



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 15 792 A1** 2004.11.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 15 792.1**
(22) Anmeldetag: **07.04.2003**
(43) Offenlegungstag: **04.11.2004**

(51) Int Cl.⁷: **H01M 8/16**
H01M 8/02, H01M 4/86, H01M 4/92

(71) Anmelder:
**Zentrum für Sonnenenergie- und
Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg
Gemeinnützige Stiftung, 70565 Stuttgart, DE**

(72) Erfinder:
**Garche, Jürgen, Prof. Dr., 89075 Ulm, DE;
Schröder, Uwe, Dr., 17489 Greifswald, DE; Nießen,
Juliane, 18546 Sassnitz, DE; Scholz, Fritz, 15738
Zeuthen, DE**

(74) Vertreter:
**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

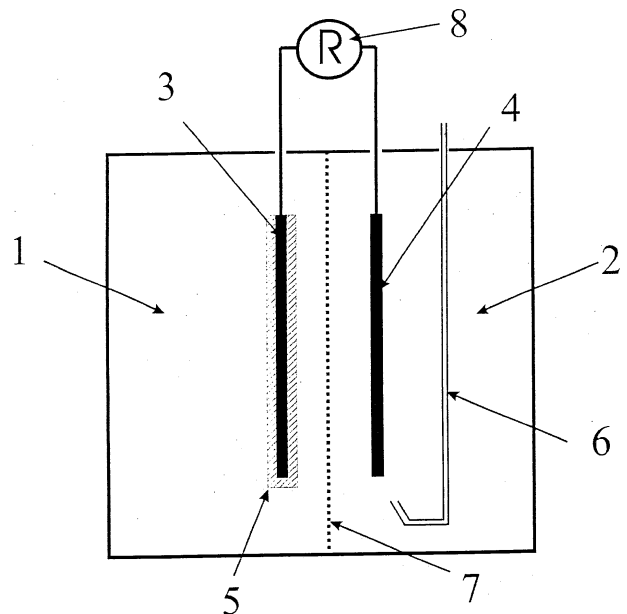
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mikrobielle Brennstoffzelle und Verfahren zur Erzeugung von Strom unter Verwendung dieser**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine mikrobielle Brennstoffzelle, umfassend einen Anodenraum (1) und einen Kathodenraum (2), welche jeweils leitfähige Medien beinhalten, eine im Anodenraum angeordnete Anode (3, 5), eine im Kathodenraum angeordnete Kathode (4) und eine zwischen dem Anodenraum und Kathodenraum angeordnete, ionenleitfähige Membran (7) zur Trennung des Anodenraums von dem Kathodenraum, wobei die Anode ein elektrokatalytisch aktives Material und ein elektrisch leitfähiges Polymer umfasst.

Die erfindungsgemäße Brennstoffzelle eignet sich zur Erzeugung von Strom unter Erzielung erhöhter Stromdichten.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft mikrobielle Brennstoffzellen und ein Verfahren zur Erzeugung von Strom unter Verwendung dieser. Insbesondere betrifft die Erfindung mikrobielle Brennstoffzellen unter Einsatz von Biokatalysatoren enthaltenden Nährmedien, bei denen nicht die Notwendigkeit besteht, gelöste Redoxmediatoren einzusetzen. Die Funktion der Brennstoffzelle beruht dabei auf dem Vermögen der Brennstoffzellenanode, die durch mikrobielle Dissimilationsprozesse freigesetzte Energie direkt in elektrischen Strom zu überführen.

Stand der Technik

[0002] Eine mikrobielle Brennstoffzelle ist eine Form der Biobrennstoffzelle, in der elektrische Energie aus der Umwandlung durch mikrobielle Stoffwechselvorgänge erzeugter Reduktionsäquivalente gewonnen wird. Um dies zu erreichen, müssen Elektronen aus dem Metabolismus der als Biokatalysator dienenden Mikroorganismen auf die Brennstoffzellenanode übertragen werden. Aufgrund der elektrisch isolierenden Eigenschaften der die Mikroorganismen umgebenden Zellmembranen ist jedoch ein direkter Elektronentransfer nicht möglich. Bisher sind im wesentlichen drei unterschiedliche Konzepte bekannt, um diese Barriere zu überwinden.

