Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke

Band: 58 (1967)

Heft: 6

Artikel: Brenstoffzellen

Autor: Plust, H.G.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-916233

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

BULLETIN

DES SCHWEIZERISCHEN ELEKTROTECHNISCHEN VEREINS

Gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins (SEV) und des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE)

Brennstoffzellen

Vortrag, gehalten an der Diskussionsversammlung des SEV vom 23. November 1966 in Yverdon,

von *H. G. Plust*, Baden

621.352.6

Gegenüber den üblichen Methoden der konventionellen Energieumwandlung gelingt es mit den Brennstoffzellen, die chemische Energie der Brennstoffe direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Daher versprechen Brennstoffzellenaggregate auf Grund ihrer Funktionsweise und der günstigen Energiespeichermöglichkeit interessante Anwendungen. Von Zellen, die mit Wasserstoff und Sauerstoff arbeiten, wurden komplette Aggregate mit Betriebszeiten von über 1000 h gebaut. Nachteilig sind noch der hohe Preis und die schlechte Speicherbarkeit des Brennstoffes. Einen technischen Ausweg bieten hier jedoch H_2-Generatoren, mit denen aus billigen Kohlenwasserstoffen Wasserstoff erzeugt werden kann. In Kombination mit solchen Generatoren lassen sich Leistungsgewichte von 40...100 kg/kW erreichen. Daraus ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten nicht nur auf dem militärischen Sektor und bei der Raumfahrt, sondern auch als Notstromaggregate, Antrieb von Elektrokarren, Gabelstaplern u. a. Auch wird der Bau von Kleinkraftwerken (Bereich 100 kW) diskutiert. Brennstoffzellen kleiner Leistung sind als Langzeit-Energiequellen eingesetzt worden. Sie wurden zur Energieversorgung von Fernsehumsetzerstationen und Bojen erfolgreich erprobt.

Par rapport aux méthodes usuelles de la transformation d'énergie conventionnelle, les piles à gaz permettent de transformer l'énergie du gaz directement en énergie électrique. Du fait de leur fonctionnement et de leurs avantageuses possibilités d'accumulation d'énergie, les agrégats de piles à gaz promettent des applications intéressantes. Des agrégats complets, constitués par des éléments travaillant à l'hydrogène et à l'oxygène, ont atteint des durées de fonctionnement de plus de 1000 heures. Le prix élevé et la faible capacité d'accumulation du gaz présentent encore certains désavantages. Les générateurs de H_2 constituent à ce sujet un subterfuge technique, permettant de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures bon marché. Des combinaisons de tels générateurs permettent d'atteindre des poids unitaires de 40...100 kg/kW, d'où résultent des possibilités d'application non seulement dans le secteur militaire et la navigation spatiale, mais également en ce qui concerne les groupes électrogènes de secours, la propulsion des électromobiles, des chariots élévateurs à fourche etc. La construction de petites centrales (régime 100 kW) fait également l'objet de discussions. Des piles à gaz de faible puissance ont été utilisées comme sources énergétiques à longue durée et ont été éprouvées avec succès dans l'alimentation de convertisseurs de voie de télévision et de balises.

Bei Diskussionen über die Methoden der direkten Energieumwandlung hat man in den letzten Jahren besonders über die Brennstoffzelle gesprochen. Ohne sie hätte das Gemini-Projekt nicht durchgeführt werden können und auch beim Apollo-Projekt, der Mondlandung, wurde sie zur Energieversorgung vorgesehen. Wären im Falle des Gemini-Projektes Ni/Cd-Batterien verwendet worden, so hätte alleine ihr Gewicht 4 t betragen [1][1]), während sich so ein Gesamtgewicht der Energiequelle von nur 180 kg erreichen liess.

Daraus ist bereits zu erkennen, dass es sich bei der Brennstoffzelle unter bestimmten Bedingungen um eine gegenüber dem Akkumulator leichtere Energiequelle handelt. Zur Frage, ob die Brennstoffzelle weitere technische Vorteile erwarten lässt, soll im folgenden versucht werden, Stellung zu nehmen, nachdem vorher die Wirkungsweise, der Entwicklungsstand und die Problematik dieser nicht konventionellen Energiequelle erläutert wurde.

Wie die meisten Methoden der direkten Energieumwandlung ist auch die mit galvanischen Brennstoffzellen nicht neu. Sie geht auf die 1839 von *W. R. Grove* [2] beschriebene Knallgaskette zurück. Aber erst 1885 erkannten *L. Mond* und *C. Langer* [3] die Möglichkeit, die Grovesche Anordnung zur Energiegewinnung auszunutzen. Der Physikochemiker *Ostwald* [4] forderte schliesslich 1894 den Ersatz der Wärmekraftmaschine durch Brennstoffzellen und löste damit grosse Anstrengungen aus zur Entwicklung wirtschaftlich arbeitender Brennstoffzellen. Diese Bemühungen wurden in der Folgezeit durch viele bekannte Forscher unterstützt, von denen nur *E. Baur* [5] erwähnt werden soll. Er, der mit seiner Gruppe an der Eidg. Technischen Hochschule (ETH) in Zürich arbeitete, erkannte als erster die Bedeutung der Kinetik für die Funktionsweise der Brennstoffzelle und führte erstmals der Öffentlichkeit eine Brennstoffzelle anlässlich der Schweizerischen Landesausstellung 1939 in Zürich vor. Aber erst in den letzten 10 Jahren ist die Entwicklung so weit fortgeschritten, dass technisch interessante Zelltypen gebaut werden konnten.

Die Impulse zur Beschäftigung mit Brennstoffzellen erklären sich aus der Möglichkeit, die chemische Energie der Brennstoffe unter Umgehung der Wärme direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Damit entfällt eine Begrenzung durch den Carnotschen Wirkungsgrad. Und tatsächlich zeigt die Thermodynamik, dass im Gleichgewicht die gesamte freie Reaktionsenthalpie ΔG als elektrische Energie erhalten werden kann. Es gilt:

$$\Delta G = z F E_{th},$$

worin $F = 96487$ As die Faraday-Konstante, E_{th} die elektromotorische Kraft und z die Ladungsäquivalente der Reaktion bedeuten. Thermodynamisch ergibt sich somit ein idealer Wirkungsgrad durch den Quotienten:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

[1]) Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

(ΔH = Reaktionsenthalpie oder Verbrennungswärme). Dieser kann bei bestimmten Reaktionen bis 100 % betragen und die Reaktion $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ liefert einen Wert $\eta_{ideal} = 83\,\%$ (für flüssiges H_2O) und eine EMK von $E_{th} = 1{,}23$ V.

Abgesehen von der Temperatur- und Druckabhängigkeit der E_{th} wird diese und damit auch der Wirkungsgrad entscheidend von der Reaktionskinetik beeinflusst. Eine Betrachtung der Funktionsweise am Beispiel der H_2/O_2-Brennstoffzelle lässt dies leicht erkennen.

