

Niedertemperatur-Zink-Schwefel-Batterie^a

Hartmut Helms, Jens Ristau, Holger Kunz und Walter Jansen*

Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, D-26111 Oldenburg, Germany

Zusammenfassung. Hochtemperatur-Metall-Schwefel-Batterien wie z.B. die Natrium-Schwefel-Batterie sind seit längerem bekannt. Dagegen konnte man bisher elementaren Schwefel bei Raumtemperatur wegen seiner Isolatoreigenschaften nicht als Kathodenmaterial in Batterien nutzen, obwohl das wegen seiner geringen atomaren Masse, den niedrigen Kosten und der Ungiftigkeit wünschenswert wäre. Wir konnten zeigen, daß elementarer Schwefel bei Raumtemperatur als ausgezeichnetes Kathodenmaterial in Zink-Schwefel- und Lithium-Schwefel-Batterien dienen kann, weil er an Eisen(II)sulfid-Elektroden in wäßrigen Elektrolyten wie Ammoniumchlorid- oder Natriumchloridlösungen mit großer Geschwindigkeit reduziert wird. Die Ruheklemmspannung einer Zink-Schwefel-Batterie beträgt 0.6 V, die einer Lithium-Schwefel-Batterie etwa 2.5 V. Die Kapazitäten und die Energiedichten übertreffen jene von handelsüblichen Zink-Braunstein-Zellen. In diesem Zusammenhang wird der elektrochemische Umsatz von elementarem Schwefel an Eisen(II)sulfid in Meerwasser diskutiert, welcher auch eine der Energiequellen gewesen sein könnte, die bei der Entstehung des Lebens eine Rolle gespielt haben.

Low-Temperature Zinc-Sulfur Battery

Summary. High-temperature sulfur batteries, for example the sodium-sulfur battery, are well known. However, the positive electrode based on elementary sulfur at room temperature in a metal-sulfur battery could not be constructed because sulfur is known to be an excellent insulator. Due to its low atomic weight, its low cost and its non-toxicity, sulfur would be a desirable material for batteries. We could show that elementary sulfur is an excellent cathode material at room temperature as it is reduced rapidly in aqueous solutions on the surface of iron sulfide electrodes. The open-cell voltage of a zinc-sulfur battery is about 0.6 V, that of a lithium-sulfur battery about 2.5 V. The capacities and specific energies exceed those of commercially available zinc-manganese dioxide batteries. In this context the electrochemical reaction of solid elementary sulfur on iron sulfide surfaces in sea water is discussed which could have been one of the energy sources which played a role in the development of life.

Keywords. Sulfur battery; Sulfur; Iron sulfide; Low-temperature zinc-sulfur battery.

Einleitung

Hochtemperatur-Metall-Schwefel-Batterien wie z.B. die Natrium-Schwefel- oder die Lithium-Schwefel-Batterie sind seit längerem bekannt und Gegenstand intensiver Forschung [1–3]; man erhofft sich von ihnen eine Lösung der

* Corresponding author

^a Herrn Professor Dr. Jürgen O. Metzger zum 60. Geburtstag gewidmet

Batterieprobleme, z.B. bei der Elektrotraktion. Bei den Hochtemperatur-Metall-Schwefel-Batterien wird flüssiger Schwefel bei ca. 350°C als wirksames und preiswertes Kathodenmaterial an Kohleelektroden reduziert. Beschrieben werden auch Lithium- oder Aluminium-Hochtemperaturzellen mit Eisen(II)sulfid oder Pyrit als aktive Elektrodenmaterialien, wobei diese zu metallischem Eisen reduziert werden [4]. Vor kurzem sind von *Licht et al.* [5–7] und *Cairns et al.* [8] elektrochemische Zellen beschrieben worden, in denen kathodisch an cobaltsulfidbeschichteten Elektroden Polysulfidlösungen reduziert werden.

Obwohl Schwefel aufgrund seiner geringen atomaren Masse, seiner Ungiftigkeit und seiner Verfügbarkeit ein attraktives Elektrodenmaterial darstellen würde, scheint er doch bei Raumtemperatur wegen seiner Isolatoreigenschaften nicht für elektrochemische Reaktionen geeignet zu sein. So fanden *Licht et al.* 1993, daß bei Raumtemperatur elementarer Schwefel ein in hohem Grade unlöslicher, isolierender Feststoff ist, so daß nicht erwartet werden kann, daß er sich als brauchbares Elektrodenmaterial erweisen wird [6].