[0003] Im Falle mikrobieller Brennstoffzellen, die auf der Basis des Gärungsabbaus von Substraten durch Hefen und fermentierende Bakterien arbeiten, werden dem Medium, welches das als Brennstoff dienende Substrat enthält, Redoxmediatoren im Konzentrationsbereich von üblicherweise 10-50 mM zugesetzt, die in die Bakterienzellen eindringen können und somit den Elektronentransfer zur Brennstoffzellenanode gewährleisten.

[0004] So beschreibt Biotechnology Education, Vol. 1 (1990) No. 4: 163-168 eine Demonstrationsbrennstoffzelle unter Verwendung von als Biokatalysator dienenden Kulturen von *Escherichia coli* bzw. *Proteus vulgaris* sowie des Redoxmediators Thionin.

[0005] Ebenfalls auf der Verwendung von *Proteus vulgaris* als Biokatalysator, Thionin als Redoxmediator sowie unterschiedlichen Kohlenhydraten als Substrat basiert der Prototyp einer Brennstoffzelle, vorgestellt in Bull. Korean. Chem. Soc. 21 (2000) 1, 44-48.

[0006] Die Verwendung der künstlichen Elektronenakzeptoren als Redoxmediatoren besitzt eine Reihe substanzieller Nachteile. So ist die mögliche Konzentration des Mediators im Medium durch seine Toxizität stark begrenzt. Eine Erhöhung der Konzentration kann schnell zum Absterben der Bakterienpopulation führen. Ferner stellt der im verbrauchten Substrat verbleibende Mediator ein Umwelt- und Entsorgungsproblem dar. Zusätzlich ist auch der Kostenfaktor nicht zu vernachlässigen, denn bei jeder Neubeschickung der Brennstoffzelle muss der Mediator dem Medium wieder zugesetzt werden. Die unter Einsatz von Redoxmediatoren arbeitenden Biobrennstoffzellen ergeben schließlich nur geringe Stromdichten von 5-20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

[0007] Eine Möglichkeit der teilweisen Überwindung dieser Nachteile besteht in der Verwendung metallreduzierender Bakterien. In diesem Fall dient der terminale Elektronenakzeptor der Bakterien gleichzeitig als Redoxmediator. Auf diesem Prinzip beruhend wird in WO 01/04061 A1 eine Kombination von Stromerzeugung und Abreicherung von organischen Abfallstoffen in Abwässern vorgeschlagen. In US 5,976,719 wird eine mediatorfreie Biobrennstoffzelle vorgeschlagen unter Verwendung elektrochemisch aktiver, eisenreduzierender Bakterien des Stammes *Shewanella putrefaciens*.

[0008] Aufgrund der im Vergleich zu konventionellen, fermentativen Bakterien wie *Escherichia coli* geringen Reproduktions- und Stoffwechselraten dieser auf der Basis der anaeroben Atmung stoffwechselnden Bakterien sind die erzeugten Stromdichten jedoch ebenfalls gering.

[0009] Schließlich wurden Fermentationsprodukte, wie Wasserstoff, Methanol oder Ethanol, für eine in situ Stromerzeugung unter Verwendung von Platinschwarz-Elektroden als elektrokatalytische Anodenmaterialien eingesetzt. Auch hier werden jedoch lediglich Stromdichten von etwa 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ erzielt.

Aufgabenstellung

[0010] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die im Stand der Technik bekannten Probleme zu

überwinden und eine mikrobielle Brennstoffzelle vorzusehen, die ohne die Notwendigkeit gelöster Redoxmediatoren unter Verwendung von Biokatalysatoren aus dem Abbau organischer Verbindungen die Erzeugung von Strom mit erhöhter Stromdichte ermöglicht.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Die oben genannte Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einer mikrobiellen Brennstoffzelle gemäß Anspruch 1 sowie einem Verfahren zur Erzeugung von Strom unter Verwendung einer solchen mikrobiellen Brennstoffzelle gemäß Anspruch 11. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Erfindungsgegenstandes sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist somit eine mikrobielle Brennstoffzelle, umfassend einen Anodenraum und einen Kathodenraum, welche jeweils leitfähige Medien beinhalten, eine im Anodenraum angeordnete Anode, eine im Kathodenraum angeordnete Kathode, und eine zwischen dem Anodenraum und Kathodenraum angeordnete, ionenleitfähige Membran zur Trennung des Anodenraums von dem Kathodenraum, wobei die Anode ein elektrokatalytisch aktives Material und ein elektrisch leitfähiges Polymer umfasst.

