

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum

17. Januar 2013 (17.01.2013)



W I P O I P C T



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/007817 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 8/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/063784

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juli 2012 (13.07.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 201 1 107 185.0 13. Juli 201 1 (13.07.201 1) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NOACK, Jens**
[DE/DE]; Reißweg 14, 76327 Pfinztal (DE). **BERGER,
Thomas** [DE/DE]; Karlsruherstr. 97, 76327 Pfinztal (DE).

TÜBKE, Jens [DE/DE]; Ruhsteinweg 17, 76337
Waldbronn (DE). **PINKWART, Karsten** [DE/DE];
Taubenstr. 17, 76327 Pfinztal (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING MEINIG & PARTNER GbR**;
Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

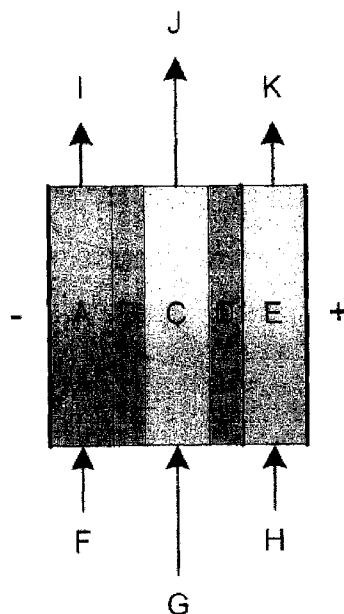
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AIR-BREATHING FUEL CELL AND CELL STACK FOR THE OXIDATION OF IONS USING OXYGEN

(54) Bezeichnung : LUFTATMENDE BRENNSTOFFZELLE UND ZELLSTAPEL FÜR DIE OXIDATION VON IONEN MIT
SAUERSTOFF

Figur 1



(57) Abstract: The invention describes an air-breathing fuel cell for the oxidation of ions using air or oxygen, with an anode half-cell and a cathode half-cell. Situated between the half-cells is a first ion-conducting membrane and a second ion-conducting membrane, and the second ion-conducting membrane is coated, at least in certain sections, on the side facing the cathode half-cell with a catalyst for reducing oxygen. According to the invention, the air-breathing fuel cell is characterized in that an oxidation zone for the oxidation of ions with negative Standard electrode Potential is provided between the ion-conducting membranes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt eine luftatmende Brennstoffzelle für die Oxidation von Ionen mit Luft oder Sauerstoff mit einer Anodenhalbzelle und einer Kathodenhalbzelle. Zwischen den Halbzellen ist eine erste ionenleitende Membran und eine zweite ionenleitende Membran angesiedelt und die zweite ionenleitende Membran ist zumindest bereichsweise auf der zur Kathodenhalbzelle gewandten Seite mit einem Katalysator für die Reduktion von Sauerstoff beschichtet. Erfindungsgemäß ist die luftatmende Brennstoffzelle dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den ionenleitenden Membranen eine Oxidationszone für die Oxidation von Ionen mit negativem Standardelektrodenpotential vorgesehen ist.

WO 2013/007817 A1

TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Luftatmende Brennstoffzelle und Zellstapel für die Oxidation von Ionen mit Sauerstoff

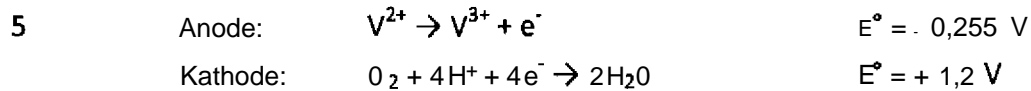
5 Die Erfindung beschreibt eine luftatmende Brennstoffzelle für die Oxidation von Ionen mit Luft oder Sauerstoff mit einer Anodenhalbzelle und einer Kathodenhalbzelle. Zwischen den Halbzellen ist eine erste ionenleitende Membran und eine zweite ionenleitende Membran angesiedelt und die zweite ionenleitende Membran ist zumindest bereichsweise auf der zur Kathoden halbzelle gewandten Seite mit einem Katalysator für die Reduktion von Sauerstoff beschichtet. Erfindungsgemäß ist die luftatmende Brennstoffzelle dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den ionenleitenden Membranen eine Oxidationszone für die Oxidation von Ionen mit negativem Standardelektrodenpotential vorgesehen ist.

10 Ein typisches Beispiel für eine luftatmende Brennstoffzelle aus dem Stand der Technik ist die Vanadium/Luft-Brennstoffzelle (DE 692 17 725 T2), hier als Redox-Batterie bezeichnet. Bei dieser speziellen Ausführung wird an der Anode zweiwertiges Vanadium zu dreiwertigem oxidiert, wobei an der Kathode

15

Sauerstoff reduziert wird und mit Protonen zu Wasser reagiert.

