

W. OSTWALD: BRANDSTOFCELLEN ZIJN DE TOEKOMST!

Een brandstofcel (fuel cell) is een galvanische cel waarbij de elektro-actieve producten continu van buiten de cel worden aangevoerd, dit in tegenstelling met een primaire of secundaire batterij: een brandstofcel kan in principe dus zolang elektrische energie leveren als deze aanvoer verzekerd blijft [1].

Enkele voorbeelden van de reacties in een brandstofcel:

Waterstof-zuurstofcel

Anode: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}$

Kathode: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Cel: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Methaan-zuurstof cel

Anode: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}$

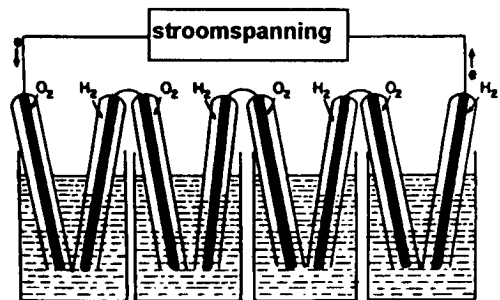
Kathode: $2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$

Cel: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Zoals uit deze voorbeelden blijkt komt de globale reactie overeen met de "koude verbranding" (cold combustion) van de brandstof in een elektrochemische cel [2].

De geschiedenis van de brandstofcel begint in 1839 [3] wanneer Sir William Robert Grove [4] (1811-1896) een eenvoudige cel beschrijft met twee platina-elektroden in zwavelzuur: als de ene elektrode gespoeld wordt met waterstof en de andere met zuurstof, loopt er een elektrische stroom in de uitwendige

kring. Dit was helemaal geen toevallige ontdekking: de splitsing van water in waterstof en zuurstof door elektrolyse was reeds goed gekend en Grove probeerde, met succes, dit proces om te keren voor de productie van elektriciteit.



Schema van de cel van Grove

Mond, L. en C. Langer [5] beschreven in 1889 een verbeterde versie van de cel van Grove: zij gebruikten watergas (H_2 en CO) i.p.v. waterstof als brandstof en lucht i.p.v. zuurstof als oxidans.

Dan verschijnt Wilhelm Ostwald (1853-1932) op het toneel. Ostwald was op dat ogenblik zeker de meest vooraanstaande elektrochemist in Duitsland en waarschijnlijk ver daar buiten. Ostwald en J.H. van 't Hoff (1852-1911) stichten in 1887 het "Zeitschrift für Physikalische Chemie" dat gedurende lange tijd (tot het begin van de tweede wereldoorlog)

het meest vooraanstaande tijdschrift was op het gebied van de fysische scheikunde.



W. Ostwald

Ostwald en van 't Hoff steunden sterk de ionisatietheorie van Arrhenius [6], en Ostwald publiceerde kort daarop zijn beroemde verdunningswet [7]. Het was ook in Ostwald's laboratorium in Leipzig dat W. Nernst (1864-1941) in 1889 de theorie van galvanische cellen ontwikkelde [8].

In 1894 stichten A. Wilke (1853-1913, elektrotechniker) en W. Borchers (1856-1925, metallurgist) een nieuw tijdschrift, "*Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie*": het eerste nummer verscheen op 15 april 1894 [9]. Enkele dagen later, op 21 april 1894, werd in Kassel de "*Deutsche Elektrochemische Gesellschaft*" opgericht en het tijdschrift werd het officieel orgaan van de nieuwe vereniging. Ostwald werd verkozen als eerste voorzitter en gaf een voordracht over "*Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft*" [10], die nog altijd actueel en op sommige punten bijna profetisch is. Eerst gaf Ostwald enkele algemene

beschouwingen over het belang van fundamenteel onderzoek als drijvende kracht voor samenwerking met de industrie; het is niet mogelijk hier uitgebreid verder op in te gaan maar deze tekst zou ook nu nog inspirerend kunnen zijn voor al wie verantwoordelijk is voor het wetenschapsbeleid.

Ostwald beschrijft dan de laatste ontwikkelingen in de elektrochemie: de structuur van elektrolyt-oplossingen (ionisatietheorie, verdunningswet) en de elektromotorische kracht van galvanische elementen:

"...und ebenso wie man mit dem Dampfdruck Maschinen treibt, so kan man sich eine Maschine mit dem osmotischen Drucke betrieben denken. Ein galvanisches Element ist nun nichts anderes als eine solche Maschine, die mit dem osmotischen Druck betrieben wird." [11].

