität der Ionenaustauschmembran nach oben begrenzt ist. Die untere Temperaturgrenze des Einsatzes andererseits ist gegeben durch die bei tiefen Temperaturen nachlassende

Tabelle 2: Gebräuchliche Arbeitstemperaturen und Elektrolytwiderstände für verschiedene Zelltypen

Zelltyp	Elektrolyt	Arbeitstemperatur (°C)	Widerstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Tieftemperatur-Zellen	H ₂ SO ₄	– 10 bis + 100	1 bei 80°C
	H ₃ PO ₄	+ 130 bis + 200	3 bei 160°C
	KOH	– 10 bis + 100	1,5 bei 80°C
	Kationen-Austauscher-Membran («Nafion»)	+ 20 bis + 100	1,0 Gesamtwiderstand
Mitteltemperatur-Zellen	KOH 85 % (Schmelze)	220	3 bei 220°C
Hochtemperatur-Zellen	Mischkarbonatschmelzen in LiAlO ₂ -Matrix (Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃)	630	3 bei 630°C
Höchsttemperatur-Zellen	Mischoxid (85 ZrO ₂ /15 CaO Mol %) mit O ²⁻ -Leitfähigkeit	1000	10 bei 1000°C

Tabelle 3: Katalysatoren für den Umsatz verschiedener Brennstoffe sowie von Sauerstoff in alkalischem und saurem Elektrolyten. Die Grenze zwischen hoher und niedriger Aktivität liegt bei etwa 1 mA/cm² für geeigneten Elektrodenaufbau.

Reaktionspartner	alkalischer Elektrolyt		saurer Elektrolyt	
	hohe Aktivität	niedrige Aktivität	hohe Aktivität	niedrige Aktivität
H ₂	Pt, Ni	Co, WC	Pt, WC, CoP ₃	MoS ₂ , WS ₂
N ₂ H ₄	Pt, Ni, Ni-Leg.	–	Pt, CoTAA	WC
Kohlenwasserstoffe (C ₃ H ₈)	Pt, Pt-Leg.	–	Pt, Pt-Leg.	–
CO	Pt, WC	–	Pt, WS ₂	WC, CoTAA
CH ₃ OH	Pt, Pt-Leg.	–	Pt, Pt-Leg.	–
HCHO	Pt	–	Pt, WC	CoTAA, CoPS
HCOOH	Pt, Pt-Leg.	–	Pt, CoTAA	WC, WS ₂
O ₂	Pt, Ag, Kohle CoPc	–	Pt, CoTAA FePc, CoTPP Thiospinelle	Kohle, CoPc

Aktivität der Katalysatoren bzw. durch die stark abnehmende Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Mitteltemperatur- und Hochtemperatur-Zellen arbeiten mit Schmelzen, einerseits mit KOH, geschmolzen im eigenen Kristallwasser, andererseits mit Karbonatschmelzen. Während die Mitteltemperaturzellen lediglich von historischem Interesse sind, werden die Hochtemperatur-Karbonat-Elektrolyte zur Zeit sehr intensiv bearbeitet und stellen ein technologisch weit fortgeschrittenes System dar. Sie werden deshalb im Abschnitt 4.2.2.2 im Detail behandelt.

Höchsttemperaturzellen benutzen die Sauerstoffionen (O²⁻)-Leitfähigkeit von keramischen Festkörpern, die für die harten Anforderungen in der Brennstoffzelle erst oberhalb etwa 900°C genügend gross ist. Benutzt wird in allen Fällen ZrO₂ mit Zusätzen von CaO, Y₂O₃ und/oder Yb₂O₃.

3. Stand der Katalysatorentwicklung

Für Mittel-, Hoch- und Höchsttemperaturzellen sind die Anforderungen an den Katalysator gering, da die Stromdichte exponentiell mit der Temperatur zunimmt und selbst bei hoher Aktivierungsenergie für die betreffende Reaktion hoch ist. Man muss von dem betreffenden Elektrodenmaterial jedoch eine hohe Beständigkeit gegen Korrosion, Rekristallisation und Ablösen von der Unterlage fordern, die nicht in allen Fällen gegeben ist. Komplizierter ist die Situation bei

den Niedrigtemperaturzellen, wobei hier zwischen Zellen mit saurem und alkalischem Elektrolyten differenziert werden muss. Katalyse und Korrosionsbeständigkeit sind zwar in alkalischem Elektrolyten weniger problematisch, doch können Brennstoffzellen mit alkalischem Elektrolyt nur mit kohlenstofffreien Brennstoffen sowie mit völlig CO₂-freier Luft betrieben werden, da andernfalls der Elektrolyt durch Bildung von Karbonat verbraucht wird und Erscheinungen auftreten, die eine drastische Leistungsabnahme der Zelle verursachen, wie zum Beispiel Verstopfen der Elektroden und Ansteigen des Innenwiderstands der Zelle. Derartige Erscheinungen treten in Zellen mit saurem Elektrolyten naturgemäss nicht auf, doch sind hier die Anforderungen an den Katalysator bezüglich Herabsetzung der Aktivierungsenergie und Korrosionsbeständigkeit erheblich grösser.

Das Auffinden hoch aktiver edelmetallfreier Katalysatoren für den Umsatz billiger Brennstoffe galt jahrelang als das Zentralproblem der Brennstoffzellenforschung, das vor allem in Deutschland intensiv bearbeitet wurde. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Tabelle 3 zusammengefasst, sie stammen im wesentlichen aus Laboratorien an den Universitäten Braunschweig und Bonn und vom Battelle-Institut Frankfurt sowie von den Firmen AEG, BASF, Bosch, Siemens und VARTA.

Man sieht aus Tabelle 3, dass Platin ein sehr guter

Katalysator ist für sämtliche Brennstoffe und für Sauerstoff. Für einen wirtschaftlichen Einsatz in breitem Masse ist Platin jedoch zu teuer und zu selten (Platinpreis im Oktober 1979: 42,60 DM/g). Auf die Problematik des wirtschaftlichen Einsatzes von Platin wird in Abschnitt 4.2.2.1 näher eingegangen.

3.1 Katalysatoren für Zellen mit alkalischem Elektrolyt

Schon verhältnismässig zeitig [2,4] wurde gezeigt, dass Raney-Nickel die anodische Oxydation von Wasserstoff in alkalischen Elektrolyten sehr gut katalysiert. Das Raney-Metall wird dazu mit Carbonylnickel zu «DSK»-(Doppelskelett-Katalysator-)Elektroden gesintert, aus denen anschliessend das Aluminium mit KOH herausgelöst wird, so dass die Elektroden «aktiviert» werden [23]. Das Raney-Nickel kann auch ohne Sintern zu mechanisch stabilen Elektroden geformt werden, zum Beispiel als gestützte Elektrode [15,22], bei der der pulverförmige Katalysator auf der Gasseite von einem Kontaktnetz, auf der Elektrolytseite von Glasfaser- oder Asbestpapier begrenzt wird, das wohl den Elektrolyten, nicht aber das Reaktionsgas durchtreten lässt. Es ist auch möglich, durch Zusatz von PTFE, das schon bei tiefen Temperaturen (370°C) sintert, stabile Elektroden zu bilden [24].

Die Oxydation von Hydrazin, N_2H_4 , ist ebenfalls mit recht hohen Stromdichten möglich, wobei hierfür viele Metalle als Anodenmaterialien geeignet sind. Dem Vorteil, mit Hydrazin einen flüssigen Brennstoff einsetzen zu können, steht dabei dessen wesentlich höherer Preis sowie dessen Giftigkeit gegenüber. Die hohe Selbstzerersetzung des Hydrazins in seine Elemente und in Ammoniak im Kontakt mit den metallischen Katalysatoren kann durch Zulegieren von Quecksilber herabgesetzt werden.

Obwohl es bei kohlenstoffhaltigen Brennstoffen in alkalischen Elektrolyten – wie bereits erwähnt – zur Bildung von Karbonaten kommt, kann diese Kombination in speziellen Einsatzfällen interessant sein, wenn nämlich das Elektrolyt/Brennstoffgemisch von Fall zu Fall erneuert wird. Man kann auf diese Weise mit gelösten Brennstoffen handliche Zellen im niedrigen Leistungsbereich realisieren. In Frage kommen dafür Alkohole [25–27] und Formiat [28], wobei sich Legierungen von Platinmetallen günstiger erwiesen haben als Platin allein, z. B. Raney-Palladium/Ruthenium für den Methanolumsatz [25]. Kohlenoxid kann zwar an Platin kurzfristig mit hohen Stromdichten umgesetzt werden, doch führt die feste Adsorption von CO an Pt rasch zu einer Inhibierung der Oxydationsreaktion.