Fig. 1 zeigt den grundsätzlichen Aufbau einer Brennstoffzelle, die im wesentlichen aus zwei Elektroden besteht, die

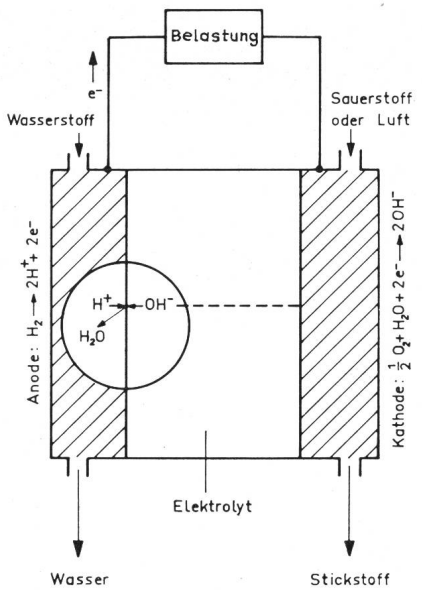

Fig. 1
Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Brennstoffzelle

durch einen Ionenleiter, dem Elektrolyten, getrennt sind. Den Elektroden werden die Reaktionsgase getrennt und kontinuierlich zugeführt und unter Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen oxydiert bzw. reduziert. Die an der Anode oder der Brennstoffelektrode (H_2) entstehenden Elektronen fliessen über die Belastung, in der sie Arbeit leisten, zur Kathode und werden dort zur Reduktion des Sauerstoffes verbraucht. Die an der Kathode entstehenden OH-Ionen diffundieren durch den Elektrolyten zur Anode, wo sie mit den entstandenen H-Ionen zu Wasser, dem Reaktionsendprodukt, zusammentreten. Diese, die Gesamtreaktion bestimmenden Einzelschritte (Antransport der Reaktionsstoffe, Adsorption, Ionisierung und Abtransport der Reaktionsfolgeprodukte) sind kinetischen Hemmungen unterworfen, die als Polarisationen ε bezeichnet werden. Sie führen in ihrer Gesamtheit zu einer Abweichung der Klemmenspannung U_i vom Ruhepotential U_0.

Das Ausmass der Polarisationen zeigt eine typische Strom/Spannungs-Kennlinie einer H_2/O_2-Brennstoffzelle in Fig. 2. Aus ihr ergibt sich ein auf die Reaktionsenthalpie ΔH bezogener totaler Wirkungsgrad von nur ca. 60 %. Dies und die Tatsache, dass der Betrieb einer Brennstoffzelle noch weitere Reduktionen im Wirkungsgrad zur Folge hat, führt dazu, dass der Wirkungsgrad nicht mehr das massgebende Kriterium für die Anwendungen der Brennstoffzelle ist. Trotzdem sind Wirkungsgradangaben zum Vergleich verschiedener Systeme interessant. Man bezieht sich dabei auf folgende Wirkungsgrade, die für die Reaktion $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ bei Bezug auf flüssiges H_2O und Fig. 2 die aufgeführten Zahlenwerte liefern:

Idealer Wirkungsgrad:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\text{freie Reaktionsenthalpie}}{\text{Reaktionsenthalpie}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 83\,\%$$

Theoretischer oder effektiver Spannungswirkungsgrad:

$$\eta_{\text{Eth}} = \frac{\text{Klemmenspannung}}{\text{thermodynamische EMK}} = \frac{U_i}{E_{th}} = 72\,\%$$

Totaler Wirkungsgrad der Brennstoffzelle:

$$\eta_{tot} = \frac{\text{elektrische Arbeit}}{\text{Reaktionsenthalpie}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot \frac{U_i}{E_{th}} = 60\,\%$$

Praktischer Spannungswirkungsgrad:

$$\eta_U = \frac{\text{Klemmenspannung}}{\text{Ruhespannung}} = \frac{U_i}{U_0} = 80\,\%$$

Von diesen haben nur η_{Eth} und η_U praktische Bedeutung. Der theoretische oder effektive Spannungswirkungsgrad η_{Eth} gestattet den Vergleich verschiedener Brennstoffzellen und lässt eine Aussage über die Elektrochemie etc. der Brennstoffzelle zu. Der praktische Spannungswirkungsgrad η_U hat hingegen nur zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften der Brennstoffzelle eine Bedeutung, wenn etwa ein Wandler oder sonstiger Verbraucher an die Brennstoffzelle angepasst werden soll. Für die Anwendung ergeben sich daher Gleichspannungen, die für eine Einzelzelle im Bereich von 0,6...1 V liegen.

Ein wesentlicher Teil der modernen Brennstoffzellenentwicklung befasst sich mit der Überwindung der genannten kinetischen Hemmungen. Durch eine geeignete Imprägnierung der Metall-, Kohle- oder Kunststoff-Elektroden mit Katalysatoren (z. B. Platin, Palladium, Silber) in kleinen Mengen (mg/cm²) oder durch Beimengungen von Raney-Nickel, Nickelborid u. a. zum Elektrodengerüst liessen sich die Polarisationen auf erträgliche Werte senken [6].

Der Bau der Elektroden selbst stellt eine andere Schwierigkeit dar. Diese ergibt sich aus der Funktion der Elektrode. Sie muss eine makroskopische Trennwand zwischen Elektrolyt und Gasraum bilden, wobei gleichzeitig eine so grosse Gasdurchlässigkeit vorhanden sein muss, dass es im Innern der Elektrode zur Ausbildung der Dreiphasenzone kommen kann. In ihrem Bereich grenzen Reaktionsgase, Elektrolyt und Elektrode so aneinander, dass das elektrochemische Reaktionsgeschehen ablaufen kann. Ausserdem sollen die Elektroden eine grosse Oberfläche aufweisen, da nur dann grosse Strommengen pro Zeiteinheit bei einem kleinen Volumen erzeugt werden können. All dies lässt sich mit porösen Elektroden

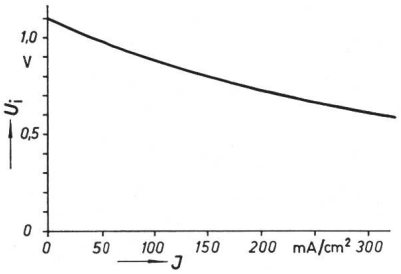

Fig. 2
Strom/Spannungs-Kennlinie einer H_2/O_2-Brennstoffzelle
J Stromdichte; U_i Klemmenspannung

erreichen, die natürlich auch eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen müssen. Zur Ausübung der Trennfunktion muss den Elektroden eine solche Porenstruktur gegeben werden, dass ein Gasüberdruck p_G, der mit dem Kapillardruck p_K und dem hydrostatischen Druck des Elektrolyten p im Gleichgewicht steht, einen Elektrolytdurchtritt verhindert. Dies lässt sich beispielsweise durch sog. Doppelschicht-Elektroden erreichen, die auf der Elektrolytseite eine feinporigere Schicht als auf der dem Gasraum zugewandten Seite haben. Dort, wo die

Schichten unterschiedlicher mittlerer Porenradien aneinander grenzen, bildet sich dann die Dreiphasenzone aus, weil hier die Bedingung

$$\overline{p}_K(1) + p > p_G > \overline{p}_K(2) + p$$

(Index 1 und 2 bedeuten feinporige bzw. grobporige Schicht) entsprechend

$$p_K = \frac{\sigma \cos \alpha}{r}$$

(σ = Oberflächenspannung, α = Benetzungswinkel, r = mittlerer Porenradius) erfüllt ist. Andere Möglichkeiten zur Verifizierung der Trennfunktion bestehen in der Beimengung

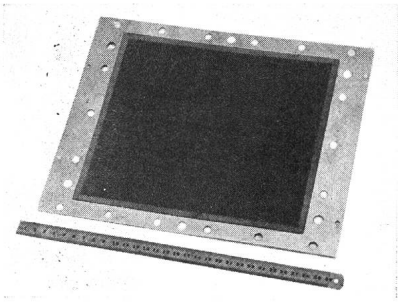

Fig. 3
Brennstoffzellen-Elektrode mit Einbaurahmen

hydrophober Materialien zur Elektrode (Änderung von α), in der Verwendung einer Matrix (z.B. Asbest). Diese enthält den Elektrolyt, der wie in einem Schwamm aufgesaugt ist. Es ist auch möglich, ein Ionenaustauschermembran als Elektrolyt zu benützen. Alle diese Methoden konnten bereits erfolgreich angewendet werden [7].