[0013] Gemäß der Erfindung hat sich überraschenderweise gezeigt, dass es mittels der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle möglich ist, bei völligem Verzicht auf gelöste Redoxmediatoren eine effektive Umwandlung chemischer Energie in elektrischen Strom zu bewirken, wobei die erzeugten Stromdichten bis zu etwa 1,5 mA/cm² betragen und somit um mehr als eine Größenordnung höher sind als bei den bekannten mikrobiellen Brennstoffzellen.

[0014] Ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle ist dabei der Einsatz einer neuartigen Anode, die ein elektrokatalytisch aktives Material und ein elektrisch leitfähiges Polymer umfasst. Die Stromerzeugung beruht dabei auf den zwei Prinzipien, dass einerseits die Brennstoffzellenanode den Elektronentransfer vom Biokatalysator zur Elektrode vermittelt, und dass andererseits die bei der Fermentation freigesetzten, elektronenreichen Stoffwechselprodukte durch die Anode in situ unter Abführung der Elektronen auf die Elektrode und damit auf den äußeren Stromkreislauf, oxidiert werden.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls ein Verfahren zur Erzeugung von Strom unter Verwendung der erfindungsgemäßen mikrobiellen Brennstoffzelle, wobei der elektrische Strom von der Anode über einen äußeren Stromkreis zur Kathode geleitet wird.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0016] Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer erfindungsgemäßen mikrobiellen Brennstoffzelle.

[0017] Fig. 2 ist ein Diagramm, welches den zeitlichen Verlauf der Stromdichte bei unterschiedlichen Elektrodenzusammensetzungen zeigt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0018] Das für die Anode verwendete, elektrisch leitfähige Polymer wird vorzugsweise aus elektrisch leitfähigen, konjugierten Polymeren und Redoxpolymeren gewählt. Als elektrisch leitfähige Polymere eignen sich insbesondere Polyanilin, Polymethylenblau, Polyneutralrot und Polypyrrol sowie deren halogenierte Derivate. Polyanilin und dessen halogenierte Derivate sind bevorzugt.

[0019] Das elektrokatalytisch aktive Material der Brennstoffzellenanode umfasst vorzugsweise mindestens ein Platingruppenmetall, insbesondere bevorzugt Platin oder Platinschwarz.

[0020] Das elektrokatalytisch aktive Material und das elektrisch leitfähige Polymer können entweder als Komposit oder in Form übereinanderliegender Schichten vorliegen. Ein Beispiel für eine besonders bevorzugte Anode ist eine mit Platin und Polyanilin beschichtete Kohlenstoffelektrode, wobei die Kohlenstoffelektrode beispielsweise ein Kohle-Filz oder Kohle-Papier sein kann. Im Falle der Ausbildung von Schichten des elektrisch leitfähigen Polymeren kann die mit einem elektrokatalytisch aktiven Material beschichtete Elektrode oder eine daraus bestehende Elektrode nach bekannten Methoden beschichtet werden, einschließlich Methoden der Elektropolymerisation, beispielsweise aus einer wässrigen Lösung mit Polyanilin. Bei einem solchen Schichtaufbau verzögert die Polymerschicht zusätzlich die Diffusion von Katalysatorgiften zu der Schicht aus elektrokatalytisch aktivem Material.

[0021] Die Kathode der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle ist von üblicher Bauart und ist insbesondere bevorzugt eine Sauerstoffelektrode.