Het werk van Nernst heeft de elektrochemie tot een kwantitatieve wetenschap gemaakt:

"Von den bisherigen sogenannten Theorien des galvanischen Elements unterscheidet sich die hier angedeutete, von Professor Nernst begründete, hauptsächlich dadurch, dass sie nicht nur eine ungefähre Veranschaulichung der obwaltenden Verhältnisse giebt, sondern eine bis in die kleinsten Einzelheiten kontrollierbare quantitative Theorie, vergleichbar dem Newtonschen Gravitations-gesetz." [11]

Ostwald ziet de problemen veroorzaakt door de toemende industrialisatie en hij betreurt vooral het lage rendement van de stoommachine (in die tijd maximaal 10%). Het maximum rendement van de stoommachine is gegeven door de gekende vergelijking voor het kringproces van Carnot:

$$\epsilon_{\max} = \frac{w}{Q} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (1)$$

(met w = hoeveelheid arbeid)

(met Q = hoeveelheid overgedragen warmte)

waarbij T_2 de temperatuur van de ketel en T_1 de temperatuur van de condenser zijn: een hoog rendement vereist dus zeer hoge temperaturen ($T_2 \geq 1000^\circ\text{C}$) [12]. Ostwald besluit dat er een beter alternatief moet zijn:

“Das Maximum der Energie, die man aus irgend einer Umwandlung gewinnen kann, ist theoretisch ganz unabhängig von dem Wege, auf welchem die Umwandlung erfolgt. Können wir demnach die chemische Energie des Brennmaterials auf irgend eine andere Weise, bei der Wärme nicht in Frage kommt, in mechanische Arbeit verwandeln, so sind wir an die unbequem hohen Temperaturen nicht gebunden und können den ganzen Betrag gewinnen”.

En dan komt de konklusie:

“Der Weg nun, auf welchem die grösste aller technischen Fragen, die Beschaffung billiger Energie, zu lösen ist, muss von der Elektrochemie gefunden werden. Haben wir ein galvanisches Element, welches aus Kohle und dem Sauerstoff der Luft unmittelbar elektrische Energie liefert, und zwar in einem Betrage, der einigermassen in Verhältnis zu dem theoretischen Werte steht, dann stehen wir vor einer technischen Umwälzung, gegen welche die bei der Erfindung der Dampfmaschine verschwinden muß. Denken wir nur, wie bei der unvergleichlich bequemen und biegsamen Verteilung der elektrischen Energie sich das Aussehen unserer Industrieorte ändern wird! Kein Rauch, kein Russ, kein Dampfkessel, ja kein Feuer mehr, denn Feuer wird man nur noch für die wenigen Prozesse brauchen, die man auf elektrischem Wege nicht bewältigen kann, und deren werden täglich weniger werden. Wie das fragliche galvanische Element einzurichten sein wird, ist natürlich zur Zeit kaum zu vermuten.” (W. Ostwald (1894))

Ostwald stelt dus zonder meer voor brandstofcellen te ontwikkelen voor de elektrochemische verbranding van kolen met hoog rendement en weinig vervuiling, een programma waar economie en

ecologie hand in hand gaan [13]. De schaal waarop Ostwald de zaken ziet is zonder meer groot te noemen, en dat was zeker typisch voor zijn persoonlijkheid [14]. In elk geval, de elektrochemie moet de technologie van de toekomst worden en brandstofcellen moeten het grootste deel van de productie van elektriciteit verzekeren; alternatieven zoals kernenergie of zonne-energie kwamen natuurlijk nog niet ter sprake.