So hergestellte Elektroden weisen im allgemeinen Dicken von einem Millimeter und weniger auf und werden mit Leistungsdichten von 50...100 mW/cm² dauernd betrieben. (Ein Bleiakkumulator leistet bei 15 mA/cm² ca. 30 mW/cm²). Als Elektrodengrössen haben sich solche von 400...800 cm² bewährt, was Strömen von 40...80 A entspricht (Fig. 3). Grössere Flächen sind kaum von technischem Interesse, weil infolge der noch höheren Ströme bei den kleinen Spannungen die Kontakt- und Leitungswiderstände sich ungünstig auswirken. Einzelzellen aus solchen Elektroden führen zu Baudicken von 2...10 mm und damit zu Leistungsvolumen von 5...20 dm³/kW. Um höhere Spannungen zu erhalten, werden mehrere solcher Einzelzellen in Batterien zusammengefasst und elektrisch in Serie geschaltet (Fig. 4). Damit erhält man Spannungen von 30...100 V. Die Zu- und Ableitungen für die Gase und den Elektrolyten sind in den Rahmen eingebaut und gestatten somit eine kompakte Bauweise.

Die elektrochemischen und technologischen Probleme zum Bau von Einzelzellen und Batterien werden schliesslich noch ganz entscheidend von dem anzuwendenden Brennstoff beeinflusst. Denkt man an eine spätere technische Anwendung, so sind Preis und Speicherbarkeit des Brennstoffes zu berücksichtigen. Auf Grund von Tabelle I lässt sich feststellen, dass in preislicher Hinsicht möglicherweise auch Wasserstoff akzeptiert werden kann, hingegen schliesst die schlechte Speichermöglichkeit eine Anwendung des Wasserstoffs für grössere Leistungen aus, so dass auf lange Sicht hin nur Kohlenwasserstoffe (Erdgas, Benzin, Dieselöl usw.) als Brennstoffe in Frage kommen. Gerade diese aber bieten wegen ihrer geringen Reaktionsfähigkeit beim Umsatz in der Brennstoffzelle grosse Schwierigkeiten. An deren Überwindung wird heute in drei Richtungen gearbeitet.

Vergleich der Energiedaten von verschiedenen Brennstoffen
(zum Teil nach [8])

Tabelle I

Brennstoff	Zustand	Preis Fr./kWh	Brennstoff + Behälter	
			kg/kWh	dm³/kWh
H_2, elektrolytisch, Druck	gasförmig	0,50	1,30	4,5
H_2 aus Methanol	gasförmig	0,20	1,30	4,5
H_2 aus Kohlenwasserstoffen	gasförmig	0,05	1,30	4,5
H_2	flüssig	5,00	0,06	0,5
Methan	gasförmig	0,04	0,95	1,25
Propan	flüssig	0,08	0,14	0,16
Methanol	flüssig	0,17	0,20	0,22
Hydrazin	flüssig	2,50	0,39	0,18
Ammoniak	flüssig	0,25	0,23	0,16
Benzin	flüssig	0,04	0,10	0,06

In den sog. Hochtemperaturbrennstoffzellen nutzt man die gesteigerte Reaktionsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe aus. Diese Brennstoffzellen arbeiten bei 500...1000 °C und gestatten Benzine usw. direkt umzusetzen. Der Nachteil der Zellen liegt in den grossen Materialproblemen, welche die hohen Arbeitstemperaturen mit sich bringen. Befriedigende Lösungen konnten hier noch nicht gefunden werden. Somit befindet sich dieser Zellentyp noch im Entwicklungsstadium. Besonders den Zellen, die einen keramischen Festelektrolyten auf ZrO_2-Basis verwenden [9], wird jedoch für die fernere Zukunft eine grosse Bedeutung beigemessen.

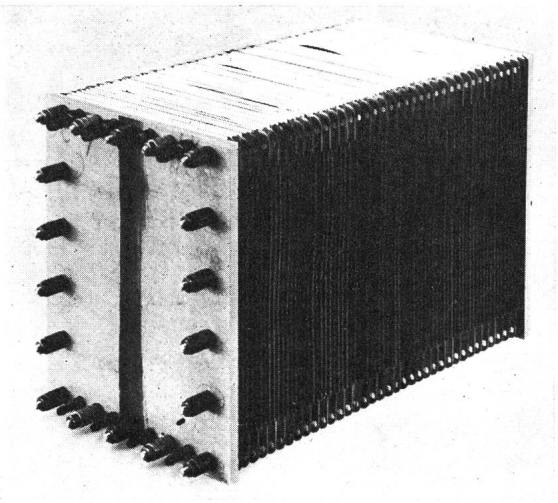

Fig. 4
H_2/O_2-Brennstoffzellenbatterie für eine Leistung von 400 W
Gas- und Elektrolyt-Speiseleitungen sind im Rahmen eingebaut

Eine andere Möglichkeit, von Kohlenwasserstoffen als Brennstoffen auszugehen, besteht darin, die Kohlenwasserstoffe zunächst durch einen geeigneten Oxydationsprozess in ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd umzuwandeln. Dies geschieht in einem Reformer bei 500...760 °C. Aus dem erhaltenen Gasgemisch wird der Wasserstoff z.B. durch Diffusion durch Pd/Ag-Membranen abgetrennt und einer normalen H_2/O_2-Brennstoffzelle zugeführt. Man ist in der Lage, für jeden beliebigen Brennstoff komplette H_2-Generatoren zu bauen (Leistungsgewicht 10...30 kg/kW; Leistungsvolumen ca. 60 dm³/kW). Diese Generatoren stellen heute eine realistische Möglichkeit dar, Kohlenwasserstoffe als Brennstoffe für Brennstoffzellen einzusetzen [10].

Übersicht über verschiedene Typen von Brennstoffzellen und den Stand ihrer Entwicklung und Bedeutung
(Parameter ist der Elektrolyt)

Tabelle II

Nr.	Typen	Brennstoffzellen		
		Niedertemperatur	Hochtemperatur	
		Wässrige Lösungen als Elektrolyt $T < 200\ ^0C$	Salzschmelze als Elektrolyt $T = 200...750\ ^0C$	Festelektrolyt $T = 750...1000\ ^0C$
1	*Wasserstoff/Sauerstoff* a) Freier Elektrolyt b) Matrix c) Ionenaustauscher	Sämtliche Typen technologisch weit entwickelt. Grosse Bedeutung	a) und b) Entwicklung bis zu Batterien, keine Bedeutung c) Technisch nicht möglich	a) Einzig mögliche Elektrolytart. Noch in der Entwicklung. Technisch keine Bedeutung
2	*Alkohol/Sauerstoff* a) Direkt b) Reformer	a) Weit entwickelt. Bedeutung als Langzeitenergiespeicher b) Siehe Typ 1	Entspricht Typ 1	a) Keine Bedeutung b) Nicht erforderlich
3	*Kohlenwasserstoff/Sauerstoff* a) Direkt b) Reformer	a) Sehr frühes Entwicklungsstadium. Bei Realisierung von grosser Bedeutung b) Siehe Typ 1	Entspricht Typ 1	a) Noch in Entwicklung. Technisch grosse Bedeutung b) Nicht erforderlich
4	*Kohle/Sauerstoff* Direkt		Aus kinetischen Gründen bedeutungslos	

Der dritte Weg schliesslich besteht in der Suche nach geeigneten Katalysatoren, mit denen man die Elektroden imprägniert, um Kohlenwasserstoffe direkt bei tieferen Temperaturen umsetzen zu können. Hier wurden auch Erfolge erzielt; als Katalysator eignet sich Platin (z. B. 20 mg/cm²-Elektrode). Bei Verwendung von Phosphorsäure als Elektrolyt und n-Oktan als Brennstoff liessen sich Stromdichten von ca. 10 mA/cm² erreichen. Die Klemmenspannung betrug allerdings nur ca. 0,31 V (3,1 mW/cm²), die nach 2000 h auf ca. 0,2 V bei 10 mA/cm² sank [11]. Auf Grund dieser Befunde und der Tatsache, dass die meisten Resultate bisher nur an Einzelzellen erhalten wurden, muss man feststellen, dass diese Entwicklungsrichtung noch in sehr frühen Anfängen steckt.