Für den kathodischen Prozess kann an Stelle von reinem Sauerstoff auch der Sauerstoff der Luft eingesetzt werden, besonders vorteilhaft mit Hilfe luftatmender Kathoden [29], die auf der Luftseite aus porösem PTFE aufgebaut sind, das die Diffusion von Sauerstoff an den Katalysator ermöglicht, das Durchtreten des Elektrolyts an die Umgebung dagegen verhindert. Die Arbeitsweise mit Luft ergibt eine Ver-

schlechterung des Potentials, das gelegentlich nur 30 mV, häufig aber bis zu 100 mV niedriger liegt als bei Sauerstoffbetrieb. Als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion kommen einige Kohlesorten sowie vor allem Silber in Betracht, das Stromdichten von 300 mA/cm² ermöglicht. Das Silber wird entweder in DSK-Elektroden mit Calcium als unedler Komponente eingesetzt, oder aber – zur Reduzierung der Silbermenge – auf einem Kohleträger [30] oder schliesslich in PTFE [24]. Silber zeigt im Langzeitbetrieb eine Aktivitätsabnahme, die auf Rekristallisation zurückzuführen ist. Durch Zugabe der Oxide von Titan, Nickel und Wismut zu Silber lässt sich dieses stabilisieren [31].

3.2 Katalysatoren für Zellen mit saurem Elektrolyt

Die im sauren Elektrolyten erhältlichen Stromdichten sind im allgemeinen erheblich geringer als die Stromdichten in alkalischer Lösung. Die für die Praxis interessanten Brennstoffe Methanol, Methan, Ethan und Propan sind nur an Platin oder anderen Platinmetallen anodisch oxydierbar – ein gravierender Nachteil, der die technische Nutzung der Brennstoffzelle bisher ausschliesst. Auch für phosphorsauren Elektrolyten und Wasserstoffumsatz sind lediglich diese Edelmetalle geeignet. Die inzwischen gefundenen und in Tabelle 3 zusammengestellten edelmetallfreien Katalysatoren besitzen Aktivitäten, die erheblich unter denjenigen von Platin liegen. Ein Teil dieser Katalysatoren ist ausserdem im Langzeitbetrieb nicht genügend stabil, diese Katalysatoren verlieren vor allem bei höheren Temperaturen ihre Aktivität. Diese Tatsache führt dazu, dass im Rahmen der geplanten und teilweise realisierten Brennstoffzellengrossprojekte in den USA (vgl. Abschnitt 4.2) keiner der hier genannten edelmetallfreien Katalysatoren zum Einsatz kommt.

Schon 1968 entdeckten Böhm und Pohl [32] die katalytische Aktivität von Wolframcarbid, WC, für den Umsatz von Wasserstoff in Schwefelsäure. Später konnte gezeigt werden, dass die partiell mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche des WC den guten H_2 -Umsatz bedingt, eine Aktivitätserhöhung kann erreicht werden durch eine spezielle anodische Oxydation und durch Einbau von Silber in das Wolframcarbid [33,34].

WC besitzt nur geringe katalytische Aktivität für den CO-Umsatz. Von Bedeutung ist aber, dass es – anders als Platin – durch CO nicht inhibiert wird. Auf diese Weise ist es nämlich möglich, den Wasserstoff durch katalytische Spaltung von Methanol oder anderen kohlenstoffhaltigen Brennstoffen zu erzeugen und das Reaktionsgas ohne Reinigung von dem gleichzeitig entstandenen Kohlenoxid der Brennstoffzelle zuzuführen.

Mehrere Phosphide von Metallen aus der Eisengruppe sowie einige ternäre Verbindungen dieser Metalle mit P, As, Sb, S, Se und Te besitzen ebenfalls eine gewisse katalytische Aktivität für die Wasserstoffoxydation in Schwefelsäure [35,53]. CoP_3 , die aktivste Verbindung

aus dieser Gruppe, besitzt in 1 m H_2SO_4 beispielsweise Austauschstromdichten von $5 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ bei 22°C und $2 \cdot 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$ bei 75°C . Mit gestützten Elektroden und einer Katalysatorbelegung von 200 mg/cm^2 konnten damit bei 70°C Stromdichten von 200 mA/cm^2 bei einer Polarisation von 100 mV erreicht werden. Die Strom/Spannungsdiagramme von drei Verbindungen dieses Typs sind in Abb. 4 zusammengestellt. Von Nachteil ist bei allen diesen Verbindungen die Korrosion, die mit steigenden Potentialen stark zunimmt. Vom theoretischen Gesichtspunkt aus ist interessant, dass sämtliche aktiven Verbindungen aus dieser Klasse Halbleiter sind, während verwandte, aber inaktive Verbindungen wie beispielsweise NiP_3 metallische Leitfähigkeit besitzen.

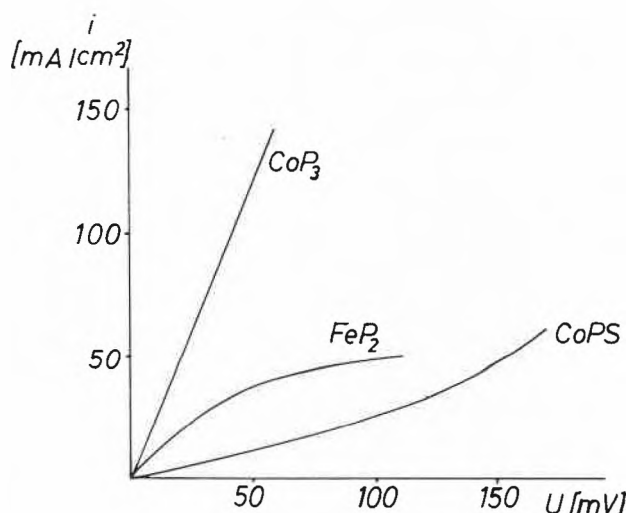


Abb. 4: Strom/Spannungs-Diagramme für den Wasserstoffumsatz ($\text{pH}_2 = 2 \text{ bar}$) bei Katalysatorbelegungen von jeweils 200 mg/cm^2 in $2,5 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ bei 70°C (nach [35])

Unter den zahlreichen Chelaten mit organischem Gerüst, die im Rahmen der Brennstoffzellenforschung untersucht wurden und von denen mehrere kathodische Aktivität für die Sauerstoff-Reduktion besitzen, ist nur eine Verbindung, die auch anodische Reaktionen zu katalysieren vermag. Diese, der Kobaltkomplex des

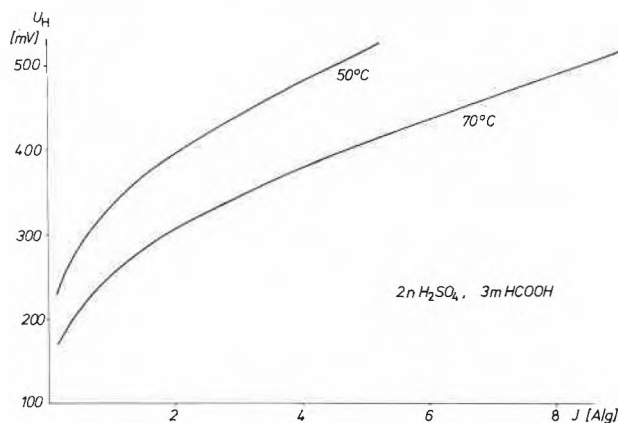


Abb. 5: Strom/Spannungs-Diagramme für die anodische Oxydation von 3 m Ameisensäure an CoTAA in $2 \text{ n H}_2\text{SO}_4$

Dihydrodibenzotetraazaannulens («CoTAA», Strukturformel in Abb. 6), besitzt die ausserordentlich hohe Aktivität von 11 A/g bei 500 mV für den Umsatz von Ameisensäure, von $10,5 \text{ A/g}$ für Oxalsäure und $7,5 \text{ A/g}$ für Hydrazin. Formaldehyd und Kohlenoxid werden mit geringeren Stromdichten umgesetzt [36,37]. Die Strom/Spannungskurven bei zwei Temperaturen zeigt Abb. 5. Die für die hohe Umsatzrate verantwortliche Substanz ist vermutlich nicht das unveränderte Chelat, sondern ein partiell oxidiertes polymeres Zwischenprodukt, das sich bei Potentialen zwischen 650 und 800 mV bildet [37]. Die oben genannten, mit hoher Geschwindigkeit an CoTAA oxydierbaren Verbindungen sind jedoch wegen ihres geringen Energieinhalts, ihres Preises oder ihrer Handhabbarkeit nicht geeignet als Brennstoffe für einen Einsatz auf breiter Basis.