Die schnelle Reduktion feuchten Schwefels an Eisen bzw. Eisen(II)sulfid ist seit langem bekannt. So hatte schon *Nicolas Lémery* im Jahr 1700 einen Versuch beschrieben, bei dem ein mit Wasser angefeuchtetes Eisen-Schwefel-Gemisch bei Raumtemperatur nach einigen Stunden einer heftigen Reaktion zu Eisen(II)sulfid unterliegt [9, 10]. Eisen korrodiert in Gegenwart von feuchtem Schwefel und Schwefelwasserstoff bei *pH* 4–6 sehr schnell unter Bildung von Eisen(II)sulfid, wobei das gebildete Eisen(II)sulfid autokatalytisch auf die Reduktion des Schwefels wirkt [11]. Die sehr guten elektrischen Leitfähigkeiten von Eisen(II)sulfid als auch von Pyrit fördern die Reaktion. Es stellt sich damit die Frage, ob Schwefel, z.B. in wäßrigen Kochsalzlösungen, in Ammoniumchloridlösung oder in Kalilauge, suspendiert an einer Eisen(II)sulfid-Elektrode, mit so hoher Geschwindigkeit reduziert wird, daß er tatsächlich als Kathodenmaterial in elektrochemischen Zellen auch bei Raumtemperatur genutzt werden kann.

Ergebnisse und Diskussion

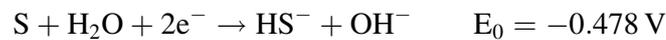
Zur Überprüfung der Hypothese dient eine elektrochemische Zelle mit einer gewöhnlichen Zinkanode als Minuspol und einer Schwefelkathode als Pluspol, wobei sich der feste Schwefel an einer Eisen(II)sulfid-Elektrode in Ammoniumchloridlösung befindet. Zur besseren Elektronenübertragung auf den suspendierten Schwefel kann der Schwefelsuspension fein gepulvertes Eisen(II)sulfid zugesetzt bzw. der Schwefel mit dem fein gepulverten Eisen(II)sulfid vorher fest mit der Eisen(II)sulfid-Elektrode verschmolzen werden. Anstelle einer festen Eisen(II)sulfid-Elektrode kann auch eine Kohleelektrode als Ableitelektrode verwendet werden. Es ist dann allerdings erforderlich, eine Mischung von pulverisiertem Eisen(II)sulfid und Schwefel als aktive Kathodenmasse zu verwenden. Die Zinkanode und die Schwefel/Eisen(II)sulfid-Kathode sind durch ein poröses Diaphragma getrennt.

Ruheklemmenspannung

Die Ruheklemmenspannung einer Zelle beträgt etwa 0.60 V. Mißt man die Potentiale der Zinkelektrode und der Eisen(II)sulfid-Schwefel-Elektrode gegen die

Silber-Silberchlorid-Elektrode, so findet man bei einer frisch angesetzten Zelle für die Zinkelektrode – umgerechnet gegen NHE – ein Potential von etwa -0.85 V und für die Eisen(II)sulfid-Schwefel-Elektrode ein Potential von etwa -0.25 V.

Das Potential für die Zinkelektrode ist aufgrund der geringen Konzentration an Zinkionen vor der Belastung mit der *Nernstschen* Theorie erklärbar. Für die Schwefelreduktion in wässriger Lösung werden folgende Normalpotentiale angegeben [12]:



Da die Sulfid- und Hydrogensulfidkonzentration vor der Belastung der Zelle gering sind, sollte nach der *Nernstschen* Theorie das Potential der Eisen(II)sulfid-Schwefel-Elektrode deutlich höher liegen. Eine Modellrechnung soll das verdeutlichen:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}$$

Unter der Annahme $c(\text{HS}^-) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ und $c(\text{OH}^-) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – letzteres durch Messung des *pH*-Wertes am Kathodenelektrolyten bestätigt – ergibt sich:

$$E/\text{V} = -0.478 + \frac{0.059}{2} \log 10^{10} = -0.183$$

Es ist davon auszugehen, daß die Reaktion $\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$ die hauptsächlich ablaufende Reduktionsreaktion ist, da nach einigen Stunden bzw. Tagen Betriebsdauer unter Belastung sowohl ein leichter Geruch nach Ammoniak wie auch nach Schwefelwasserstoff feststellbar ist und der *pH*-Wert sowohl im Kathoden- als auch im Anodenraum mit 8.5 im alkalischen Bereich liegt. Man kann deshalb annehmen, daß im Lauf des Betriebs einer solchen Zelle das Potential der Eisen(II)sulfid-Schwefel-Elektrode absinkt. Diese Überlegungen werden durch Potentialmessungen nach 75 Stunden bei einer Belastung von 25 mA bestätigt: das Potential der Eisen(II)sulfid-Schwefel-Elektrode beträgt -0.32 V.

