STRUKTUR UND REAKTIVITAT VON O2-DIFFUSIONSELEKTRODEN

Diplomarbeit

von

Germar Rudolf

Kolkheim, der 21.09.1903

Institut für physikalische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelm-Universität zu Bonn

Referent: Prof. W. Vielstich

Koreferent: Prof. W. Schmickler

September '89

ERKLARUNG

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Kelkheim, den 21.09.1989

Germar Rudolf

1. VORWORT

Zur Elite eines Volkes zu gehören heißt nicht, aufgrund von Geist und Bildung mehr zu verdienen und zu bedeuten, sondern heißt, Geist und Bildung tugendhaft und verantwortungsvoll in den Dienst der Nation zum Wohl des Volkes und der ganzen Menschheit zu stellen und, so es gelingt, damit das Mehr an Habe und Ansehen erst zu verdienen.

Kaum ein anderes Volk ist so auf eine leistungskräftige und -willige Elite angewiesen wie das Deutsche, dessen Vaterland mit materiellen Schätzen sehr geizt. Wo jedem Menschen zur Ernährung gerade ein halbes Fuβballfeld zur Verfügung steht, ist der Mensch zur hochtechnisierten Zivilisation verdammt. Uns bleibt somit nur der Weg, uns der Herausforderung immer wieder zu stellen und im Wettbewerb der Dichter, Denker und Forscher den uns gebührenden Platz zu verteidigen und auszubauen.

In diesem Sinne hoffe ich, daß diese Diplomarbeit ein winziger und bescheidener Beitrag dazu sein möge und daß der Leser ob dieser Zeilen angespornt wird, des Herzens und Geistes beste Triebe in den Wettkampf einzubringen.

Germar Rudolf, Kelkheim 19.6.89

2. INHALTSVERZEICHNIS

				77-1 178-775						
1.	Vorwor	t		Seite 2						
2.	Inhalt	sverzeich	nis	3						
3.	Einfüh	rung								
	3.1. V	ision		5						
	3.2. G	eschichte		6						
	3.3. P	roblemste	llung	7						
4.	Modell	vorstellu	ngen PTFE-gebundener Elektroden	8						
5.	Theoretische Grundlagen von Gasdiffusionselektroden									
	5.1. T	hermodynam	nik							
			Allgemeine Betrachtung Die Sauerstoffreduktion	10 11						
	5.2. K	inetik: Au	usbildung von Grenzströmen							
	5 5 5	.2.2. (.2.3. I .2.4. I	Allgemeine Betrachtung	15 16 17 18 19						
	5.3. 0	hm'sche W:	iderstände							
	5	.3.2.	BandwiderständeAbleiternetz	21 23 24						
6.	Elektr	odenherst	ellung							
	6.1. K	atalysator	rmassen							
			Auf SilberbasisAuf Mn×Oy-Basis	28 32						
	6.2. A	bleiternet	tze	33						
	6.3. B	andelektro	oden	37						

		Seite
7.	Elektrochemische Untersuchungen	.*
	7.1. I-U-Messungen an Halbzellen	
	7.1.1. Allgemeines	41 42 53
	7.2. Cyclovoltamogramme	56
	7.3. Impedanz-Analysen	62
	7.4. Diaphragmenwiderstände	66
	7.5. Bandwiderstände	70
8.	Strukturuntersuchungen	
	8.1. BET-Oberflächen	74
	8.2. Hg-Penetration: Porosität	77
	8.3. Korngrößenverteilung	79
	8.4. Strömungsleitwert	81
	8.5. Benetzungsversuche	82
9.	Eloflux-System: Brennstoffzelle mit mobilem Elekt	rolyt
	9.1. Prinzip und Aufbau	84
	9.2. Anforderungen an die Elektroden	86
	9.3. Kennlinien	87
	9.4. Probleme	
	9.4.1. Hydrophilie <-> Bandstabilität 9.4.2. Innere Oberfläche 9.4.3. Katalysatorkontaktierung	88 90 90
10.	Zusammenfassung	91
11.	Danksagung	93
12.	Quellenangaben	
	12.1. Literaturnachweis	94
	12.2. Bildnachweis	96

3. EINFÜHRUNG

3.1. VISION

Seit nunmehr 20 Jahren sind die Themen Nord-Süd-Gefälle und Umweltverschmutzung zentrale Themen vieler oft stark emotionalisierten Diskussion, bei der die weitsichtige Argumentation häufig auf der Strecke bleibt.

Das Problem der Armut und Überbevölkerung in der 3. Welt ist, wie man aus der historischen Entwicklung der modernen Industrieländer weiß, eng mit dem pro-Kopf-Verbrauch an Energie verknüpft. Nur durch eine allgemeine Anhebung des Lebensstandards wird dem Individuum die Notwendigkeit der Zeugung von möglichst vielen Nachkommen zwecks Miterwerb und Altersversorgung genommen.

Diese Anhebung des Lebensstandards erreicht man jedoch nur über die Industrialisierung der 3.Welt. Würde die Lösung dieser immense Aufgabe durch Anwendung der konventionellen Energiequellen in Angriff genommen, würden sich die heute schon erkennbaren Umweltprobleme katastrophal steigern. Die Abholzung der Regenwälder Südamerikas gibt uns einen ersten, traurigen Einblick in die Konsequenzen unseres Handelns.

Es bedarf also eines neuen tragfähigen, universell einsetzbaren Energieversorgungskonzeptes für die Zukunft der Menschheit.

An die Stelle der über Jahrhunderte verwandten fossilen Energieträger muß ein System treten, daß mit ähnlichen Energiedichten die Umwelt weit weniger belastet, sowohl primär durch Schadstoffausstoß, als auch sekundär durch die Umweltschäden, die bei der Bereitstellung dieses Systems entstehen. Letzteres ist bei Wasser-, Wind- und geothermischer Energie problematisch, der Primärschadstoffausstoß wird seit Tschernobyl leider wenig sachlich der Kernenergie angelastet.

Als einzige Alternative neben der Kernenergie bleibt die Solarenergie, die jedoch nur fernab der heutigen Großenergieverbraucher rationell umsetzbar ist. Damit ergibt sich die Problematik des Transports und der Speicherung dieser Energie.

Hier drängt sich nun die nicht mehr ganz junge Wasserstofftechnologie auf, bei der die durch Solarzellen gewonnene elektrische Energie durch Wasserelektrolyse in Form von verflüssigbarem Wasserstoff chemisch, also verlustfrei gespeichert und transportiert werden kann. Diese Energie kann schließlich in vielerlei Form umgesetzt werden [1].

In der vorliegenden Arbeit geht es um den Umkehrprozeß der Elektrolyse von H2O, der Gewinnung elektrischer Energie durch die sogenannte kalte Verbrennung von H2 und O2 in Brennstoffzellen zu H2O.

Genauer wird nur eine Hälfte einer solchen Zelle untersucht: Die Reaktivität der sauerstoffreduzierenden Kathoden in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Struktur.

Es geht also um einen winzigen Ausschnitt aus der Technik für die lebensgerechte Gestaltung der Zukunft der Menschheit im allgemeinen.

3.2. GESCHICHTE

Schon um die Jahrhundertwende gab es die ersten Bemühungen, Sauerstoff-verzehrende Brennstoffzellen mit Kohle als Brennstoff zu konstruieren. Diese Festelektrolytzellen zeichneten sich jedoch durch geringe Stromdichten und Lebensdauer aus [2]. Erst mit der Hinwendung zu flüssigen Elektrolyten und gasförmigen oder flüssigen Brennstoffen in den 30er Jahren gelang allmählich der Durchbruch [3,4,5].

Eingang in die technische Anwendung erhielten die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen erst durch die Arbeiten von Justi und Winsel [6] mit der Einführung der Doppelskelettkatalysatorelektroden (DSK): Durch die unterschiedliche Porosität der zwei aneinanderliegenden Schichten dieser Gasdiffusionselektroden ergeben sich unterschiedliche Kapillardrücke für den Elektrolyten im Porensystem. In einem bestimmten Gasüberdruckbereich wird also nur aus der groberen Schicht der Elektrolyt verdrängt, die Elektrode ist nur annähernd halb geflutet, die zur elektrochemischen Reaktion nötige 3-Phasen-Grenze (Gas-Katalysator-Elektrolyt) bleibt maximal.

Durch den teuren und komplizierten Herstellungsprozeß war dieser Technologie der Durchbruch jedoch verwährt.

Seit einigen Jahren wendet die Hoechst-AG ein neues Verfahren an, bei dem die Ausbildung des biporösen Porensystems (Gasraum/Elektrolytraum) nicht mehr durch unterschiedliche Porengrößen, sondern durch die Teilhydrophobierung des Katalysatormaterials erreicht wird. Dies geschieht durch die Verwendung von Polytetrafluoretylen (PTFE), das dem Katalysator während des naßchemischen Herstellungsprozesses beigefügt wird (siehe Kap. 7.1.2.). Auch die Siemens-AG beschäftigt sich intensiv mit ähnlichen Elektroden [7,8,9].

Im Zuge der Entwicklung von Zink-Luft-Batterien der VARTA Batterie AG wurde von H. Sauer eine neuartige O2-Verzehrelektrode auf MnOx/Kohle-Basis hergestellt, bei der man den notwendige Gasraum in der Elektrodenmasse ebenfalls durch Teilhydrophobierung mittels PTFE erhält (siehe Kap. 4. und [10]). Das Herstellungsverfahren wird enorm vereinfacht, da hierbei pulverförmiges Katalysatormaterial mit fadenförmigen PTFE in Messermühlen intensiv vermischt wird. Die so entstandene Masse kann anschließend dank der adhäsiven Kräfte der PTFE-Fäden leicht kontinuierlich zu einem stabilen, dünnen Band ausgewalzt werden (siehe Kap. 6.).

3.3. PROBLEMSTELLUNG

Von A. Winsel wurde dieses o.a. Konzept auf die Elektroden der Brennstoffzellen übertragen, wobei neben Kosteneinsparungen durch die Rationalisierung der Produktion wegen der erheblich geringeren Dicke der Elektroden (< 0.5 mm gegen > 1 mm bei den DSK-Elektroden) auch eine Erhöhung der Leistungsdichte der Brennstoffzelle erreichbar schien.

Über Struktur und Reaktivität der Anoden liegt von K. Rühling schon eine ausführliche Arbeit vor [11], in der er kurz auf die Möglichkeit der Herstellung von Sauerstoffdiffusionselektroden eingeht.

Die Untersuchungen an den Kathoden aus diesem Herstellungsprozess bleiben also vorwiegend dieser Arbeit vorbehalten, wobei durch konsequente Untersuchung des Einflusses von Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen auf die Struktur deren Einwirken auf die Reaktivität untersucht wird.

Unter Reaktivität versteht man hier im Endeffekt die Lage der Kennlinie (Strom-Spannungs-Charakteristik) beim Einsatz in der Brennstoffzelle, sie ist das gültige Maß der Qualität der Elektroden. Zumeist wird die Kennlinie der Elektrode aber in Halbzellenmessungen unter nicht ganz realistischen Einsatzbedingungen gemessen (Kap. 7.1.). Dieses U-I-Verhalten wird seinerseits durch eine Summe von Einzeleffekten wie Thermodynamik und Kinetik der Reaktion sowie Ohm'sche Spannungsverluste beeinflußt. Diese werden neben prinzipiellen Gesetzmäßigkeiten stark von der Zusammensetzung und der Feinstruktur der Elektrode bestimmt. Will man also eine Verbesserung der Qualität einer Elektrode nicht nach einem blinden Versuch-und-Irrtum-Prinzip erreichen, so muß der Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität erkannt werden. So wird es schließlich möglich, aus den gewonnenen Kenntnissen geziehlt die Qualität der Elektrode zu beeinflussen.

Dies bedeutet, daß während der praktischen Arbeiten immer wieder aus Erkenntnissen von Zusammenhängen zwischen diesen Faktoren neue Variationen in Zusammensetzung und Verarbeitung entstanden. Aus didaktischen Gründen müssen jedoch die einzelnen Kapitel zu elektrochemischen Messungen und Strukturuntersuchungen getrennt bleiben, eine chronologische Darstellung der Erkenntnisfindung kann nur andeutungsweise gemacht werden. Dies erfolgt, indem des öfteren durch Querverweise auf Erkenntnisse aus anderen Messungen hingewiesen wird.

Aufgrund der fortgeschrittenen Arbeiten der Hoechst-AG werden deren Elektroden häufig zum Vergleich herangezogen, zumal diese sich wegen des andersartigen Herstellungsprozesses strukturell stark von den während dieser Arbeit produzierten unterscheiden.

4. MODELLVORSTELLUNGEN PTFE-GEBUNDENER ELEKTRODEN

Intensive theoretische Betrachtungen und mathematische Modelle sind in der oben erwähnten Arbeit von Rühling [11] über die Anoden enthalten, die ihrerseits partiell auf eine ältere Arbeit von Winsel [12] zurückgreift.

Da dieses Modell für die Kathoden übernommen werden kann, soll es hier in einer kurzen Übersicht erläutert werden.

Gasdiffusionselektroden benötigen für ihre Reaktivität (siehe Bild 4.I):

- Ein Gasleitsystem zum Reaktionsgasantransport
- Ein Elektrolytleitsystem zum Eduktabtransport
- Eine 3-Phasen-Grenzschicht als Ort der Reaktion
- Ein Stromleitsystem zum Ort der Reaktion

Diese 4 Bedingungen sind in den PTFEgebundenen Elektroden oder minder mehr durch die Herstellungsart bedingt erfüllt. Die Verarbeitung von feinem Katalysatormaterial effektiver hoher Oberfläche mit Hostaflonfäden zu Elektrodenbändern (Kap. 6.) führt zu einem Katalysatorfolie mit ca. 30 - 50% Porosität (Kap. 8.2.).

- Durch partielle
Hydrophobierung
der Poren mit PTFE
wird dort das Eindringen von Elektrolyt verhindert
und ein Gasleitungssystem gewährleistet.

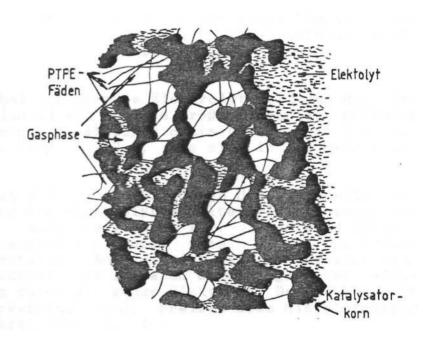


Abb. 4.I: Querschnittzeichnung einer PTFE-gebundenen, biporösen Elektrode

- Die nicht mit PTFE-Fäden hydrophobierten Poren füllen sich mit Elektrolyt und bilden so das Elektrolytleitsystem
- Dieser biporöse Charakter erzeugt an den Grenzflächen beim Übergang von hydrophoben zu hydrophilen Poren die zur Reaktion nötige 3-Phasen-Grenze (siehe Bild 4.I & II und Kap. 5.2.).
- Das Stromleitungssystem stellt bei den Silberelektroden der Katalysator selber dar, bei den MnOx-Elektroden wird es durch Zugabe von Kohle hergestellt.