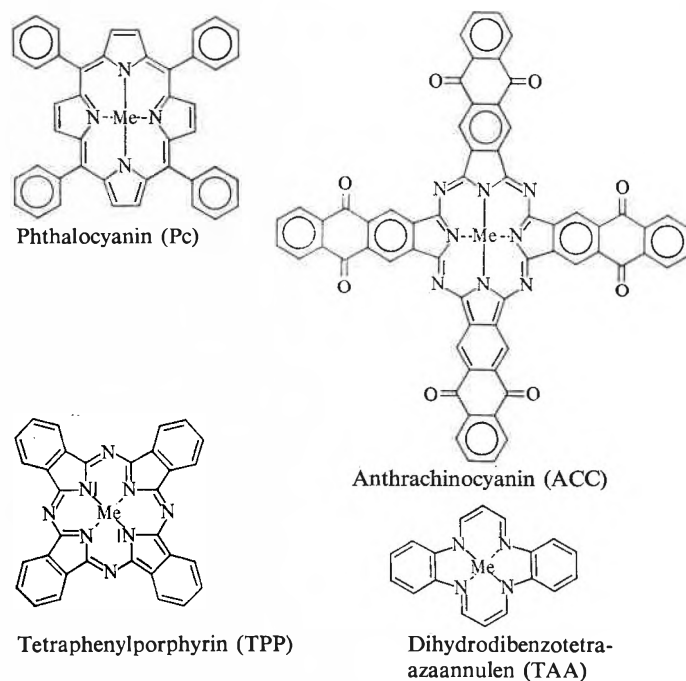


Abb. 6: Strukturen von elektrokatalytisch aktiven N_4 -Chelaten

Besonders intensiv bearbeitet wurden Katalysatoren für die kathodische Sauerstoffreduktion in Schwefelsäure. In diesem Medium besitzt Kohle ohne Vorbehandlung praktisch keine Aktivität. Durch Sintern in NH_3 -Atmosphäre bei Temperaturen bis zu 1000°C – wobei stickstoffhaltige Gruppen auf dem Kohlenstoff fixiert werden – kann Kohle aktiviert werden [38], ohne jedoch dadurch ein technisch interessanter Katalysator zu werden. Thiospinelle von mehreren Übergangsmetallen besitzen bessere Aktivitäten [39,40], sind jedoch im Langzeitbetrieb nicht genug beständig. Ähnliches gilt für die meisten Chelatkatalysatoren mit organischem Gerüst, von denen mehrere als katalytisch aktiv beschrieben wurden, und zwar Eisen-Phthalocyanin (FePc) [36,41–46,54–55], CoTAA [47–49], Kobalt-Tetraphenylporphyrine (CoTPP) [50–51,56] und Eisen-Anthrachinocyanin (FeACC) [52]. Da diese

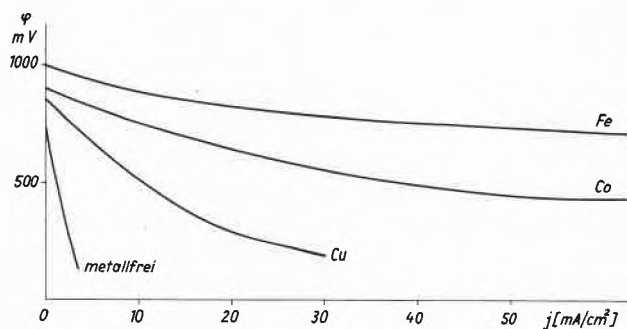


Abb. 7: Aktivität polymerer Phthalocyanin-Elektroden mit verschiedenen Zentralatomen in 4,5 n H_2SO_4 (nach [42])

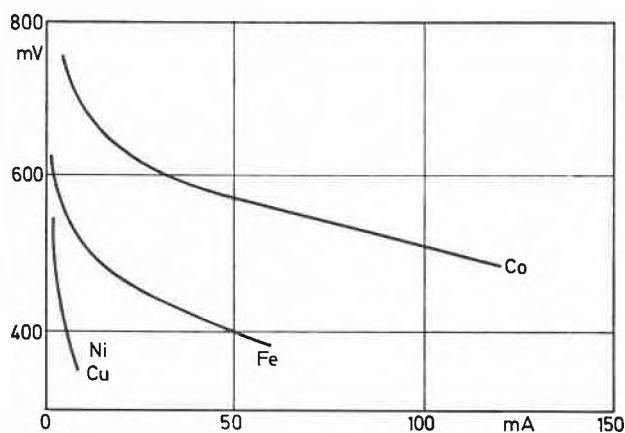


Abb. 8: Strom/Spannungs-Diagramme für die Sauerstoffreduktion an Metallporphyrinen in 3 n H_2SO_4

Verbindungen Nichtleiter sind, müssen sie auf einen Träger, meist Kohle, aufgebracht werden, im allgemeinen durch Ausfällen aus konzentrierter Schwefelsäure oder organischem Lösungsmittel. Bei einigen dieser Chelate verhält sich der Träger nicht inert, vielmehr hängt die Aktivität des Katalysators stark von der Art der als Substrat gewählten Kohle ab [36, 41–43]. Abb. 6 zeigt die Strukturen der bisher als aktiv beschriebenen Chelate N_4 -Koordination aufweisen. Es ist möglich, zumindestens einige dieser Chelate durch thermische Behandlung [37] wie auch durch gezielte Synthese in Richtung eines höheren Polymerisationsgrads [57] zu stabilisieren, so dass sie ihre Aktivität über längere Zeit behalten. Als besonderen Vorteil aller dieser Chelate muss noch hervorgehoben werden, dass sie keinerlei anodische Aktivität besitzen, so dass an ihnen bei Gegenwart oxydierbarer Stoffe, z.B. Methanol, kein Mischpotential auftreten kann, das erheblich schlechter liegt als das reine Sauerstoffpotential. Derartige Mischpotentiale sind unter diesen Bedingungen an Platinmetallen von erheblichem Nachteil.

3.3 Zum Mechanismus der kathodischen Reduktion

Zum Mechanismus der kathodischen Reduktion des Sauerstoffs an Metallchelaten liegt eine Fülle von experimentellen Ergebnissen mit Interpretationsversuchen vor, so dass sich hier eine zusammenfassende Darstellung rechtfertigt.

Den Zusammenhang zwischen Struktur und elektrokatalytischer Aktivität untersuchten Jahnke, Schönborn und Zimmermann [37, 58] an 67 Chelaten unterschiedlichster Strukturen. Variiert wurde sowohl das Zentralatom (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, soweit synthetisierbar) als auch das organische Gerüst. Dabei wurde für das äussere Gerüst der Einfluss von Substituenten, von Heteroatomen im Ring und der Vergrößerung des π -Elektronensystems, zum Beispiel durch Polymerisation, studiert. Die Bindungsverhältnisse unmittelbar am Zentralatom wurden durch dessen Koordination verändert, und zwar wurden Komplexe mit N_4^- , N_2O_2^- , N_2S_2^- , O_4^- und S_4^- -Koordination untersucht. Aus diesen Ergebnissen lassen sich einige allgemeine Regeln ableiten:

- Die Natur des Zentralatoms hat den grössten Einfluss auf die katalytische Aktivität des damit hergestellten Chelates, und zwar besitzen Verbindungen mit Fe die grösste Aktivität, gefolgt von Co und Ni. Die Aktivität von Cu und Mn ist meist erheblich geringer. Das Zentralatom ist vermutlich der Ort der katalytischen Reaktion.
- Der Einfluss der Koordination ist nur wenig schwächer. In den meisten Fällen sind N_4 -Chelate die aktivsten, gefolgt von N_2O_2 -koordinierten. Verschiedene Zentralatome bedingen hier allerdings gelegentlich eine andere Reihenfolge.
- Der Einfluss des äusseren organischen Skeletts ist gering und manchmal nicht eindeutig, so kann der Einbau der Heteroatome N und S in einen äusseren Benzolring in einigen Fällen die Aktivität steigern, in anderen herabsetzen.
- Die Verbesserung der Aktivität bei Vergrößerung des π -Elektronensystems durch Polymerisation ist wahrscheinlich auf eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen.

Behret, Clauberg und Sandstede untersuchten den Mechanismus der Sauerstoffreduktion mit Hilfe der rotierenden Scheibe-Ring-Elektrode an Tetraazaanulenen [59], Tetraphenylporphyrinen [60] und – neben anderen Verbindungen – an Phthalocyaninen [61]. Ein besonderer Vorteil dieser Methode [62] ist die Möglichkeit, das bei der Sauerstoffreduktion entstehende H_2O_2 quantitativ bestimmen zu können. Je nach Art des Katalysators können sich in Parallelreaktionen sowohl H_2O_2 als auch H_2O bilden. Das H_2O_2 kann dabei je nach Bedingungen entweder chemisch oder elektrochemisch zersetzt werden bzw. weiter reagieren oder aber Endprodukt der Reaktion sein.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten sind:

- Die verschiedenen Chelate katalysieren die Sauerstoffreduktion in Richtung verschiedener Reaktionswege:
- an CoTAA läuft ein Zweielektronenschritt ab, der zur Bildung von H_2O_2 als Hauptprodukt führt. H_2O_2 ist stabil, es wird weder weiterreduziert noch heterogen zu Sauerstoff und Wasser zersetzt.
- an TPP wird im Unterschied dazu nur wenig H_2O_2 gebildet, das Hauptprodukt ist hier H_2O . Je nach Art von Zentralatom, Potential und pH-Wert ergeben sich quantitative Unterschiede im Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$.
- am FePc (wie interessanterweise auch am Hämoglobin) läuft die Reaktion in einem Vierelektronenprozess durch bis zum H_2O . Im praktisch interessanten Potentialbereich oberhalb von 600 mV wird nur spurenweise H_2O_2 gebildet. Für neutrales Medium war schon früher an FePc die direkte Reduktion des Sauerstoffs zu H_2O gefunden worden [43].