Ostwald's geloof in de toekomst van de brandstofcel is eenvoudig te verklaren. De kern van de redenering is duidelijk: de productie van elektriciteit moet niet gebeuren met een warmtemachine maar met een isotherm werkend systeem (*bei der Wärme nicht in Frage kommt*) zoals een galvanische cel, waarop vgl. (1) niet van toepassing is. De "nuttige elektrische arbeid" geleverd door een galvanische cel is gegeven door

$$\Delta G = -nFE_r \quad (2)$$

waarbij ΔG de verandering van de Gibb's vrije energie voor de celreactie is; n is het aantal elektronen uitgewisseld in de celreactie, F is de constante van Faraday en E_r is de reversibele celpotentiaal. De warmte die bij gewone "chemische" verbranding vrijkomt is gelijk aan ΔH , de verandering van de enthalpie. Het thermodynamisch maximum rendement van de cel ϵ_r is dan gegeven door

$$\epsilon_r = \frac{\Delta G}{\Delta H} = -\frac{nFE_r}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (3)$$

waarbij ΔS de verandering van de entropie voor de celreactie is, zodat ϵ_r alleen bepaald wordt door de thermodynamica van de celreactie [15]. Thermodynamische gegevens voor enkele belangrijke reacties zijn weergegeven in tabel 1 [16]. Hieruit blijkt niet alleen dat het maximumrendement meestal vrij hoog is, maar zelfs groter kan zijn dan 100% ! Met $\Delta H < 0$ volgt immers $\epsilon_r > 1$

als $\Delta S > 0$: fysisch betekent dit eenvoudig dat de galvanische cel dan, om isotherm te blijven, warmte moet opnemen uit de omgeving en omzetten in elektrische energie! Ostwald en Nernst waren zich reeds duidelijk bewust van dit thermodynamisch gegeven, dat de drijvende kracht is geweest voor meer dan een eeuw onderzoek i.v.m. brandstofcellen [17].

Het is niet de bedoeling hier de geschiedenis van de brandstofcel volledig te beschrijven, maar de toespraak van Ostwald werd toch wel zeer snel beantwoord. Reeds op de eerste "Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft" (5-6

Oktober 1894) [18] geeft Borchers een voordracht over "Versuche zur Nutzbarmachung der chemischen Energie der Kohlen als Elektrizität" [19]. Hij baseert zich op het gekende feit dat ammoniakale oplossingen van koperchloride zowel CO als zuurstof absorberen en beschrijft "die Konstruktion einer Gaskette aus Sauerstoff (Luft) und Kohlenmonoxid (Generatorgas) unter Vermittlung von Kupferchlorürlösung als Elektrolyt"

met koolstof- en koperelektroden. Borchers probeert dus een CO/O₂ cel te maken (cfr. het gebruik van watergas door Mond en Langer [5]). De direkte elektrochemische verbranding van steenkool is immers niet mogelijk omdat steenkool niet geleidend is (grafiet, goed

Tabel 1. Thermodynamica van brandstofcellen [16]

Reactie	ΔG° kcal mol ⁻¹	ΔH° kcal mol ⁻¹	n*	Δn^*	E° Volt	$\delta E_r^\circ/\delta T$ mV/°C	$\delta E_r^\circ/\delta \log P$ mV	ϵ_r
Temperatuur: 25°C								
H ₂ + 1/2 O ₂ → H ₂ O	-56.69	-68.32	2	-1.5	1.229	-0.84	45	0.830
CH ₄ + 2 O ₂ → CO ₂ + 2 H ₂ O	-195.50	-212.80	8	-2	1.060	-0.31	15	0.919
C ₄ H ₁₀ + 13/2 O ₂ → 4 CO ₂ + 5 H ₂ O	-656.74	-687.99	26	-3.5	1.095	-0.17	8	0.955
C + 1/2 O ₂ → CO	-32.81	-26.42	2	+0.5	0.711	+0.46	-15	1.240
C + O ₂ → CO ₂	-94.26	-94.05	4	0	1.022	0	0	1.002
CO + 1/2 O ₂ → CO ₂	-61.45	-67.63	2	-0.5	1.333	-0.44	15	0.909
CH ₃ OH(g) + 3/2 O ₂ → CO ₂ + 2 H ₂ O	-168.05	-182.61	6	-1.5	1.215	-0.35	15	0.920
NH ₃ + 3/4 O ₂ → 1/2 N ₂ + 3/2 H ₂ O	-85.04	-91.44	3	-1.25	1.225	+0.46	25	1.240
Li + 1/2 Cl ₂ → LiCl(g)	-58.00	-53.00	1	+0.5	2.515	-0.72	-30	1.094
Temperatuur: 150°C								
H ₂ + 1/2 O ₂ → H ₂ O	-52.94	-58.14	2	-0.5	1.148	-0.25	21	0.911
CH ₄ + 2 O ₂ → CO ₂ + 2 H ₂ O	-191.29	-191.42	8	0	1.037	0	0	0.999
C ₄ H ₁₀ + 13/2 O ₂ → 4 CO ₂ + 5 H ₂ O	-651.94	-634.29	26	1.5	1.087	+0.06	-4.9	1.028
C + 1/2 O ₂ → CO	-36.09	-26.31	2	+0.5	0.782	+0.47	-21	1.372
C + O ₂ → CO ₂	-94.36	-94.08	4	0	1.023	0	0	1.003
CO + 1/2 O ₂ → CO ₂	-58.26	-67.77	2	-0.5	1.263	-0.46	21	0.860
NH ₃ + 3/4 O ₂ → 1/2 N ₂ + 3/2 H ₂ O	-47.28	-77.28	3	0.25	0.683	-0.96	-7.1	0.612
Li + 1/2 Cl ₂ → LiCl(g)	-81.38	-52.01	1	+0.5	3.529	+2.84	-42	1.565