Das in obiger Arbeit entwickelte mathematische Modell betrachtet die Elektrode als Aneinanderreihung von n Schichten, in denen die Poren senkrecht zur Oberfläche in die Elektrode hineinragen. Teilweise wird von einem gleichmäßigen Porenradius ausgegangen, z.T. von einer statistischen Porengrößenverteilung. Der Übergang von Poren einer Schicht zu denen einer anderen wird dabei statistisch behandelt.

Rühling widmet sich schließlich u. a. Berechnung der Elektrolytmeniskenflächen, also der Benetzungsgrenzen und damit der Bestimmung der Größe der reaktiven Zentren in Abhängigkeit des Differenzdrucks zwischen Elektrolyt und Gas. Qualitatives Ergebnis dessen ist, daß die kleineren Poren auch bei technischen Gasüberdrücken (in Bereich bis wenige 100 mbar) mit Elektrolyt ge-

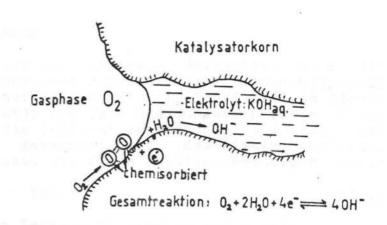


Abb. 4.II: Mikropore einer O2-Elektrode mit 3-Phasen-Grenze und Reaktionsablauf

füllt sind, während bei zunehmendem Elektrolytüberdruck die hydrophoben Poren, beginnend mit solchen größeren Radius, geflutet werden. Für die weiteren theoretischen Betrachtungen hat dies wesentliche Auswirkungen (Kap. 5.2.2.), die sich in der Praxis bestätigen (Kap. 7.).

Des weiteren berechnet Rühling auf Grundlage dieses Modells den elektrischen Widerstand des elektrolyterfüllten Porensystems, den Diaphragmenwiderstand. Ausschlaggebend für diesen sind demnach einerseits die beim Übergang von Poren verschiedener Schichten entstehenden Engewiderstände. Andererseits gibt es nur eine statistische Wahrscheinlichkeit des linearen Durchgangs eines elektrolyterfüllten Kanals durch die ganze Elektrode. Da die Poren in der Praxis auch quervernetzt sind, bewirkt dies die Einführung sogenannter Umwegfaktoren (Kap. 5.2.4.).

Die Berechnung des Strömungswiderstandes beruht auf ähnlichen Voraussetzungen wie die des Diaphragmenwiderstandes und hängt naturgemäß von der Benetzungsintensität auch der hydrophoben Poren und damit dem Elektrolytüberdruck ab. Allgemeine Überlegungen und Messungen dazu siehe Kap. 5.2.3. bzw. Kap. 8.4..

In diesem Zusammenhang sei auf eine Arbeit von I. Iliev verwiesen, in der er ebenso ein mathematisches Einschicht-Modell für Gas-Diffusionselektroden entwickelt unter der Annahme von senkrecht zur Oberfläche stehenden Poren mit gleichem Radius [13]. Beide Autoren wagen schließlich die Berechnung von Kennlinien solcher Modellelektroden.

5. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

5.1. THERMODYNAMIK

5.1.1. Allgemeine Betrachtung

Bei Wärmekraftmaschinen ist die maximale Nutzarbeit nach dem Carnot'schen Kreisprozeß bestimmt durch die Reaktionsenthalpie dH multipliziert mit dem Carnot-Faktor $n_c = (T_1-T_2)/T_1$ mit im Idealfall T_1 = Reaktionstemperatur und T_2 = Umgebungstemperatur. Diese Prozesse sind also durch die Temperaturdifferenzen und deren Lage zum absoluten Nullpunkt gekennzeichnet. Bei elektrochemischen Elementen ist dagegen maximal die freie Reaktionsenthalpie nutzbar

$$dG = dH - TdS (5.1)$$

deren Abhängigkeit von der Temperatur gegeben ist durch:

$$\delta dG/\delta T = dS \tag{5.2}$$

Für den idealen Wirkungsgrad nid eines elektrochemischen Elementes ergibt sich aus der Definition bei Wärmekraftmaschinen:

$$n_{id} = dG/dH = 1-T(dS/dH)$$
 (5.3)

Somit kann der Wirkungsgrad größer werden als eins. Dies tritt bei Reaktionen mit positiver Reaktionsentropie dS auf, wie zum Beispiel die Reaktion 2 C + O2 --> 2 CO, bei der aus einem Mol Gas und zwei Molen Festkörper zwei Mole Gas entstehen.

Die zu untersuchende Reaktion von H2 und O2 dagegen zeichnet sich durch eine negative Reaktionsentropie aus, die nach dieser Betrachtung zur Verringerung der erhältlichen Arbeit bei Erhöhung der Temperatur führen sollte. Dem entgegen wirken jedoch kinetische Effekte (siehe Kap. 5.2.).

Schließlich ist bei Reaktionen mit Gasphasen die Druckabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie zu beachten:

$$\delta dG/\delta P = dV \tag{5.4}$$

Mit dem Zusammenhang zwischen Freier Reaktionsenthalpie und Standardpotentialdifferenz

$$dG = -nFE_0 (5.5)$$

(F = Faraday-Konstante)

und dem idealen Gasgesetz ergibt sich sofort die Einführung der Gaspartialdrücke in die Nernst'sche Gleichung an Stelle der Konzentrationen:

$$E_{o}(p_{1})=E_{o}-RT/zF \cdot \Sigma_{1} v_{1} lnp_{1}$$
 (5.6)

(R=ideale Gaskonstante, p1=Partialdruck des Gases i)

Bei der Betrachtung der dynamischen Redoxvorgänge an den Elektroden gelangt man mit Hilfe des Arrhenius'schen Modells der Aktivierungsenergie zur Butler-Volmer-Gleichung [14]. Sie beschreibt die oxidativen wie reduktiven Teilströme an einer Elektrode in Abhängigkeit von der Abweichung vom Gleichgewichtspotential, ohne jedoch kinetische Effekte zu berücksichtigen:

$$j_D = j_o \left(exp \left[\frac{anF}{RT} n_D \right] - exp \left[\frac{(1-a)nF}{RT} n_D \right] \right)$$
 (5.7)

(jp=Durchtrittsstromdichte, jo=Standardaustauschstromdichte bei np=0, α=Durchtrittsfaktor, np=Durchtrittsüberspannung)

Danach ist bei einem Durchtrittsfaktor von $\alpha \approx 0.5$ und Zunahme der Überspannung mit einem exponentiellen Anstieg der Stromdichte zu rechnen. Dem entgegen wirken kinetische Effekte (Kap. 5.2.).

5.1.2. Die Sauerstoffreduktion

Schon das sehr langsame und kaum reproduzierbare Einstellen des Ruhepotentials an O2-Elektroden weist darauf hin, daß das Sauerstoffmolekül durch seine recht starke Doppelbindung und der Fähigkeit zur Ausbildung mehrerer Wertigkeiten nicht mit dem sich annähernd ideal verhaltenden Wasserstoff vergleichbar ist.

Charakteristisch für Kennlinien der Sauerstoffreduktion ist ein ungewöhnlich starker Spannungszusammenbruch bei Anlegen einer geringen Last. Erst bei höheren Stromdichten geht die Kurve in eine der Butler-Volmer-Gleichung gehorchende Funktion über. Symmetrisches Verhalten kann man bei der Oxid-Oxidation beobachten. (siehe Schema Bild 5.1.I)

Hauptverantwortliche für dieses Reaktionsverhalten ist die Ausbildung von Oxid/Peroxid-Mischpotentialen, da ein Teil des Sauerstoffes erst 2-Elektronenschritt Peroxid reduziert wird [15]. Im alkalischen Milieu wird dies zumeist zu Wasser und an der Elektrodenoberfläche chemisorbierten Sauerstoff zersetzt und nur zum Teil direkt weiter oxidiert.

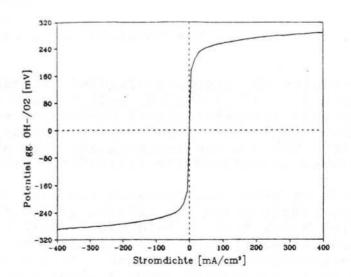


Abb. 5.1.I: U-I-Charakteristik der Sauerstoff-Redoxreaktion (Schematisch; kathodisch: Silflon W93 (Hoechst), anodisch gespiegelt).

Es ergeben sich demnach folgende mögliche Reaktionen:

$$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- < --> 4 OH^-,$$
 $E_0 = + 0,401 V$ (5.8)
 $O_2 + H_2O + 2 e^- < --> OH^- + HO_2^-,$ $E_0 = -0,076 V$ (5.9)

Folgereaktionen von (5.9):

Nach Fischer [16] läuft der 2-Elektronenschritt im alkalischen Milieu jedoch nur im Bereich geringer Stromdichten ab, während im Grenzstrombereich zu annähernd 100% der 4-Elektronenmechanismus beobachtet wird.

Es stellt sich die Frage, ob neben den Nebenreaktionen des Peroxids andere Faktoren für den Potentialabfall verantwortlich sein können. Im Folgenden sollen daher durch die Betrachtung der MO-Schemata der Edukte und der theoretisch möglichen Zwischenstufen bei den Redoxreaktionen von Wasserstoff und Sauerstoff Unter-schiede aufgezeigt und deren eventuelle Einflüsse auf die Potentiallage diskutiert werden.

Beim Wasserstoff handelt es sich um das einfachste denkbare Elektronensystem (Bild 5.1.II). Die Oxidation verläuft dabei über eine stufenweise Abgabe der 01-Elektronen. Bei der Reduktion von Protonen wird zuerst an Ober- Abb. 5.1.II: MO-Schema flächenmetallatomen gebundener Wasserstoff atomarer Wasserstoff entsteht, der sich schließlich aufgrund von Oberflächendiffusion bei

Wasserstoff-Redox-Reaktion

genügend hohem Potential zu molekularem Wasserstoff unter Spinpaarung verbindet.

Komplizierter sind jedoch die Verhältnisse beim Mehrelektronensystem des molekularen Sauerstoffes (Bild 5.1.III). Als ersten Schritt der Reduktion des (normalen) Triplett-Sauerstoffes müssen 2 π2*-Orbitale mit Elektronen inversen Spins aufgefüllt werden, wobei als Zwischenstufe oder Übergangszustand das O22--Ion entsteht. Schließlich wird das 02*-Orbital mit Elektronen besetzt.

Gerade der erste Schritt kann bei hohen Stromdichten zu Problemen führen: Kann das an das O2-Molekül gebundene Metallatom nur Elektronen gleichen Spins liefern und bleibt nicht genug Zeit zur Spinumkehr, so kann das Elektron auf das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) ausweichen, um seine Überschußenergie beim Übergang ins π2*-Orbital schließlich unter Spinumkehr in Form von Wärme an die Umgebung abzugeben.

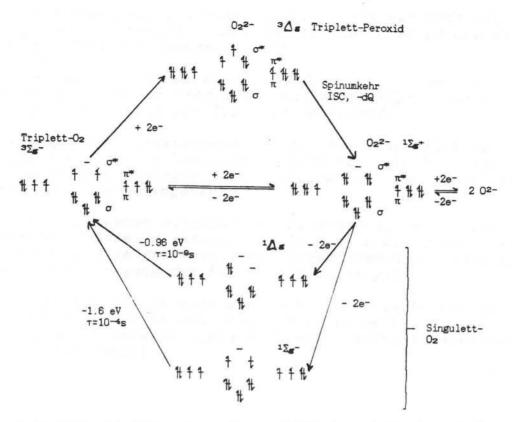


Abb. 5.1.III: MO-Schemata der möglichen Zwischenstufen bei den Redoxprozessen des Sauerstoffs

Aus Spektroskopischen Daten [17] geht hervor, daß das Energieniveauschema des O2-Moleküls wesentlich komplizierter ist als in dem hier gezeigten MO-Schema. Durch die Wechselwirkung mit Metallatomorbitalen bei der Chemisorption schließlich werden sich weitere Aufspaltung der Energieniveaus ergeben. Es ist daher möglich, daß die Elektronen gleichen Spins nicht explizit in das ca. 3-5 eV höher als das π_2 *-Orbital liegende σ_2 *-Orbital übergehen, sondern in ein durch Wechselwirkungen entstandenes Hybridorbital niedrigerer Energie.

Ahnlich komplizierte Verhältnisse können sich bei der Oxid-Oxidation ergeben. Ist durch die Abgabe des ersten Elektrons eines OH- und der Kopplung zweier OH's zu einem irgendwie am Katalysator gebundenen Peroxid der erste Oxidationsschritt abgelaufen, ergeben sich für die weitere Oxidation des Peroxids verschiedene Möglichkeiten (Bild 5.1.III unten). Der energetisch günstigste Fall ist der, der zum Triplett-Sauerstoff ${}^3\Sigma_{\bf g}^-$ führt. Er bedingt jedoch die Abgabe je eines Elektrons gleichen Spins aus beiden π_2* -Orbitalen. Dieser Schritt ist die Grundlage für theoretische Berechnungen des Normalpotentials einer Sauerstoffelektrode.

Es sind jedoch noch zwei weitere Prozesse denkbar:

- Die Abgabe zweier Elektronen aus einem π2*-Orbital, was zum Singulett-Sauerstoff ¹ Δg führt, der 0.96 eV energiereicher ist als Triplett-Sauerstoff [18].
- 2. Die Abgabe je eines Elektrons aus beiden π_2^* -Orbitalen mit inversem Spin zum Singulett-Sauerstoff ${}^1\Sigma_g^*$ +, der ca. 1.6 eV energiereicher ist als Triplett-Sauerstoff.

Beide angeregten Elektronenzustände des Sauerstoffes zeichnen sich durch eine kurze Lebenszeit (10-8 bzw. 10-4 s) aus und würden ihre Überschuβenergie beim Übergang in den Triplettzustand ebenfalls als Wärme abgeben.

Alle beschriebenen alternativen Prozesse liegen im Bereich ≥1 eV (für das O-Atom im Vakuum) und könnten somit schon bei einem geringen Anteil am gesamten Reaktionsaufkommen durchaus zur beobachteten Erniedrigung des Potentials beitragen.

Hier wäre sicherlich eine genauere theoretische Betrachtung betreffs der Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit solcher Vorgänge nötig sowie der Versuch eines Nachweises solcher Nebenreaktionen durch das Experiment.

5.2. KINETISCHE GRENZSTROMURSACHEN

5.2.1. Allgemeine Betrachtung

Gasverzehrelektroden zeichnen sich dadurch aus, daß für die Reaktion eine 3-Phasen-Grenze vorhanden sein muß: Das Reaktionsgas steht mit der festen Katalysatorschicht im Austausch der Elektronen und wird dabei in Wechselwirkung mit dem Elektrolyten selbst Teil der flüssigen Phase. Die 3-Phasen-Grenze Gas-Katalysator-Elektrolyt stellt also eine Senke für das Gas und eine Quelle für den Elektrolyten dar.

Durch die Verarmung des Reaktionsgases am Ort der Reaktion entsteht gegen die Umgebung ein Druckgefälle, das durch Diffusion ausgeglichen wird (Kap.5.2.2.).