Spezifische Kapazität und Energiedichte

In einem Modellversuch wurden 4 g Schwefel als aktive Elektrodenmasse eingesetzt und mit 15 g pulverisiertem Eisen(II)sulfid gut vermischt. Die Ruheklemmspannung der Zelle betrug in Ammoniumchloridlösung ($w(\text{NH}_4\text{Cl}) = 20\%$, *pH* = 8) 0.57 V. Die Zelle wurde konstant mit 12 mA belastet, was im Verlauf der ersten 72 Stunden bei einer Arbeitsspannung von 0.49 V möglich war. Im Verlaufe von 168 Stunden sank die Spannung auf 0.44 V ab. Bei kurzzeitiger Aufhebung der Belastung nach 216 Stunden erreichte die Zelle eine Ruheklemmspannung von 0.50 V. Die Zelle konnte weitere 72 Stunden bei 0.4 V betrieben werden. In den folgenden 12 Stunden sank die Spannung auf die Entladeendspannung von 0.20 V ab. Die Zeit-Spannungs-Kurve zeigt Abb. 1.

Bei aktiven Massen von 4 g Schwefel und 8.2 g Zink ergibt sich eine spezifische Kapazität von $12 \text{ mA} \cdot 312 \text{ h} / 0.0122 \text{ kg} = 307 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$. Die Energiedichte bei

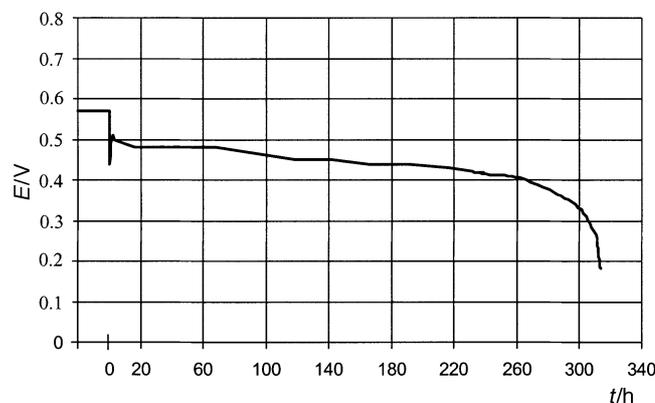


Abb. 1. Entladekennlinie bei einem Laststrom von 12 mA; Kathode: Schwefel/Eisen(II)sulfid-Suspension (4 g Schwefel und 15 g pulverisiertes Eisen(II)sulfid); Anode: Zink; Elektrolyt: Ammoniumchloridlösung ($w(\text{NH}_4\text{Cl}) = 20\%$)

einer Ruheklemmenspannung von 0,57 V beträgt $175 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, bei einer mittleren Arbeitsspannung von 0,45 V $140 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

In einem weiteren Modellversuch wurde die mit gleichen aktiven Massen ausgestattete Zelle mit konstant 25 mA belastet. Die Ruheklemmenspannung betrug 0,60 V. Die Spannung sank zunächst auf 0,40 V ab und erreichte nach 2 Stunden einen Wert von 0,46 V. Diese Arbeitsspannung wurde über 10 Stunden aufrecht erhalten. Im Verlauf von 50 Stunden fiel die Spannung auf 0,4 V. Im Verlauf von weiteren 24 Stunden sank die Spannung auf 0,35 V. Die Zeit-Spannungs-Kurve zeigt Abb. 2. Die spezifische Kapazität beträgt nach 124-stündiger Entladezeit und einer Entladeendspannung von 0,25 V $254 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$. Die Energiedichten errechnen sich bei einer Ruheklemmenspannung von 0,60 V zu $152 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ und bei einer mittleren Arbeitsspannung von 0,40 V zu $101 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