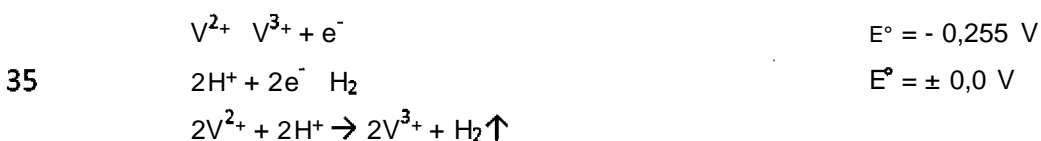
Die chemischen Reaktionen sind die folgenden:



10 In diesem Fall besteht die elektrochemische Zelle aus zwei Halbzellen, die durch eine ionenleitende (hier: protonenleitende) Membran getrennt sind. An der Kathode erfolgt die Sauerstoffreduktion unter Zuhilfenahme eines Katalysators an einer Kohlenstoffelektrode. Die Katalysator/Kohlenstoffmischung ist auf die Kathodenseite der Membran aufgebracht (Membranelektroden-
 15 trodeneinheit) und steht in Kontakt mit einer aus Kohlenstoff bestehenden Gasdiffusionsschicht, die wiederum mit einer Kohlenstoffplatte in Kontakt steht. Die Anodenhalfzelle besteht aus einer Kohlenstoffplatte, die mit einem porösen Kohlenstoffmaterial in Kontakt ist. Das poröse Kohlenstoffmaterial dient zur Vergrößerung der Oberfläche und damit zur Erhöhung der Leistungsdichte. Das poröse Kohlenstoffmaterial, typischerweise ein Graphitfilz, steht in Kontakt mit der Membran, die auf der Anodenseite keine Katalysator-
 20 beschichtung besitzt.

25 Ferner wird in diesem Beispiel aus dem Stand der Technik durch die Anodenhalfzelle eine saure Lösung aus zweiwertigen Vanadiumionen gepumpt, während durch die Kathodenhalfzelle Luft hindurch geleitet wird. Es stellt sich eine Klemmspannung zwischen den Kohlenstoffelektroden der beiden Halbzellen ein. Wird der Stromkreis geschlossen, fließen Elektronen von der Anode über den Verbraucher zur Kathode.

30 Die ionenleitende Membran ist nicht 100 % dicht gegenüber den Medien, so dass die saure Lösung aus zweiwertigen Vanadiumionen durch die Membran an die aufgebrachte Katalysatorschicht gelangt. Dabei findet aufgrund der Potentialunterschiede der Teilreaktionen folgende Reaktion an Edelmetallpartikeln statt:



Durch die Entstehung von gasförmigem Wasserstoff in der Katalysatorschicht erfolgt eine Veränderung dieser durch z.B. Ablösen einzelner Partikel, was dazu führt, dass die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktionsreaktion und damit die Gesamtleistung der Zelle rasch abnimmt. Zusätzlich wird dieser Effekt durch Stromfluss durch die Zelle und mit einhergehender Elektromigration von Vanadiumionen zur Kathode beschleunigt.

Dieses Problem wurde durch die Bereitstellung der luftatmenden Brennstoffzelle gemäß Anspruch 1 und des Zellstapels gemäß Anspruch 10 und die Verwendung der luftatmenden Brennstoffzelle gemäß Anspruch 11 gelöst. Die Ansprüche 2-9 beschreiben vorteilhafte Ausführungsformen der luftatmenden Brennstoffzelle.

Generell muss verhindert werden, dass Ionen mit negativem Standardredoxpotential zur Katalysatorschicht gelangen können. Am Beispiel von Vanadiumionen muss verhindert werden, dass zweiwertige Vanadiumionen bis zur Edelmetallkatalysatorschicht gelangen können. Dreiwertige Vanadiumionen entwickeln an Platin kein Wasserstoff, da das Standardpotential positiv ist.

Dies wird durch die erfindungsgemäße luftatmende Brennstoffzelle für die Oxidation von Ionen mit Luft oder Sauerstoff mit einer Anodenhalbzelle und einer Kathodenhalbzelle erreicht, wobei zwischen den Halbzellen eine erste ionenleitende Membran und eine zweite ionenleitende Membran angesiedelt ist und die zweite ionenleitende Membran zumindest bereichsweise auf der zur Kathodenhalbzelle gewandten Seite mit einem Katalysator für die Reduktion von Sauerstoff beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den ionenleitenden Membranen eine Oxidationszone für die Oxidation von Ionen mit negativem Standardredoxpotential vorgesehen ist. Die ionenleitende Membran kann als protonenleitende Membran ausgestaltet sein. Durch die Oxidationszone wird erfolgreich verhindert, dass Ionen mit negativem Standardredoxpotential zur Katalysatorschicht gelangen können.

In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die luftatmende Brennstoffzelle dadurch gekennzeichnet, dass in der Anodenhalbzelle Ionen enthalten sind,

welche bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus V^{2+} , U^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} , In^{2+} , In^{+} , Cr^{2+} , Eu^{2+} , $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{-}$, $H_2PO_2^{-}$, HPO_3^{2-} , SO_3^{2-} , BH_4^{-} , Sn^{2+} , $H_2SnO_2^{-}$, AsO_2^{-} , SbO_2^{-} .

5 Die luftatmende Brennstoffzelle kann in der Kathodenhalbzelle Sauerstoff und/oder Luft enthalten.

10 Die Oxidationszone der luftatmenden Brennstoffzelle kann eine Lösung, bevorzugt eine saure Lösung, eine basische Lösung oder eine neutrale Salzlösung, besonders bevorzugt Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure bzw. Natronlauge oder Kalilauge und/oder eine Salzlösung von Natriumchlorid und/oder Kaliumchlorid enthalten.

15 Die Oxidationszone kann erfindungsgemäß eine Zuleitung und eine Ableitung (d.h. eine Zutrittsöffnung und eine Austrittsöffnung) enthalten, welche die Verbindung mit einem Vorratsbehälter ermöglicht. Zusätzlich kann in eine Pumpe in dem Kreislauf für Zirkulation sorgen.