Das entstehende Oxid-Ion verbindet sich mit $\rm H_{2}O$ zu 2 OH- und führt somit neben der Konzentrationszunahme von OH- zu einer deutlichen Zunahme des Elektrolytvolumens in den Poren, hier entsteht das Hauptvolumen der gesamten Zellreaktion einer $\rm H_{2}/O_{2}$ -Brennstoffzelle. Dadurch wird am Ort der Reaktion gegen den freien Elektrolyt ein Überdruck aufgebaut, der durch Strömung ausgeglichen wird (Kap.5.2.3.).

Der Transport der Reaktanden ergibt sich somit aus dem entstehenden Druckgefälle zwischen dem Ort der Reaktion und der Umgebung.

Neben diesen Transportvorgängen ergibt sich als Konkurrenz zur Protonenwanderung entsprechend der Überführungszahlen eine Migration der K+-Ionen in Richtung auf die Kathode, was dort zu einer Anreicherung der KOH und im Grenzfall zu deren Auskristallisation führen kann (Kap.5.2.4.).

Um also einer idealen Struktur möglichst nahe zu kommen, ist es einerseits nötig, eine ungehinderte Gasversorgung und Elektrolytentsorgung zu ermöglichen. Andererseits aber muß versucht werden, bei gegebener Katalysatormasse die effektiven lokalen Stromdichten möglichst niedrig zu halten, um somit größere Konzentrationsgefälle der Edukte und Produkte zu vermeiden. Das heißt, daß eine möglichst hohe reaktive Fläche pro Masseneinheit erreicht werden muß, die 3-Phasen-Grenzfläche also maximal ist. Dies sind konkurrierende Anforderungen, da Transportkanäle für Gas und Elektrolyt auf Kosten der reaktiven Grenzflächen gehen.

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß Katalysatorgrenzflächen nur dann elektrochemisch reaktiv sind, wenn sie ausreichend elektrisch kontaktiert sind. Die durchgehende ideale Kontaktierung der Katalysatorkörner erniedrigt die innere Oberfläche und somit die mögliche 3-Phasen-Grenzfläche (Kap.5.3.).

In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Effekte genauer ausgeleuchtet. Dabei wird auf theoretische Betrachtungen von A. Winsel [19] zurückgegriffen.

5.2.2. Gasdiffusion

Wie in Kapitel 5.1.1. angesprochen ist das Potential einer Gasdiffusionselektrode abhängig vom Reaktionsgasdruck nach der Nernst'schen Beziehung. Da für das Elektrodenpotential hier der Sauerstoffpartialdruck unmittelbar am Ort der Reaktion ausschlaggebend ist, kommt es darauf an, daß der Sauerstoff ungehindert nachdiffundieren kann. Beim Betrieb mit reinem Sauerstoff ist dies bei Anwendung technischer Stromdichten aufgrund des hohen Diffusionskoeffizienten meist der Fall. Anders sieht es im Luftbetrieb aus. Dort entsteht durch die Abreicherung des Sauerstoffs ein Partialdruckgefälle, das durch Zustrom von Sauerstoff und Abfluß von Inertgas abgebaut werden muß. Hier kann sich ein schlechtes Gasleitsystem schon bei technischen Stromdichten (<400 mA/cm²) durch ein Grenzstromverhalten bemerkbar machen (Kap. 7.1.2. & 3.).

Außerdem ist natürlich zu bedenken, daß hohe effektive Stromdichten ebenso das Gaskonzentrationsgefälle erhöhen. Zu deren Vermeidung gilt das im Kap. 5.2.1. erläuterte.

Für die Strömungsgeschwindigkeit v des Gases gilt

$$v = - lambda grad P$$
, (5.13)

mit lambda als Strömungskonstante, die über die Elektrode konstant sein soll. Wegen des hohen Diffusionskoeffizienten kann angenommen werden, daß sich in der Elektrode kein Gasdruckgefälle aufbaut.

Das heißt, daß im stationären Fall der Betrag des Flusses des Reaktionsgases gleich dem elektrochemischen Umsatz an der Elektrode ist:

$$div (x n P) + (RT/nF) div i = 0$$
 (5.15)

(x = Anteil des Reaktionsgases am Gesamtgas)

Daraus ergibt sich als Volumenbilanz für die Inertgase:

$$div [(1-x) n P] = 0$$
 (5.16)

Im Falle hoher effektiver Stromdichten, kombiniert mit gehinderter Reaktionsgasdiffusion, bildet sich also im Luftbetrieb ein Stickstoffpolster auf der Elektrode aus, das die Reaktion förmlich erstickt. Grund für eine schlechte Reaktionsgasversorgung ist z.B. die Flutung des Porensystems mit Elektrolyt. Bedingt kann dies sein durch eine zu große Hydrophilie oder Hydrophobie der Katalysatormischung (siehe dazu nächstes Kapitel).

5.2.3. Elektrolytströmung

Das Katalysatormaterial besteht aus einer teilweise hydrophobierten porösen Masse. Die Porendurchmesser weisen dabei eine statistische Verteilung auf, die vom Ausgangsmaterial abhängt und in Grenzen variiert werden kann (vergl. Kap. 6, 7.1. + 8.2.).

Ein Elektrolyt mit der Oberflächenspannung σ und dem Benetzungswinkel θ kann nun in Abhängigkeit von der Druckdifferenz vom Gas zum Elektrolyten dp Poren benetzen, deren Verhältnis Umfang U zu Querschnitt Q gegeben ist durch:

$$\begin{array}{c}
U & dp \\
- = \frac{1}{Q} & \sigma \cos \theta
\end{array}$$
(5.17)

Da im Bereich normaler Gasüberdrücke kleine und mittlere hydrophile Poren allgemein geflutet sind (siehe Kap. 4), braucht hier nur das Verhalten der hydrophoben Poren betrachtet werden: Mit fortschreitender Reaktion nimmt an der 3-Phasengrenze das Elektrolytvolumen zu. Dies führt zwangsläufig über eine Zunahme der Krümmungsradien der Minisken solange zu einer Druckzunahme im Elektrolyten (siehe Gl. 5.17), bis sich ein Gleichgewicht zwischen Volumenproduktion und -abfluß gen Elektrolytreservoir eingestellt hat. Der Gleichgewichtsdruck schließlich bestimmt, welche hydrophoben Poren geflutet werden, wobei mit zunehmendem Druck immer kleinere Poren benetzt werden können.

Im Folgenden wird versucht, die Druckverteilung des Elektrolyten im stationären Fall einer arbeitenden Elektrode zu ermitteln.

Wie beim Gas ist der Fluß der Flüssigkeit u proportional zum Druckgefälle

$$u = -k \operatorname{grad} p \tag{5.18}$$

mit k als konstantem Strömungsleitwert. Hier jedoch gleicht sich das Druckgefälle nicht vernachlässigbar schnell aus. Dies ergibt für den stationären somit als Volumenbilanz:

div [k grad p +
$$(V_1/F) \cdot i$$
] = 0 (5.19)

(V₁ = Molvolumen durch Reaktionsstrom i)

Wenn man von einer gleichmäßigen Stromdichte über die gesamte Elektrodendicke d ausgeht, so gilt für die Stromverteilung über den Querschnitt der Elektrode:

$$i = j (d - y)$$
 (5.20)

Damit wird aus Gleichung (5.19) bei Betrachtung lediglich des linearen Problems:

$$\frac{d}{dy} \left[k \frac{dp}{dy} + \frac{V_{i} \cdot j}{F} (d - y) \right] = 0$$
 (5.21)

Mit den Randbedingungen:

für y = 0 ist $p = p_0$ für y = d ist dp/dy = 0

erhält man als Lösung der Gleichung (5.18) für die Druckverteilung über den Elektrodenquerschnitt:

$$p = p_0 + \frac{V_1 \cdot j}{F \cdot k} \cdot j \cdot (y \cdot d - \frac{y^2}{2})$$
 (5.19)

Im Porensystem baut sich also eine quadratische Elektrolytdruckverteilung auf, die den Antrieb für den Abfluß aus der Elektrode darstellt, bei zu schlechtem Strömungsleitwert aber zur Überflutung großer Teile des Gasporensystems führen kann. Durch die Ertränkung der Gasversorgungskanäle und der 3-Phasen-Reaktionszentren erfolgt somit über die Erhöhung der effektiven Stromdichte und damit der Konzentrationsüberspannung der schnellere Übergang zum Grenzstromverhalten.

Dieser Prozeß läuft je nach Porengrößenverteilung und Maß der Hydrophobierung unterschiedlich schnell ab und wirkt sich besonders bei Luftbetrieb durch gehemmte Oz-Diffusion stark grenzstrombestimmend aus.

Da wie oben schon erwähnt in der O2-Verzehrelektrode die Hauptmenge des Reaktionsvolumens der H2/O2-Zellreaktion entsteht und außerdem das O2--Ion im Gegensatz zum Proton (Tunneleffekt) nur klassisch wandern kann, ist bei dieser die Qualität des hydrophilen Entsorgungssystems wesentlich ausschlaggebender als das der H2-Verzehrelektroden. Als Maß für diese Qualität dient der Strömungsleitwert einer Elektrode, der in Kap. 8.5. bestimmt wird.

5.2.4. Konzentrationspolarisation

Im Falle der Sauerstoffverzehrelektrode ergeben sich zwei Gründe für Konzentrationspolarisationen:

- 1. OH-Ionen durch Eduktbildung aus O2
- 2. KOH-Aufkonzentrierung durch Dialyse des Elektrolyten

Die durch Punkt 1 entstehende Konzentrationspolarisation ergibt sich direkt aus der Nernst'schen Gleichung. Der Konzentrationsausgleich von Protonen verläuft wie allgemein bekannt nicht nur über einfache, wandernde Diffusion, sondern beschleunigt über den Tunneleffekt.

In Konkurrenz dazu steht jedoch die Migration der Kalium-Ionen entsprechend ihrer Überführungszahlen. Dies führt zu einer Anreicherung von K+ und damit KOH am Ort der Reaktion, die durch Rückdiffusion ausgeglichen werden muß. Im (technisch unwahrscheinlichen) Extremfall kann es zur Auskristallisation von KOH am Ort der Reaktion kommen, was den Zusammenbruch der Reaktion bewirken und zur Bildung von eventuell schädlichem K2O2 führen würde [20].

Für die Konzentration der KOH in Abhängigkeit vom Strom I in einem Porensystem mit einheitlichem Porenquerschnitt q, der Tiefe der Reaktion d und dem Umwegfaktor x gilt:

$$c = c_0 + \frac{x \cdot d}{q} \cdot \frac{n_+}{F \cdot D_{\pm}} \cdot I \qquad (5.20)$$

(n+ = Überführungszahl K+, D± = ambipolarer Diffusionskoeffizient von KOH)

Wenn c gleich der Sättigungskonzentration cs wird, ist die Grenzstromdichte erreicht:

$$I_{gr.} = \frac{c_s}{c_o} - 1) \frac{q}{x \cdot d} \frac{F \cdot D_{\pm}}{n_{+}} \cdot c_o \qquad (5.21)$$

Ausschlaggebend für die Grenzstromdichte durch Elektrodialyse ist also neben der mittleren Reaktionstiefe vor allem der Umwegfaktor als Parameter der Elektrode. Zur Ermittlung dieser Eigenschaften, die eng mit dem Strömungsleitwert verknüpft sind, wird der Diaphragmenwiderstand Ro* bestimmt. Mit dem Zusammenhang von Ionenbeweglichkeit und Leitfähigkeit

$$Lambda = c_0 \cdot F \cdot (u_+ + u_-) \tag{5.22}$$

ergibt sich für den Diaphragmenwiderstand:

$$R_{o}^{*} = \frac{x \cdot d}{q} \cdot \frac{1}{c_{o} \cdot F \cdot (u_{+} + u_{-})}$$
 (5.23)

Im Laufe der Messungen im Kapitel 7.4. werden einige weitere Phänomene auftauchen, deren Deutung dort versucht wird.

5.2.5. Schlußbetrachtung

Die drei kinetisch bedingten Grenzstromursachen Gasdiffusion, Elektrodialyse und Elektrolytabfluß sollen abschließend auf ihre gegenseitige Wechselwirkung und ihre Beeinflußbarkeit durch äußere Parameter untersucht werden.

Als zentrales Charakteristikum für die kinetischen Eigenschaften einer Elektrode erweist sich deren Strömungsleitwert des Elektrolyten. Dies deshalb, weil es indirekt die beide anderen möglichen Grenzstromursachen maßgeblich beeinflußt.

Wie in Kap. 5.2.3. ausgeführt, kann ein schlechtes Entsorgungssystem zum Aufbau eines hohen Elektrolytdruckgefälles innerhalb der Elektrode führen, sodaß das hydrophobe Gasleitungssystem und die reaktiven Zonen ertränkt werden. Im extremen Fall wird der Elektrolyt sogar auf der Gasseite herausgedrückt, die Elektrode 'weint'. Die Rückdiffusion von KOH, durch Elektrodialyse aufkonzentriert, ist naturgemäß ebenso von der Ausbildung eines guten Entsorgungssystems abhängig, für den Protonenkonzentrationsausgleich gilt ähnliches.

Der Überflutung des hydrophoben Porensystem kann in gewissem Rahmen durch die Erhöhung des Gasdruckes entgegnet werden, ohne daß die hydrophilen Poren freigedrückt werden.

Diese Maßnahme steht im Gleichklang mit der Möglichkeit, durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes die thermodynamische Zellspannung zu erhöhen.

Anders sieht es mit der Zugabe von Wasserdampf zum Reaktionsgas aus. Zwar wird dadurch der KOH-Konzentrationsgrenzstrom durch Elektrolytverdünnung erhöht, der Elektrolytabfluß allerdings wird durch die zusätzliche Wassermenge erschwert. Da in der Regel der Elektrolytabtransport in der Kathode wegen des großen Reaktionsvolumens einen höheren Einfluß auf die Qualität haben dürfte als die KOH - Rückdiffusion, wird man hier im allgemeinen darauf verzichten.

Allen drei Grenzstromursachen ist gemeinsam, daß sie durch Erhöhung der Arbeitstemperatur positiv im Sinne höherer Grenzströme beeinflußt werden können.

So erhöht sich dadurch sowohl der Diffusionskoeffizient des Gases wie der Ionen in Lösung als auch die Löslichkeit von KOH. Ebenso wird die Viskosität des Elektrolyten herabgesetzt und damit die Strömung erleichtert.

Der letzte Punkt zeigt, daß sich die Kinetik der Elektrodenreaktionen bezüglich Temperaturänderungen invers zur Thermodynamik verhält und deren Effekte weit überkompensiert (siehe Kap. 5.1.1. und Kap. 7.1.2.)

5.3. OHM'SCHE WIDERSTANDE

5.3.1. Bandwiderstände

Die Katalysatormasse wird im Produktionsprozeß (Kap. 6.) zu einem Band ausgewalzt, das anschließend in das Ableitnetz gewalzt wird. Wie in den vorhergehenden Abschnitten schon angesprochen ist ein Katalysatorkorn an einer 3-Phasen-Grenze zu einer elektrochemischen Reaktion nur dann fähig, wenn es den dazu nötigten Elektronenaustausch über den externen Stromkreislauf über den Weg Band - Übergang Netz-Band - Ableitnetz vollführen kann.