Die experimentellen Befunde ermöglichen eine qualitative Deutung des Mechanismus der Sauerstoffreduktion an den Chelaten. Die Chelate liegen wahrscheinlich flach auf den Kohleträgern, so dass das Zentralatom eine oktaedrische Konfiguration eingehen kann: die vier Bindungen zu den Stickstoffatomen liegen in der Molekülebene, senkrecht dazu steht eine fünfte Verknüpfung zum Substrat, wobei alkalische Gruppen des Trägers günstig wirken können [41,42], indem sie auf die sechste Koordinationsstelle, die für den Sauerstoff zur Verfügung steht, aktivierend wirken. Ein analoger Einfluss basischer Moleküle bei der biologischen Oxydation mit Hilfe von Porphyrinen ist seit längerem bekannt.

Der erste Schritt der Sauerstoffreduktion besteht vermutlich in dem partiellen Elektronenübergang vom Zentralatom in die antibindenden π -Orbitale des Sauerstoffs während der Bildung des Chelat/Sauerstoff-Adsorptionskomplexes [37]. Da die Orbitalenergien zum Beispiel des Kobalt sehr stark von dessen Umgebung abhängen [63], lassen sich qualitativ die Einflüsse von Träger und Koordination erklären.

Nach Sandstede und Mitarbeitern [59–61] liegt im sauren Milieu für alle drei untersuchten Chelate der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Übertragung des ersten Elektrons auf den Sauerstoff. Dies scheint auch für Porphyrine in alkalischem Medium zu gelten, bei Tetraazaannulen und Phthalocyaninen dagegen ist hier die zweite Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend.

4. Brennstoffzellenaggregate

Da in jüngster Zeit eine detaillierte Übersicht über die bisher gebauten Brennstoffzellenaggregate erschienen ist [20], soll an dieser Stelle nur so weit darauf eingegangen werden, dass die Entwicklungsrichtungen erkennbar werden. Dabei wird unterschieden zwischen den Arbeiten in Europa und in den USA, da die

Schwerpunkte in beiden Erdteilen zeitweise anders lagen und noch liegen.

4.1 Arbeiten in Europa

4.1.1 Zellen mit alkalischem Elektrolyten

Der weitaus grösste Aufwand für den Bau von kompletten Brennstoffzellen-Aggregaten galt den alkalischen Wasserstoff/Sauerstoffzellen, wobei der Wasserstoff entweder aus Druckflaschen entnommen oder durch katalytische Spaltung von NH_3 oder NaBH_4 erzeugt wurde. Der Sauerstoff stammte ebenfalls aus Druckflaschen oder wurde durch H_2O_2 -Zersetzung erzeugt oder aber der Luft entnommen. Katalysatoren waren im allgemeinen Raney-Nickel in der Anode und Silber in der Kathode, die normalen Arbeitstemperaturen lagen zwischen 60 und 80°C. Varta und Siemens entwickelten auf dieser Basis Anlagen mit Leistungen zwischen einigen Watt und 30 kW, für die Lebensdauern bis zu mehreren tausend Stunden angegeben werden. Mehr als 10 Jahre arbeitete eine Zellvariante bei sehr kleiner Stromdichte von 3 mA/cm² und Umgebungstemperatur, die zwischen –20 und +40°C schwankte. Derartige Zellen sind für eine wartungsfreie Stromversorgung über längere Zeiten hinweg bei kleinem Leistungsbedarf (25 W) gedacht.

Hydrazin/Luft-Zellen mit gelöstem Brennstoff ermöglichen demgegenüber sehr hohe Leistungsdichten und ein Leistungsgewicht von 6 kg/kW. Anlagen dieses Typs mit Leistungen bis zu 100 kW wurden gemeinsam von der französischen Firma Alsthom und der amerikanischen Exxon gebaut.

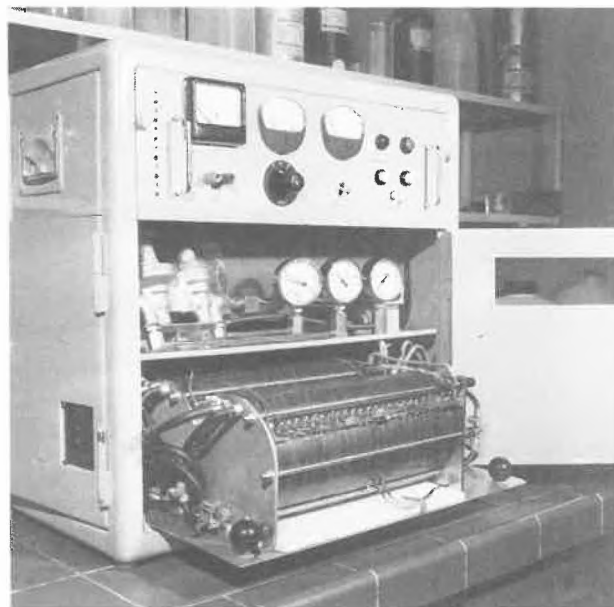


Abb. 9: 100 W Methanol/Sauerstoff-Batterie der Robert Bosch GmbH (Brennstoffzellenbatterien herausgezogen)

Bosch baute zur Demonstration und Erprobung Methanolzellen mit alkalischem Elektrolyten [17]. KOH und CH_3OH wurden, gesteuert von einer elektronischen Schaltung, in Abhängigkeit von der abge-

nommenen Leistung der Zelle zugeführt, das verbrauchte Gemisch Elektrolyt/Brennstoff wurde verworfen. Anodenkatalysator war eine Raney-Ruthenium-Palladium-Legierung, als Kathodenkatalysator wurde Silber eingesetzt. 100 W-Sauerstoff/Methanolzellen mit Sauerstoff aus Druckflaschen (Abb. 9) und 50 W-Zellen mit luftatmenden hydrophoben Kathoden, beides in Filterpressenbauweise, wurden gebaut und erprobt. Nach 10000 Betriebsstunden während 8 Jahren wiesen die Zellen noch 90% der Nennkapazität auf.

Zellen ähnlicher Leistung wurden an der Universität Bonn auf der Basis Formiat/Luft, ebenfalls mit Platinmetallen als Katalysator, gebaut. Formiat, ein Oxydationsprodukt des Methanols in alkalischer Lösung, liefert zwar eine geringere Ah-Zahl als Methanol, hat andererseits aber den Vorteil einer höheren Klemmenspannung und wird auch bei tiefen Temperaturen (-30°C) noch rasch oxydiert.

4.1.2 Zellen mit schwefelsaurem Elektrolyten

Der Bau von Brennstoffzellenaggregaten mit saurem Elektrolyten wurde in Europa vergleichsweise mit weit weniger Aufwand betrieben. Die AEG-Telefunken entwickelte Zellen bis zu 1 kW Leistung mit Wolframcarbid als Anoden- und Platin auf Kohle als Kathodenkatalysator. Der Brennstoff ist verunreinigter Wasserstoff, der in einem Methanolspalter erzeugt wird, Oxydationsmittel ist Luft, Elektrolyt 2 n H_2SO_4 . Bei der Betriebstemperatur von 70°C wird eine beachtliche Stromdichte von 100 mA/cm^2 bei einer Zellspannung von 0,5 V erreicht.

4.1.3 Bio-Brennstoffzellen

Eine Sonderstellung hinsichtlich der Art des Elektrolyten, des Brennstoffs und der Leistung nehmen die Bio-Brennstoffzellen ein, die in den Körper implantiert werden und aus der Gewebsflüssigkeit ihren Brennstoff, entweder Glucose [64] oder Aminosäuren [65], wie auch den Sauerstoff entnehmen. Da beide Betriebs-

stoffe aus derselben Flüssigkeit angeboten werden, ist es erforderlich, entweder zwei selektive Elektroden einzusetzen oder aber eine selektive Elektrode, die den einen Betriebsstoff quantitativ entfernt, so dass lediglich die andere Komponente an die unspezifisch arbeitende Elektrode gelangt. Wie Abb. 10 zeigt, wird dies durch eine ringförmig angeordnete Kohlelektrode erreicht, die nahe dem Sauerstoff-Grenzstrombereich arbeitet und auf diese Weise lediglich den Brennstoff Glucose an die Platin-Anode gelangen lässt. Bei Siemens sind derartige Zellen in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstadium, sie wurden bereits im Tierversuch erprobt [64]. Die Zellen sind mit 3 ml sehr klein und liefern bei einer Zellspannung von 575 mV eine Leistung von $40 \mu\text{W}$. Abb. 11 zeigt Spannungs- und Leistungsverlauf einer solchen Zelle in vitro unter physiologischen Bedingungen bei 37°C und einem Aussenwiderstand von $10 \text{ K}\Omega$. In Abhängigkeit von der Betriebszeit können bis zu 18 der 24 Elektroden der Glucose genutzt werden.