20 Mit zunehmender Betriebszeit werden sich in der Oxidationszone Ionen (z.B. Vanadium-Ionen) aus der Anodenhalbzelle ansammeln und sich deren Konzentration erhöhen. Spätestens kurz vor Erreichen der Löslichkeitsgrenze der Ionen kann die Lösung durch eine Lösung ohne oder mit weniger Ionen ersetzt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die kontinuierliche Abtrennung von Ionen aus der Lösung um ein Ausfallen der Ionen in der Lösung zu verhindern.

25 Die Detektion der Ionenart und Ionenkonzentration kann an beliebiger Stelle erfolgen, bevorzugt innerhalb eines Kreislaufs zwischen Oxidationszone und einem Vorratsbehälter für eine Ionenlösung.

30 In einer erfindungsgemäßen Ausgestaltungsform enthält die Oxidationszone ein Oxidationsmittel, bevorzugt Sauerstoff und/oder Luft. Da die ionenleitenden Membranen eine Diffusion von Ionen (z.B. V^{2+} -Ionen) nicht vollständig verhindern können, könnten diese von der Anodenhalbzelle zur Kathodenhalbzelle und damit zum Katalysator gelangen. Ein geeignetes Oxidationsmittel in der Oxidationszone kann die Ionen oxidieren (z.B. V^{2+} -Ionen zu V^{3+} -Ionen) und dadurch verhindern, dass die reduzierenden Ionen zum Katalysator der Kathodenhalbzelle gelangen. Dies kann z.B. durch eine Spülung mit

35

Luftsauerstoff als Oxidationsmittel geschehen.

Erfindungsgemäß kann die Oxidationszone auch eine poröse Hilfelektrode enthalten, welche ein Standardelektrodenpotential aufweist, das die Oxidation der Ionen ermöglicht.

In einer bevorzugten Ausgestaltungsform ist die Oxidationszone über eine Zuleitung und Ableitung mit einem Detektor verbunden und/oder enthält einen Detektor. Hierbei ist der Detektor für die Bestimmung der Art und Konzentration an Reduktionsmittel in der Oxidationszone geeignet. Durch eine Detektion der Konzentration und Art der Ionen kann eine Regelung der Zufuhr an Oxidationsmittel (z.B. Luftsauerstoff) erfolgen. Die Detektion von Ionen in der Oxidationszone (z.B. V^{2+} und V^{3+}) kann in der Lösung zum Beispiel durch UV-VIS-Spektrometrie oder durch Messung des Potentials zwischen einer Referenzelektrode und einer Kohlenstoffelektrode erfolgen. In einer besonders bevorzugten Ausgestaltungsform ist der Detektor also ein UV/VIS-Spektrometer und/oder ein Spannungsmessgerät.

Die Anodenhalbzelle der luftatmenden Brennstoffzelle kann eine Kohlenstoffplatte und ein poröses Kohlenstoffmaterial, bevorzugt ein Graphitfilz, enthalten, wobei das poröse Kohlenstoffmaterial die Kohlenstoffplatte und die erste ionenleitende Membran kontaktiert.

Die Kathodenhalbzelle enthält bevorzugt eine Kohlenstoffplatte und eine aus Kohlenstoff bestehende Gasdiffusionsschicht, wobei die aus Kohlenstoff bestehende Gasdiffusionsschicht die Kohlenstoffplatte und die zweite ionenleitende Membran kontaktiert.

Der Katalysator der luftatmenden Brennstoffzelle kann ausgewählt sein aus der Gruppe der Edelmetalle, insbesondere Platin, Ruthenium, Palladium und Rhodium, sowie deren Legierungen.

Die Ionenlösung der Anionenhalbzelle kann durch eine Zuleitung und eine Ableitung (d.h. eine Zutrittsöffnung und eine Austrittsöffnung) mit einem Vorratsbehälter verbunden sein. Für die Zirkulation an Ionenlösung kann der Kreislauf eine Pumpe enthalten.

In einer erfindungsgemäßen Ausgestaltungsform enthält die Kathodenhalbzelle eine Zuleitung und Ableitung (d.h. eine Zutrittsöffnung und eine Austrittsöffnung) für Luft bzw. Sauerstoff. Hierbei kann Luft bzw. Sauerstoff von einer Quelle über ein Ventil über die Zutrittsöffnung in die Kathodenhalbzelle gelangen. Mit Zunahme an Betriebszeit der Zelle und mit Zunahme der Konzentration an Ionen in der Oxidationszone werden vermehrt Ionen in die Kathodenhalbzelle gelangen. Durch entstandenes Wasser werden diese mit dem Luft bzw. Sauerstoffstrom über die Austrittsöffnung in einen Abscheidungs-
5 tank geleitet.

Die Luft bzw. der Sauerstoff können von dem Abscheidungstank weiter in den Vorratstank für Oxidationsmittel geleitet werden um verbrauchtes Oxidationsmittel zu regenerieren (Oxidation durch Sauerstoff). Überschüssige Luft/Sauerstoff kann über eine Abluftöffnung im Vorratstank für Oxidations-
10 mittel austreten.