[0022] Für den Betrieb der erfindungsgemäßen mikrobiellen Brennstoffzelle steht der Anodenraum in geeigneter Weise in Flüssigverbindung mit einem Biokatalysatoren enthaltenden Nährmedium. Als Biokatalysatoren eignen sich insbesondere fermentativ stoffwechselnde Mikroorganismen oder Mischkulturen fermentativ stoffwechselnder Mikroorganismen. Das Nährmedium kann ein synthetisches Nährmedium oder ein natürliches Nährmedium, beispielsweise auf der Basis von Abfallstoffen, Abwässern oder Klärschlamm sein. Die organischen Substanzen in dem Nährmedium bilden den Brennstoff, der durch die Biokatalysatoren, wie Bakterien, abgebaut wird. Als Beispiele möglicher Elektronenlieferanten können der unter den Bedingungen der alkoholischen Gärung freigesetzte Ethanol und das bei der gemischten Säuregärung produzierte Gemisch aus Lactat, Acetat, Succinat, Ethanol sowie Wasserstoff genannt werden.

[0023] Beim Betrieb der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle wird der elektrische Strom von der Brennstoffzellenanode über einen äußeren elektrischen Kreislauf zur Kathode geleitet. Ein Problem beim Einsatz elektrokatalytischer Elektrodenmaterialien, beispielsweise auf der Basis von Platinmetallen, besteht in der Vergiftung des Elektrokatalysators durch mikrobielle Stoffwechselprodukte, was einen Abfall des Stromflusses zur Folge hat. Um dies zu verhindern, und um die Aktivität der Brennstoffzellenanoden über lange Zeiträume aufrechtzuerhalten, wird erfindungsgemäß vorzugsweise ein spezielles Potentialprogramm zur Regeneration der Elektrodenfunktion vorgeschlagen. Die Elektrodenfunktion wird dabei vorzugsweise durch ein der Anode in regelmäßigen Intervallen überlagertes Oxidationspotential regeneriert, wodurch oberflächlich gebundene Verunreinigungen durch Oxidation beseitigt werden. Hierbei wird vorzugsweise ein Potentialpuls mit einem Wert zwischen 0 und 2 V, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 V, angewandt. Die Höhe des Pulspotentials kann in geeigneter Weise in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung gewählt werden. Hierbei ist zu beachten, dass zu geringe Potentiale nicht zum erwünschten regenerativen Effekt führen, und zu hohe Potentiale andererseits zu einer oxidativen Degeneration des elektrisch leitfähigen Polymeren führen können. Geeignete Intervallzeiten für den Potentialpuls können im Einzelfall durch einfache Versuche ermittelt werden und sind beispielsweise 1000 Sekunden. Eine geeignete Pulsdauer kann ebenfalls leicht ermittelt werden und beträgt beispielsweise 5 oder 10 Sekunden.

[0024] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend an einem Beispiel näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

Fig. 1: Aufbau der Brennstoffzelle

[0025] **Fig. 1** zeigt schematisch den Aufbau einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle. Hierbei sind die Anode **3** mit Anodenbeschichtung **5** im Anodenraum **1** angeordnet. Im Kathodenraum **2** befindet sich eine auf dem Prinzip der Sauerstoffelektrode beruhende Kathode **4**. Die Ziffer **6** zeigt eine Sauerstoffzuleitung. Der Anodenraum **1** und der Kathodenraum **2** sind durch eine ionenleitfähige Membran **7** voneinander getrennt. Die Ziffer **8** zeigt einen äußeren Stromkreis mit Belastungswiderständen und/oder Strom-Spannungsmesseinrichtungen. Der Anodenraum **1** steht in Flüssigverbindung mit einem bakterienhaltigen Nährmedium (nicht gezeigt). Beim Betrieb der Brennstoffzelle wird der elektrische Strom von der Anode **3** über den äußeren elektrischen Kreislauf **8** zur Kathode **4** geleitet.

Elektrodenpräparation

[0026] Für die in **Fig. 1** gezeigte Brennstoffzelle wurde eine mit Platin und Polyanilin beschichtete Kohlenstoff-Filzelektrode verwendet. Hierbei wurde die platinisierte Kohlenstoffelektrode durch Elektropolymerisation aus einer wäßrigen Lösung mit Polyanilin als elektrisch leitendes, konjugiertes Polymer modifiziert.