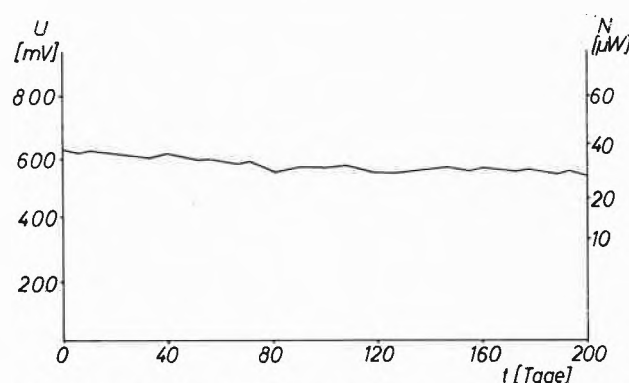


Abb. 11: Langzeitstabilität einer Biobrennstoffzelle von 20 cm^2 Elektrodenfläche unter physiologischen Bedingungen bei 37°C

Derartige Zellen sind gedacht zum Betrieb der Reizelektrode eines Herzschrittmachers. Die Anforderungen an Zellen für den Organersatz (z.B. für ein künstliches Herz 10 W) sind wesentlich härter und derzeit noch nicht zu erfüllen.

4.2 Entwicklungen in den USA

Die Brennstoffzellen-Entwicklung in den USA ist zwar mit derjenigen in Europa verknüpft, zeichnet sich jedoch durch einige spezifische Entwicklungsrichtungen aus, die in sehr breitem Massstab verfolgt wurden. Der materielle Aufwand dafür liegt um mindestens eine Zehnerpotenz höher als der Aufwand in Europa. Kennzeichnend ist noch, dass man in den USA im wesentlichen auf die altbekannten Katalysatoren Nickel, Platin und Kohle setzte und diese modifizierte, ohne jedoch in grösserem Massstab nach neuen Katalysatoren zu suchen.

4.2.1 Brennstoffzellen für die Raumfahrt

Brennstoffzellen haben für ihren Einsatz in der Raumfahrt so gravierende Vorteile gegenüber konventio-

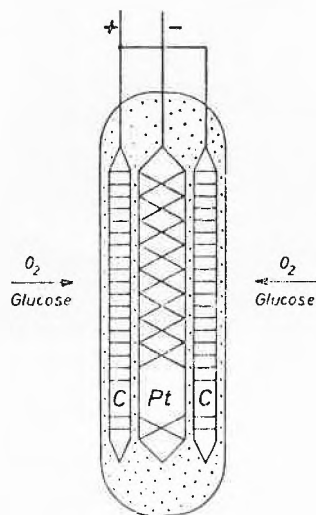


Abb. 10: Elektrodenanordnung in einer Biobrennstoffzelle

nellen Energiequellen, dass ohne sie die Gemini- und Apollo-Raumflugprogramme nicht hätten durchgeführt werden können. Entscheidend sind vor allem zwei Gesichtspunkte: da ihre Betriebsstoffe Wasserstoff und Sauerstoff als Betriebsstoffe des Raketenantriebs ohnehin an Bord sind, erübrigt sich die Mitnahme zusätzlicher Materialien und Anlagen. Auch Wasser zum persönlichen Gebrauch der Astronauten einschliesslich des Trinkwassers braucht nicht zusätzlich ins All transportiert zu werden, da es als Reaktionsprodukt der Brennstoffzellenreaktion in guter Reinheit entsteht.

Die als erstes im Weltraum, und zwar im Gemini-Projekt, eingesetzten Brennstoffzellen stammen aus den Laboratorien der General Electric. Sie verwenden als Elektrolyt Kationenaustauscher (vgl. Tabelle 2), auf die die Platin-Katalysatoren in dünner Schicht aufgebracht wurden mit einer hydrophoben PTFE-Schicht auf der Gasseite. Zwei dieser Zellen mit je 1 kW Leistung liefern bei üblicher Belastung pro Tag 6 bis 7 Liter Wasser. Anfängliche Schwierigkeiten mit der Kationenaustauschermembran, vor allem hinsichtlich der tolerierbaren Temperatur-Obergrenze und der Beständigkeit der Membranen, konnten durch den Einsatz sulfonierter teilweise fluorierter Polystyrol-(«Nafion»-)Membranen behoben werden, so dass die Zellen nun bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C betrieben werden können, wo sie Stromdichten von 100 mA/cm² bei einer Zellspannung von 600 mV liefern [66]. Es ist erstaunlich, dass dieser recht aussichtsreiche Zellentyp gegenüber den in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 behandelten Brennstoffzellen immer mehr in den Hintergrund getreten ist.

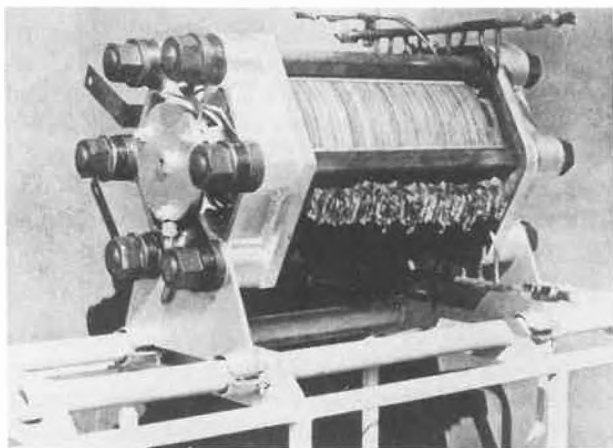


Abb. 12: 40-Zellen-Elektrodenpaket nach Bacon

Die Brennstoffzellen aus dem Apollo-Programm (Mitteltemperatur-Zellen) fassen auf europäischen Arbeiten aus den fünfziger Jahren. Die seinerzeit von Bacon [67–70] entwickelte Zelle (Abb.12) wurde von der amerikanischen Firma Pratt and Whitney United Technologies wesentlich verbessert, so dass sie schliesslich zur Energielieferung im Rahmen der Mondlande-

flüge Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre diente. Abb.13 zeigt einen solchen Modul, der 90 cm hoch ist, einen Durchmesser von 42 cm besitzt und 100 kg wiegt. Bei einer normalen Betriebstemperatur zwischen 220 und 230°C liegen Leistung und Spannung eines solchen Aggregats zwischen 563 W und 1420 W bzw. 27 und 31 V. Elektrolyt ist 85%ige Kalilauge. Drei derartige Moduln waren pro Raumschiff eingesetzt und bewährten sich.

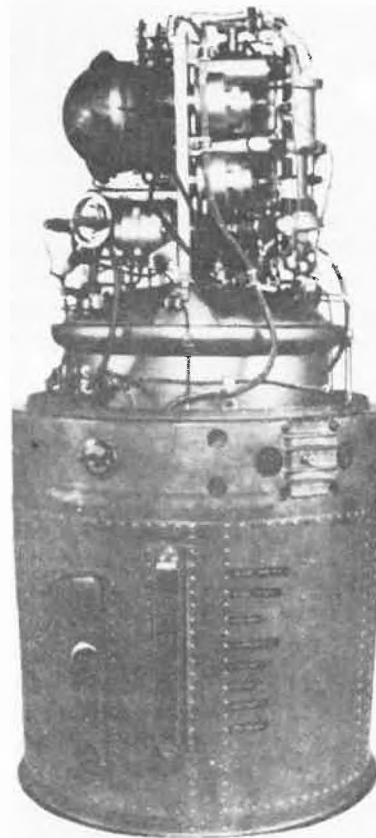


Abb. 13: Brennstoffzellenmodul aus dem Apollo-Programm

4.2.2 Das gegenwärtige amerikanische Brennstoffzellenprogramm

Es erwies sich als schwierig, die im Rahmen der Gemini- und Apollo-Entwicklung erworbenen Kenntnisse der Brennstoffzellen-Fertigung für einen wirtschaftlichen Einsatz dieser Aggregate zu nutzen – also «to bring the fuel cell back to the earth», wie es die Amerikaner formulierten. Die Arbeiten bei United Technologies in den Jahren von 1967 bis 1975 wurden nahezu ausschliesslich aus privaten Mitteln, u.a. im Rahmen des «TARGET»-Projekts (Team to Advance Research on Gas Energy Transformation) finanziert und mündeten ab 1976 in ein «National Fuel Cell Programm», das vom Department of Energy (früher ERDA, Energy Research and Development Agency) koordiniert wird und für 1979 z.B. ein Budget von 63 Millionen Dollar umfasst, von denen 55% direkt aus Steuermitteln stammen. Etwa 20 Institutionen,

neben United Technologies unter anderem noch General Electric, das Institute of Gas Technology und das Argonne National Laboratory, sind an dieser Entwicklung massgeblich beteiligt. Die Brennstoffzellen der 1. und 2. Generation sind für Kleinkraftwerke vorgesehen.