* In deze tabel is n het aantal elektronen uitgewisseld in de celreactie en Δn is de verandering van het aantal mol in de gasfase.

geleidend, komt in de natuur slechts voor in kleine hoeveelheden). In elk geval, Borchers rapporteert dat zijn cel een spanning van ongeveer 0.4 V levert. De voordracht van Borchers zorgt even voor grote opwinding [20]. Ostwald is enthousiast en geeft volgend commentaar:

"Ich glaube meine Überzeugung dahin ausdrücken zu dürfen, dass wir hier an der Schwelle einer tatsächlichen Entwicklung stehen, die unsere ganze Kulturwelt umgestalten wird. ... ich erinnere nur daran, dass die Dampfmaschine durchschnittlich 7 bis 8% liefert und Herr Dr. Borchers ist bis über 30% gelangt. ... Wir haben den realen Anfang dieser Dinge gesehen und vielleicht erleben wir noch die Fabrik ohne Dampf, ohne Rauch und ohne Feuer überhaupt."

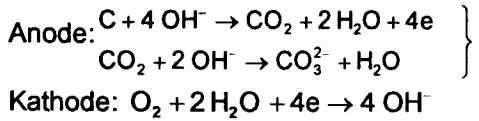
Nernst merkt op dat de elektrochemische verbranding van steenkool misschien wel een rendement van 120 tot 130% kan geven, met opname van warmte uit de omgeving (ter herinnering: de juiste thermodynamische gegevens waren nog niet gekend). De ontzuivering volgt snel. C.J. Reed [21] merkt op dat

"das gleiche Ergebnis kann man mit dem Apparat auch ohne Zuführung von Gas erhalten, die erhaltene elektrische Energie entsteht durch Korrosion".

De anodische reactie is dus niet de oxydatie van CO maar het oplossen van koper: de cel van Borchers is in feite een Cu/O₂-cel.

Twee jaar later beschrijft Jacques [22,23] een cel die bestaat uit een ijzeren pot, die tegelijkertijd dient als luchtkathode en behouder, koolstaven als anode en gesmolten natriumhydroxide als elektrolyt bij 500°C. Deze cel had een spanning van ongeveer 1 V bij een stroomdichtheid van 0.1 A/cm². Jacques bouwde een oven, met daarin 100 dergelijke cellen (een 1.5 kW-batterij !) die gedurende 6 maanden continu stroom leverden, en berekende in detail hoe-

veel brandstof kan bespaard worden voor een schip op de transatlantische route met een combinatie brandstof-cel/elektrische motor! Jacques veronderstelde volgende reacties in zijn cel