Durch den statistischen Aufbau der elektrischen Kontakte zwischen den Katalysatorkörnern können sich bei den hier beschriebenen Elektroden die Spannungsabfälle im Band, je nach Material und Herstellungsweise, durchaus bemerkbar machen (Kap. 7.5.).

Bei der Verwendung von Kohle als Leitmaterial (Mn_*O_y -basierende Elektroden) entsteht die Kontaktierung durch den losen Kontakt der Kohlebruchstücke untereinander und mit dem Mn_*O_y -Katalysator; bei den Elektroden auf Silberbasis durch die Ausbildung von Kontakthälsen bei der elektrochemischen Reduktion des hier verwandten Ausgangsmaterials Ag₂O.

In beiden Fällen treten an diesen Kontaktstellen der Katalysatorkörner bzw. der Leitfähigkeitsmaterialkörner sogenannte Engewiderstände auf, die die Leitfähigkeit der Bandmassen bestimmen.

Der Spannungsabfall im vom Ableitnetz begrenzten quadratischen Katalysatorfeld bei konstanter Reaktionsstromdichte über das ganze Feld kann mittels Literaturformeln [21] berechnet werden, die sich auf Differentialgleichungen stützen. Danach ist der effektive Widerstand der Bandmasse mit der Banddicke d und dem spezifischen Widerstand rho:

$$R_{eff} = 0.035 \cdot \frac{\text{rho}}{d}$$
 (5.24)

Für den Spannungsabfall zwischen Ableiter und Feldmitte erhält man:

$$dU_{Q} = 0.074 \cdot \frac{\text{rho}}{d} \cdot I_{max}$$
 (5.25)

(Imax = Gesamtstrom des Feldes)

Damit steigt der Spannungsabfall im Feld mit zunehmendem Strom, bzw. mit zunehmender Feldgröße bei konstanter Stromdichte.

Da der obige Weg recht kompliziert erschien, wurde aufgrund einfacherer Überlegungen ein eigenes Modells entwickelt, dessen Grundlage ein am Rand kontaktiertes, kreisrundes Massefeld ist.

Unter der Annahme einer über die ganze Elektrode konstanten Reaktionsstromdichte jreak nimmt der Strom in der Elektrode vom Mittelpunkt zum Rand mit der Fläche quadratisch zu:

$$j_{reak}$$
. = c (5.26)

$$i(r) = \int_{0}^{r(max)} 2\pi r \cdot j_{reak} \cdot dr$$
 (5.27)

$$i(r) = \pi r^2 \cdot j_{reak} \tag{5.28}$$

jreak ist dabei bestimmt durch den Gesamtstrom des Feldes Imax mit dem Radius rmax:

$$j_{reak} = I_{max}/\pi \cdot r_{max}^2 \qquad (5.29)$$

Da die Querschnittsfläche aber nur linear mit dem Radius wächst

$$A(r) = 2\pi r \cdot d$$
 (d = Dicke des Bandes) (5.30)

ergibt sich damit ein linearer Anstieg der Stromdichte

$$J(r) = r \cdot j_{reak}/2 \cdot d \qquad (5.31)$$

und somit des Spannungsabfalls mit steigendem Radius des Massefeldes.

Für den Spannungsabfall gilt:

$$dU = rho \cdot r \cdot \frac{I}{\Delta}$$
 (5.32)

Für den Spannungsabfall am Ort rmax - r gilt:

$$dU(r) = rho \cdot (r_{max} - r) \cdot J$$
 (5.33)

Da die Stromdichte J von r nach r_{max} nach Gl. 5.30 linear zunimmt, muß davon der Mittelwert gebildet werden:

$$dU(r) = rho \cdot (r_{max} - r) \cdot \frac{(r_{max} + r)}{4 \cdot d} \cdot j_{reak}$$
 (5.34)

Mit Gl. 5.30 ergibt sich somit:

$$dU(r) = \frac{rho \cdot I_{max}}{4 \cdot \pi \cdot d} \cdot \frac{r^2}{r_{max}^2}$$
 (5.35)

Als gesamter Spannungsabfall mit r = rmax gilt dann:

$$dU_{\text{ges}} = \frac{\text{rho} \cdot I_{\text{max}}}{4 \cdot \pi \cdot d} \approx 0.08 \cdot \frac{\text{rho}}{d} (5.38)$$

Imax stellt dabei wieder den Stromanteil dar, den das betrachtete Feld übernimmt. Obwohl hier ein anderer Rechen- wie Denkansatz Ausgangspunkt war, zeigt sich eine erstaunliche Ähnlichkeit zur in der Literatur gefundenend Beziehung.

Da der Spannungsabfall seinerseits jedoch Einfluß auf die Reaktionsstromdichte nimmt, die somit nicht über die ganze Elektrode konstant sein wird, sondern zur Mitte des Feldes etwas abnimmt, ergibt sich in der Realität wahrscheinlich nicht ganz ein linearer Anstieg des Spannungsabfalles mit der Feldgröße.

Beide Ergebnisse besagen, daß bei hohen Bandwiderständen der Weg vom Ort der Reaktion zum Ableiter möglichst gering gehalten werden sollte, um merkliche Ohm'sche Spannungsverluste zu vermeiden (siehe Kap. 6.2.).

5.3.2. Ableiternetze

Bei den Ableiternetzen spielt neben der Drahtdicke in erster Linie die Art des Metalls eine herausragende Rolle.

Zwar besitzt Silberdraht ohne Zweifel die beste elektrische Leitfähigkeit (67.1·10⁸ S/m) [22] und ist beim Sauerstoffpotential stabil, jedoch bleibt er aufgrund seines hohen Preises Spezialanwendungen (Raumfahrt) vorbehalten.

Das um einiges preiswertere Nickel besitzt gegenüber vielen anderen beim Sauerstoffpotential instabilen Metallen zwar den Vorteil, daβ es sich mit einer im alkalischen Medium stabilen Oxidschicht überzieht, jedoch führt die knapp um den Faktor 6 niedrigere Leitfähigkeit (16.3•10⁶ S/m) des Nickels gegenüber dem Silber in Brennstoffzellen zu einem merklichen Spannungsverlust.

Um den Vorteil der Passivierung des Nickels mit der hohen Leitfähigkeit des gegenüber dem Silber preiswerteren, sich beim Sauerstoffpotential aber auflösenden Kupfers zu verbinden, wurde ein Kupferdrahtgeflecht (Leitfähigkeit von Cu: 64.5·10⁶ S/m) porendicht mit einer Nickelschicht überzogen. (Stabilitätsuntersuchungen dazu Kap. 6.2.)

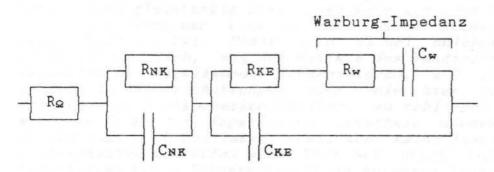
5.3.3. Ubergangswiderstand Band - Netz

Im Falle der Silberelektroden entsteht entweder bei der elektrochemischen Reduktion des Ag20's oder bei der Temperung des Ag's ein guter elektrischer Kontakt sowohl zu Silber- wie zu Nickelableiternetzen. Übergangswiderstände vom Band zum Netz spielen hier nur eine untergeordnete Rolle (Kap. 6.3.).

Anders dagegen verhalten sich Elektroden mit Kohle als Leitmittelzusatz. Hier hat die Qualität der Einbettung eine herausragende Bedeutung, da der elektrische Kontakt zum Netz allein durch den mechanischen Andruck der Bandmasse beim Einwalzen hergestellt wird.

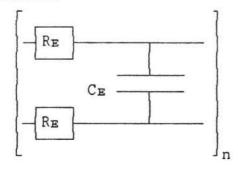
Von Alpen [23] gelang es, mittels der komplexen Impedanzanalyse den Anteil des Übergangswiderstandes vom Katalysator ins Ableitnetz am Gesamtwiderstand bei Elektroden mit Aktivkohle als Leitmaterial zu bestimmen. Bild 5.3.I zeigt ein Ersatzschaltbild für eine aktivkohlehaltige Elektrode. Es handelt sich dabei um zwei hintereinandergeschaltete Parallelanordnungen des jeweiligen Durchtrittswiderstandes und der Dopppelschichtkapazität von Ableitnetz - Leitkohle (RNK, CNK) bzw. Kohle - Elektrolyt (RKE, CKE) mit vorgeschaltetem Ohm'schen Widerstand RQ des Leitmaterials. Zu der zweiten Parallelanordnung fügt sich die Warburgimpedanz, bestehend aus hintereinandergeschaltetem Ohm'schen Widerstand RW und Kapazität CW, die dem Durchtrittswiderstand vorgelagert ist und die Diffusionsvorgänge der Reaktion beschreibt.

Abb. 5.3.I: Ersatzschaltbild für Kohleelektrode



Physikalisch besser verständlich ist die Beschreibung dieser Diffusionsvorgänge durch eine Hintereinanderschaltung von Kapazitäten mit zwischengeschalteten Ohm'schen Widerständen (Bild 5.3.II).

Abb. 5.3.II: Ersatzschaltbild für Diffusionsvorgänge in der Doppelschicht



Für einzelne Parallelanordnungen gilt:

$$1/R_{ges} = 1/R_{Q} + iwC = (1 + iwR_{Q}C)/R_{Q}$$
 (5.39)

Durch Erweiterung mit (1 - iwRoC) gelangt man zu

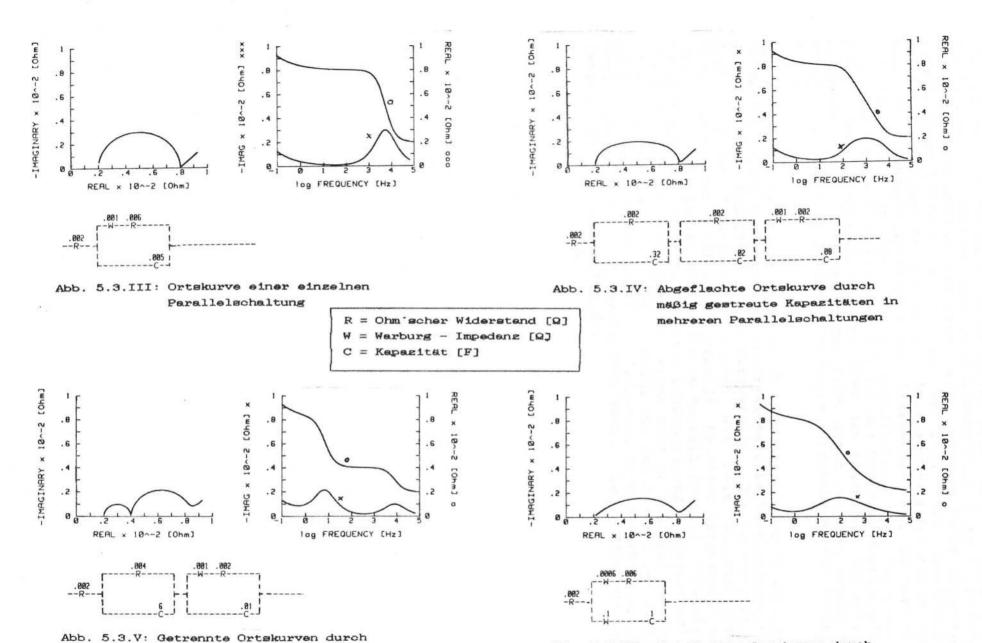
$$R_{\text{ges}} = \frac{R_{\Omega} - iwR_{\Omega}^2 C}{1 + w^2 R_{\Omega}^2 C^2}$$
 (5.40)

Bei der Auftragung des Imaginärteils

$$|Im| = \frac{wRQ^2C}{1 + w^2RQ^2C^2}$$
 (5.41)

gegen den Realteil erhält man die Ortskurven (Bild 5.3.III). Bei sauberer Auflösung geht der Imaginärteil für w -> ∞ und w -> 0 für jede Parallelanordnung gegen 0, bei w = $1/R_{\Omega}C$ wird er maximal, nämlich $R_{\Omega}/2$. Damit kann man aus dem Radius des Halbkreises auf den Übergangswiderstand R_{Ω} und aus dem Maximum des Betrages des Imaginärteils mit der entsprechenden Frequenz nach R_{Ω} = 1/WC auf die Kapazität C schließen [14].

Treten wie in Abb. 5.3.I gezeigt mehrere hintereinandergeschaltete Parallelanordnungen mit unterschiedlichen Kapazitäten auf, so werden sich die Impedanzen der Kapazitäten überlagern und zu einer Deformierung der Ortskurve führen. In Abhängigkeit der Streuung der Kapazitäten über mehr oder weniger große Frequenzbereiche erhält man entsprechend abgeflachte Ortskurven. Schon durch drei gleichmäßig über etwas mehr als eine Dekade verteilte Kapazitäten kann man eine solche flache Ortskurve simulieren (siehe Bild 5.3.IV). Damit wird es bei solchen Effekten aber nicht mehr möglich, aus dem Maximum des Imaginäranteils auf die Kapazität der mitwirkenden Kondensatoren, z.B. Festkörperkonden-satoren in Körnerschüttungen oder, wie hier gesucht, Doppelschicht und Festkörperkondensator, zu schließen. Höchstens die mittlere Größe der Kapazitäten innerhalb dieses Wertestreubereichs läßt sich bestimmen, womit aber keine Aussage über die Gesamtkapazität getroffen wird. Erst bei stark unterschiedlichen Kapazitäten von 3 Zehnerpotenzen an aufwärts liegen die Resonanzfrequenzen der Parallelanordnungen soweit auseinander, daß der Imaginärteil dazwischen bis nahe Null absinken kann (siehe Bild 5.3.V). In solchen Fällen ist die Bestimmung der einzelnen Kapazitäten aus den Maxima der Auftragung des Imaginärteils gegen den Logarithmus der Frequenz möglich, vorausgesetzt die getrennten Ortskurven stellen ihrerseits nicht eine Kumulation mehrerer Kapazitäten dar.



Parallelschaltungen mit extrem

unterschiedlichen Kapazitäten

Abb. 5.3.VI: Abgeflachte Ortskurve durch Warburgimpedanz auch vor der Kapazität

Von dieser Problematik nicht betroffen sind die den Kreisbasisdurchmesser bestimmenden Durchtrittswiderstände. Sind Kapazitätsgrößenordnungsbereiche trennbar, also entsprechende Ortskurven
verschiedenen Effekten zuzuordnen, so sind ihre spezifischen
Durchtrittswiderstände bestimmbar. Voraussetzung für die Bestimmung des Übergangswiderstandes der Elektronen vom Leitmaterial
ins Ableitnetz ist also, daß die Kapazitäten dieses Festkörperkondensators stark unterschiedlich der der Doppelschichtkapazitäten und Festkörperkapazitäten zwischen den einzelnen Leitmaterialkörnern in der Katalysatormasse sind, damit zwischen beiden Resonanzbereichen eine genügend sichtbare Einschnürung der Funktion
erfolgt.