Die wesentlichste Motivation, Steuergelder in so hohem Masse zur Brennstoffzellenförderung auszugeben, ist energiepolitisch bedingt: da die Brennstoffzellen umweltfreundlich sind, also weder schädliche Abgase noch Lärm verursachen, können sie mitten in Wohngebieten installiert werden. Das bedeutet, dass man, anders als bei konventionellen Kraftwerken, nicht nur den rein elektrischen Wirkungsgrad nutzen kann, sondern zusätzlich die Abwärme zur Warmwasserbereitung und Heizung vor allem von Wohnungen. Auf diese Weise werden Wirkungsgrade zwischen 85 und 90 % erreicht. Man erwartet ab 1985 eine Einsparung an Öl von mindestens 275000 barrel pro Tag (1 barrel = 0,159 m³), ab 1990 von 800000 barrel täglich für den Fall, dass dieses Brennstoffzellenprogramm erfolgreich abgeschlossen werden kann. Das Unabhängigmachen von ausländischen Erdöllieferungen ist damit ein anderer wesentlicher Gesichtspunkt der Motivation. Ein weiterer Vorteil ist der Modul-Aufbau der Anlagen, bei dem die Anlagengrösse flexibel dem Bedarf angepasst werden kann.

4.2.2.1 Brennstoffzellen der ersten Generation

Elektrolyt für die «Brennstoffzellen der 1. Generation» ist konzentrierte Phosphorsäure, die von einer inerten porösen Matrix aufgesaugt und dadurch teilweise immobilisiert wurde und mit einem Elektrolytreservoir in Verbindung steht [71]. Als Katalysator sowohl der Anode als auch der Kathode dient Platin auf Aktivkohle mit Belegungsdichten von 0,8 bzw. 0,3 mg/cm². Beide Elektroden sind direkt auf die poröse Matrix aufgebracht und über Graphitpapier kontaktiert. Die Betriebsstoffe, ungereinigter Wasserstoff und Luft, werden über die anschliessenden Gasräume zugeführt. Der Wasserstoff wird in einer Dampfreformierung zum Beispiel aus Erdgas erzeugt und direkt in die Zelle geleitet. Da dieser Brennstoff Kohlenoxid enthält, das, wie bereits erwähnt, die Aktivität des Platins inhibiert, hat man die ursprünglich konzipierte Betriebstemperatur von 155°C auf 190°C erhöht. Bei dieser höheren Temperatur liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite der CO-Desorption. Dieser Vorteil wird allerdings weitgehend aufgehoben durch die bei der höheren Temperatur verstärkte Neigung des Platin zur Rekristallisation und damit zur Aktivitätsabnahme bei längerer Betriebsdauer. Als Leistungsdichten werden Werte zwischen 110 und 220 mW/cm² angegeben, als elektrischer Wirkungsgrad unter Einschluss des Reformers 38 %, mit Nutzung der Abwärme 85 %.

Nachdem Anlagen bis zu 1 MW Leistung gebaut und firmenintern erprobt wurden, wird gegenwärtig eine 4,5-MW-Einheit in einem Wohngebiet in Manhattan

installiert, die Anfang 1980 Leistung an das öffentliche Netz abgeben soll. Als erwartete Lebensdauer werden 6700 Stunden genannt, durch Verbesserungen hofft man, die konkurrenzfähige Betriebsstundenzahl von 40000 Stunden erreichen zu können [71]. Die Kosten dieser Anlage werden über 10000 \$/KW liegen, weitere Anlagen der gleichen Bauart sollen nur noch 1000 \$/KW kosten. Als projektierte Investitionskosten für ein derartiges Brennstoffzellen-Kraftwerk ab 1985 werden Beträge von 350 \$/KW genannt, eine Jahresproduktion von mindestens 500 MW vorausgesetzt. Konkurrenzfähig sollen Brennstoffzellen sein ab 180 \$/KW bei einer Lebensdauer von mehr als 40000 Stunden (rund 4 ½ Jahre). Dem Vernehmen nach soll ein japanisches Konsortium ein Brennstoffzellenkraftwerk von ebenfalls 4,5 MW zur Erprobung und Demonstration in Japan gekauft haben.

Eine kritische Bewertung dieses Brennstoffzellentyps zeigt dessen Problematik: So ist der rein elektrische Wirkungsgrad von 38 % relativ niedrig. Er ist vor allem bedingt durch das niedrige Potential der Kathode. Sollte dieses verbessert werden können, so muss mit einer verstärkten Korrosion von Kohleträger und Graphit-Kontaktmaterial gerechnet werden, die bei höheren Potentialen anfälliger werden. Einer Verbesserung sind also sehr enge Grenzen gesetzt. Auch stellt die schon erwähnte Betriebstemperatur von 190°C erheblich verschärfte Anforderungen an die Beständigkeit der eingesetzten Materialien einschliesslich der Rekristallisationsgefahr. Neben diesen technischen Problemen existieren auch rein wirtschaftliche: So betragen beim gegenwärtigen (Oktober 1979) Platinpreis von 42,60 DM/g, der notwendigen Belegungsdichte und der Leistungsdichte von 110 mW/cm² allein die Platinkosten 426 DM/KW. Unter diesem Gesichtspunkt ist es völlig ausgeschlossen, den ab 1985 erhofften Gesamtpreis von 350 \$/KW zu erreichen und noch weniger, konkurrenzfähig zu werden (180 \$/KW), zumal die für 500 MW erforderliche Platinmenge 5 t beträgt, eine Menge, die bei nahezu 10 % des Platinverbrauchs im Jahre 1977 liegt und mit Sicherheit den Platinpreis erheblich in die Höhe treiben würde.

4.2.2.2 Brennstoffzellen der zweiten Generation

Als Alternative zu den Zellen mit phosphorsaurem Elektrolyten wird in den USA auch mit Hochtemperaturzellen gearbeitet. Man kann hier auf den Einsatz des Platins verzichten und deshalb auch sehr unreine, viel CO enthaltende Gase einsetzen, wobei auch das CO umgesetzt wird. Schliesslich ist der rein elektrische Wirkungsgrad von rund 48 % bestechend wie auch die Tatsache, dass die Abwärme auf einem erheblich höheren Temperaturniveau (über 600°C) anfällt als bei den Zellen der 1. Generation und sich deshalb wesentlich besser nutzen lässt, zum Beispiel als Prozesswärme in der chemischen Industrie.

Von gravierendem Nachteil ist jedoch die erhebliche Korrosivität der Karbonatschmelzen, die bereits

frühere Arbeiten [72–76] zeigten. Bisher sind keine genügend korrosionsbeständigen Materialien bekannt, und es ist zweifelhaft, ob sie gefunden werden können. Als Primärenergie soll bei diesem Zelltyp Steinkohle eingesetzt werden, die in bekannter Weise mit Wasserdampf und Luft vergast wird, so dass ein Gasgemisch folgender Zusammensetzung entsteht, das direkt der Anode zugeführt wird:

51 % N₂; 21 % CO; 15 % H₂; 8 % CO₂; 3 % H₂O; 1 % CH₄; 1 % O₂.

Abb. 14 zeigt schematisch Aufbau und Reaktionen in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Karbonatschmelze als Elektrolyt. Der Elektrolyt besteht meist aus einem binären eutektischen Gemisch, zum Beispiel aus 62 Mol % Li₂CO₃ + 38 Mol % K₂CO₃, gelegentlich ist auch ein kleiner Anteil von Na₂CO₃ enthalten. β - oder γ -Lithiumaluminat, LiAlO₂, dient als Träger. Karbonate und Träger (im Verhältnis 55:45) werden bei 490 °C, also unterhalb des Schmelzpunkts, heissgepresst, so dass man eine 1 bis 2,5 mm dicke keramikähnliche Platte erhält. Bei der Arbeitstemperatur der Zelle liegen die Karbonate innerhalb der Matrix in geschmolzener Form vor und ermöglichen die erforderliche CO₃²⁻-Leitfähigkeit. Die Anoden bestehen aus Nickel mit einem Porenanteil von 60 bis 70 % und einer mittleren Porenweite von 5 μ m. Das Versintern der Poren wird durch Zulegieren kleiner Mengen von Co oder Cr verhindert. Die 0,5 mm dicken Anoden werden durch Anlegen an Edelstahlplatten versteift. Edelstahl wird ebenfalls für die Trennwände und für das Gehäuse eingesetzt.

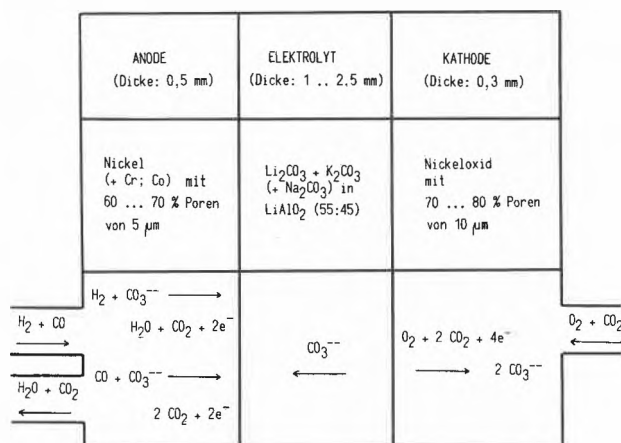


Abb. 14: Aufbau und Reaktionen einer Brennstoffzelle mit Mischkarbonatschmelze (Arbeitstemperatur: 630 °C)

Die Kathoden mit einer typischen Dicke von 0,3 mm bestehen aus Nickeloxid mit 70 bis 80 % Poren einer Weite von durchschnittlich 10 μ m und werden aus Nickel hergestellt, das in situ oxydiert wird. Als Brennstoffe sind in Abb. 14 der Einfachheit halber lediglich H₂ und CO angegeben. Beide Stoffe werden, wie angedeutet, unter Freiwerden von je zwei Elektronen zu H₂O und CO₂ oxydiert. Das Abgas enthält unter an-

derem Restanteile von unverbranntem CO und H₂ und kann in konventioneller Weise verbrannt werden, z. B. zum Aufheizen der Zelle. Ein Teil des Abgases wird der Luft zugemischt, die der Kathode zugeführt wird, und zwar im O₂ : CO₂-Molverhältnis von 1 : 2. Wie aus der Kathoden-Reaktionsgleichung ersichtlich, geht nämlich das CO₂ in die Reaktion ein, es ist erforderlich zur CO₃²⁻-Bildung und damit für die Leitfähigkeit im Elektrolyten.