In situ Elektrodenregeneration

[0027] In regelmäßigen Intervallen von 1000 Sekunden wurde der Brennstoffzellenanode ein Potentialpuls zwischen 0,8 und 1 V überlagert.

Biokatalysator

[0028] Als Biokatalysator wurde für dieses Beispiel *Escherichia coli* K12 ausgewählt, ein genetisch veränderter Laborstamm, der zu den Enterobacteriaceen gehört. Alternativ kann aber beispielsweise auch der ebenfalls

zu den Enterobacteriaceen gehörige Stamm *Proteus vulgaris* sowie eine Vielzahl anderer Bakterienstämme und Hefen verwendet werden.

Nährmedien und Stammhaltung

[0029] Als Nährmedium für *Escherichia coli* K12 und *Proteus vulgaris* dient ein für die Kultivierung von Enterobacteriaceen abgestimmtes Flüssigmedium, das auf einen pH von 6.5 eingestellt, sowie nachfolgend autoklaviert (120°C, 200 kPa) wird. Die nachfolgenden Angaben der Medienzusammensetzung beziehen sich auf ein Volumen von 1 Liter: D(+)-Glukose: 10 g, NaHCO₃: 10 g, NaH₂PO₄: 8,5 g, Hefe-Extrakt: 5 g.

[0030] Die Stammhaltung der Bakterien erfolgt auf Agarplatten oder Schrägagarröhrchen (Standard-Nähragar). Die Enterobacteriaceen werden 24 h bei 37°C und anschließend bei 4°C im Kühlschrank gelagert. Kulturen, mit denen über eine längere Zeit gearbeitet wird, werden bei 35°C im entsprechenden Flüssigmedium inkubiert und wurden bei Bedarf in ein frisches Medium überimpft. Die Zellanzucht erfolgt in Erlenmeyerkolben mit jeweils circa 150 ml Medium auf einem Rotationsschüttler.

[0031] Für die anaerobe Kultivierung wird jeweils 1 ml (pro 100 mL Nährmedium) einer aeroben Übernachtskultur in frisches Medium eines Fermentors bzw. der Anodenkammer der Brennstoffzelle bei 37°C inkubiert.

[0032] **Fig. 2** Auswirkung unterschiedlicher Elektrodenzusammensetzungen Diese Abbildung zeigt die Auswirkungen unterschiedlicher Elektrodenzusammensetzungen auf die Stromdichte der Brennstoffzellenanode. Für dieses Beispiel wurde ein Standardflüssigmedium (10 g Glukose/L) mit *E. coli* K12 beimpft und bei einer Temperatur von 37°C unter Rühren anaerob kultiviert. Um die Funktion der Anode zu testen, wurde diese im Fermentor zusammen mit einer durch eine protonenleitende Membran abgetrennte Gegenelektrode sowie einer Referenzelektrode (Ag/AgCl, gesättigt) untergebracht. An der Anode wurde ein konstantes Potential von +0.2 V angelegt und der durch den bakteriellen Metabolismus hervorgerufene Strom registriert. Dieser tritt nach der Anlaufphase als steiler Anstieg des Stromes (exponentielle Phase) in Erscheinung, der Anstieg wird dabei unter anderem durch den Übergang der Mikroorganismen in die stationäre Wachstumsphase begrenzt. Das in **Fig. 2** sichtbare unterschiedlich späte Ansteigen des Stromes ist auf unterschiedlich lange Anlaufphasen der Bakterien zurückzuführen. In einem Intervall von 1000 s wurde die Anode für 10 s bei einem Potential von +1 Volt polarisiert, was sich im Sägezahnmuster der Stromkurven widerspiegelt.

[0033] Als Arbeitselektrodenbasis diente eine Kohlenstoff-Filzelektrode mit den Abmessungen 40 mm × 50 mm. Die Stromkurven entsprechen folgenden Elektrodenmodifikationen:

- 1: reine, unmodifizierte Kohlenstoff-Filzelektrode;
- 2: mit Polyanilin beschichtete Kohlenstoff-Filzelektrode;
- 3: platinisierte Kohlenstoff-Filzelektrode;
- 4: platinisierte und nachfolgend mit Polyanilin beschichtete Kohlenstoff-Filzelektrode.