Eine Abflachung einer nur durch die Doppelschicht geprägten Ortskurve, also ohne hintereinandergeschaltete Parallelanordnungen, ist in Abbildung 5.3.IV dargestellt. Die Ionenströme zur Ausbildung der Doppelschicht können wie beim Durchtrittsfall ebenfalls als durch Diffusionsvorgänge bestimmt dargestellt werden. Mit der damit zusätzlich im Kapazitätszweig eingeführten Warburgimpedanz erhält man je nach Größenordnung unterschiedlich stark abgeflachte Ortskurven. In einem solchen Fall ist die Kapazität feststellbar, allerdings nicht aus dem Maximum der Auftragung des Imaginärteils gegen die Frequenz, da die Warburgimpedanz dessen Lage beträchtlich verschieben kann. Hier helfen nur Simulationen mit Ersatzschaltbildern.

6. ELEKTRODENHERSTELLUNG

6.1. KATALYSATORMASSEN

6.1.1. Auf Silberbasis

Schon seit langer Zeit gelten Silbersalze als ideale Katalysatoren für Oxidationen. So schreibt zum Beispiel die DIN-Norm für die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfes von Gewässerproben [24] die Verwendung von Silbersulfat vor, da nur damit eine hohe Oxidationsrate auch hartnäckiger polyzyklischer Aromaten mittels Chrom-Schwefelsäure möglich ist. Dazu schreibt die Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung: "...Bewährt hat sich das meist in Form des Silbersulfates dem besonders das Silber, Oxidationsprozeß zugeführt wird... So gelingt es beispielsweise, das Natriumacetat, das ohne Katalysatorzusatz nur zu ca. 15% erfaßt wird, vollständig zu oxidieren (98%)... Es ist erkennbar, daß (sonst, Anm. des Verf.) nur mit Mangan- und Kobaltsalzen diskutable Oxidationsausbeuten erzielt wurden (54 bzw. 50%, V.)." [25]. Es ist also durchaus wahrscheinlich, daß das Silber auch bei den Redoxreaktionen des Sauerstoffs an der Elektrodenoberfläche eine entscheidende katalytische Rolle zu spielen ver-Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang, daß auch gerade Manganoxide nach dem Silber die Favoriten beim Einsatz in Sauerstoffverzehrelektroden sind (siehe nächstes Kapitel) und Dotierungen mit Kobaltkomplexen in solchen Elektroden positive katalytische Effekte zeigen [26].

Betrachtet man das Periodensystem unter den Gesichtspunkten, ein nicht allzu teures, leitendes, im Potentialbereich des Sauerstoffes und bei hochkonzentrierter KOH stabiles Element zu finden, so bleibt zwangsläufig allein das Silber übrig, das zudem offensichtlich einen guten Katalysator darstellt.

Rühling [11] beschrieb schon die Möglichkeit der Herstellung von H2-Diffusionselektroden nach dem "reactive mixing Verfahren" von

H. Sauer [10], er wendete diese Methode aber auch schon auf O2-Elektroden an, wobei er als Katalysatormaterial auf Raney-Silber zurückgriff.

Dieses Verfahren besteht darin, daß pulverförmiges Katalysatormaterial mit PTFE (Hostaflon TF 2055 der Firma Hoechst-AG) in einer Messermühle intensiv vermischt wird. Damit wird einerseits die notwendige Hydrophobierung der Mikroporen erreicht, da sich die Hostaflonfäden wie ein Gespinnst zwischen die Katalysatorkörner legen (siehe Bild 6.1.I). Andererseits ist die so entstandene Masse dank der adhäsiven Kräfte der Hostaflonfäden leicht zu einem stabilen, dünnen Band auswalzbar (siehe Kap. 6.3.).

Im Folgenden wird ein Überblick auf die Zusammensetzung und Behandlung der während dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Silberelektroden gegeben. Zusätzlich wird der Grund für die Anwendung neuer Methode erläutert.

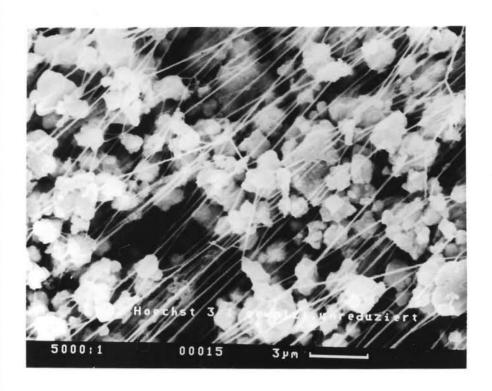


Abb. 6.1.I: Querschnitt einer PTFE-gebundene Sauerstoffdiffusionselektrode unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM): Hydrophobierende PTFE-Fäden durchziehen die Katalysatormasse (Ag)

Statt des Raney-Silbers bei Rühling wurde auf die Anwendung von Ag2O der Firma Degussa umgestiegen ('Agva' siehe Tab. 1). Der Hauptbeweggrund dafür war die Hoffnung, durch die elektrochemische Reduktion des Oxids gleichzeitig eine hervorragende elektrische Kontaktierung der Katalysatorkörner untereinander und mit dem Ableiternetz herzustellen. Grundlage dieser Annahme ist eine Untersuchung von V. Rückborn [27], nach der durch elektrochemische Reduktion von Oxidgranulaten ähnliche Kontakthälse zwischen den Körnern entstehen wie bei einer thermischen oder Druckbehandlung der Metallgranulate. Demnach müßte ein Temperungsprozeß bei diesen Elektroden im Gegensatz zum Hoechster Silberkatalysator, der aus einem Silbergranulat besteht, nicht nötig sein (siehe Kap. 7.1.2.). Daneben erwies sich das Silberoxid als preiswerter und in der Verarbeitung zu Bändern günstiger als das Raney-Silber.

Auf eine Empfehlung der Hoechst-AG reagierend wurden bis zu 10% Hg in Form von rotem HgO der Firma Merck hinzugefügt, das anscheinend die katalytischen Fähigkeiten der Masse verbesserte (siehe Kap.7.1.2. und unter 'Silva' in Tab. 6.1, Seite 31).

Wie zuerst aus Durchflußmessungen (Kap. 8.4.) hervorging, war es unumgänglich, die Qualität des hydrophilen Porensystems zu verbessern. Dazu wurde die Verarbeitung des Materials durch den sogenannten Granulierungsprozeß erweitert.

Dieser besteht darin, daß das Oxidgemisch zuerst nur mit 20% der Gesamtmenge an PTFE vermischt wird. Nachdem dieses Gemisch durch einen Walzenspalt von annähernd 0 mm kompaktiert und wieder zerkleinert wurde, wird das restliche PTFE hinzugegeben.

Ziel dieser Maßnahme soll die Ausbildung von Mikroporen mit geringem Hostaflongehalt, also einem hydrophilen Entsorgungssystem sein.

Im Gegensatz zu den Hoechster Elektroden, die durch ein anderes Herstellungsverfahren, nämlich das Einschlämmen des Isopropanolfeuchten Katalysators in ein Netz, eine grobere, ungleichmäßigere Struktur besitzen, wurden bei den gewalzten Elektroden bei Halbzellenmessungen mit Luft Probleme mit der Gasversorgung offensichtlich. Durch die Verwendung von Füllstoffen (gemörsertes KCl, Silva 1,10 f und ff) wurde versucht, diese grobe Struktur zu erreichen, um deren Einfluß auf die Qualität zu überprüfen. Parallel dazu wurde das eigene Katalysatormaterial ('Silva 1,10 granuliert') ebenfalls in Ableiternetze eingeschlämmt.

Wenn das Problem wirklich daran lag, daß die für die Gasversorgung zuständigen hydrophoben Poren zu sehr unterentwickelt waren, mußte es durch eine Erhöhung des PTFE-Gehaltes gelöst werden können (Silva 1,10 p und pp). Diese Maßnahme erwies sich jedoch als kontraproduktiv.

In erster Linie um eine Erhöhung der reaktiven Oberfläche (vergl. Kap. 8.1.) und eine Verbesserung der hydrophilen Struktur zu erhalten, wurde im nächsten Schritt dem Gemisch Raney-Nickel (B 113 W von Degussa) hinzugefügt (`Silni` in Tab.1). Dieses wurde zuvor nach dem Verfahren von Erpenbach und Kron [28] desaktiviert.

Aufgrund der damit entstandenen extremen Festigkeit des Bandes (siehe Kap. 7.1.2.) ergab sich nun die Möglichkeit, den PTFE-Gehalt stufenweise abzusenken, da nachwievor das Entsorgungssystem sehr zu wünschen übrig ließ. Da sich dabei herausstellte, daß die beste Qualität erst mit PTFE-Gehalten unter 5% wird, dann aber das Band nicht mehr die zur Verarbeitung nötige Stabilität besitzt, wurde vergeblich versucht, diese durch Zugabe von Polyvinykalkohol (Schuchardt, MG≈72.000), einem hydrophilen Polymer, das im alkalischen Milieu zu Acetaldehyd hydrolysiert und somit letztendlich als Füllstoff (Füller) agiert, zu erhöhen. Dieses temperaturempfindliche Polymer (Zersetzung > 120°C) neigt jedoch zum Verklumpen während des Mischvorganges und macht das Band noch wesentlich brüchiger. Ebensolchen Einfluß hat Poly(p-Styrol-Na-Sulfonat) (Janssen, kein MG-Angabe) auf das Band. Obwohl thermisch und gegen KOH stabil (Zersetzung >250 °C), erwies es sich als vollkommen unbrauchbar, denn durch REM-Aufnahmen konnte der anfänglich augenscheinliche Verdacht bestätigt werden, daß es sich bei der Lieferung schlicht um gemahlenen Kunstoff handelte, nicht aber um fadenförmige Polymere, zu denen ionische Kunststoffe (Ionomere) wegen der ionischen Quervernetzungen nicht verarbeitbar sind.

Zuletzt wurde der Anteil des Raney-Nickels an der Gesamtmasse variiert, um zu erwägen, welche Qualitätseinbußen durch hohen Ni-Gehalt bei entsprechenden Materialkostenersparnissen akzeptabel sind. Die Silni 0/4 stellt dabei im Prinzip eine Silva 1,10 mit 4% PTFE dar. Bei ihr wurde dann noch der Einfluß verschiedener Füller sowohl auf die Bandstabilität wie auf die Elektrochemie untersucht.

Tabelle 6.1: Zusammensetzungen der Silberkatalysatormassen in %

Name	Bezeichnung	Ag20	HgO	R-Ni	KCl	TF 2055
Agva	-	88	-		-	12
Silva	1,10 ungran.	80	10		- 1	10
Silva	1,10 granul.	80	10	70 E	- 1	2 + 8
Silva	1,5 granul.	85	5	- 1 - 1	- 1	2 + 8
Silva	1,2 granul.	88	5 2	- 1 - 1	- 1	2 + 8
Silva	1,0 granul.	90	-		- 1	2 + 8
Silva	1,10 p gran.	75	10		- 1	2 + 13
Silva	1,10 pp gran.	70	10	_	- 1	2 + 18
Silva	1,10 F5 gran.	80	10	-	+ 5	2 + 8
Silva	1,10 F10gran.	80	10	-	+ 10	2 + 8 2 + 8 2 + 13 2 + 18 2 + 8 2 + 8
0:1-:	00/10 41	0.1	7	20		2 + 8
Silni	22/10 granul.	61	7	22	- 1	
Silni	22/10 ungran.	61		22	- 1	10
Silni	22/8 ungran.	62	8	22	1 - 1	8
Silni	22/6 ungran.	63	8 8 8	23	-	6 4
Silni	22/4 ungran.	64	8	24	-	
Silni	0/4 ungran.	78	9	_	-	4
Silni	0/4 F10ung.	87	9 9 8 8 7	-	+ 10	4
Silni	0/4 F40ung.	87	9		+ 40 KOH	4
Silni	4/4 ungran.	84	8	4 9	-	4
Silni	9/4 ungran.	79	8		-	4
Silni	16/4 ungran.	73		16	- 1	4
Silni	30/4 ungran.	60	6	30	- 1	4
Silni	38/4 ungran.	53	6 5 5	38	- 1	4
Silni	46/4 ungran.	45		46	1 656-	4
Silni	60/4 ungran.	33	3	60	- 1	4
Silbi	22/4 ungran.	74	-	22	- 1	4

6.1.2. Auf MnxOy-Basis

Ausgangsbasis für die Untersuchungen an Sauerstoffverzehrelektroden auf Kohle-Manganoxid-Basis waren Arbeiten, die von Kretzschmar und Steppan [29] vorgelegt und solche, die bei der VARTA-AG durchgeführt wurden.

Die Herstellungsmethoden sind denen der auf Silber basierenden Elektroden gleich. Hier dient das Manganoxid (VARTA-eigene Produktion. Stochiometrie: ≈ MnO1.e7 [29]) als Katalysator, die Kohle übernimmt den Stromtransport. Über die katalytischen Eigenschaften von Manganverbindungen siehe Kap. 6.1.1.. Da die elektrische Kontaktierung der Katalysatorkörner bei dieser Elektrodenart eine entscheidende Rolle zu spielen schien, wurde zuerst versucht, durch eine Zugabe von Silber in Form von Ag2O die Leitfähigkeit zu verbessern (Silmoc/Mocva). Parallel dazu wurden Varianten ohne Kohle hergestellt, um zu sehen, ob die beim Sauerstoffpotential nicht langzeitstabile Kohle durch ein anderes Leitmaterial ersetzt werden kann. Unter diesem Gesichtspunkt wurden auch die Massen mit Raney-Nickel und -Silber hergestellt (Morni/Morsi, Tab. 6.2).

Der Einsatz verschiedener Kohlesorten, reproduziert nach obigen Arbeiten, erwies sich als entscheidendes Kriterium für die Qualität. Verwendet wurde die Aktivkohle Anthralur KC (AKC, Degussa) (MOC III) sowie der Ruß Ketjenblack-EC DJ-600 der Firma Akzo-Chemie (MOC V - X).

Um bei den Mn_xO_y -Elektroden ebenfalls das hydrophile System zu verbessern, wurde schließlich der Hostaflongehalt abgesenkt und Raney-Nickel zugefügt (MOC VIII - X), da ohne diese Maßnahme ein Band mit niedrigem PTFE-Gehalt nicht auszuwalzen war (MOC VII, Tab. 6.2).

T	ahe	110	6 2	. 7	Zusammensetzung	der	Mn - O Katal	vsatormassen	in	%

Name Bezeichnung	MnxOy	Ag20	R-Ag	R-Ni	AKC	Ruß	TF 2055
MOC III	55	-	-		35	-	10
MOC V	82	-	- 1	-	-	9	9
MOC VI	78	- '	- 1	- '	-	12	10
MOC VII(kein Band)	80	-	- 1	- 1	-	15	
MOC IX	42.5	-	-	42.5		10	5 5 5
MOC X	60	-	-	25	-	10	5
Silmo	23	67	-	- 1	1,-1	-1	10
Silmoc	19	59	- 1	- 1	12	-	10
Mova	58	33	- 1	- 1	-	7 - 1	9 9
Mocva	36	33	-)	- 1	22	-	9
Morni	55	-	- }	35	_	-	10
Morsi	55	_	35	- 1	-	_	10

6.2. ABLEITERNETZE

Wie schon in Kapitel 5.3. erwähnt, spielt sowohl das Material der Stromableiternetze als auch die Feldgröße zwischen den Drähten eine entscheidende Rolle für die Ohm'schen Spannungsabfälle.