Auf dieser Basis wurden Demonstrationseinheiten mit einer Leistungsdichte von 100 bis 120 mW/cm² bei einer Spannung von 0,785 V gebaut [71]. Kleinere Zeileinheiten erreichten eine Lebensdauer von 14000 Stunden, eine 19-Zellen-Anlage von 1400 Stunden. Etwa ab 1985 sollen Kleinkraftwerke im Megawattbereich gebaut werden.

Gemäss einer Veröffentlichung aus neuester Zeit [77] ist auch ein direkter Umsatz von Kohle in Karbonatschmelzen bei 700 °C möglich. Auf dieser Basis wurden Kleinkraftwerke bis 151 MW Leistung konzipiert.

4.2.2.3 Höchsttemperatur-Brennstoffzellen als alternative Möglichkeit

In den letzten beiden Abschnitten sind die Schwierigkeiten der Zellen erster und zweiter Generation diskutiert worden. Diese Schwierigkeiten sind als erheblich einzustufen, so dass es als problematisch erscheint, ob Brennstoffzellen dieser beiden Typen jemals in breitem wirtschaftlichen Massstab eingesetzt werden können.

Unter diesem Aspekt ist es erstaunlich, dass ein dritter Typ, nämlich der der Höchsttemperatur-Zellen, nur mit vergleichsweise geringem Aufwand bearbeitet wird. Wesentliche Beiträge zu diesem Zellentyp stammen vom Battelle-Institut Frankfurt, von BBC, vom amerikanischen Institute of Gas Technology sowie von der Firma Westinghouse. Bei gleicher Art des Elektrolyten (ZrO₂ mit Zusätzen) unterscheiden sich die besonders aussichtsreichen Konzepte von BBC und Westinghouse vor allem in der Ausbildung des Elektrolyten und damit in der Zellkonstruktion. Während BBC mit selbsttragenden Elektrolyten arbeitet, die zu scheiben- bzw. röhrenförmigen Zellen führen, benutzt Westinghouse einen porösen inerten Träger, durch den der Brennstoff zu der aufgesinterten Ni/ZrO₂-Cermet-Anode diffundiert. Der Ohmsche Widerstand der anschliessenden Festelektrolytschicht wird durch dessen geringe Dicke (30 bis 40 μ m) klein gehalten. Die Kathoden begrenzen den Elektrolyt auf der Luftseite und bestehen aus speziellen Oxiden, zum Beispiel aus Indiumoxid, dem Zinn zudosiert wurde, oder bei BBC aus Lanthan-Mangan-Oxiden mit Strontium. Bei den Ausführungen beider Firmen ist eine Reihenschaltung unerlässlich, um höhere Spannungen als die Einzelspannung von etwa 1 Volt zu erreichen. Die elektrischen Verbindungen zwischen Anode und benachbarter Kathode konnten noch nicht in befriedigender Weise gelöst werden, sie stellen gemeinsam mit der

haftesten Verbindung von Kathode und Elektrolyt das Hauptproblem dieses Zellentyps dar. Trotzdem möchten wir diesem Zellentyp gute Aussichten für die Zukunft zuerkennen, zumal elektrische Wirkungsgrade (unter Einschluss eines Reformers) von 50 % realisierbar sind.

5. Einsatzmöglichkeiten der Brennstoffzellen unter dem Gesichtspunkt der Energieverknappung

Von den Vorteilen der Brennstoffzelle, nämlich

- hoher Wirkungsgrad
- Umweltfreundlichkeit
- wartungsfreier Betrieb über lange Zeiträume

kommt angesichts der Energieverknappung besonders dem ersten Gesichtspunkt besondere Bedeutung zu. Der hohe Wirkungsgrad von rund 50 %, der durch Nutzung der Verlustwärme auf fast 90 % gesteigert werden kann, ermöglicht eine wesentlich effektivere Nutzung der Brennstoffe als die bisher üblichen Verfahren. Ein weiterer Vorteil ist die Tatsache, dass auch Kohle als Primärbrennstoff eingesetzt werden kann, ein Rohstoff, der zumindest für eine längere Übergangszeit in genügender Menge zur Verfügung steht. Die Aufbereitungsverfahren zur Herstellung der Sekundärbrennstoffe sind bekannt. Für längerfristigen Einsatz sollte man jedoch bestrebt sein, von fossilen Brennstoffen unabhängig zu werden, zumal diese eher als Rohstoff denn als Brennstoff genutzt werden sollten. Als Primärquellen bieten sich hier Sonnen- und Kernenergie an, aus der geeignete gasförmige (vor allem H_2) oder auch flüssige Sekundärbrennstoffe erzeugt werden sollten. Als letztere kämen vor allem Kohlenstoffverbindungen in Frage, etwa Alkohole, die durch Hydrierung von CO_2 oder Karbonaten erzeugt werden müssten. Die Technologie dieser Verfahren wäre noch zu entwickeln. Auch zur wirtschaftlichen Speicherung von H_2 gibt es noch kein praktikables Verfahren. Mindestens eines dieser beiden Verfahren – neben den behandelten Katalysatorproblemen – müsste jedoch gelöst sein, wenn Brennstoffzellen zur Energielieferung in elektrischen Kraftfahrzeugen eingesetzt werden sollen. Ein solcher Einsatz wäre ohne Zweifel vordringlich, seine Realisierbarkeit ist jedoch ausserordentlich schwierig und zur Zeit nicht absehbar.

Von den leichter zu realisierenden Einsatzmöglichkeiten im nichtmilitärischen Bereich seien genannt:

- im Megawattbereich: Kraftwerke sowie Anlagen zur Energiespeicherung, die bei Spitzenbedarf als Brennstoffzellen arbeiten und Leistung ans Netz abgeben, in Zeiten geringen Energiebedarfs jedoch elektrische Energie aufnehmen und durch Elektrolyse H_2 und O_2 erzeugen, die unter Druck gespeichert werden
- im Kilowattbereich: stationäre Anlagen hoher Leistungsabgabe, etwa Notstromaggregate für Krankenhäuser, Aufzüge, Rundfunk- und Fernsehstationen sowie für Unterwasserfahrzeuge und Gabelstapler

- im Wattbereich: zur wartungsfreien Stromversorgung über lange Zeit, sogenannter «Inselbetrieb», zum Beispiel für Seebojen, Fernseh- und Relaisstationen auf abgelegenen Bergen, für den Mess-, Rettungs- und Warndienst
- im Mikrowattbereich: im Bereich der Elektromedizin für den Betrieb der Reizelektrode z. B. von Herzschrittmachern.

6. Schwerpunkte künftiger Arbeiten

Die für die einzelnen Brennstoffzellentypen noch offenen Probleme sollen hier zusammengefasst werden, da daraus abgeleitet werden kann, welche Probleme zu lösen sind, bis Brennstoffzellen auf breiter Basis eingesetzt werden können.

Das Kernproblem ist nach wie vor die völlig unbefriedigende Situation auf dem Gebiet der Katalysatoren für sauren Elektrolyten, sowohl für die Kathode als auch für den Umsatz praktikabler kohlenstoffhaltiger Brennstoffe an der Anode. Hier wäre noch eine Fülle von Aufgaben zu lösen, die aber wohl erst dann lösbar sind, wenn die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der elektrochemischen Kinetik und der Katalyse neue Leitlinien dafür liefert. Selbst für den relativ unproblematischen Umsatz von Wasserstoff könnten noch aktivere Katalysatoren gebraucht werden. Falls diese Katalysatorfragen gelöst werden können, sollten danach die dann akut werdenden technologischen Probleme vergleichsweise leicht lösbar sein. Eine andere dringende Aufgabe wäre das Auffinden von Festionenleitern, die schon bei Raumtemperatur eine hohe H^+ -Leitfähigkeit besitzen. Hierzu liegen erfolgversprechende Ansätze vor [78].

Für Hoch- und Höchsttemperaturzellen existieren technologische und Materialprobleme, die für die Höchsttemperaturzellen in absehbarer Zeit gelöst werden sollten, da dieses System für Kleinkraftwerke favorisiert werden kann.

Zum Betrieb von Elektrofahrzeugen mit Brennstoffzellen sind noch zusätzliche Fragen nichtelektrochemischer Art zu lösen, wie etwa die Frage der Bereitstellung eines geeigneten Brennstoffs und – für einen längerfristigen Einsatz – der Herstellung geeigneter Sekundärbrennstoffe.