Die erfindungsgemäße luftatmende Brennstoffzelle kann durch Stapeln von mehreren einzelnen Zellen zu einem Zellstapel (Stack) zusammengefügt werden. Die Zellstapel können hierbei parallel oder in Serie elektrisch verschaltet werden. Die einzelnen Zellen können so elektrisch verschaltet werden, dass die Zellstapelspannung die Summe der Einzelzellspannungen der Zellen ist.
20

Im Sinne der Erfindung kann die luftatmenden Brennstoffzelle oder der Zellstapel als Batterie verwendet werden.
25

Anhand der nachfolgenden Figuren und Beispiele soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier dargestellten spezifischen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

Figur 1 skizziert den Aufbau einer erfindungsgemäßen Ausgestaltung einer luftatmenden Brennstoffzelle.
30

Figur 2 skizziert ein bevorzugtes System zum Betrieb einer bevorzugten Ausführung der luftatmenden Brennstoffzelle.
35

Figur 3 illustriert die Ergebnisse eines Entladeversuches einer erfindungsge-

mäßigen luftatmenden Brennstoffzelle.

Figur 4 fasst das Ergebnis der experimentell ermittelten Zellspannung und des ermittelten Nernstpotentials im Hohlraum einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle zusammen,

Figur 1 stellt den Aufbau einer erfindungsgemäßen luftatmenden Brennstoffzelle dar. Die Brennstoffzelle enthält eine Anodenhalbzelle A und eine Kathodenhalbzelle E. Zwischen den beiden Halbzellen A, E ist eine erste ionenleitende Membran B und eine zweite ionenleitende Membran D angesiedelt, Die erste ionenleitende Membran B ist an der zur Kathodenhalbzelle E gewandten Seite der Anodenhalbzelle A angeordnet während die zweite ionenleitende Membran D an der zur Anodenhalbzelle A gewandten Seite der Kathodenhalbzelle E angeordnet ist. Die ionenleitende Membran D enthält kathodenseitig eine BeSchichtung mit Katalysator für die Reduktion von Sauerstoff. Zwischen den ionenleitenden Membranen B, D ist eine Oxidationszone C für die Oxidation von Ionen mit negativem Standardelektrodenpotential lokalisiert. Darüberhinaus enthält die Anodenhalbzelle A eine Zutrittsöffnung F und eine Austrittsöffnung I für eine Ionenlösung, die Kathodenhalbzelle E enthält eine Zutrittsöffnung H und eine Austrittsöffnung K für Luft/Sauerstoff und die Oxidationszone C enthält eine Zutrittsöffnung G und eine Austrittsöffnung J für eine oxidierende Lösung (z.B. eine saure oder basische Lösung enthaltend Luftsauerstoff),

Figur 2 beschreibt ein bevorzugtes System zum Betrieb der erfindungsgemäßen luftatmenden Brennstoffzelle. Die Brennstoffzelle ist aufgebaut wie in Figur 1 beschrieben. Im Betrieb wird aus einem Vorratstank für eine Ionenlösung L die Ionenlösung über die Pumpe P1 durch die Eintrittsöffnung F in die Anodenhalbzelle A und aus der Austrittsöffnung I wieder zurück in den Vorratstank L gepumpt. Aus einem Vorratstank für eine saure oder basische Lösung N wird die Lösung über die Pumpe P2 durch die Messstelle M (z.B. ein UV/VIS-Spektrometer) durch die Eintrittsöffnung G die Oxidationszone C und aus der Austrittsöffnung J zurück in den Vorratstank N gepumpt. Über eine Quelle von Luft/Sauerstoff Q wird durch das Ventil V über die Eintrittsöffnung H die Luft/der Sauerstoff in die Kathodenhalbzelle E geleitet und durch die Austrittsöffnung K und in einen Tank O zur Abscheidung von Was-

ser/Metallionen/Luft geleitet. Der Tank O enthält eine Austrittsöffnung für Luft/Sauerstoff, durch welche Luft/Sauerstoff optional zum Vorratstank für die saure oder basische Lösung N geführt werden kann um die Lösung mit Luft/Sauerstoff zu sättigen. In diesem Fall enthält der Vorratstank N eine Abluftöffnung S, welche überschüssige Luft/Sauerstoff abführt und den Gasdurchfluss gewährleistet.

Figur 3 beschreibt die Zellspannung und Potentiale einer luftatmenden Vanadium/Sauerstoff Brennstoffzelle mit zwei Membranen und Zwischenraum. Mit Beginn der Messung und damit des Stromflusses sank die Zellspannung von 1,35 V auf 0,85 V. Nach 8 Stunden wurde die Entladeschlussspannung von 0 V erreicht. Die entnommene Kapazität betrug ca. 8 Ah, was 93 % des theoretischen Wertes darstellte. Das gemessene Nernstpotential im Hohlraum hatte zu Beginn einen Wert von ca. +0,25 V, fiel rasch auf einen Wert von ca. 70 mV, um im weiteren Verlauf schließlich wieder anzusteigen.

Figur 4 beschreibt die Zellspannung und das Nernstpotential im Hohlraum einer luftatmenden Vanadium/Sauerstoff Brennstoffzelle unter Variation des Volumenstroms von Luft als Oxidationsmittel für Vanadiumionen im Flüssigkeitskreislauf des Hohlraumes C. Die Luftdurchspülung des Hohlraumes C wurde ca. 7 Minuten nach der Entladung abgestellt und erst ca. 14 Minuten später wieder angestellt. Nach Abstellen der Luftdurchspülung sinkt das Potential drastisch fast auf 0 ab um nach erneutem Anstellen wieder anzusteigen.