Zunächst aber stellt das Netz ein Gerüst dar, in welches das Katalysatormaterial stabil eingebettet sein muß. Dadurch ist die Feldgröße in relativ engen Grenzen vorbestimmt. Zu große Felder führen zu instabilen Verhalten des Katalysatormaterials bei der Weiterverarbeitung neben eventuell ungünstigem Ohm'schen Verhalten (Kap. 5.3.1.). Zu kleine Felder verhindern neben einer befriedigenden Einbettung im Extremfall den ungehinderten Austausch von Gas bzw. Elektrolyt.

In der Praxis liegen die Drahtstärken der Netze bei ca. 0.15 mm, die Maschenweiten betragen 0.4 - 0.5 mm.

Bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden durchgehend Silbernetze mit Drahtstärke 0.14 mm und Maschenweite 0.4 mm verwendet, um negative Einflüsse durch das Netz möglichst auszuschließen (Haver & Boecker, Drahtweberei).

Da dieses Material für eine Massenanwendung zu teuer wäre, wurden zuerst reine Nickelnetze in Erwägung gezogen. Es zeigte sich jedoch in der Anwendung schnell ein recht hoher Spannungsabfall, der neben der schlechteren Leitfähigkeit gegenüber dem Silber seine Ursache auch darin haben konnte, daß der Übergangswiderstand vom Netz ins Band durch die Ni(OH)2-Passivschicht zu groß ist. Um dies zu verifizieren, wurde das Nickelgewebe einer Teilversilberung unterworfen.

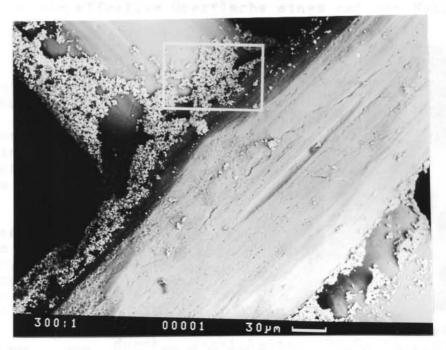


Abb. 6.2.I: Teilversilbertes Nickelableitnetz, behandelt wie im Text beschrieben

Dazu wurde die Passivschicht des Nickelnetzes durch halbkonzentrierte HCl entfernt und anschließend eine Emulsion von Ag2O Pulver in 5% -iger ZAPON-Lack-Lösung in Aceton (10 g/100 ml) aufgestrichen und 30 min bei 300°C in H2-Atmosphäre reduziert, wobei der Lack vollständig zersetzt wird (siehe Bild 6.2.I). Diese Behandlung hat jedoch keinen Einfluß auf die Qualität der Silberelektrode (Kap. 7.1.2.). Dies war insofern zu vermuten, als bei dem elektrochemischen Reduktionsvorgang des Bandes nicht nur zwischen den Katalysatorkörnern, sondern auch zum Netz hin sinterartige Kontakthälse aufgebaut werden (siehe Kap. 6.1. und [27]). Anders dürfte sich dies bei den kohlehaltigen Elektroden verhalten, die keinem elektrochemischen Reduktionsprozeß ausgesetzt werden.

Für den stärkeren Spannungsabfall ist also in erster Linie die geringere Leitfähigkeit des Nickels zuständig. Aus diesem Grunde wurde ein neues Gewebe entwickelt, das gute Leitfähigkeit und Resistenz mit günstigem Preis verbindet. Es handelt sich dabei um ein porendicht vernickeltes Kupferdrahtgewebe der gleichen Firma (s.o.) mit Drahtstärke 0.16 mm und Maschenweite 0.5 mm.

Zur Feststellung der Korrosionsstabilität wurde eine Probe dieses Drahtgewebes in 60°C warmer 6n KOH 90 Stunden einer oxidativen Stromdichte von 70 mA pro cm² effektiver Oberfläche ausgesetzt. Das Potential der Oz-entwickelnden Anode lag dabei bei ≈+700 mV gegen Hg/HgO, als ca. 400 mV über dem OH-/Oz-Normalpotential (1.6V über RHE). Diese Bedingungen sind weitaus härter, als sie jemals einem solchen Netz als Träger eines Bandes im Sauerstoffverzehrbetrieb zugemutet würden. Dort liegt das Potential ständig unter dem OH-/Oz-Potential und die effektive Stromdichte am Netz bewegt sich in einem Bereich, der um 6 Zehnerpotenzen niedriger liegt als am nackten Netz. Letzteres ergibt sich aus den Werten der effektiven Oberflächen der Katalysatorbänder (Kap. 8.1.), die pro cm² Bandfläche um eben diesen Faktor höher liegen als die effektive Oberfläche eines cm² des Netzgewebes.

Bild 6.2.II zeigt den frischen Querschnitt durch einen vernickelten Kupferdraht dieses Gewebes. Im rechteckigen Ausschnitt sind als weiße Bildpunkte nur solche Signale abgebildet, die Spektrallinien Nickels entsprechen. Man erkennt am Maßstab deutlich, Nickelschicht eine Dicke von 0.3 -0.4 µm besitzt.

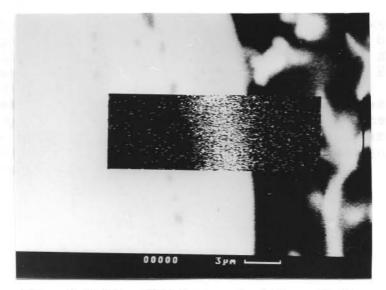
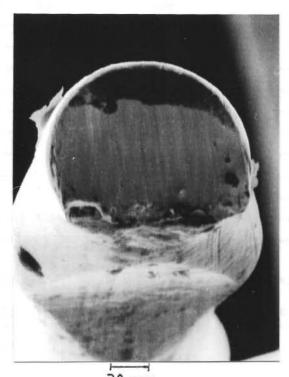


Abb. 6.2.II: REM-Querschnittsaufnahme durch vernickelten Cu-Draht. Ausschnitt zeigt Ni-Signale



30µm
Abb. 6.2.III: REM-Querschnittsaufnahme von unbehandeltem,
vernickeltem Cu-Draht



30µm
Abb. 6.2.IV: REM-Querschnittsaufnahme eines behandelten,
vernickeltem Cu-Draht (90h anodisch 70 mA/cm² in 6n KOH bei
60°C)

Bild 6.2.III zeigt ein unbehandeltes Drahtende, Bild 6.2.IV ein nach obigen Angaben behandeltes. Zur Vermeidung der Korrosion an den Drahtenden ist es also nötig, diese für den Elektrolyten unerreichbar zu versiegeln.

Um eine mögliche Korrosion an vernickelten Flächen zu entdecken, wurden von ca. 10 mm² großen Ausschnitten aus der Mitte der behandelten wie unbehandelten Proben Röntgenspektralaufnahmen gemacht. Der dabei verwandte Elektronenstrahl besaß mit seiner Energie von 30 keV eine mittlere Anregungstiefe von $\approx 1.7~\mu m$ in Nickel [30]. Das bedeutet, daß die Elektronen im Mittel in dieser Tiefe noch genügend Energie besitzen, um ein Cu-K-Elektron herauszuschlagen, also ein Cu-Ka-Röntgensignal zu erzeugen. Damit sollte bei einer Ni-Schichtdicke von ca. 3 μm ein Kupfersignal wenn überhaupt nur schwach erscheinen.

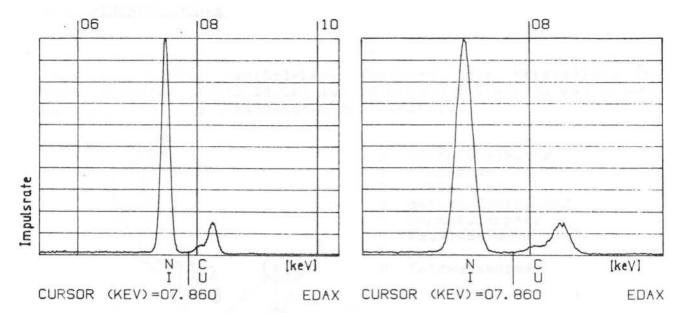


Abb.6.2.V: Röntgenspektrogramm eines unbehandelten vernickelten Cu-Netzes

Abb.6.2.VI: Röntgenspektrogramm eines behandelten vernickelten Cu-Netzes (90 h anodisch 70 mA/ cm² in KOH bei 60°C)

Die Abbildungen 6.2.V und 6.2.VI zeigen nun beider Proben Spektren im Vergleich.

Sie sind im statistischen Rahmen als identisch zu betrachten und weisen links neben dem Ni-Kß-Signal als Schulter ein äußerst schwaches Cu-Signal auf. Dies belegt deutlich, daß die Nickelschicht sowohl porendicht als auch resistent gegen diese drastisch Behandlung ist. Bei Versiegelung der Drahtenden kann dieses Gewebe also problemlos in Brennstoffzellen eingesetzt werden.

Da sich alle unbehandelten Netzgewebe beim Einwalzen der Bandmasse dehnen würden, werden sie einer vorgeschaltete Kalandrierung unterworfen, die die Gewebe auf eine Dicke von 0,19 mm auswalzt und entsprechend vordehnt.

6.3. BANDELEKTRODEN

Das schon häufig beschriebene Verfahren zur Herstellung der Bandelektroden [10,11,28,29] ist in Bild 6.3.I anhand des schematischen Aufbaus des Walzenstuhls dargestellt.

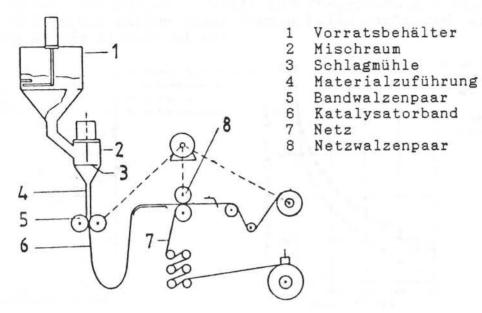
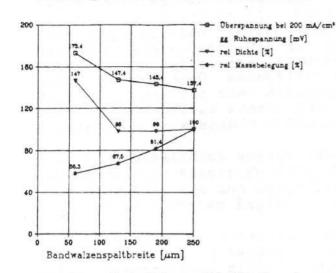


Abb. 6.3.I: Schematischer Aufbau des Walzenstuhls

Das durch die Schlagmühle {3} zerkleinerte Katalysatormaterial wird durch die Bandwalzen {5} (ø=65 mm) zu einem ca. 10 cm breiten Band ausgewalzt. Dabei spielt neben dem Walzendurchmesser sowohl die Walzgeschwindigkeit wie besonders der Walzenspalt eine entscheidende Rolle für die sich ergebende Bandqualität. Mit der Verwendung kleinerer Walzendurchmesser kann versucht werden, durch die dadurch bedingte Verringerung des Masseeinzugs dünnere Katalysatorbänder herzustellen. Allerdings führte dies bei anderen Materialien zu ungleichmäßigem Masseeinzug, es ließen sich also keine stabilen Bänder auswalzen. Die Walzgeschwindigkeit wurde mit ca. 15 s/Umdrehung konstant gehalten.

Die Größe des Walzenspaltes bestimmt bei gegebenem Walzendurchmesser über die Einzugsmenge an Katalysator zum einen die Banddicke und Stabilität, zum anderen aber auch die Kompression des Bandmaterials je nach Art des Materials. Ganz entscheidend kann sich die Kompression auf die Porosität und Porenverteilung auswirken. Der Wunsch nach möglichst dünnen Elektroden (geringer Platzbedarf und geringe Katalysatorbelegung) wird beschränkt durch die Zerstörung der Gas- und Elektrolytkanäle und Erniedrigung der inneren Oberfläche durch zu hohe Verdichtung sowie durch instabile Bänder. Aus diesen Gründen wurde mit den ersten Versuchen eine annähernd ideale Bandspaltbreite ermittelt, die sich, letztlich durch die nötige Bandstabilität geprägt, zu 0.25 mm ergab (siehe Graph 6.3. I umseitig). Die Ag20-Elektroden weisen allerdings im Gegensatz zum elementaren Silber (Bilder S. 40) nur eine geringe Neigung zur Kompression auf. Von K. Schmitz wurde der Einfluß der Walzenspaltbreiten ebenso untersucht, wobei er zu der gleichen idealen Walzenspaltbreite gelangte [31].

Graph 6.3.II zeigt den Einfluß der Bandwalzenspaltbreite auf verschiedene Parameter. Erfreulich ist dabei, daß man den Walzenspalt durchaus bis ca. 0.15 mm absenken kann, ohne dabei die Masse höher zu komprimieren (Die relative Dichte bezüglich 0.25 mm bleibt konstant) und ohne eine wesentlich höhere Polarisation zu erhalten. Dabei wird aber die Massenbelegung auf 2/3 abgesenkt. Erst deutlich unter 0.15 mm wird offensichtlich unverhältnismäßig viel Masse eingezogen, Dichte und Überspannung steigen sprunghaft. Allerdings weisen diese dünnen Felle nicht die zur Verarbeitung nötige Stabilität auf.



9- Agra .25/.35 - Agra 25/.30 - Agra .35/.35 (may) -250 1. Zahl: Banddicke [mm] 2. Zahl: Netzwalzenabstand [mm] 102 -350 -H0 88 Oberspannung -450 -550 -650 300 100 200 Stromdichte (mA/cm2)

Graph 6.3.II: Einfluß der Bandwalzenspaltbreite auf die Qualität von Ag2O-Elektroden (Silni O/4)

Graph 6.3.III: Kennlinien von Ag20-Elektroden (Agva) in Abhängigkeit vom Netzwalzenspalt

In der Netzwalze {7} wird schließlich das Band in das Netz eingebettet. Hier spielt das Verhältnis von Banddicke zum Walzenspalt eine entscheidende Rolle. Zum einen muß das Band zwecks Kontaktierung und Stabilität intensiv genug ins Netzgewebe eingebettet sein, zum anderen darf hier die Feinstruktur des Katalysators nicht zerstört werden.

Graph 6.3.III verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Qualität und Verhältnis Banddicke - Netzwalzenabstand. Die Angaben hinter dem Namen sind die Walzenspaltbreiten für Band/Netz in mm. Der folgenden Tabelle ist das Verhältnis entnehmbar:

Tabelle 6.3: Verhältnis Banddicke-Netzwalzenspalt (Angaben in mm)

Name	Bandwalze	Banddicke	Netzwalze	Verhältnis
Agva .25/.35	. 25	.33	. 35	0.94
Agva .25/.30	. 25	. 33	.30	1.10
Agva .35/.35	. 35	.42	. 35	1.20

Möchte man die zwischen den ersten beiden Elektroden beobachtete Abweichung, die im Bereich statistischer Schwankungen liegen kann, interpretieren, so würde man bei der Agva .25/.35 wohl zuerst eine schlechte Einbettung des Bandes im Netz vermuten, was der Notiz im Walzprotokoll entspricht. Auffallender ist die Ab-

weichung der recht stark komprimierten Elektrode Agva .35/.35. Hier scheint die Struktur gelitten zu haben. Die Einstellung .25/.30 wurde ab hier als Standard genommen, mit jeweiliger Berücksichtigung der effektiven Banddicke, um das Verhältnis Banddicke/Netzwalzenspalt konstant zu halten.