Im Rahmen dieser generellen Entwicklungsrichtungen wurde — wegen den Variationsmöglichkeiten zwischen verschiedenen Elektrolyten, Elektroden, Reaktionsstoffen und Arbeitstemperaturen — eine Vielfalt von verschiedenen Brennstoffzellen gebaut (Tabelle II). Nur diejenigen, die mit Wasserstoff oder Alkohol als Brennstoff arbeiten, sind heute technologisch zum Teil so weit entwickelt, dass an eine Anwendung gedacht werden kann. Im folgenden werden daher nur diese eingehender betrachtet. Am Beispiel der Entwicklungsstufen der Gemini-Brennstoffzellen in Fig. 5 ist ersichtlich, welche zusätzliche technische Entwicklungsarbeit dazu nötig ist, eine brauchbare Zelle herzustellen.

Diese technischen Problemstellungen ergeben sich einmal aus der Tatsache, dass — im Gegensatz zu Primärbatterien und Akkumulatoren — die Reaktionsstoffe den Elektroden kontinuierlich zugeführt und die Reaktionsendprodukte abgeführt werden müssen. Im Falle eines Aggregates mit 50 kW Nennleistung heisst das, dass stündlich 34 m³ Wasserstoff und 17 m³ Sauerstoff zuzuführen und ca. 21 dm³ Wasser dem Elektrolyt zu entnehmen sind. Die infolge der Polarisation in der Batterie anfallende Wärme, deren Betrag 50...100 % der elektrischen Leistung der Batterie erreichen kann, muss ebenfalls nach aussen abgeführt werden. Die Brennstoffaufbereitung, d. h. der H_2-Generator und eine CO_2-Reinigung der Luft bei Brennstoffzellen mit alkalischem Elektrolyten ergeben weitere schwierige Probleme. Schliesslich ist eine Wandlung der elektrischen Energie (z. B. Wechselrichter) vorzusehen, um diese für die Anwendung und die Speisung von Hilfsbetrieben anzupassen. Damit ergibt sich für das Brennstoffzellenaggregat ein sehr komplexes System, wie dies auch schematisch der Fig. 6 zu entnehmen ist.

Dieses umfangreiche Zubehör beeinflusst Preis, Gewicht und Volumen der Brennstoffzellenanlage natürlich beträchtlich. Fig. 7 zeigt dies am Beispiel eines 4 kW-Aggregates, das mit einem Methanol-Reformer ausgerüstet ist, bei dem aber wegen des sauren Elektrolyten auf den Separator zur Abtrennung des Wasserstoffes verzichtet werden konnte. Zwei Batterien von je 62 Einzelzellen haben einen Wirkungsgrad von 50...60 %. Der Gesamtwirkungsgrad der Anlage liegt bei 20...25 % [12]. Allgemein können bei solchen Aggregaten heute Leistungsgewichte von 40...100 kg/kW und Leistungsvolumen von 60...120 dm³/kW erreicht werden. Eine Zusammenstellung von Richtdaten aus der Literatur in Tabelle III vermittelt einen Eindruck darüber, wie diese Leistungsgewichte und -volumen etwa zustande kommen. Fig. 8 zeigt anderseits auch, dass es

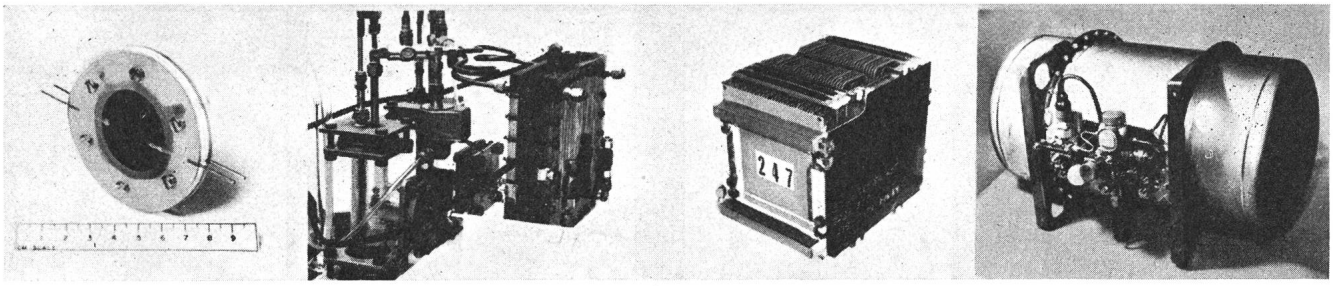

Fig. 5
Entwicklungsstadien der H_2/O_2-Brennstoffzelle für das Gemini-Projekt
von links nach rechts: Labor-Einzelzelle (0,02 W), Labor-Batterie (15 W), Pilot-Plant-Batterie (300 W), Batterie aus der Fertigung (1500 W)

Einfluss verschiedener Anlagenteile auf die Daten eines Brennstoffzellen-Aggregates

Tabelle III

Anlageteil	Leistungsgewicht kg/kW	Leistungsvolumen dm^3/kW	Wirkungsgrad %	Leistungsbedarf in % der Nennleistung
H_2-Generator[1])	17...30	60	70	1...5
Luftreiniger	5[2])	2[2])	—	1...2
Batterie	5...30	5...30	50...60	—
Hilfsbetriebe für Batterien	10...25	3...20	70...80	8...18
Wandler	3...6	< 2	85	2...8
Aggregat	40...100	60...120	20...25	12...36

[1]) mit Seperator
[2]) Einheit: kg/1000 kWh

möglich ist, H_2/O_2-Brennstoffzellen sehr kompakt zu bauen. Das abgebildete Aggregat, das beim Apollo-Projekt eingesetzt werden soll, ist auf eine Nennleistung von ca. 1,5 kW (max. ca. 2,3 kW) ausgelegt und besteht aus 31 Einzelzellen, die eine Spannung von 20...31 V sämtlichen Hilfsbetrieben, einschliesslich Wandlern liefern. Das Leistungsgewicht beträgt ca. 66 kg/kW [13].