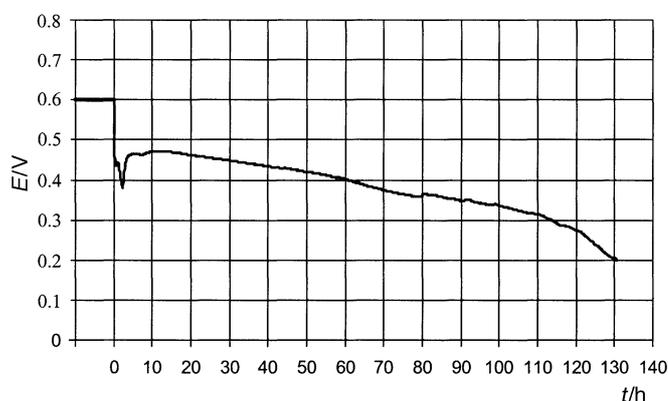


Abb. 2. Entladekennlinie bei einem Laststrom von 25 mA; Kathode: Schwefel/Eisen(II)sulfid-Suspension (4 g Schwefel und 15 g pulverisiertes Eisen(II)sulfid); Anode: Zink; Elektrolyt: Ammoniumchloridlösung ($w(\text{NH}_4\text{Cl}) = 20\%$)

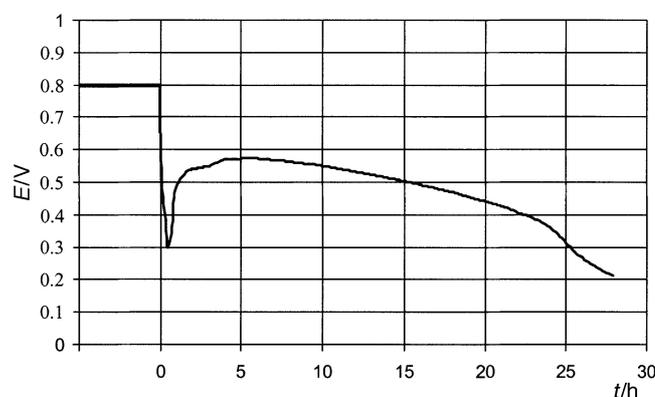
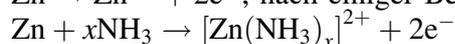


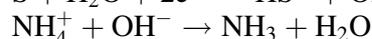
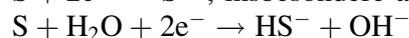
Abb. 3. Entladekennlinie bei einem Laststrom von 50 mA; Kathode: Schwefel/Eisen(II)sulfid-Suspension (1.6 g Schwefel und 8.8 g pulverisiertes Eisen(II)sulfid); Elektrolyt: Natriumchloridlösung ($c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); Anode: Zink; Elektrolyt: Kalilauge ($c(\text{KOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Die Elektrodenreaktionen lassen sich wie folgt formulieren:

Anode: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$; nach einiger Betriebszeit der Zelle:



Kathode: $\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$, insbesondere aber



Es entsteht Ammoniak, der für die Bildung der Zinkamminkomplexe verantwortlich ist.

Bei Verwendung einer Natriumchloridlösung ($c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) als Kathodenelektrolyt und Kalilauge ($c(\text{KOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) als Anodenelektrolyt ergab sich eine Ruheklemmenspannung von 0.80 V. Die höhere Spannung ist verständlich, da für die Reaktion $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{e}^-$ das Normalpotential -1.2 V beträgt [12]. Die Zelle enthielt 1.6 g Schwefel als aktive Elektrodenmasse und 8.8 g pulverisiertes Eisen(II)sulfid. Als Ableitelektrode diente eine Eisen(II)sulfid-Elektrode. Bei einer konstanten Belastung mit 50 mA konnte nach einem kurzzeitigen Spannungsabfall auf 0.30 V in den ersten 20 Stunden eine mittlere Arbeitsspannung von 0.55 V aufrecht erhalten werden. In den folgenden 10 Stunden fiel die Spannung auf 0.44 V ab, in den anschließenden 6 Stunden schnell auf 0.2 V. Die Zeit-Spannungs-Kurve zeigt Abb. 3. Die spezifische Kapazität beträgt nach einer $25\frac{1}{4}$ -stündigen Entladezeit $260 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$, die Energiedichte bei einer Ruheklemmenspannung von 0.80 V $207 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ und bei einer mittleren Arbeitsspannung von 0.49 V $128 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Zink-Schwefel-Zellen mit Kalilauge als Elektrolyt