Die oben angesprochenen Kompression des Katalysators wird ganz besonders bei den Hoechster 'Silflon'-Elektroden deutlich, die zwecks Herstellung eines Elektroden-Separator-Verbundes mit letzterem nachträglich zusammengewalzt wurde. Bild 6.3.IV zeigt eine 'Silflon' im Querschnitt, Bild 6.3.V eine nachgewalzte. Die extrem komprimierten Stellen sind bei der Silflon-Elektrode sehr deutlich erkennbar. Die aus Ag2O bestehenden Elektrodenrohlinge (also noch unreduzierte Ag2O-Elektroden) zeigen diesen Effekt nicht, da das Ag2O wesentlich härter ist als Silber. Daraus resultiert, daß für die Anwendung des Walzverfahrens nur Silber(I)oxid in Frage kommen kann, da die Silberstruktur durch die Kompression irreparable Schäden erhält.

Die Ag2O-Elektroden werden anschließend in 6n KOH reduziert und mit entsalztem Wasser gespült. Der Einfluß verschiedener Reduktionsbadtemperaturen und Stromdichten auf die Qualität der Elektroden wird im nächsten Kapitel beschrieben.

Es kann sich schließlich eine Wärmebehandlung der Elektroden (Temperung bzw. Sinterung) anschließen, die jedoch wie in Kap. 6.1.1. beschrieben, nicht notwendig sein muß.

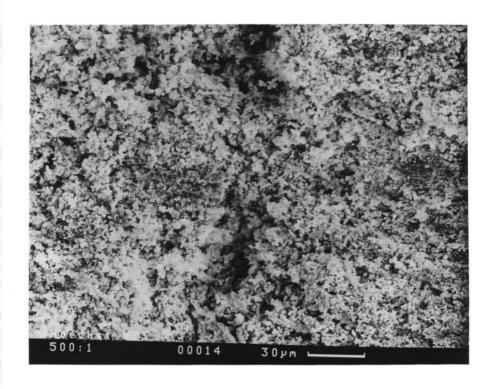


Abb. 6.3. IV: Hoechster Silflon W73- Silberelektrode im REM

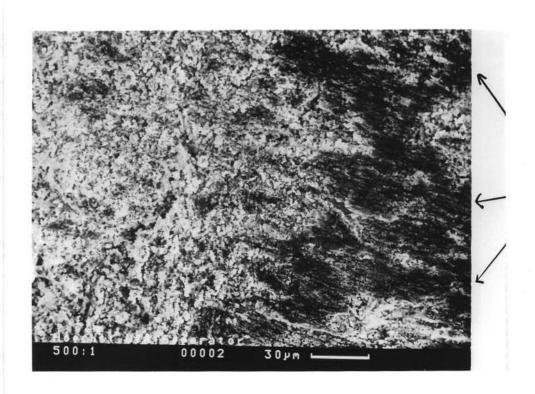


Abb. 6.3.V: Hoechster Silflon W74 Silberelektrode, auf dem Walzenstuhl nachgewalzt. Deutlich sichtbar die stark komprimierten Stellen.

7. ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

7.1. I-U-MESSUNGEN AN HALBZELLEN

7.1.1. Allgemeines

Abbildung 7.1. zeigt das Konstruktionsschema einer Halbzelle. Die Gasversoroder Druckgung mit 02 luft erfolgte bei Mehrzellenmessungen über parallel verlegte Gasanschlüsse, um Druckunterschiede zu vermeiden. Zur Einstellung einer stimmten Temperatur diente ein Wasserbad. Gemessen wird das Potential in Abhängigkeit von linearem Stromanstieg mit der Zeit. Dafür wird die über einem konstanten Widerstand im Stromkreislauf abfallende Spannung mittels eines Potentiostaten durch Nachregeln des Strom mit der Sollspannung abgeglichen, die ein Funktionsgenerator vor-

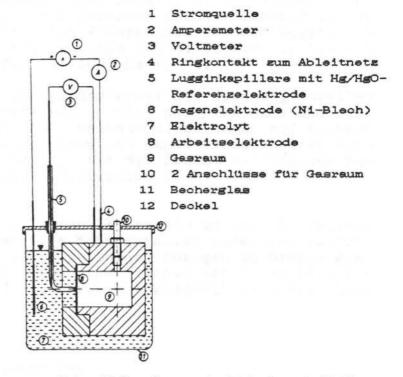


Abb. 7.I: Querschnitt durch Halbzellenmeßanordnung

gibt. Dadurch erreicht man die Umwandlung eines linearen Spannungsvorschubes in einen Stromvorschub. Die entsprechenden Potentialsignale über dem Widerstand (Stromsignal) wie zwischen Referenz- und Arbeitselektroden wurden durch einen Rechner aufgenommen und gespeichert.

Folgende Parameter sind bei allen Messungen gleich:

- Elektrolyt: 6n KOH - Referenz: Hg/HgO - Elektrodenfläche: 6 cm²

Wenn nicht gesondert angegeben, werden als Standardparameter angewandt:

- Temperatur: 35°C

- Gasüberdruck: 10 cm Wassersäule ≈ 10 mbar 02

- Meβbereich: 0 - 400 mA• cm⁻²
- Stromvorlauf: 1 mA• cm⁻²• s⁻¹

- Meβintervall: 10 s

Bei Messungen mit Luft erwies sich der Gasdurchfluß als entscheidendes Kriterium für die Lage der Kennlinie. Daher wurde zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse ein *Durchfluß von 500 ml Luft pro* Sekunde gewählt, der in der Meßanordnung zu turbulenten Gasströmungen führt und somit eine gute Entsorgung der Inertgase von der Elektrodenoberfläche gewährleistet. Eine weitere Erhöhung des Durchflusses zeigte keine weitere Verbesserung in der Lage der Kennlinien.

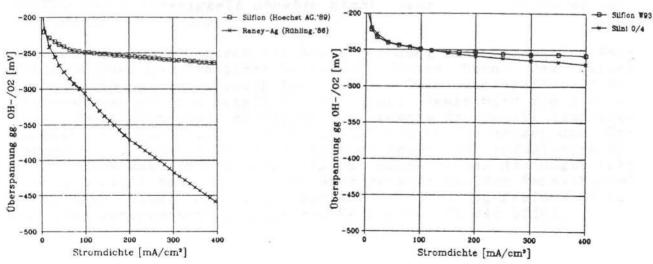
Als größtes Problem bei allen Messungen stellte sich die Korrektur des Widerstandes zwischen dem Ausgang der Luggin-Kapillare und der Elektrode heraus. Zur Vermeidung von Konzentrations- und Durchtrittsüberspannungen sowie einer Belastung der Referenzelektrode muß dieser mit Wechselstrom gemessen werden. Dadurch erhält man aber keine reinen Ohm'schen Widerstände sondern zusätzlich imaginäre Anteile. In der Praxis wurde das Milliohmmeter Hewlett Packard 4328 A verwendet, das mit 1000 Hz arbeitet.

zeigt sich die Abhängigkeit des Spannungsabfalles Empfindlich Elektrode und Referenz nicht nur vom Luggin-Kapillare zur Elektrode, weshalb diese immer auf Kontakt Auch die Form des Kapillarendes wirkt sich gehalten werden soll. stark aus, da eine angeschrägte, mit der Spitze aufliegende Kapillare zum Teil eben im freien Elektrolyt steht, wodurch der Widerstand erhöht ist.

Um den Leser nicht mit unendlichen Zahlenkolonen und Einzelgraphiken zu langweilen, werden alle Meßergebnisse widerstandskorrigiert und auf das OH-/O2-Normalpotential bezogen zu Gruppengraphiken zusammengefaßt, wenn dies einer sinnvollen Interpretation dienlich ist. Die einzelnen, elektronisch gespeicherten Meßreihen sind beim Verfasser erhältlich.

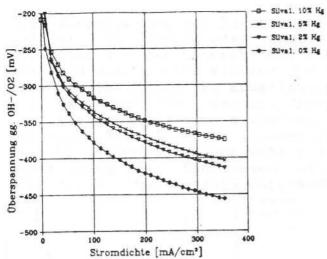
7.1.2. Silberkatalysator-Elektroden

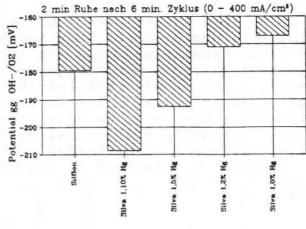
Als erstes sei in Graph 7.1.2.I&II der zurückgelegte Weg aufgezeigt von der minderen Qualität der Raney-Silber-Elektrode von Rühling (1986) zu den den Hoechster Silflon-Elektroden (1989) vergleichbaren Silni 0/4- Elektroden.



Graph 7.1.2.I: Vergleich der Kennlinien der ersten von Rühling nach dem Walzverfahren erzeugten Elektrode mit der heutigen Hoechster Silflon

Graph 7.1.2.II: Vergleich der besten während dieser Arbeit hergestellten Elektroden mit der Hoechster Silflon.





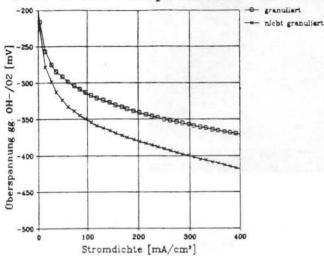
Graph 7.1.2.III: Einfluß des Quecksilbergehaltes auf die Kennlinie der Silva-Elektroden

Graph 7.1.2.IV: Einfluß des Quecksilbergehaltes auf das Ruhepotential

Der nächste Graph 7.1.2. III zeigt den Einfluß der Quecksilberdotierung mit rotem HgO. Es handelt sich dabei um granulierte Katalysatormassen (siehe nächster Abschnitt). Der Graph 7.1.2.IV zeigt deutlich, daß sich das Potential nach einem Meßzyklus bei den Silva's analog zum Quecksilbergehalt unterschiedlich stellt, erklärbar durch die Bildung unterschiedlicher Mischpotentiale zwischen dem Ag2O/Ag- (-76 mV gg. OH-/O2) und dem HgO/Hg-Trotz des ebenfalls hohen Quecksilberanteils von Potential. Silflon-Elektrode stellt sich der Hoechster bei gleichen Zeitraum ein höheres Potential ein. Wie aus Kapitel 7.2. (Cyclovoltamogramme) noch deutlich wird, ist der Grund dafür in der wesentlich feineren Verteilung des Quecksilbers zu suchen, es amalgamiert und somit elektrochemisch weniger aktiv. Ursache für die Verbesserung der Eigenschaften der Elektroden durch das Quecksilber sind wohl allein in der Verbesserung der katalytischen Eigenschaften zu suchen, da eine merkliche Verbesserung der Leitfähigkeit ohnehin nicht mehr zu bewerkstelligen ist (siehe Kap. 7.5.).

Sicher ist, daß durch die Amalgambildung eine vorzeitige Verschlechterung der Elektrode verhindert werden kann. Das Silber wird durch diesen Prozeß härter, die Oberflächendiffusion von Silberatomen auf dem Metall ist gebremst. Damit wird die die innere Oberfläche der Elektrode bestimmende Rauhigkeit langsamer eingeebnet. Die Bilder 8.1.II und III (Seite 75) zeigen den Unterschied in der Rauhigkeit zwischen Ag20- und reduziertem Ag-Korn. Eine Qualitätsverbesserung ist durch diesen Härtungseffekt freilich nicht erklärbar, wird aber genauso bei den Raney-Nickel haltigen 'Silni'-Elektroden beobachtet: Die Hg-freie 'Silbi' hat eine entsprechend schlechtere Kennlinie als die Silni.

Zur Verbesserung des Elektrolytentsorgungssystems soll der Prozeß der Granulierung oder Kompaktierung dienen (siehe Kap. 5.2.3. Der tatsächliche Einfluß wird durch Graph und 6.1.1.). und VI dokumentiert. Während die nur auf Ag20-basierenden Silva's eine den theoretischen Erwartungen entsprechende Reaktion zeigen, das Verhalten der mit Raney-Nickel dotierten Silni's davon Dies kann zumindest tendenziell erwartet werden. unabhängig. das Raney-Nickel seiner inneren Oberfläche entsprechend schon eine mikroporöse und zudem sehr hydrophile Struktur mitbringt. Eine Bestätigung des Einflusses dieser Behandlung auf die Struktur wird durch entsprechende Untersuchungen in Kapitel 8.2. gegeben.



250 HO 250 350 100 200 300 400 Stromdichte [mA/cm²]

Graph 7.1.2.V: Granulation der Silva-Elektroden (Ag/Hg/PTFE). Siehe im Text

Graph 7.1.2.VI: Granulation der Silni-Elektroden (Ag/Hg/Raney-Ni/PTFE)

Der für den Granulierungsprozeß notwendige Arbeitsaufwand in keinem Verhältnis zur damit ereichten Verbesserung, tativ ein bedeutender Unterschied zwischen den Silva-Elektroden und den Hoechster Silflon-Elektroden bestehen blieb (vergl. 7.1.2.I). Es müssen also andere Mittel zur Lösung des Entsorgungsproblems gefunden werden. Zuerst wurde versucht, den Einfluß der durch die Pastierung entstehenden groberen Katalysatorstruktur (siehe Bild 7.2. und 7.3.) zu ergründen. Die dazu hergestellten Elektroden bestehen aus Silva 1,10-Katalysatormasse, das mit Isopropanol aufgeschlämmt in ein Nickelschwammgerüst (Ni-Foam Celmet Grade 7) eingestrichen wurde. Sumitomo: von zeigt daneben auch Silva-Elektroden mit verschiedenen Fülleranteilen (KCl), durch die ebenfalls eine grobere Struktur erhalten wird.

Zwar erreicht man durch diese Auflockerung der Struktur eine gewisse Verbesserung, jedoch zeigen die Kennlinien der Ag2O-Elektroden im Luftbetrieb, daß die Gasversorgung nur unbefriedigend verbessert wurde (Graph 7.1.2.VIII).

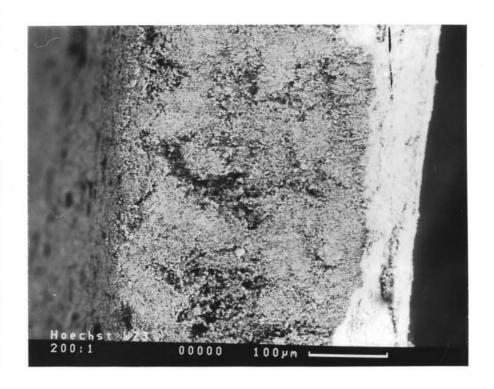


Abb. 7.2: REM-Aufnahme vom Querschnitt einer Silflon-Elektrode.