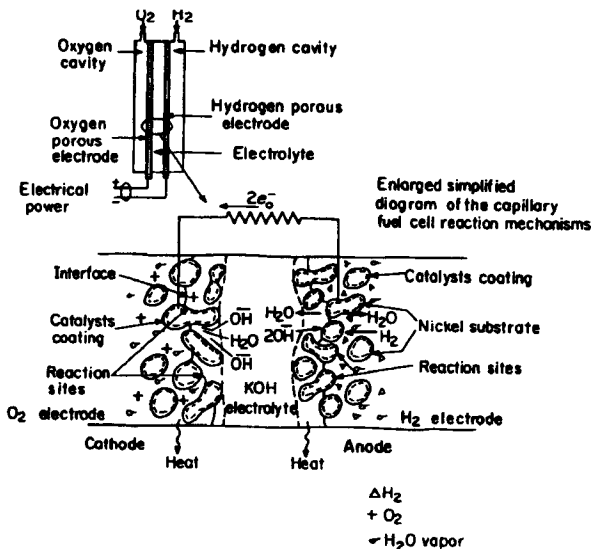


F. Haber en R. Brunner [24] suggereerden later dat de cel van Jacques in feite een H₂/O₂-cel is: waterstof en carbonaat worden gevormd door de chemische reactie van de anode met het elektrolyt zodat de oxydatie van koolstof indirect gebeurt.

In de cel van Jacques wordt het dure elektrolyt, NaOH, verbruikt door de vorming van carbonaat en daarom werd onderzoek in die richting niet verder gezet. E. Bauer et al. [25] beschreven daarom een cel met koolstof als anode, Fe₃O₄ als kathode en gesmolten carbonaat als elektrolyt (de eerste MCFC: molten carbonate fuel cell). Het gebruik van gesmolten carbonaten vereist echter een veel hogere temperatuur (1000°C) en de problemen i.v.m. corrosie waren in die tijd onoplosbaar.

De start van het echte "moderne" onderzoek i.v.m. brandstofcellen wordt meestal geassocieerd met de naam van Francis Bacon in Engeland. Bacon begon zijn werk in 1932 en het duurde tot 1959 vooraleer hij de eerste werkelijk bruikbare H₂/O₂-cel kon demonstreren (een 5 kW-cel die werd gebruikt voor de aandrijving van een vorklift met 2 ton hefcapaciteit). Bacon gebruikte een alkalisch elektrolyt: dit laat toe nikkel te gebruiken als elektrodemateriaal i.p.v. platina. Verder werkte hij bij relatief hoge temperatuur (200°C) en druk (40 atm.) om polarisatie van de elektroden te verminderen (zie schema).

Schema van een H₂-O₂ brandstofcel



Ten slotte slaagde hij erin de eerste bruikbare poreuze gasdiffusie-elektroden te maken met een multilaagmethode: kleine poriën langs de kant van de oplossing (gevuld door capillariteit) en grote poriën langs de andere kant om voldoende aanvoer van waterstof en zuurstof te verzekeren. De ontwikkeling van Bacon's cel gebeurde nog hoofdzakelijk empirisch. Fundamenteel onderzoek i.v.m. de kinetica van elektrode reacties en electrocatalyse. Wat J.O.M. Bockris "electrode" noemt [13] begon pas werkelijk in de jaren vijftig. Een eerste grote stimulans werd gegeven door de ruimtevaart. NASA ontwikkelde met succes H₂/O₂-cellen (deze cellen produceerden niet alleen energie maar ook drinkbaar water, uiteraard zeer belangrijk voor de bemande ruimtevaart; kostprijs was hier eigenlijk bijna bijkomstig). De oliecrisis in de jaren zeventig gaf een nieuwe impuls aan het onderzoek. Nu, ruim honderd jaar nadat

Ostwald zijn idee lanceerde, is de brandstofcel "volwassen" geworden.

De voornaamste typen fuel cell die een ver gevorderde staat van ontwikkeling hebben bereikt zijn:

▪ **PAC (Phosphoric Acid Cell):** essentieel een H₂/O₂-cel (0.67 V) met geconcentreerd fosforzuur (200°C) als elektrolyt; de elektroden bestaan uit koolstof met fijn verdeeld platina. De lage geleidbaarheid van het elektrolyt, het gebruik van edele

metalen en de lage diffusiecoëfficiënt van zuurstof zijn minpunten maar deze cel is in ver gevorderde staat van ontwikkeling. Dit type cel zou vooral moeten dienen voor elektriciteitsproductie in lokale centrales, bijv. in afgelegen streken. Een experimentele 4.8 megawatt centrale heeft reeds gedurende maanden proef gedraaid met een rendement van 40 %.

AFC (Alkaline Fuel Cell): een verdere evolutie van de cel van Bacon, maar nog altijd niet tot volle ontwikkeling gekomen (dit type cel is niet "populair" in de U.S.A. en het onderzoek wordt vooral in Europa uitgevoerd; is er een verband?)