Beispiel 1

Nach dem Schema in Figur 1 wurde eine Zelle mit 51 cm² geometrisch aktiver Membranfläche aufgebaut. Die Membranelektrodenheit bestand aus NAFION* 117 (DuPont, USA) mit einer einseitigen Beschichtung aus einer Mischung von Platin und Kohlenstoff. Die Platinbeladung entsprach 2 mg/cm². Die Membran zwischen Anodenhalbzelle und Hohlraum war NAFION* 117 (DuPont, USA). Eine Gasdiffusionselektrode (25 BC, SGL-Carbon, Deutschland) befand sich zwischen der beschichteten Seite der Membranelektrodenheit und einer Graphitkompositplatte (PPG 86, Eisenhuth, Deutschland) mit Durchflusskanälen. Eine Graphitkompositplatte vom gleichen Typ, ohne Durchfluss-

kanäle wurde als Elektrode in der Anodenhalbzelle eingesetzt. Zwischen Graphitkompositplatte und Membran befand sich ein 5 mm dicker Graphitfilz (GFA5, SGL-Carbon, Deutschland). Der Hohlraum zwischen Anodenhalbzelle und Kathodenhalbzelle hatte eine Dicke von 30 mm und erlaubte die Platzierung je einer Glaskohlenstoffelektrode und einer $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Referenzelektrode. Die beiden Halbzellen und der Hohlraum besaßen Zu- und Ableitungen für flüssige Medien. Die Anodenhalbzelle wurde mit 200 mL einer Lösung aus 1,6 M VSO_4 in 2 M H_2SO_4 und 0,05 M H_3PO_4 aus einem Vorratsbehälter kontinuierlich durchspült. Die theoretische Kapazität betrug 8,6 Ah. Der Hohlraum wurde aus einem Vorratsbehälter mit einer wässrigen 2 M H_2SO_4 kontinuierlich durchspült. Die Schwefelsäurelösung wurde im Vorratsbehälter mit Luft durchspült. Durch die Kathodenhalbzelle wurde mit Hilfe eines Masendurchflussreglers Luft mit einem Volumenstrom von 60 mL/min in einen Vorratsbehälter geleitet. Der Vorratsbehälter diente zum Auffangen von entstandenem Wasser. Die Entladeversuche erfolgten mit einem Potentiostaten (Modulab, Solartron, USA) mit nachgeschaltetem Verstärker (Boost 12V/20A, Solartron, USA) bei einem Entladestrom von 1 A. Das starke Abfallen des Nernstpotentials zu Beginn der Messung (siehe Figur 3) kann mit einer verstärkten Zunahme an zweiwertigen Vanadiumionen im Hohlraum durch Elektromigration unter Stromfluss erklärt werden. Die Zunahme der Konzentration an bivalentem Vanadium erfolgte bis zum Gleichgewicht der Oxidation zum trivalenten Vanadium durch die Spülung der Lösung mit Luftsauerstoff. Das weitere Ansteigen des Potentials und damit die Abnahme der Konzentration an bivalentem Vanadium erfolgte durch die Abnahme der Konzentration an bivalentem Vanadium im Anolyten.

Beispiel 2

In einem weiteren Experiment wurde die Luftdurchspülung der gemäß Beispiel 1 hergestellten Brennstoffzelle nach einer Entladezeit von ca. 7 Minuten abgestellt. Ab diesem Zeitpunkt fiel das Potential bis auf einen kritischen Wert von ca. -0,05 V. Die Wiederaufnahme der Luftdurchspülung ließ bivalentes Vanadium (V^{2+}) oxidieren und das Potential wieder steigen (siehe Figur 4). Der Versuch wurde unmittelbar danach wiederholt, allerdings die Luftzufuhr nicht vollständig abgeschaltet, sondern der Volumenstrom vermindert und schließlich wieder erhöht.

Patentansprüche

5

1. Luftatmende Brennstoffzelle für die Oxidation von Ionen mit Luft oder Sauerstoff mit einer Anodenhalbzelle (A) und einer Kathodenhalbzelle (E), wobei zwischen den Halbzellen (A, E) eine erste ionenleitende Membran (B) und eine zweite ionenleitende Membran (D) angesiedelt ist und die zweite ionenleitende Membran zumindest bereichsweise auf der zur Kathodenhalbzelle (E) gewandten Seite mit einem Katalysator für die Reduktion von Sauerstoff beschichtet ist,

10

dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den ionenleitenden Membranen (B, D) eine Oxidationszone (C) für die Oxidation von Ionen mit negativem Standardelektrodenpotential vorgesehen ist.

15

2. Luftatmende Brennstoffzelle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Anodenhalbzelle (A) Ionen enthalten sind, bevorzugt Ionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V^{2+} , U^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} , In^{2+} , In^+ , Cr^{2+} , Eu^{2+} , $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^-$, $H_2PO_2^-$, HPO_3^{2-} , SO_3^{2-} , BH_4^- , Sn^{2+} , $H_2SnO_2^-$, AsO_2^- , SbO_2^- .

20

3. Luftatmende Brennstoffzelle gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Kathodenhalbzelle (E) und/oder in der Oxidationszone (C) ein Oxidationsmittel enthalten ist, bevorzugt Sauerstoff und/oder Luft.

25

4. Luftatmende Brennstoffzelle gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Anodenhalbzelle (A) eine Kohlenstoffplatte und ein poröses Kohlenstoffmaterial, bevorzugt ein Graphitfilz, enthält, wobei das poröse Kohlenstoffmaterial die Kohlenstoffplatte und die erste ionenleitende Membran (B) kontaktiert.