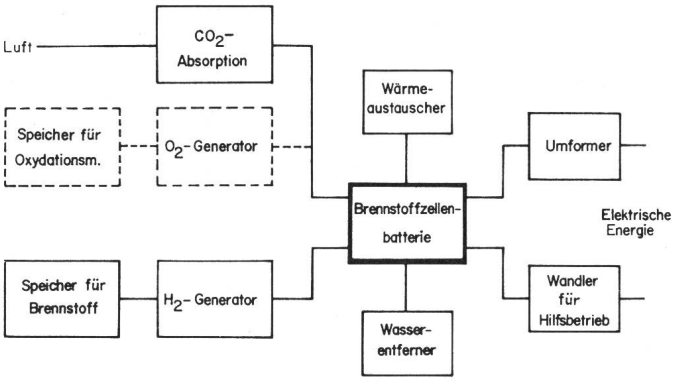

Fig. 6
Schema eines Brennstoffzellen-Aggregates

Die bisher gemachten Angaben bezogen sich auf H_2/O_2-Brennstoffzellen, die mit Wasserstoff aus Druckflaschen oder aus Alkoholen bzw. Kohlenwasserstoff über einen H_2-Generator gespeist wurden. Es ist aber auch möglich, Methanol direkt zu verwenden, wenn man einen sauren Elektrolyten vorsieht, dem gleichzeitig der Brennstoff kontinuierlich zugeführt wird. Eine solche, bereits ausgeführte 16zellige Batterie lieferte bei 5 V ca. 120 W. Sie arbeitete bei 60 °C mit Schwefelsäure als Elektrolyt [14]. Bei einem Leistungsgewicht und -volumen von 76 kg/kW bzw. 57 dm^3/kW ist sie durchaus mit Motor-Generator-Aggregaten gleicher Leistung zu vergleichen.

Eine starke Vereinfachung der technologischen Probleme und eine erhebliche Reduzierung des Zubehörs kann man bei Zellen kleiner Leistung dadurch erreichen, dass man den Brennstoff (z. B. Methanol) im Elektrolyten gelöst einsetzt [15]. Wie die schematische Darstellung in Fig. 9 zeigt, ist die Zelle gleichzeitig der Energiespeicher. Durch Diffusion im Elektrolyten wird der Stoff- und Wärmetransport besorgt, so dass keine zusätzlichen Einrichtungen mehr benötigt werden. Im Gegensatz zu den üblichen Brennstoffzellen ist dieser Typ jedoch wegen der definiert beigefügten Brennstoffmenge wie eine Primärbatterie oder ein Akkumulator durch seinen Energieinhalt beschrieben. Ein besonderer Vorteil ergibt sich durch die Möglichkeit einer einfachen und schnellen Wiederladung durch blosses Auswechseln der Elektrolyt/Brennstoff-Mischung. Fig. 10 zeigt eine aus mehreren Zellen bestehende Batterie, die bei einer Leistung von ca. 2 W und einer Betriebszeit von 5780 h ein Energiegewicht von 4,8 kg/kWh aufweist. Solche Zellen arbeiten mit speziell präparierten Kohle-Luftelektroden. Spezifische Entwicklungen gestatten jetzt Luftelektroden zu bauen, die nach *M. Futterer* selbst bei 100 mA/cm^2 bzw. 50 mA/cm^2 nur Polarisationen von ca. 800 mV bzw. 580 mV aufweisen (Fig. 11). Mit solchen Elektroden wurden Einzelzellen gebaut, die bei gleichen äusseren Dimensionen wie Primärbatterien die gleiche Kapazität, jedoch nur etwa die halbe Klemmenspannung aufweisen. Fig. 12 zeigt eine solche Zelle, die mit Formiat als Brennstoff bei 5 Ah, in ihrer Kapazität der Leclanché-Batterie, Typ 800, entspricht. Ihr Energieinhalt ist jedoch mit ca. 2,7 Wh nur halb so gross. 87 % der Kapazität können jedoch bei einer Belastung mit 0,100 A entnommen werden, ohne dass die Spannung um mehr als 7 % sinkt. Darüber hinaus kann die Zelle durch Neufüllen mit Elektrolyt/Brennstoff-Mischung wiedergeladen werden. Bei Verwendung von Methanol als Brennstoff würde die gleiche Zelle eine Kapazität von 15 Ah und einen Energieinhalt von 7,5 Wh haben.

Wendet man sich den Anwendungen der Brennstoffzellen zu, so kann man feststellen, dass diese für gewisse Projekte der Raumfahrt bereits als gesichert anzusehen sind. Dies gilt für den Bereich von einigen Watt bis zu einigen 10 kW bei Betriebszeiten von Wochen bis zu einem Jahr. Der Grund dafür ist, dass Brennstoffzellen in diesem Energiebereich leichter als andere Energiewandler sind, was u.a. auf die mögliche kryogene Speicherung der Reaktionsstoffe (H_2 und O_2) zurückzuführen ist. Die Kosten, die dadurch gespart werden können (um 1 kg in die Erdumlaufbahn zu bringen, müssen

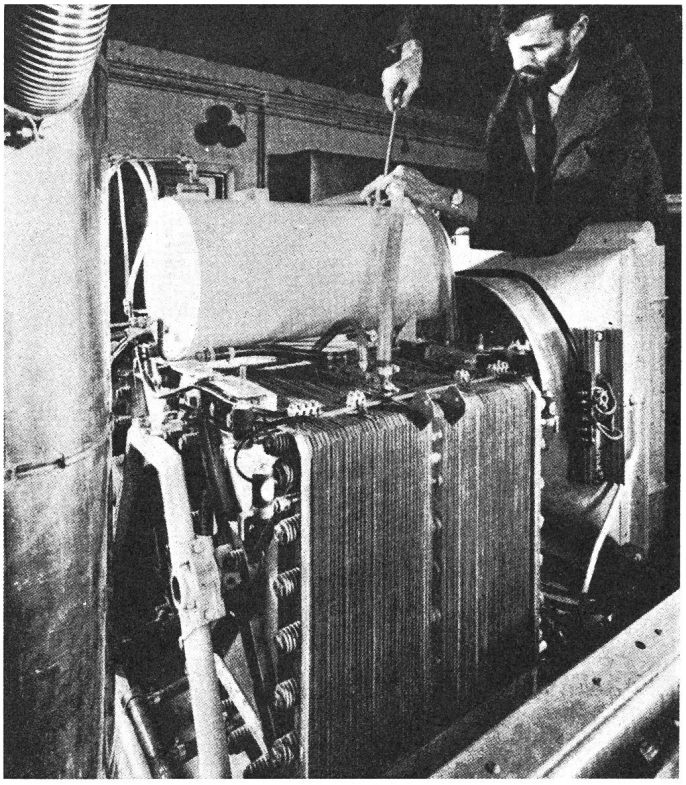

Fig. 7
H_2/O_2-Brennstoffzellen-Aggregat für eine Nennleistung von 4 kW
Das als Brennstoff verwendete Methanol wird im Reformer *(links)* in Wasserstoff umgewandelt. In der *Mitte* sind die Batterien mit dem Brennstofftank und *rechts* der Wärmeaustauscher zu sehen

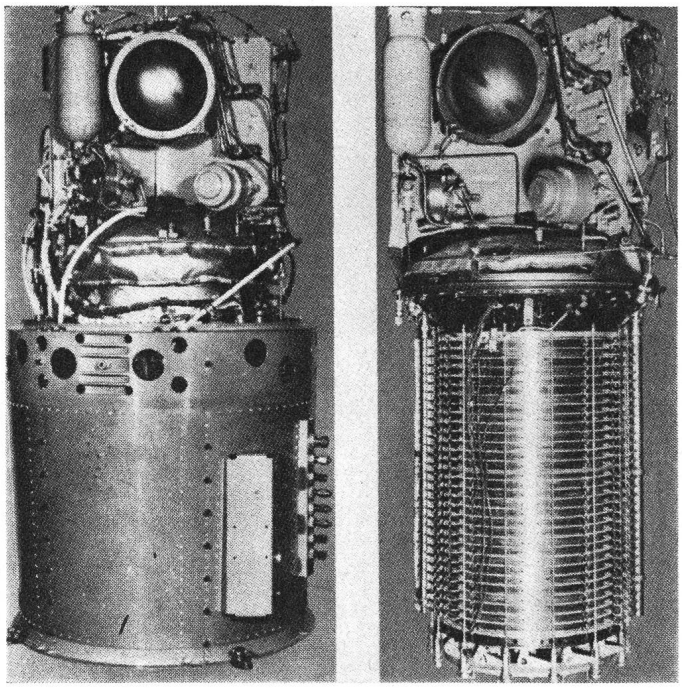

Fig. 8
H_2/O_2-Brennstoffzellen-Aggregat für max. 2,3 kW Leistung
Die 31 Einzelzellen liefern bei maximaler Leistung eine Spannung von 20,5 V. Sämtliche Hilfsbetriebe sind oben angeordnet. Das Aggregat ist für das Apollo-Projekt der USA vorgesehen

5000 $ aufgewendet werden), erlauben hohe Investitions- und Betriebsmittelkosten. So kosten beispielsweise allein die Elektroden der 2-kW-Gemini-Batterie ca. 33000.— Fr.