Es stellt sich die Frage, ob man durch Veränderung des Elektrolyten oder der Elektroden Verbesserungen von Spannung, Kapazität und Energiedichte erreichen kann. Es liegt nahe, auch als Kathodenelektrolyt Kalilauge (mit Natriumchlorid versetzt) zu verwenden. Niedertemperatur-Zink-Schwefel-Batterien mit Kalilauge

oder Natronlauge als Elektrolyt sind aber wegen der Löslichkeit des Schwefels – insbesondere in konzentrierten Laugen – für technische Zwecke nicht brauchbar. So löst Natronlauge mit $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 10.25% Schwefel, Natronlauge mit $c(\text{NaOH}) = 4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 16.96% Schwefel. Dabei entstehen zu etwa 85% Polysulfide und zu etwa 15% Thiosulfat. Die Reaktion kann z.B. wie folgt formuliert werden:



Bei weiterem Schwefelüberschuß werden auch höhere Polysulfide gebildet.

Die Lösungsgeschwindigkeit ist stark von der Konzentration abhängig. So löst konzentrierte Natronlauge Schwefel innerhalb weniger Stunden. 0.1 M Natronlauge wirkt erst nach mehreren Monaten auf Schwefel ein. Für Kalilauge gilt dasselbe wie für Natronlauge [13].

Zwar kann man eine Niedertemperatur-Zink-Schwefel-Batterie mit Kalilauge als Elektrolyten – wie im folgenden gezeigt – erfolgreich betreiben, muß jedoch in Kauf nehmen, daß sich ein Teil des Schwefels aufgrund der Disproportionierung zu Thiosulfat der elektrochemischen Reaktion weitgehend entzieht, ein anderer Teil durch Diffusion der Polysulfidionen in den Anodenraum ebenfalls nicht zur Verfügung steht. Darüber hinaus kommt es zur Ausfällung von Zinksulfid im Anodenraum aufgrund der einwandernden Sulfid- und Polysulfidionen. Dennoch zeigten frisch angesetzte Zink-Schwefel-Zellen mit Kalilauge ($c(\text{KOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) als Elektrolyten bei Belastung mit 50 mA im Verlauf von 40 bis 60 Stunden Betriebsdauer beachtliche spezifische Kapazitäten und Energiedichten, da an Eisen(II)sulfid nicht nur elementarer Schwefel, sondern auch Polysulfidionen, z.B. nach $\text{S}_2^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}^{2-}$, reduziert werden (Abb. 4). Genauere Angaben über die wichtigsten Kenndaten findet man wie für die anderen hier beschriebenen Zellen in Tabelle 1.