30

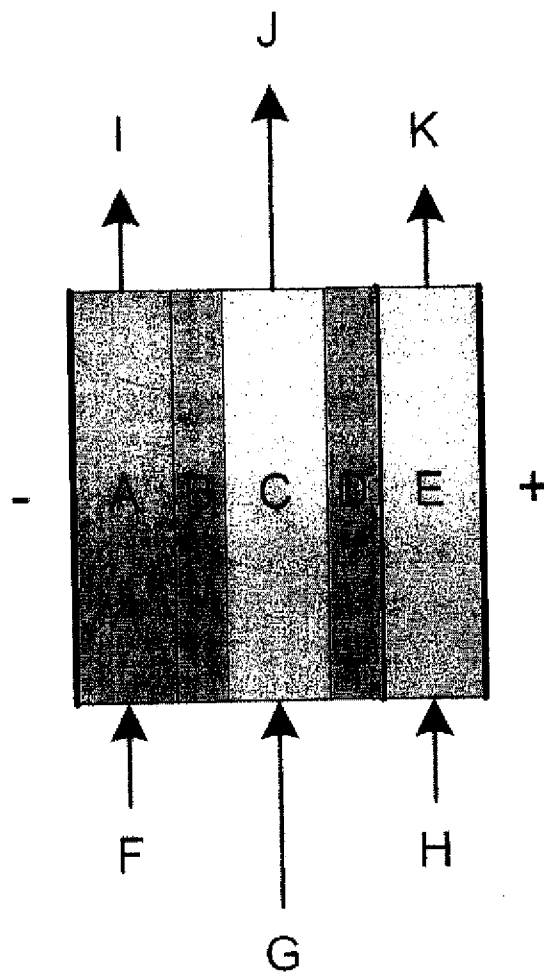
5. Luftatmende Brennstoffzelle gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathodenhalbzelle (E) eine

Kohlenstoffplatte und eine aus Kohlenstoff bestehende Gasdiffusions-schicht enthält, wobei die aus Kohlenstoff bestehende Gasdiffusions-schicht die Kohlenstoffplatte und die zweite ionenleitende Membran (D) kontaktiert.

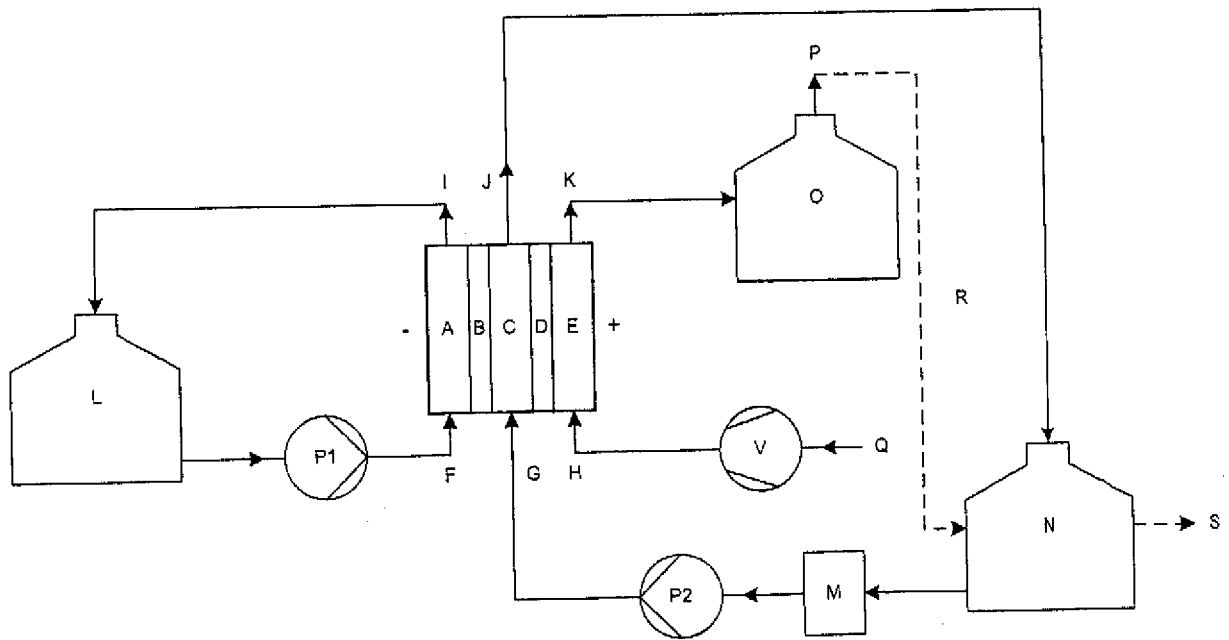
- 5 6. Luftatmende Brennstoffzelle gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationszone (C)
- 10 a) eine saure Lösung, bevorzugt Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure; oder
- b) eine basische Lösung, bevorzugt Natronlauge und/oder Kalilauge; oder
- c) eine neutrale Salzlösung, bevorzugt Natriumchlorid und/oder Kaliumchlorid,
- enthält.
- 15 7. Luftatmende Brennstoffzelle gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationszone (C) eine poröse Hilfelektrode enthält, welche ein Standardelektrodenpotential aufweist, das die Oxidation der Ionen ermöglicht.
- 20 8. Luftatmende Brennstoffzelle gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallen, insbesondere Platin, Ruthenium, Palladium und Rhodium, sowie deren Legierungen.
- 25 9. Luftatmende Brennstoffzelle gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationszone (C) über eine Zuleitung (G) und Ableitung (J) mit einem Detektor (M) verbunden ist und/oder einen Detektor (M) enthält, wobei der Detektor (M) für die Bestimmung der Art und Konzentration an Reduktionsmittel in der Oxidationszone (C) geeignet ist und bevorzugt ein UV/VIS-Spektrometer und/oder ein Spannungsmessgerät ist.