Necar II rijdt op water

Mercedes kiest voor brandstofcel

Titel uit "De Standaard", autorubriek, 1-2 juni 1996
De boventitel getuigt wel van enige journalistieke overdrijving

MLFC (de cel van Mond en Langerl): Deze cel gebruikt H_2 of CO als brandstof; CO reageert met carbonaat in het elektrolyt (40 % $LiAlO_2$, 32 % Li_2CO_3 , 28 % K_2CO_3 bij $650^\circ C$). De cel werkt met nikkelelektroden, heeft een bewezen rendement van 65 % en een levensduur van minstens 40.000 uren. Corrosie blijft nog steeds het grootste probleem.

SOFC (Solid Oxide Fuel cell): deze cel gebruikt een vaste oxide geleider, $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ als elektrolyt bij $1000^\circ C$ (en dit kan eventueel tot $1500^\circ C$ gaan). Ook deze cel gebruikt H_2 of CO als brandstof en heeft een bewezen rendement van min-

stens 50 %. Het grootste voordeel van deze cel t.o.v. de MLFC is het feit dat corrosieproblemen sterk gereduceerd worden.

De technologie is nu gevorderd tot op het punt dat commerciële toepassingen in de nabije toekomst kunnen worden verwacht. Ostwald heeft zonder twijfel niet vermoed dat een eeuw zou voorbijgaan vooraleer zijn idee, gebaseerd op de toen nieuwe inzichten in de thermodynamica, ook praktisch wordt verwezenlijkt. Maar uiteindelijk krijgt hij dan toch gelijk!

BIBLIOGRAFIE EN NOTEN

1. Sommige batterijen, bijvoorbeeld Zn-lucht of Fe-lucht, worden soms ook wel brandstofcellen genoemd; uiteindelijk is dit maar een probleem van definitie.
2. E. Justi en A. Winsel, "Kalte Verbrennung", Franz Steiner Verlag, Wiesbaden, 1962; deze auteurs gebruikten voor het eerst de term koude verbranding als titel voor hun boek.
3. Sir Humphry Davy experimenteerde reeds in 1802 met een cel die men vandaag waarschijnlijk een brandstofcel zou noemen maar waarvan de werking toen niet goed werd begrepen. Meestal wordt voor de brandstofcel de prioriteit aan Grove toegekend daar zijn werk duidelijk berekend was.
4. W.R. Grove, Phil. Mag., 14, 127 (1839); Grove beschreef een opstelling met 50 dergelijke cellen in serie.
5. L. Mond en C. Langer, Proc. Royal Soc. (London), 46, 296 (1889); deze auteurs gebruikten voor het eerst de term "fuel cell".
6. S. Arrhenius, Z. phys. Chem., 1, 631 (1887).
7. W. Ostwald, Z. phys. Chem., 2, 270 (1888).
8. W. Nernst, Habilitationsschrift, "Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen", Z. phys. Chem., 4, 150, (1889). Zie ook Z. Elektrochem., 1, 153, 243 (1894).
9. Reeds vanaf de tweede jaargang veranderde de naam in "Zeitschrift für Elektrochemie, Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft", uitgegeven door W. Borchers met medewerking van W. Ostwald. Vanaf de derde jaargang werd het tijdschrift uitgegeven door W. Borchers en W. Nernst, "unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald". Het tijdschrift veranderde nog verschillende keren van naam en verschijnt nu onder de titel "Berichten der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie".
10. W. Ostwald, Z. Elektrochem., 1, 81, 122 (1894).
11. De metingen van de osmotische druk van elektrolytoplossingen door J.H. van 't Hoff en F.M. Raoult waren beslissend voor de aanvaarding van de ionistatietheorie (zie hierover L. Brandt, *Ontstaan en groei van de elektrochemie*, Echo, 2, 90 (1994)). Nernst stelde in zijn theorie van galvanische cellen dat een verschil in elektrische potentiaal overeenkomt met een gradiënt in osmotische druk. Op deze wijze wordt een correcte afleiding bekomen voor de potentiaal van een concentratiecel. Voor cellen met metaalelektroden is dit echter niet zo evident. Nernst veronderstelde daarom dat elk metaal gekarakteriseerd wordt door een "elektrolytische Lösungs-tension" of "Lösungsdruck", te vergelijken met de osmotische druk van de oplossing. Zo schrijft Nernst volgende vergelijking voor het potentiaalverschil tussen metaal en oplossing

$$E = 0,860 T \ln \frac{P}{p} \times 10^{-4}$$

waarbij p de partiële druk is van de metaalionen en P de "Lösungstension" is van het metaal. Het concept "Lösungstension" kan echter theoretisch niet verantwoord worden, maar toch blijft deze idee koppig verder leven (zie bijv. R. Bausch, *Osmotic Pressure and Electrochemical Potential - A Parallel*, J. Chem. Ed., 72, 713 (1995)).