Terristische Einsätze der Brennstoffzellen sind zunächst im Gebiet kleiner Leistungen (bis 100 W) abzusehen. Als Langzeit-Energiequellen eignen sie sich zur Energieversorgung unbemannter Stationen, wie Fernsehumsetzer, Bojen [16] und anderen See- und Wasserstrassenzeichen, Wetterstationen,

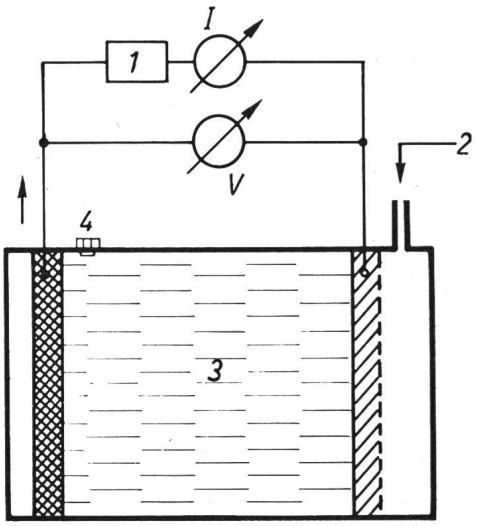

Fig. 9
Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle mit im Elektrolyt gelösten Brennstoff und Luft als Oxydationsmittel
1 Belastung; *2* Luft; *3* Brennstoff/Elektrolyt-Gemisch; *4* Füllöffnung

automatische Warn- und Rettungssysteme, Telephonrelaisstationen und ähnliches. Als erste haben sich dafür die Methanol/Luft-Brennstoffzellen bewährt, deren gute Energiespeicherung im Vergleich zu anderen Systemen aus Fig. 13 hervorgeht. Viele dieser Anwendungen wurden mit Brown-Boveri-Brennstoffzellen bereits erfolgreich erprobt. Als Beispiel zeigt Fig. 14 eine solche Brennstoffzelle, die den Fernsehumsetzer der PTT auf dem Gebidem (Wallis, 2300 m) während der Wintermonate von Dezember 1965 bis April 1966 bei Umgebungstemperaturen bis −30 °C speiste [17]. Neuerdings wird eine H_2/O_2-Brennstoffzelle mit einer Ionenaustauschermembran und ähnlichem Energiegewicht bei 5 W Leistung auf den Markt gebracht. Die Investitionskosten solcher Anlagen betragen heute 10000...20000 Franken und können z. B. mit Leitungskosten von 25...50 Fr./m in vielen Fällen konkurrieren.

Auch im Bereich bis zu einigen kW kann die Brennstoffzelle mit den Akkumulatoren und Motor-Generator-Aggregaten konkurrieren. Diese weisen Gewichte und Volumen von

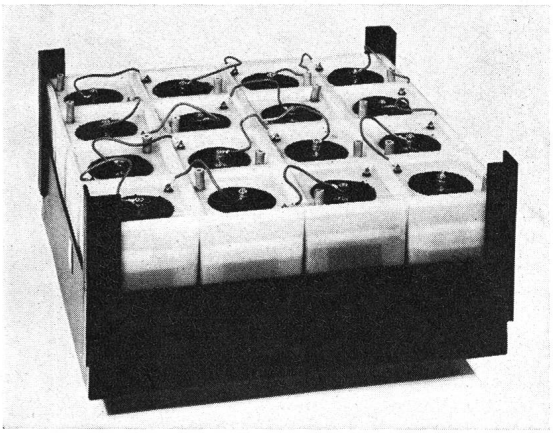

Fig. 10
Batterie aus Methanol/Luft-Brennstoffzellen zum Einsatz als Langzeit-Energiequelle
Leistung: 2 W; Energieinhalt ca. 12 kWh

50...100 kg/kW und 60...300 dm³/kW auf. Dem Vergleich nach *C. G. Telschow* mit Akkumulatoren in Fig. 15 ist zu entnehmen, dass bei Betriebszeiten über 3 h die Brennstoffzelle mit H_2 aus Druckflaschen überlegen ist. Oberhalb 10...19 h Betriebszeit ist schliesslich die Verwendung von Methanol als Brennstoff in Kombination mit einem H_2-Generator auch der H_2-Speicherung in Druckflaschen überlegen. Dieser Befund hat, abgesehen von vielfältigen militärischen Anwendungen und dem Einsatz als Notstromaggregat, seine Bedeutung für den Antrieb von Elektrokarren, Gabelstaplern usw. Ein typischer Gabelstapler benötigt ca. 16 kWh, bei einem Batteriegewicht von 600 kg und einer Betriebszeit von 5...8 h [8]. Bei Ausrüstung mit einer Brennstoffzelle wäre ein Gewicht von 310 kg bei einer Betriebszeit von 24 h und 5 kW Nennleistung anzusetzen. Die Fahrkosten kämen gegenüber dem Akkumulator mit

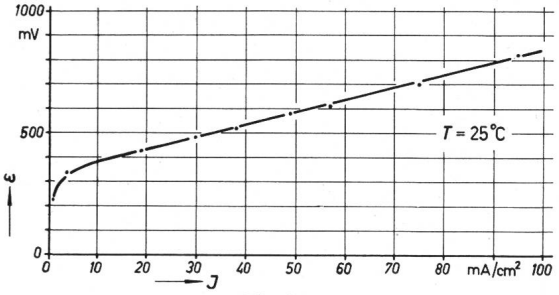

Fig. 11
Kennlinie einer Luft-Diffusionselektrode auf Kohlebasis
J Stromdichte; *ε* Polarisation

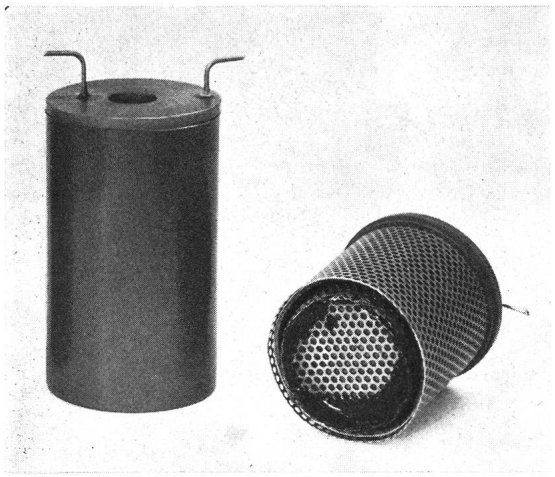

Fig. 12
Brennstoffzelle mit Formiat oder Methanol als Brennstoff und Luft als Oxydationsmittel