10. Zellstapel aus mehr als einer luftatmenden Brennstoffzelle gemäß einer der vorhergehenden Ansprüche.
11. Verwendung der luftatmenden Brennstoffzelle gemäß einem der Ansprüche 1-9 oder dem Zellstapel gemäß Anspruch 10 als Batterie,

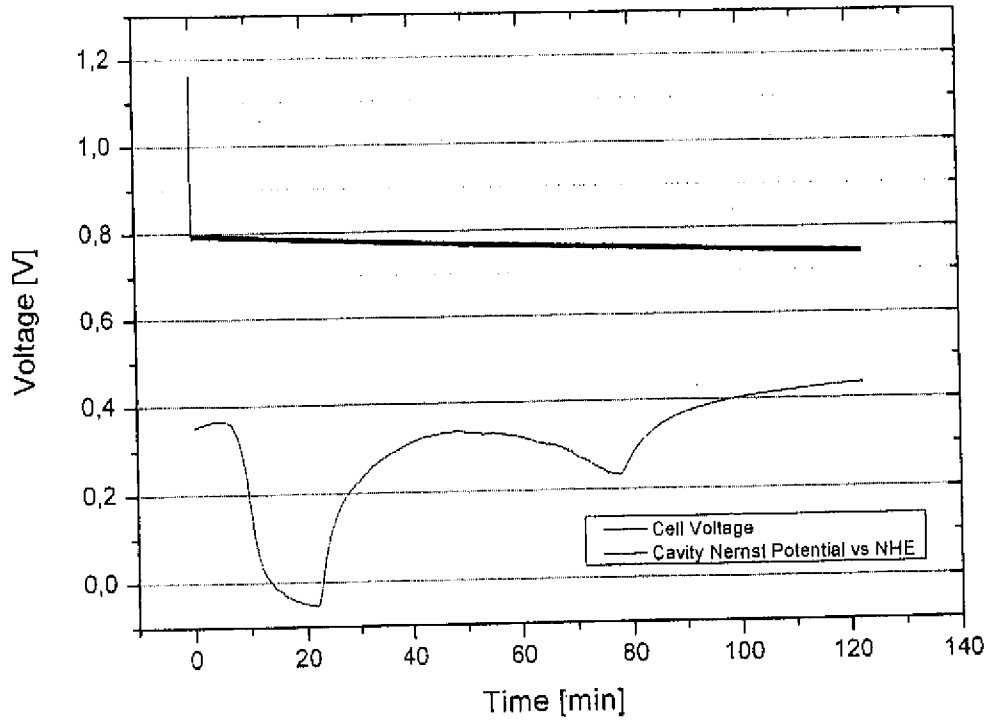
Figur 1



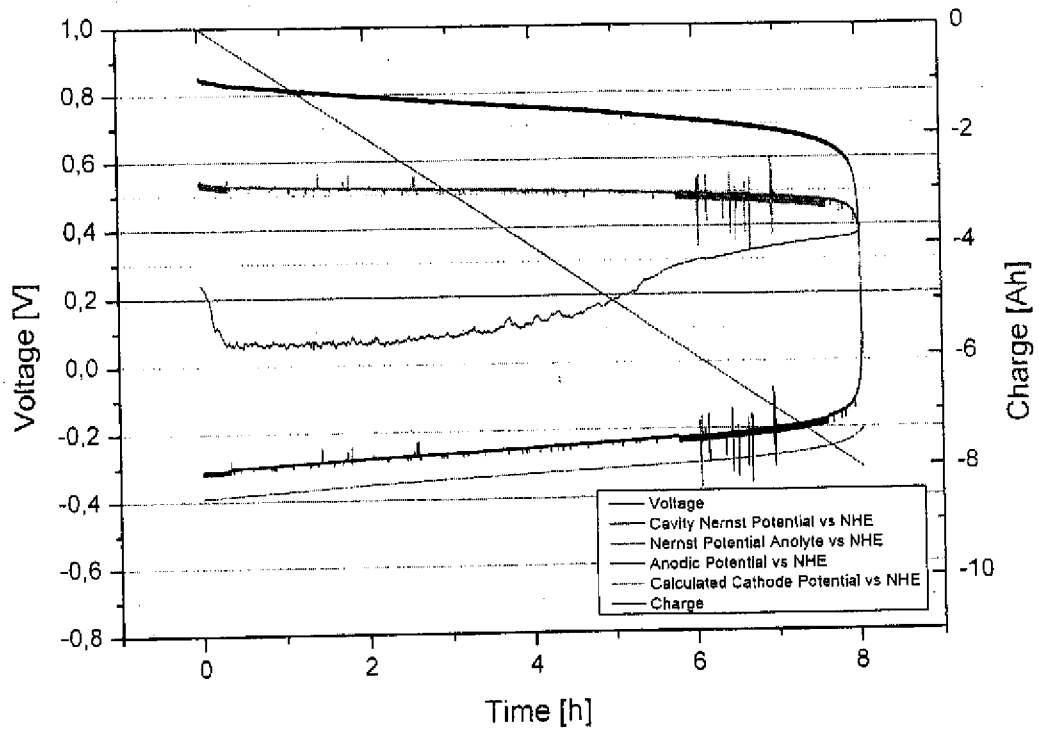
Figur 2



Figur 3



Figur 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/063784
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M8/18
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	DE 692 17 725 T2 (AGENCY IND SCIENCE TECHN [JP] ; KASHIMA KITA ELECTRIC POWER CO [JP]) 17 July 1997 (1997-07-17) cited in the applicati on Cl aims 1-3	1-11
A	----- wo 97/24774 AI (AMENDOLA STEVEN [US]) 10 July 1997 (1997-07-10) Cl aims 1-96 figures 1-8 page 3, line 32 - page 6, line 13 page 17, line 8 - page 18, line 15 page 22, line 28 - page 23, line 8 page 34, lines 3-17 page 35, lines 7-18 ----- -/- .	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2012