[0034] Aus der **Fig. 2** ist deutlich zu erkennen, dass die reine Kohlenstoffelektrode zur Elektronenübertragung unfähig ist, dass sowohl die Platinbeschichtung als auch die Polymerbeschichtung jeweils aktivierende Eigenschaften hervorrufen, dass jedoch lediglich bei der Platin-Polymerkombination eine überlegene und erwünschte Stromdichte erzielt wird.

Modifikation zu **Fig. 2**

[0035] Abweichend zur Versuchsdurchführung für die **Fig. 2** wurde eine Graphitelektrode mit einer definierten Oberfläche von 18,9 mm² (Disk-Elektrode, Durchmesser 4,9 mm, polierter pyrolytischer Graphit) anstelle der Kohlenstoff-Filzelektrode verwendet. An unterschiedlichen Elektrodenmaterialien wurden die durchschnittlichen Stromdichten ermittelt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1

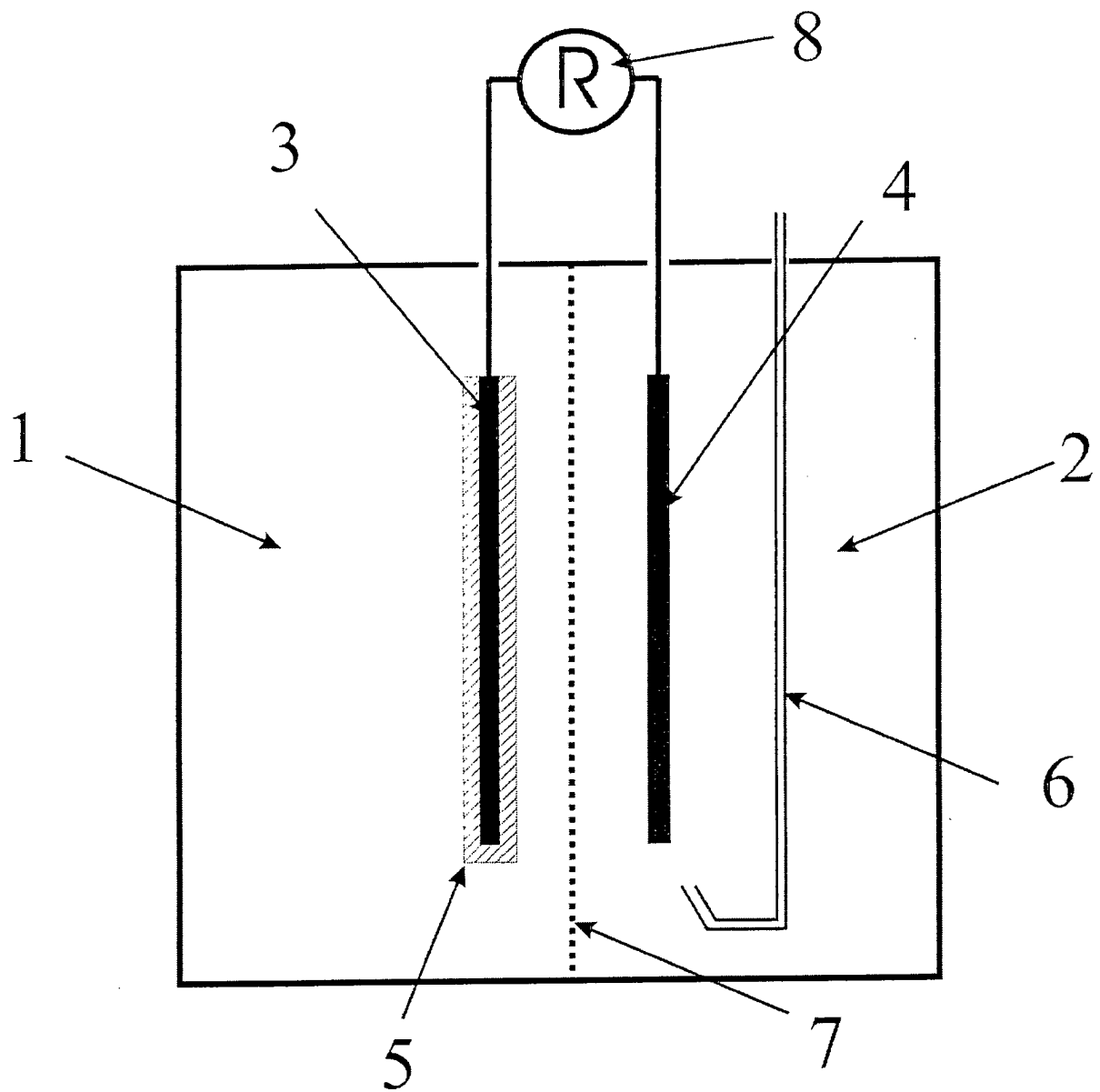
Elektrodenmodifikation	Stromdichte (mA cm ⁻²)
Polyanilin	0,29
Platinschwarz	0,84
Platinschwarz + Polyanilin	1,45