Mit Sicherheit werden noch erhebliche Anstrengungen notwendig sein, bis Brennstoffzellen in breitem Masse eingesetzt werden können.

Den Herren Dr. *Schönborn* und Dr. *Zimmermann* danke ich für anregende Diskussion.

Literatur

- 1 *W. Ostwald*: Z.f. Elektrochemie 1 (1894) 122.
- 2 *E. Justi, M. Pilkuhn, W. Scheibe und A. Winsel*: «Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions-Elektrode», Franz-Steiner Verlag, Wiesbaden, 1959.
- 3 *G.J. Young* (Herausgeber): «Fuel Cells», Band I und II. Reinhold Publishing Corp. New York, 1960 und 1963.

- 4 E. Justi und A. Winsel: «Kalte Verbrennung-Fuel Cells», Franz Steiner Verlag, Wiesbaden, 1962.
- 5 W. Mitchell, Jr. (Herausgeber): «Fuel Cells», Academic Press, New York, 1963.
- 6 B. S. Baker (Herausgeber): «Hydrocarbon Fuel Cell Technology», Academic Press, New York, 1965.
- 7 W. Vielstich: «Brennstoffelemente», Verlag Chemie, Weinheim, 1965.
- 8 W. Vielstich: «Fuel Cells», J. Wiley and Sons, New York, 1970.
- 9 G. Sandstedt: «Elektrochemische Brennstoffzellen» in «Fortschritte der chemischen Forschung» 8. Springer-Verlag, Berlin und New York, 1967.
- 10 K. R. Williams (Herausgeber): «An Introduction to Fuel Cells», Elsevier, Amsterdam, 1966.
- 11 A. B. Hart and G. J. Womack: «Fuel Cells: Their Theory and Application», Chapman and Hall, London, 1967.
- 12 H. A. Liebhafsky and E. J. Cairns: «Fuel Cells and Fuel Batteries», J. Wiley and Sons, New York, 1968.
- 13 C. Berger (Herausgeber): «Handbook of Fuel Cell Technology», Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1968.
- 14 M. W. Breiter: «Electrochemical Processes in Fuel Cells», Springer Verlag, Weinheim, 1969.
- 15 F. v. Sturm: «Elektrochemische Stromerzeugung», Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- 16 J. O'M. Bockris and S. Srinivasan: «Fuel Cells: Their Electrochemistry», McGraw-Hill, New York, 1969.
- 17 W. Haecker, H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann: Metalloberfläche 24 (1970) 185.
- 18 G. Sandstedt (Herausgeber): From Electrocatalysis to Fuel Cells», Univ. of Washington Press, Seattle, 1972.
- 19 K. V. Kordesch: J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 77c.
- 20 F. v. Sturm: Elektrotechn. Zeitschr. a 99 (1978) 615.
- 21 H. Behret, H. Binder und G. Sandstedt in G. G. Libowitz und M. S. Whittingham (Herausgeber): «Materials Science in Energy Technology», Academic Press, New York, 1979.
- 22 F. v. Sturm, H. Nischik und E. Weidlich: Ing. Digest 5 (1966) 52.
- 23 E. Justi, A. Winsel und W. Scheibe, Deutsches Bundespatent 1019361 (1954).
- 24 H. Binder, A. Köhling, W. H. Kuhn, W. Lindner und G. Sandstedt in [18], Seite 131.
- 25 H. Jahnke, H. Rhein und G. Schnepf: Electrochemical Society, Fall Meeting, Montreal, 1968.
- 26 H. Cnobloch und H. Kohlmüller: ISE-Tagung Zürich 1976.
- 27 W. Vielstich: Chem. Ing. Techn. 35 (1963) 362.
- 28 C. H. Hamann und P. Schmode: 27th Power Sources Symposium, Atlantic City, 1975.
- 29 K. Brill: 3^{es} Journées Int. d'Etude des Piles à Combustible, Bruxelles, (1969), Comptes Rendus, S. 39.
- 30 K. V. Kordesch in [13], S. 359.
- 31 K. Höhne: Siemens-Forsch.-Entw. Berichte 1 (1974) 31.
- 32 H. Böhm und F. A. Pohl: Wiss. Ber. AEG-Telefunken 41 (1968) 46.
- 33 K. v. Benda, H. Binder, A. Köhling und G. Sandstedt in [18], Seite 87.
- 34 K. Mund, G. Richter und F. v. Sturm: Collect. Czech. Chem. Commun. 36 (1971) 439.
- 35 K. Mund, G. Richter, R. Schulte und F. v. Sturm: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 (1973) 839.
- 36 H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann in: H. Kropf und F. Steinbach «Katalyse an Phthalocyaninen», Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, Seite 71.
- 37 H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann: Topics Current Chem. 61 (1976) 133.
- 38 H. Böhm: Wiss. Ber. AEG-Telefunken 43 (1970) 241.
- 39 H. Behret, H. Binder und G. Sandstedt in [18], Seite 319.
- 40 H. Behret, H. Binder und G. Sandstedt: Electrochim. Acta 20 (1975) 111.
- 41 H. Jahnke: Bunsentagung, Augsburg (1968).
- 42 H. Jahnke und M. Schönborn: 3^{es} Journées Int. d'Etudes des Piles à Combustible, Bruxelles (1969), Comptes Rendus, Seite 60.
- 43 A. Kozawa, V. E. Zilionis and A. J. Brodd: J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1705.
- 44 L. Y. Johansson, J. Mrha and R. Larsson: Electrochim. Acta 18 (1973) 255.
- 45 R. Larsson und J. Mrha: Electrochim. Acta 18 (1973) 391.
- 46 A. J. Appleby and M. Savy: Electrochim. Acta 21 (1976) 567.
- 47 F. Beck, W. Dammert, J. Heiss, H. Hiller und R. Polster: Z. Naturforsch. 28a (1973) 1009.
- 48 F. Beck: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 (1973) 353.
- 49 F. Beck: «Elektroorganische Chemie», Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 50 H. Alt, H. Binder und G. Sandstedt: J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. 31 (1971) 19.
- 51 H. Alt, H. Binder und G. Sandstedt: J. Catal. 28 (1973) 8.
- 52 Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2125590 vom 7. Dezember 1972.
- 53 Deutsche Auslegeschrift Nr. 2328050 vom 2. Februar 1978.
- 54 C. Kretzschmar und K. Wiesener: Z. phys. Chem. (Leipzig) 257 (1976) 39.
- 55 V. S. Bagotzky, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, O. A. Levina and S. I. Andrusyova: J. Power Sources 2 (1978) 233.
- 56 Deutsche Auslegeschrift Nr. 2049008 vom 28. Juni 1979.
- 57 H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz und E. Zimmerhackl: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 (1973) 843.
- 58 H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann in: M. W. Breiter «Electrocatalysis», Electrochem. Soc., Princeton N.J., 1974, S. 303.
- 59 H. Behret, W. Clauberg und G. Sandstedt: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 81 (1977) 54.
- 60 H. Behret, W. Clauberg und G. Sandstedt: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 83 (1979) 139.
- 61 H. Behret, W. Clauberg und G. Sandstedt: Z. phys. Chem. NF (eingereicht).
- 62 W. Vielstich und W. Schmickler: «Elektrochemie II», Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1976.
- 63 G. Henrici-Olive und S. Olive: Angew. Chem. 68 (1974) 1.
- 64 G. Richter, E. Weidlich und M. Wenzel: BMFT-Bericht-Nr. FBT 77-44, Dezember 1977.
- 65 G. Zimmermann, H. Jahnke, H. Metzger und W. Schumann: Experientia Suppl. 18 (1971) 693.
- 66 A. Fickett: Electric Power Research Institute, Journal Nr. 4 (1976) 14.
- 67 F. T. Bacon: Brit. Pat. 667298 (1952).
- 68 F. T. Bacon: Brit. Pat. 725661 (1954).
- 69 F. T. Bacon: Electrochim. Acta 14 (1969) 569.
- 70 F. T. Bacon: J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 7C.
- 71 A. P. Fickett: Scient. Americ. 239 (1978) 6, 54; Spektr. d. Wiss. Heft 2 (1979) 12.
- 72 G. H. J. Broers und J. A. A. Ketelaar in [3], Band II, S. 6 (1963).
- 73 G. H. J. Broers und M. Schenke: Revue Energie Primaire 1 (1965) 54.
- 74 M. Schenke und G. H. J. Broers: 2^{es} Journées Int. d'Etude des Piles à Combustible, Bruxelles (1967), S. 398.
- 75 G. H. J. Broers und H. J. J. van Ballegoy: 3^{es} Journées Int. d'Etude des Piles à Combustible, Bruxelles (1969), S. 77.
- 76 T. Trachtenberg in [6], S. 251 (1965).
- 77 R. D. Weaver, S. C. Leach, A. E. Bayce and L. Nanis: SRI-Report Nr. 79-386 (1979).
- 78 Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2755797 vom 19.7.1979.