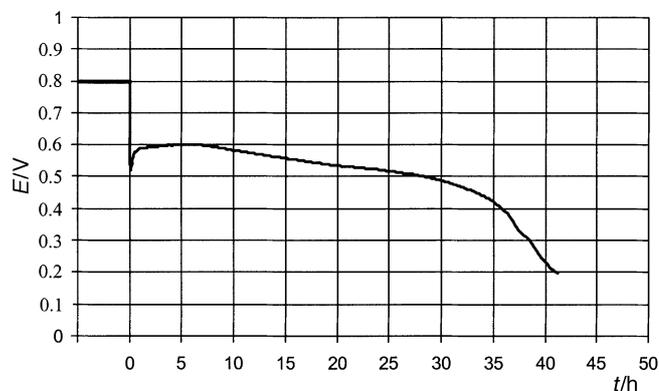


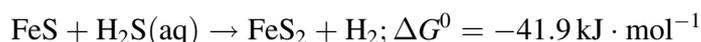
Abb. 4. Entladekennlinie bei einem Laststrom von 50 mA; Kathode: Schwefel/Eisen(II)sulfid-Suspension (1.6 g Schwefel und 8.8 g pulverisiertes Eisen(II)sulfid); Elektrolyt: Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Natriumchloridlösung ($c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); Anode: Zink; Elektrolyt: Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Tabelle 1. Vergleich der Niedertemperatur-Zink-Schwefel-Zellen mit handelsüblichen Zink-Braunstein-Zellen; 1: Kathode: Schwefel-Eisen(II)sulfid-Rost-Suspension (4 g S, 12 g FeS, 4 g FeO(OH) in $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ ($w = 20\%$)), Anode: Zn in $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ ($w = 20\%$); 2: Kathode: Schwefel-Eisen(II)sulfid-Rost-Suspension (5 g S, 10 g FeS, 4 g FeO(OH) in $15 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ ($w = 20\%$)), Anode: Zn in $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ ($w = 20\%$); 3: Kathode: Schwefel-Eisen(II)sulfid-Suspension (1.6 g S, 8.8 g FeS in $\text{NaCl}(\text{aq})$ ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)), Anode: Zn in KOH ($c = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); 4: Kathode: Schwefel-Eisen(II)sulfid-Suspension (1.6 g S, 8.8 g FeS in KOH) ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)), Anode: Zn in KOH ($c = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); 5: Kathode: Schwefel-Eisen(II)sulfid-Festelektrode (1.6 g S, 8.8 g FeS in $\text{KOH}/\text{NaCl}(\text{aq})$) ($c(\text{KOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)), Anode: Zn in KOH ($c = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); 6: Kathode: Schwefel-Eisen(II)sulfid-Festelektrode (3.2 g S, 16 g FeS in $\text{KOH}/\text{NaCl}(\text{aq})$) ($c(\text{KOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)), Anode: Zn in KOH ($c = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Batterietyp	Laststrom (mA)	Aktive Masse (kg)	Spez. Kapazität (Ah · kg ⁻¹)	Ruhe-spannung (V)	Mittlere Arbeits-spannung (V)	Spez. Energie bei Ruhe-spannung (Wh · kg ⁻¹)	Spez. Energie bei Arbeits-spannung (Wh · kg ⁻¹)
Zink-Schwefel-Batterie (1)	12	0.0122	307	0.57	0.45	175	140
Zink-Schwefel-Batterie (2)	25	0.0122	254	0.60	0.40	152	101
Zink-Schwefel-Batterie (3)	50	0.00487	258.7	0.8	0.49	207.0	127.8
Zink-Schwefel-Batterie (4)	50	0.00487	396.3	0.8	0.53	317.0	208.2
Zink-Schwefel-Batterie (5)	50	0.00487	322.4	1.0	0.46	322.4	147.5
Zink-Schwefel-Batterie (6)	50	0.00974	246.4	1.0	0.46	246.4	114.2
VARTA Longlife (No. 3006, 1,5 V, Mignon, R6, AA, UM3)	50	0.00874	88.1	1.5	1.24	132.2	109.1
VARTA ExtraLonglife (No. 4004, 1, 5 V, Mignon, LR 6, AA, AM3, MN 1500)	50	0.01177	181.0	1.5	1.25	271.5	226.2

Ausblick

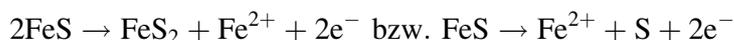
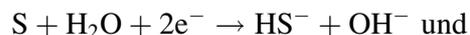
Die schnelle Reduktion des Schwefels an Eisen(II)sulfid bzw. Pyrit könnte auch bei der Bildung einfacher organischer Moleküle im Erdaltertum eine Rolle gespielt haben. So nimmt *Wächtershäuser* [15] in einer Hypothese zur Entstehung des Lebens an, daß die ersten Schritte auf dem Weg zu einem Uroorganismus auf Pyritoberflächen stattgefunden haben, da ein sich entwickelnder Oberflächenmetabolismus deutliche sterische und stochastische Vorteile gegenüber Reaktionen in einer Ursuppe aufweist. Der Hypothese liegt die Beobachtung zu Grunde, daß die vermutlich ältesten Bakterien einen chemolithoautotrophen Stoffwechsel haben und einige Archaeobakterien, z.B. *Pyrodictium*, Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff metabolisieren [14]. Die ursprüngliche Energiequelle könnte die exergonische Pyritbildungsreaktion aus Eisen(II)sulfid und Schwefelwasserstoff gewesen sein, wobei der entstehende Wasserstoff zur Reduktion von Kohlendioxid und damit zur Bildung organischer Moleküle gedient haben könnte [15–18].



In einer Art Umkehrung bzw. Ergänzung dieser Hypothese könnte man annehmen, daß die Reduktion des Schwefels an Eisen(II)sulfid oder Pyrit mit einer elektrochemischen Oxidation von z.B. Wasserstoff, Acetylen oder sogar Methanhydraten an Oberflächen der Eisensulfid- bzw. Pyritstrukturen, wo der Schwefel nicht verfügbar war, verbunden war. Hierbei stünde mit $\text{H}_2 + \text{S} \xrightarrow{\text{FeS}} \text{H}_2\text{S} (\Delta G^0 = -27.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ eine weitere exergonische Reaktion zur Verfügung.