[0036] Aus der obigen Tabelle ist wiederum zu erkennen, dass sowohl die Platinbeschichtung als auch die Polyanilinbeschichtung jeweils aktivierende Eigenschaften hervorrufen, dass jedoch lediglich bei der Platin-Polymerkombination eine überlegene und erwünschte Stromdichte erzielt wird.

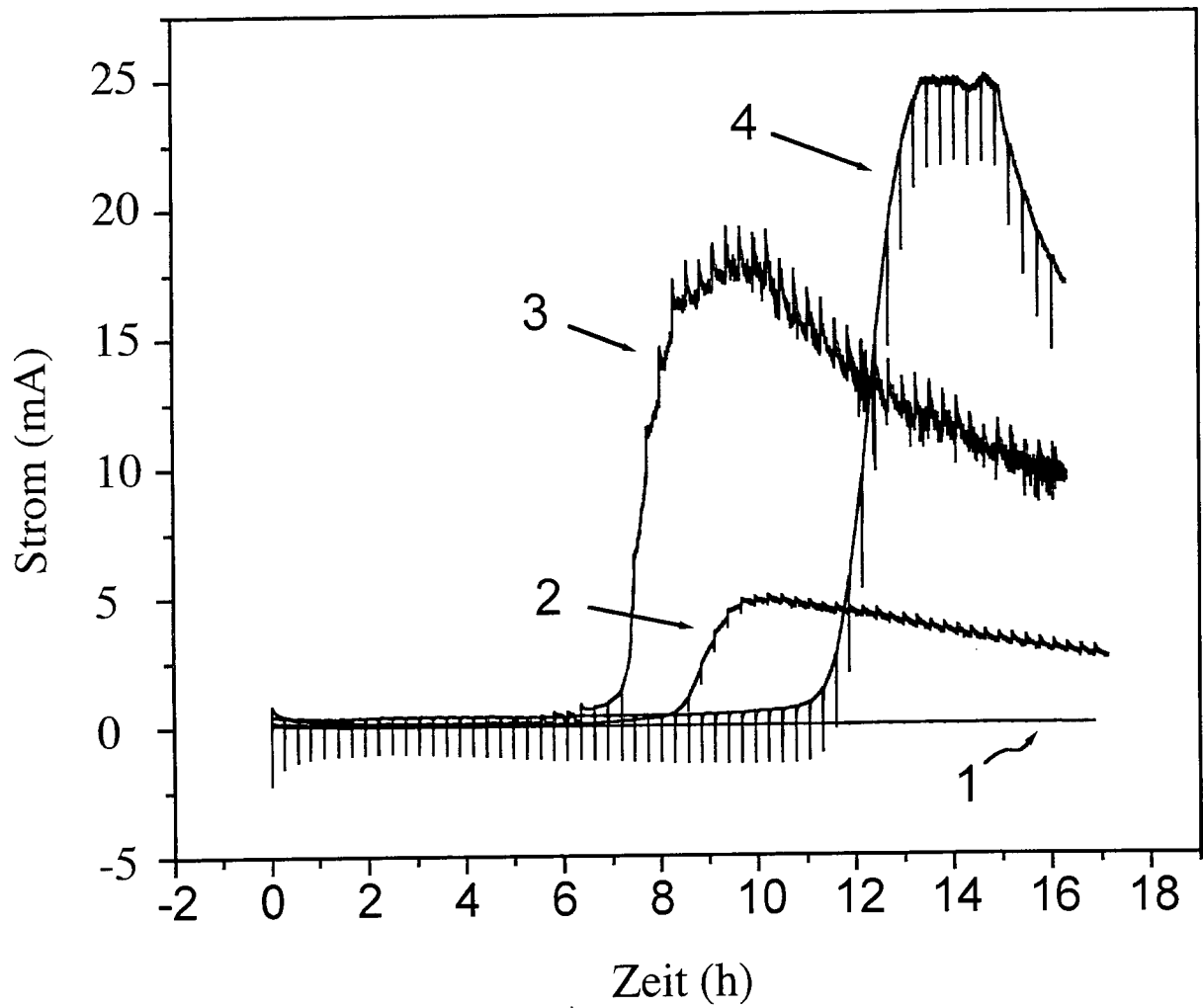
Patentansprüche

1. Mikrobielle Brennstoffzelle, umfassend einen Anodenraum (1) und einen Kathodenraum (2), welche jeweils leitfähige Medien beinhalten, eine im Anodenraum angeordnete Anode (3, 5), eine im Kathodenraum angeordnete Kathode (4), und eine zwischen dem Anodenraum und Kathodenraum angeordnete, ionenleitfähige Membran (7) zur Trennung des Anodenraums von dem Kathodenraum, wobei die Anode ein elektrokatalytisch aktives Material und ein elektrisch leitfähiges Polymer umfasst.
2. Mikrobielle Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das elektrisch leitfähige Polymer aus elektrisch leitfähigen konjugierten Polymeren und Redoxpolymeren gewählt ist.
3. Mikrobielle Brennstoffzelle nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei das elektrisch leitfähige Polymer aus der Polyanilin, Polymethylenblau, Polyneuralrot und Polypyrrol und deren halogenierte Derivate umfassenden Gruppe gewählt ist.
4. Mikrobielle Brennstoffzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das elektrokatalytisch aktive Material mindestens ein Platingruppenmetall, vorzugsweise Platin oder Platinschwarz, umfasst.
5. Mikrobielle Brennstoffzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das elektrokatalytisch aktive Material und das elektrisch leitfähige Polymer als Komposit oder in Form übereinanderliegender Schichten vorliegen.