Date of mailing of the international search report

05/10/2012

Name and mailing address of the ISA/
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rei ch , Cl aus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/063784

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	wo 2010/094657 AI (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE] ; NOACK JENS [DE] ; TUEBKE JENS [DE] ; PINK) 26 August 2010 (2010-08-26) page 6, line 27 - page 7, line 17 Claims 1-15	1-11
A	----- US 4 048 384 A (CHI LLI ER-DUCHATEL NICOLE ET AL) 13 September 1977 (1977-09-13) column 1, line 39 - column 2, line 10 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/063784
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 69217725	T2	17-07-1997	
		AU 645910 B2	27-01-1994
		AU 1805792 A	10-12-1992
		DE 69217725 DI	10-04-1997
		DE 69217725 T2	17-07-1997
		EP 0517217 AI	09-12-1992
		US 5318865 A	07-06-1994

WO 9724774	AI	10-07-1997	
		AU 728827 B2	18-01 -2001
		AU 1432097 A	28-07 -1997
		CA 2241862 AI	10-07 -1997
		CN 1209219 A	24-02 -1999
		EP 0882310 AI	09- 12-1998
		IL 125126 A	12-01 -2003
		JP 3818669 B2	06- 09-2006
		JP 2000502832 A	07- 03-2000
		NO 982990 A	27-08 -1998
		RU 2186442 C2	27-07 -2002
		US 5804329 A	08- 09-1998
		US 6497973 BI	24-12 -2002
		WO 9724774 AI	10- 07-1997
		ZA 9610870 A	11- 03-1998

WO 2010094657	AI	26-08-2010	
		CA 2751982 AI	26-08-2010
		DE 102009009357 AI	02-09-2010
		EP 2399317 AI	28-12-2011
		JP 2012518247 A	09- 08-2012
		KR 20110126623 A	23-11-2011
		US 2012115069 AI	10- 05-2012
		WO 2010094657 AI	26-08-2010

US 4048384	A	13-09-1977	
		FR 2309046 AI	19-11-1976
		US 4048384 A	13-09-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2012/063784

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M8/18
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal , WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 692 17 725 T2 (AGENCY IND SCIENCE TECHN [JP] ; KASHIMA KITA ELECTRIC POWER CO [JP]) 17. Juli 1997 (1997-07-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3	1-11
A	wo 97/24774 AI (AMENDOLA STEVEN [US]) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1-96 Abbildungen 1-8 Seite 3, Zeile 32 - Seite 6, Zeile 13 Seite 17, Zeile 8 - Seite 18, Zeile 15 Seite 22, Zeile 28 - Seite 23, Zeile 8 Seite 34, Zeilen 3-17 Seite 35, Zeilen 7-18 ----- -/- .	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. September 2012	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 05/10/2012
--	---

<p>Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde</p> <p style="text-align: center;">Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>	<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p>Rei ch , Cl aus</p>
---	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>wo 2010/094657 AI (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE] ; NOACK JENS [DE] ; TUEBKE JENS [DE] ; PINK) 26. August 2010 (2010-08-26) Seite 6, Zeile 27 - Seite 7, Zeile 17 Ansprüche 1-15</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11
A	<p>US 4 048 384 A (CHILLIER-DUCHATEL NICOLE ET AL) 13. September 1977 (1977-09-13) Spalte 1, Zeile 39 - Spalte 2, Zeile 10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/063784

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 69217725	T2	17-07-1997	AU 645910 B2 27-01-1994
			AU 1805792 A 10-12-1992
			DE 69217725 D1 10-04-1997
			DE 69217725 T2 17-07-1997
			EP 0517217 AI 09-12-1992
			US 5318865 A 07-06-1994

WO 9724774	AI	10-07-1997	AU 728827 B2 18-01-2001
			AU 1432097 A 28-07-1997
			CA 2241862 AI 10-07-1997
			CN 1209219 A 24-02-1999
			EP 0882310 AI 09-12-1998
			IL 125126 A 12-01-2003
			JP 3818669 B2 06-09-2006
			JP 2000502832 A 07-03-2000
			NO 982990 A 27-08-1998
			RU 2186442 C2 27-07-2002
			US 5804329 A 08-09-1998
			US 6497973 B1 24-12-2002
			WO 9724774 AI 10-07-1997
			ZA 9610870 A 11-03-1998

WO 2010094657	AI	26-08-2010	CA 2751982 AI 26-08-2010
			DE 102009009357 AI 02-09-2010
			EP 2399317 AI 28-12-2011
			JP 2012518247 A 09-08-2012
			KR 20110126623 A 23-11-2011
			US 2012115069 AI 10-05-2012
			WO 2010094657 AI 26-08-2010

US 4048384	A	13-09-1977	FR 2309046 AI 19-11-1976
			US 4048384 A 13-09-1977