Allerdings ist es außerordentlich unwahrscheinlich, daß Acetylen und Methan selbst bei Temperaturen um 100°C an Eisen(II)sulfid oder Pyrit oxidiert werden können. Selbst die Oxidation von Wasserstoff erscheint wegen der an Eisen(II)sulfid und Pyrit auftretenden Überspannung unwahrscheinlich. Wohl aber könnte die Schwefelreduktion an Eisen(II)sulfid bei gleichzeitiger Oxidation von Eisen(II)sulfid zu Pyrit oder Schwefel an Stellen, wo Schwefel nicht verfügbar ist, ein Energielieferant gewesen sein. *Stetter et al.* beschrieben 1983 mit *Pyrodictium occultum* ein in vulkanischen heißen (100 bis 140°C) Meeresquellen schwefelreduzierendes Archaeobakterium, wobei bei seinem Wachstum die Bildung von Pyrit beobachtet werden konnte [14].

Unsere Untersuchungen zeigten, daß in einer Zelle, die aus einer Eisen(II)sulfid/Schwefel-Elektrode und einer reinen Eisen(II)sulfid-Elektrode in einer Kochsalzlösung ($w(\text{NaCl}) = 3.5\%$) eine Spannung von etwa 0.151 V bestand. Die Elektrodenpotentiale betragen -0.332 V für die FeS/S-Elektrode und -0.181 V für die FeS-Elektrode. Setzt man die Elektrodenreaktionen



voraus, so ist zu erwarten, daß sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Potentiale das Potential der FeS/S-Elektrode zu negativeren und das der FeS-Elektrode zu positiveren Potentialen verschieben sollte. Das ist in der Tat der Fall. Beim Aufheizen der Zelle bis auf 97°C stieg die Ruheklemmenspannung auf 0.283 V an, das Potential der FeS/S-Elektrode stieg auf -0.117 V , das der FeS-Elektrode

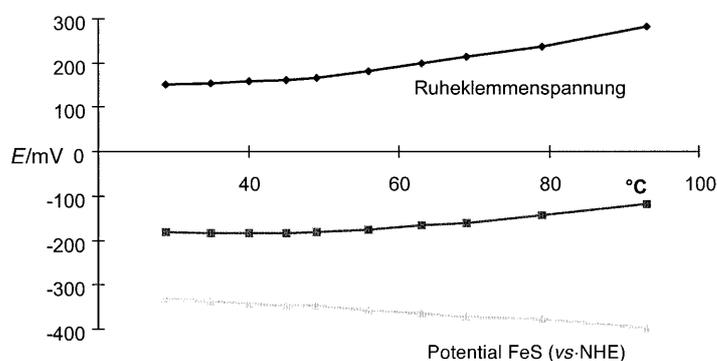


Abb. 5. Abhängigkeit der Ruheklemmenspannung des FeS/S- und des FeS-Elektrodenpotentials von der Temperatur

sank auf -0.398 V (Abb. 5). Unter Belastung bei einem konstanten Widerstand von 12.2Ω zwischen den Elektroden war bei 87°C ein Strom von zunächst 7 mA bei einem Spannungsabfall auf etwa 90 mV zu beobachten. Bei Dauerbetrieb fiel die Spannung nach 90 Minuten auf 62 mV ab, der Stromfluß betrug etwa 5 mA. Zu Beginn der Belastung betrug das Potential der FeS/S-Elektrode -0.195 V, das der FeS-Elektrode -0.288 V. Nach 90 Minuten sank das Potential der FeS/S-Elektrode auf -0.224 V ab, was aufgrund der Bildung von S^{2-} - bzw. HS^- -Ionen nach der Nernstschen Gleichung zu erwarten ist. Bemerkenswerter Weise blieb das Potential der FeS-Elektrode auch nach 90 -minütiger Belastung unverändert bei -0.286 V.

Eisen(II)-Ionen konnten im Elektrolyten in der erwarteten Konzentration nachgewiesen werden. Dagegen konnten wir weder Pyrit noch elementaren Schwefel zweifelsfrei identifizieren. Das unveränderte FeS-Elektrodenpotential macht allerdings deutlich, daß sich Schwefel keinesfalls auf oder in der Nähe der Elektrodenoberfläche befinden kann, was zu einer Potentialänderung hätte führen müssen. Bei Annahme einer Pyritbildung könnte dieser kolloidal in Lösung gegangen sein.