0,10...0,30 Fr./kWh mit Elektrolytwasserstoff sicher mehr als doppelt so hoch. Dies liesse sich dadurch kompensieren, dass wegen der kontinuierlichen ganztägigen Betriebsweise der Wagenpark geringer gehalten werden könnte. Bei Verwendung von H_2 aus Kohlenwasserstoffen wären die Fahrtkosten sicherlich sogar unterhalb derjenigen mit Akkumulatoren. Dazu ist es jedoch notwendig, dass der Wasserstoff in grossen Anlagen (über 12000 kWh) zentral aus Kohlenwasserstoffen erzeugt wird. Nur dann sind derzeitig die Investitionskosten (ca. 190 Fr./kW) für eine solche Anlage tragbar [18]. Fig. 16

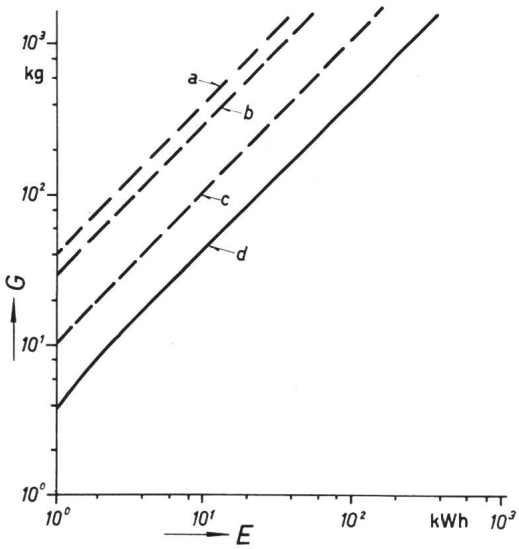

Fig. 13
Vergleich der Gewichte verschiedener Akkulumatoren mit dem der Methanol/Luft-Brennstoffzelle in Abhängigkeit des Energievorrates (Entladedauer 7000 h)
a Bleiakkumulator; *b* Ni/Cd-Akkumulator; *c* Ag/Zn-Akkumulator; *d* Methanol/Luft-Brennstoffzelle; *E* Energievorrat; *G* Batteriegewicht

zeigt einen brennstoffzellengetriebenen Gabelstapler, der sich im Betrieb bewährt hat [19].

Auch die Anwendung der Brennstoffzelle zum Antrieb eines Bootes wurde bereits demonstriert. Eine 500-W-Brennstoffzellenbatterie, die mit Wasserstoff und Sauerstoff aus Druckflaschen gespeist wird, treibt einen Gleichstrommotor an, der 368 W (0,5 PS) an die Schraubenwelle abgibt. Die 2teilige Batterie ist aus 34 Einzelzellen aufgebaut und arbeitet bei 20...50 °C. Die Elektrodengrösse beträgt ca. 300 cm^2 (Fig. 17).

Für den allgemeinen Automobilantrieb hat die Brennstoffzelle beim heutigen Stand keine berechtigte Aussicht. Die grösste bisher gebaute Brennstoffzelle mit 32 kW Nennleistung

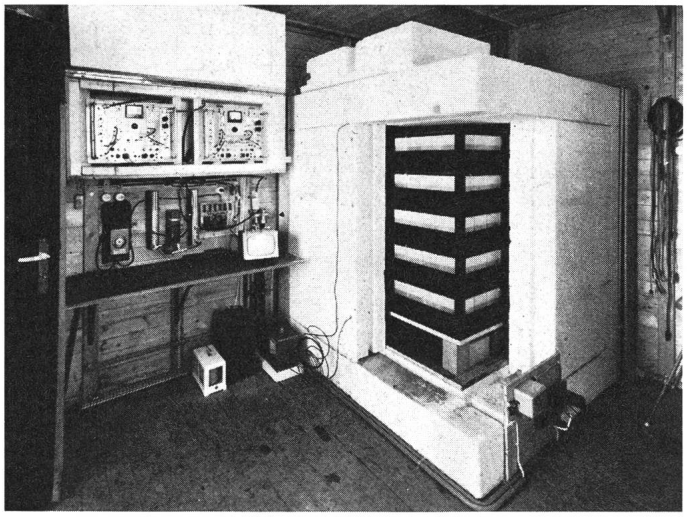

Fig. 14
Brennstoffzellenanlage für 24 W (ca. 139 kWh) zur Speisung eines Fernsehumsetzers der PTT auf dem Gebidem (Wallis, 2300 m)

wurde in ein serienmässiges Fahrzeug («GMC Van») eingebaut [20]. Mit einer Dauerleistung von 31,6 kW (43 PS) und einer Spitzenleistung von 165 kW (228 PS) wies die mit Brennstoffzellen angetriebene Ausführung («Electrovan») praktisch die gleichen technischen Daten wie ein serienmässiges Fahrzeug auf. Wie Tabelle IV zeigt, wog der Brennstoffzellenantrieb (komplett, mit Tank und Brennstoff) 1660 kg, während das Gewicht des konventionellen Benzinmotorantriebes mit 395 kg nur ca. 25 % davon beträgt. Dazu wurde der Brenn-

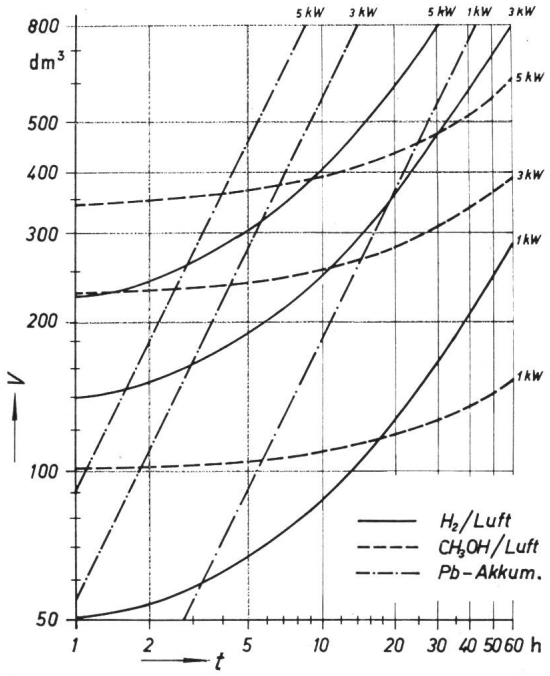

Fig. 15
Volumen von Brennstoffzellen-Aggregaten und Bleiakkumulatoren verschiedener Leistung als Funktion der Betriebszeit

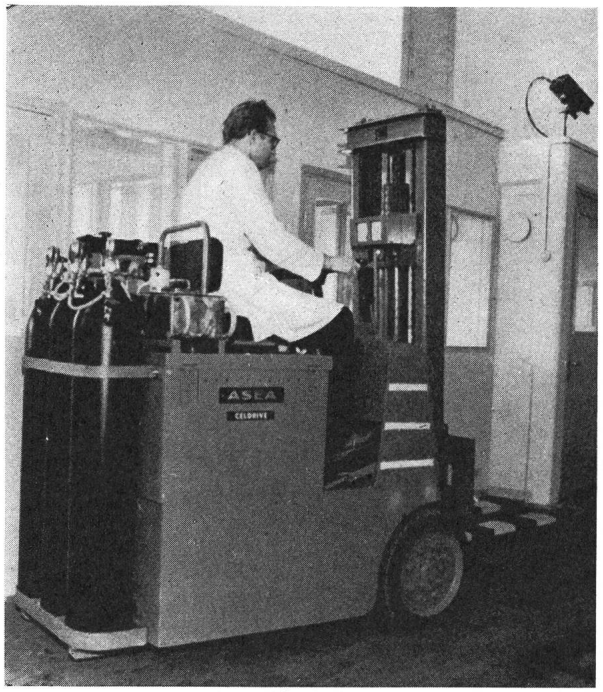

Fig. 16
Mit H_2/O_2-Brennstoffzellen betriebener Gabelstapler
links sind die Vorratsflaschen für Wasserstoff und Sauerstoff zu sehen