6. Mikrobielle Brennstoffzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Anode (3, 5) eine mit Platin und Polyanilin beschichtete Kohlenstoffelektrode ist.
7. Mikrobielle Brennstoffzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Kathode (4) eine Sauerstoffelektrode ist.
8. Mikrobielle Brennstoffzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Anodenraum (1) in Flüssigverbindung mit einem Biokatalysatoren enthaltenden Nährmedium steht.
9. Mikrobielle Brennstoffzelle nach Anspruch 8, wobei als Biokatalysatoren fermentativ stoffwechselnde Mikroorganismen oder Mischkulturen fermentativ stoffwechselnder Mikroorganismen enthalten sind.
10. Mikrobielle Brennstoffzelle nach Anspruch 8 und/oder 9, wobei das Nährmedium ein synthetisches Nährmedium oder ein natürliches Nährmedium auf der Basis von Abfallstoffen, Abwässern oder Klärschlämmen ist.
11. Verfahren zur Erzeugung von Strom unter Verwendung einer mikrobiellen Brennstoffzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der elektrische Strom von der Anode über einen äußeren Stromkreis zur Kathode geleitet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Aktivität der Anode durch Anwendung eines regenerativen Potentialprogramms aufrechterhalten wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das regenerative Potentialprogramm darin besteht, dass in regelmäßigen Intervallen der Anode ein Potentialpuls überlagert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei ein Potentialpuls mit einem Wert zwischen 0 und 2 V, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 V, angewandt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13 und/oder 14, wobei der Potentialpuls in Intervallen von etwa 1000 Sekunden angewandt wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



Figur 1



Figur 2