Experimentelles

Zur Herstellung der Zellen wurden sowohl die Eisen(II)sulfid-Elektroden (Höhe 4 cm, ϕ 2.5 cm) als auch das zugesetzte Eisen(II)sulfid-Pulver zur Entfernung von etwa eingeschmolzenen Schwefelresten reduziert, indem es so lange als Kathodenmaterial einer Zinkzelle mit wäßrigem Elektrolyten genutzt wurde, bis kein Stromfluß mehr feststellbar war. Als Anode diente ein Zinkblech (Größe 30 cm^2), das zylindrisch um den Separator (Tonzelle) geformt wurde. In der Versuchsanordnung 1 wurden 4 g pulverisierter Schwefel und 15 g fein gepulvertes Eisen(II)sulfid in die Tonzelle eingebracht und mit Ammoniumchloridlösung ($w(\text{NH}_4\text{Cl}) = 20\%$) zu einer Suspension angerührt. In diese Suspension wurde die Eisensulfidelektrode, eine handelsübliche Eisen(II)sulfid-Stange geeigneter Länge, eingetaucht. Als Anolyt diente ebenfalls die Ammoniumchloridlösung. Zur Herstellung der Elektrode für Versuchsanordnung 2 wurde die Eisen(II)sulfid-Elektrode mittig in eine Schmelze aus gepulvertem Eisen(II)sulfid und Schwefel, die sich in einem Reagenzglas befindet, eingetaucht. Nach dem Erkalten der Schmelze konnte die Elektrode nach vorsichtigem Zerschlagen des Reagenzglases entnommen werden. Ansonsten wurde wie bei Versuch 1 verfahren.

In Versuchsanordnung 3 wurde wie in 1 vorgegangen. Als Elektrolyt wurde im Kathodenraum Natriumchloridlösung ($c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) und im Anodenraum Kalilauge ($c(\text{KOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) bzw. Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) mit Natriumchlorid ($c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) verwendet.

Bei einer technischen Anwendung der Niedertemperatur-Metall-Schwefel-Batterie lassen sich durch Verringerung des Durchmessers der Eisen(II)sulfid-Elektrode und durch Verbesserung der Diaphragmen deutliche Steigerungen der Kapazitäten und Energiedichten erreichen.

Alle Kapazitätssmessungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um Fehler durch eindiffundierenden Sauerstoff zu vermeiden. Zur Aufnahme der Entladekurven diente das Meßprogramm Unimess 2 des Arbeitskreises Dr. *Kappenberg*, Münster, und zur Entnahme des Laststromes eine Konstantstromsenke [19].

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Wiesener K, Garche J, Schneider W (1981) Elektrochemische Energiequellen. Akademie Verlag, Berlin, S 210–237
- [2] Hamann CH, Vielstich W (1998) Elektrochemie II, 3. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim, S 462–464
- [3] Beck F, Euler K-J (1984) Elektrochemische Energiespeicher. VDE-Verlag, Berlin, 1984, S 43–44
- [4] Tischer RP (1983) The Sulfur Electrode. Academic Press, London, S 219–234
- [5] Peramunage D, Dillon R, Licht S (1993) J Power Scourc **45**: 311
- [6] Peramunage D, Licht S (1993) Science **261**: 1029
- [7] Hwang J, Light TS, Licht SJ (1997) Electrochem Soc **144**: 948
- [8] Lessner PM, McLarnon FR, Winnick J, Cairns EJ (1992) J Appl Electrochem **22**: 927
- [9] Lémery N (Amsterdam 1700) Mem Acad France 131
- [10] Helms H, Jansen W (1995) CHEMKON **2**: 165
- [11] Schmitt G (1991) Korrosion **47**: 285
- [12] Handbook of Chemistry and Physics, 56th edn. CRC Press, Cleveland, Ohio, 1975–1976, p D-142
- [13] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (1953) Schwefel – Teil A, 3. Liefg., 8. Aufl. Verlag Chemie, p 710
- [14] Stetter KO (1982) Nature **300**: 258; Stetter KO, König H, Stachebrandt E (1984) System Appl Microbiol **4**: 535
- [15] Wächtershäuser G (1988) System Appl Microbiol **10**: 207
- [16] Popper K (1990) Nature **344**: 387
- [17] Keller M, Blöchl E, Wächtershäuser G, Stetter KO (1994) Nature **368**: 836
- [18] Huber C, Wächtershäuser G (1997) Science **276**: 245
- [19] Jansen W, Helms H (1997) Patentanmeldung vom 12. 12. 1997, Deutsches Patentamt München, Az.: 197 55 351.6

Received July 13, 1999. Accepted (revised) September 14, 1999