12. Vgl. (1) is uiteraard de vergelijking voor het rendement in de cyclus van Carnot. Om dit alles in een juist historisch perspectief te plaatsen: de eerste experimenten met een viertakt verbrandingsmotor (Otto-motor) dateren van 1890, waarbij men natuurlijk moet bedenken dat een verbrandingsmotor thermodynamisch een "open" systeem is.
13. J. O'M Bockris en S.U.M. Khan, "Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach", Plenum Press, New York, 1993, p.864; deze auteurs vatten de idee van Ostwald kort en krachtig samen: "Fuel Cells or Doom".
14. R.J. Deltete en D.L. Thorsel, J. Chem. Ed., 73, 289 (1995); dit artikel geeft een goede beschrijving van Ostwald's leven, werk en persoonlijkheid.
15. Vgl. (1) is een uitdrukking voor de reversibele spanning van de cel, dus wanneer de cel geen stroom levert. Voor een cel die werkelijk stroom levert is de celspanning gegeven door

$$E_i = E_r - \sum |\eta| - IR_e$$

waarbij $\sum |\eta|$ de som is van de totale overspanning (kathodisch en anodisch) en IR_e is de ohmse spanningsval over de interne weerstand van de cel. E_i is dus steeds kleiner dan E_r en het werkelijk rendement is dan gegeven door

$$\epsilon_i = \epsilon_r \frac{E_i}{E_r} = - \frac{nFE_i}{\Delta H}$$

16. J. O'M Bockris en S. Srinivasan, "Fuel Cells. Their Electrochemistry", McGraw Hill, New York, 1969, p.158.
17. Vgl. (2) komt voor in waarschijnlijk elk handboek of cursus over fysische scheikunde. Het is dan ook verwonderlijk dat vgl. (3) zelfs in handboeken over elektrochemie dikwijls niet te vinden is.
18. Uit het verslag over dit congres: (begin van het congres) "*Der erste Elektrochemiker-Tag begann programmässig mit dem Begrüssungsabend am 5. Oktober, für welchen sich die Teilnehmer im Spatenbräu versammelt hatten*" en (einde van het congres) "*Die Abendstunden sah aber die Mehrzahl der Teilnehmer wieder im Spatenbräu zu vertraulicher Unterhaltung vereinigt*".
19. W. Borchers, Z. Elektrochem., 1, 286 (1894)
20. Citaat uit het verslag: "*Über diesen Vortrag werden die nächsten Zeiten manche Erörterungen bringen*"; denk even aan de opwinding i.v.m. de koude fusie!.
21. C.J. Reed, Z. Elektrochem., 1, 449 (1894).
22. K.R. Williams, in K. R. Williams, Ed., "An Introduction to Fuel Cells", Elsevier, Amsterdam, 1966, hoofdstuk 1. Deze auteur vermeldt dat A.C. Becquerel reeds in 1855 een brandstofcel poogde te ontwikkelen met een sacrificiële koolstof-anode, een platina lucht-kathode en gesmolten KNO_3 als elektrolyt; deze poging moest mislukken omdat koolstof direct chemisch wordt geoxideerd door het gesmolten nitraat.
23. W.W. Jacques, Harper's Magazine, 94,144 (December, 1896 - Mei, 1897); een kort overzicht van het werk van Jacques wordt gegeven in referenties [13,16] (zelfs de Library of the British Museum heeft deze jaargang van Harper's Magazine niet in zijn collectie).
24. F. Haber en R. Brunner, Z. Elektrochem., 10, 697 (1904); 12, 78 (1906).
25. E. Bauer, W.D. Treadwell en G. Trumpler, Z. Elektrochem., 27, 199 (1921).