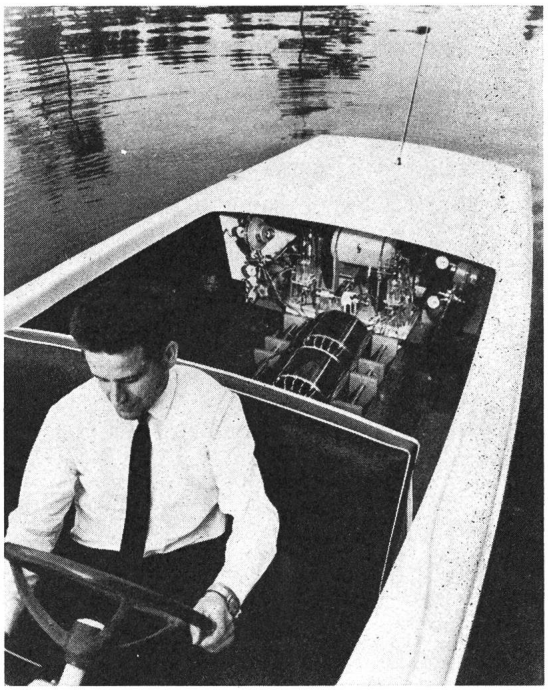

Fig. 17
H_2/O_2-Brennstoffzellenbatterie mit 500 W maximaler Leistung zum Antrieb eines Bootes

stoff (H_2) in flüssiger Form gespeichert, was zu Energiepreisen von 5 Fr./kWh (Benzin 0,04 Fr./kWh) führt.

Mögliche Anwendungen — die allerdings die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Brennstoffe voraussetzen — resultieren aus der Feststellung, dass die Primärenergie in Pipelines wirtschaftlicher als elektrische Energie verteilt werden kann. Während man in den USA derzeit 4-kW-Aggregate erprobt, um mit ihnen alleinstehende Häuser etc. mit elektrischer Energie zu versorgen, diskutiert man in England den Bau von Kleinkraftwerken im Innern von grossen Städten, die über ein Pipeline-Netz versorgt werden sollen. Auf diese Weise wäre allfällig eine wesentlich billigere Energieverteilung möglich.

Im Bereich von einigen 100 kW ist schliesslich auch ein wirtschaftlicher Einsatz als Antriebsaggregat bei Triebwagen

Vergleich einiger Daten des mit Brennstoffzellenantrieb ausgerüsteten «Electrovan» und eines «GMC Van» mit Benzinmotor

Tabelle IV

		«Electrovan»	«GMC Van»
Gesamtgewicht	kg	3230	1480
Beschleunigung von 0...95 km/h	s	30	23
Spitzengeschwindigkeit	km/h	113	113
Fahrstrecke mit einer Tankfüllung	km	160...240	320...400
Gesamtgewicht des Antriebsaggregates	kg	1660	395

und kleineren Lokomotiven denkbar. Zuletzt scheint auch der Antrieb von U-Booten mit Brennstoffzellen interessant, wozu derzeit in Schweden Versuche laufen [19].

Für Anwendungen in noch höheren Leistungsbereichen lassen sich heute keine Aussagen machen. Dazu muss die Entwicklung erst weiter vorangeschritten sein und auch mehr Erfahrungen mit kleineren Anlagen vorliegen. Dies wird aber sicher erst in den nächsten 10 bis 20 Jahren der Fall sein.

Literatur

[1] *L. Lessing:* Bringing the Fuel Cell down to Earth. Fortune 74(1966)4, S. 129...131, 192+194.

[2] *W. R. Grove:* On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. Philosophical Magazine and Journal of Science 14(1839)–, S. 127...130.

[3] *L. Mond* and *C. Langer:* A new Form of Gas Battery. Proceedings of the Royal Society of Landon 46(1890)–, S. 296...304.

[4] *W. Ostwald:* Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft. Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie 1(1894)4, S. 122...125.

[5] *E. Baur* und *J. Tobler:* Brennstoffketten (Sammelreferat). Zeitschrift für Elektrochemie 39(1933)3, S. 169...180.

[6] *H. G. Plust, E. Guth* und *C. G. Telschow:* Elektrische Energie aus elektrochemischen Brennstoffelementen. Brown Boveri Mitt. 49(1962)1/2, S. 3...33.

[7] *W. Vielstich:* Brennstoffelemente. Moderne Verfahren zur elektrochemischen Energiegewinnung. Verlag Chemie, Weinheim, 1965.

[8] *A. I. Harrison* and *G. R. Lomax:* Application and Costs of Electrical Energy Sources. In: First International Power-Source Symposium, Brighton, 20...22. 9. 1965. Pergamon Press, Oxford 1967.

[9] *O. Antonsen, W. Baukal* und *W. Fischer:* Hochtemperatur-Brennstoffbatterie mit keramischen Elektrolyten. Brown Boveri Mitt. 5(1966)1/2, S. 21...30.

[10] *W. H. Heffner, A. C. Veverka* and *G. T. Skapedas:* Hydrogen Generating Plant Based on Methanol Decomposition. In: Fuel Cell Systems. American Chemical Society Washington 1965, S. 318.

[11] *G. R. Frysinger:* Experience with Liquid Hydrocarbon Fuels. In: Proceedings of the 19th Annual Power Sources Conference 18...20 May 1965, Atlantic City. PCS Publication Committee, New Jersey 1965, S. 11...17.

[12] *F. T. Bacon:* Progress Review No. 57: Fuel Cells. Journal of the Institut of Fuel 38(1965)296, S. 406...412.

[13] *C. C. Morrill:* Apollo Fuel Cell System. In: Proceedings of the 19th Annual Power Sources Conference 18...20 May 1965, Atlantic City. PCS Publication Committee, New Jersey 1965.

[14] *B. L. Tarmy* and *G. Ciprios:* Methanol/Air Fuel Cell with a Sulfuric Acid Electrolyte. In: International Conference on Energetics, Rochester N. Y. 1965. Engineering Developments in Energy Conversion. American Society of Mechanical Engineers, New York, 1965.

[15] *H. G. Plust:* Alkohol/Luft-Brennstoffzellen. Allgemeine und praktische Chemie 17(1966)–, S. 219...222.

[16] *H. J. Haase, W. Vielstich, H. G. Plust* und *E. A. Guth:* Methanol-Air Element as Current Source for Sea Markers. In: Seventh International Conference on Lighthouses and Other Aids to Navigation, Rom, May 1965. Bundesministerium für Verkehr, Abteilung Wasserstrassen, Bonn 1965.

[17] *M. Apothéloz:* Die provisorische Fernsehstation Gebidem. Techn. Mitt. PTT 44(1966)6, S. 192...193.

[18] *F. T. Bacon:* Hydrogen as a Fuel. Chemical Engineering Progress 59(1963)10, S. 39...40.

[19] *O. Lindström:* Bränslecellsystem för fordonsdrift. Teknisk Tidskrift 96(1966)18, S. 439...446.

[20] *H. G. Plust:* Automobilantrieb mit Brennstoffzelle. Automobil-Revue 61(1966)48, S. 33.

[21] *S. S. Tomter* and *A. P. Antony:* The Hydrazine Fuel Cell System. In: Fuel Cells. Edited by Chemical Engineering Progress. American Institut of Chemical Engineers, New York 1963, S. 22...31.

Adresse des Autors:
Dr. *H. G. Plust,* AG Brown, Boveri & Cie., 5400 Baden.