Deutlich erkennbar ist das teilweise grobe, unregelmäßige Porensystem

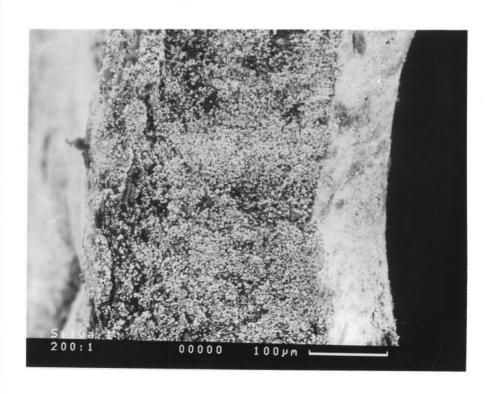
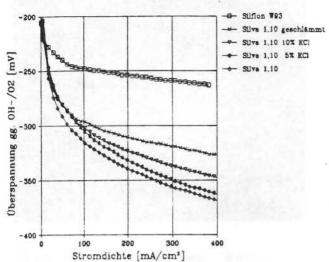
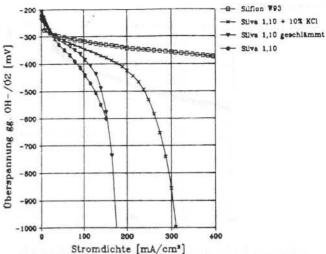


Abb. 7.3: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Silva 1,10-Elektrode mit weitaus gleichmäßigerem, feinerem Porensystem



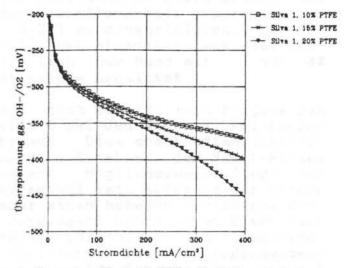
Graph 7.1.2.VII: Einfluß des Porensystems auf die Kennlinie, variiert durch Pastierung bzw. mittels Füllstoffen (KC1)



Graph 7.1.2.VIII: Pastierte und mit Füllern versetzte Elektroden im Luftbetrieb

Graph 7.1.2.IX zeigt ganz deutlich. daß der Grund schlechte Gasversorgung nicht an einem schlechten Gasleitsystem liegen kann, denn Zugabe mehr durch von Sauerkommt man selbst im stoffbetrieb in die Nähe des nicht erreichbaren sonst Grenzstrombereichs.

Bezeichnend für alle bis dahergestellten Elektroden hin mit 10% Hostaflon TF 2055-Gehalt ist das sogenannte `Weinen` das aus Bild 7.4. ersichtlich wird. Es zeigt 22/10 nach zwei Silni einem normalen Meßzyklus von der Gasseite. Das Produktwasser kann nicht zum Elektrolyten abfließen und wird so zur Gasseite herausgedrückt.

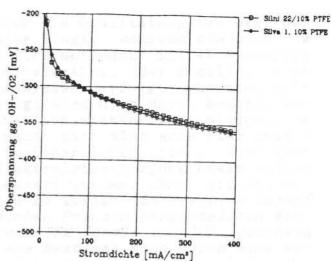


Graph 7.1.2.IX: Erhöhung des PTFE-Gehaltes der Silva 1,10. Damit Annäherung an den Grenzstrombereich

Da mangels Bandstabilität der umgekehrte Weg der Erniedrigung des PTFE-Gehaltes versperrt schien, wurde mittels Zugabe hydrophilen Raney-Nickels versucht, daß Elektrolytentsorgungssystem zu verbessern. Graph 7.1.2.X zeigt, daß der dadurch erwünschte Effekt im erhofften Maße ausblieb, vorstehendes Bild liefert den Grund. Immerhin aber konnte diese Elektrode trotz 22% weniger Ag2O das Potential halten, es hat also möglicherweise doch eine



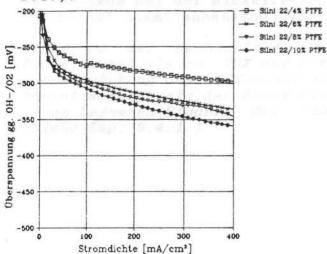
Bild 7.4: Effekt des 'Weines' einer Silni 22/10 nach normalem Meßzyklus, Gasseite



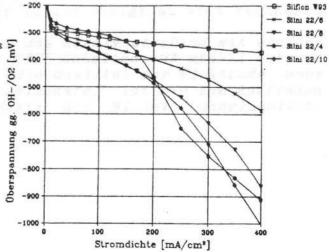
Graph 7.1.2.X: Kennlinienvergleich einer Silva 1,10 und einer Silni 22/10 (22% Raney-Nickel)

Verbesserung des Entsorgungssystems stattgefunden. Durch das Raney-Nickel (R-Ni) wurde die Bandstabilität so stark erhöht, daß sich die Notwendigkeit ergab, den Hostaflongehalt abzusenken, um die Weiterverarbeitbarkeit (Kap. 9.2.) zu gewährleisten. Der Effekt der zunehmenden Hydrophilie ist eindeutig aus den Graphen 7.1.2.XI und 7.1.2.XII ersichtlich. Das Band mit nur 4% PTFE hat allerdings eine schon kritische Labilität.

Während selbst die Silni 22/4 noch eine geringe Neigung zum 'Weinen' besitzt, tritt dieser Effekt bei den Raney-Nickel-freien Elektroden bei 4% PTFE nicht mehr auf. Dies steht offensichtlich im Widerspruch zu der oben geäußerten Annahme, daß das R-Nickel das hydrophile Porensystem verbessert. Möglicherweise liegt der Grund darin, daß das R-Ni zwar hydrophil ist, aufgrund der großen Oberfläche und kleineren Poren aber einen höheren Strömungswiderstand besitzt. Ersres wäre in vorwiegend hydrophoben Elektroden (≈ 10% PTFE), zweites in vorwiegend hydrophilen ausschlaggebend. Die Messungen der Durchflußeigenschaften und Diaphragmenwiderstände sprechen allerdings keine eindeutige Sprache (Kap. 7.4. & 8.4.).



Graph 7.1.2.XI: PTFE-Variation der Silni mit 22% Raney-Nickel



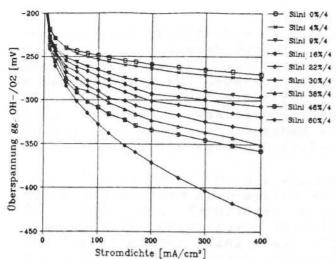
Graph 7.1.2.XII: PTFE-Variation im Luftbetrieb

Auffallend ist, daß beim O2-Betrieb die Qualitätsspitze erst bei 4% PTFE oder möglicherweise darunter liegt, während sie sich im Luftbetrieb in der Nähe von 6% PTFE befindet. Bei 4% Hostaflon macht sich wiederum ein Grenzstrom bemerkbar, der freilich auch hier durch die Flutung des Gasporensystems erfolgt, nun aber aufgrund zu hoher Hydrophilie. Bestätigt wird dies durch Benetzungsversuche (Kap. 8.5.). Die im Luftbetrieb stärker ausschlaggebende Grenzstrombedingung Gasdiffusion macht sich also auch hier erwartungsgemäß früher bemerkbar als im Sauerstoffbetrieb. Dort kann die noch qualitätsentscheidende Elektrolytentsorgung etwas weiter auf Kosten der Gasversorgung verbessert werden, ohne die Gasversorgung grenzstrombestimmend werden zu lassen. Es sei hier darauf hingewiesen, daß die nach dem gleichen Prinzip hergestellten Wasserstoffverzehrelektroden mit einem PTFE-Gehalt von 10% durchweg gute Kennlinien erreichen. Da diese bestimmt sind durch eine wesentlich niedrigere Volumenproduktion, braucht hier das hydrophile System bei weitem nicht so gut ausgebildet zu sein, wie das der Sauerstoffverzehrelektroden (siehe [11]).

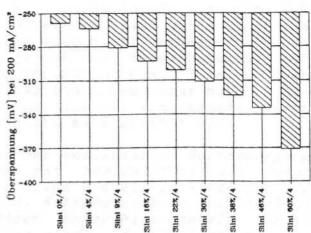
Die Frage, warum die Hoechster Elektroden selbst bei höherem Hostaflon-Gehalt (ca. 30%) nicht ähnliches Verhalten zeigen, kann durch die Methode der Herstellung beantwortet werden. Hoechst erzeugt seinen Katalysator durch naβchemische Reduktion einer Aufschlämmung von PTFE-Fäden und Ag-/HgNOs in Isopropanol mittels Formaldehyd. Dabei wird ein Teil des PTFE vom entstehenden Ag/Hg-Amalgam umschlossen. Im Gegensatz dazu wird beim 'reactiv-mixing' das PTFE unter das trockene Oxidgemisch gemixt, wodurchalle Fäden an der Oberfläche liegen (vergl. Bild 7.5. und 7.6.).

Da der Ersatz von Silber durch Raney-Nickel zur Kostenreduzierung beitragen kann, wurde schließlich der Nickelgehalt variiert. Graph 7.1.2.XIII zeigt O2-Kennlinien von Silni-Elektroden mit Nickelgehalten von O - 60%, Graph 7.1.2.XIV einen Vergleich der Überspannungen der einzelnen Sorten bei 200 mA/cm². Diese Werte ergeben sich, wenn die Raney-Nickel-haltigen Elektroden durch längere Einsatzzeiten oder länger Lagerdauer stark durchoxidiert sind. Im Vergleich zu den Graphen 7.1.2.XI & XII erkennt man, daß durch die zunehmende Durchoxidation des Nickels diese Elektroden gegen die Ni-freien an Leistung verlieren. Aber auch sonst liegt das Optimum bei der nickelfreien Elektrode. Die Polarisation bei 200 mA/cm² nimmt annähernd linear zu und steigt ab >50% rascher.

Aufgrund der Beobachtung, daß das Katalysatorband mit weniger Raney-Nickel als ca. 20% nur mit PTFE-Gehalten >8% stabil ist und diese Anhebung des PTFE-Gehaltes die Qualität der Elektrode mehr beeinträchtigt als der Raney-Nickelzusatz, ist bis zum Auffinden eines besseren Binders der Einsatz des Nickels unerlässlich. (Siehe Kap. 9.4.1.)



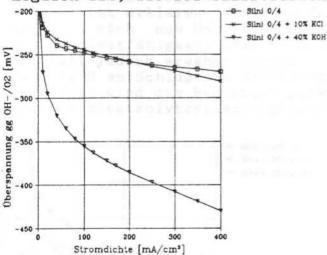
Graph 7.1.2.XIII: Variation des Raney-Nickelgehaltes



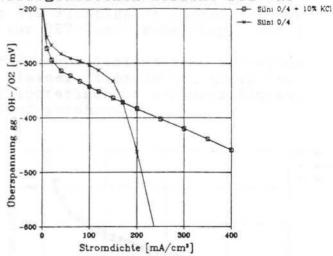
Graph 7.1.2.XIV: Polarisation bei 200 mA/cm² unterschiedlicher R-Ni-Gehalte

Graph 7.1.2.XV zeigt den Einfluß der Zugabe von 10% KCl bzw. 40% KOH als Füller zu den besten Silni's (Silni 0/4 F10/F40).

Wenn man hierbei bedenkt, daß die Silni 0/4 F10 nur 65% der Massenbelegung, also theoretisch eine um den Faktor 1.5 erhöhte effektive Stromdichte hat, so ist ihre Potentiallage erstaunlich gut. Erklärbar ist dies damit, daß in dem hier vorliegenden, fast durchgehend hydrophilen Porensysteme eine Gasversorgung in das Innere des Katalysators erst durch die Schaffung von großen Poren möglich ist, die bei Gasüberdruck freigehaltenen werden. Bei ho-



Graph 7.1.2.XV: Einfluß der Zugabe von Füllstoffen zu den Silni 0/4-Elektroden



Graph 7.1.2.XVI: Verhalten im Luftbetrieb von füllerhaltiger und -freier Silni 0/4

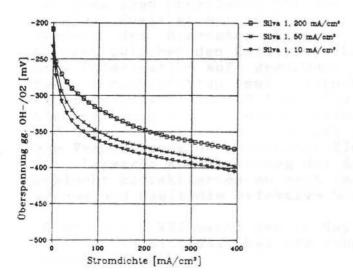
hen Stromdichten erweist sich offensichtlich der sich aufbauende Elektrolytdruck als höher und verdrängt das Gas aus den großen Poren, wodurch dieser Vorteil gegenüber füllerfreien Elektroden zusehends wegfällt und die Kennlinie schnell abfällt. Damit ist erklärbar, warum diese Elektroden im Niederlastbetrieb besser, im Hochlastbetrieb aber schlechter sind Elektroden ohne Füllerzugabe. Da die Zugabe von KCl zu einer weiteren Verschlechterung der Bandstabilität führte (es waren nur noch Bruchstücke erhältlich), wurde der Versuch mit KOH wiederholt und dessen Gehalt auf 40% erhöht. Zwar wurde damit die Bandqualität nicht beeinflußt (also auch nicht verbessert), bei einem so hohen Füllergehalt sinkt jedoch die Massenbelegung auf 43% ab, d.h., daß die effektive Stromdicht nun 2.3 mal so hoch liegt wie zuvor, was sich naturgemäß stark bemerkbar macht. Außerdem wird man davon ausgehen können, daß das vorliegende extrem großporige System seinen Aufgaben nicht mehr gerecht wird.

Die Bestätigung für die Annahme der verbesserten Gasversorgung durch das grobere Porensystem kann man zweifelsfrei aus Graph 7.1.2.XVI, den Kennlinien obiger Silni 0/4 F10 im Vergleich zur Silni 0/4 im Luftbetrieb, entnehmen. Während erstere entsprechend dem Verhalten der Silni's mit höherem Raney-Nickelgehalt (Graph 7.1.2.XIII) ein Grenzstromverhalten zeigt, fehlt dieses bei den Silni 0/4 F10.

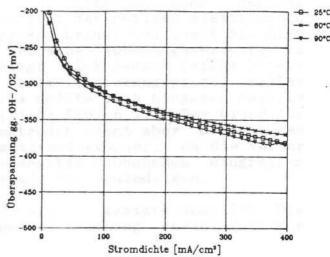
Zum Abschluß soll noch ein Blick auf den Einfluß der Behandlung der Silberelektroden geworfen werden.

7.1.2.XVII und XVIII zeigen die Abhängigkeit der Graphen Qualität der Elektroden auf Silberoxidbasis von der Reduktionsgeschwindigkeit und der Reduktionsbadtemperatur. Modellvorstellung für den Einfluß der Stromdichte bei der Reduktion ist, daß stens durch die hohe Geschwindigkeit der Reaktionen die innere Oberfläche stark aufgeraut wird und daß zweitens ausgespültes oder gelöstes Ag2O nicht gezielt in energetisch günstige Positionen, also Kristallfehlstellen und enge Kontakthälse, eingebaut wird, sondern daß dies statistisch vonstatten geht. Die damit einhergehende Vergrößerung der inneren Oberfläche kann die bessere Qualität erklären. Hinweise für die Richtigkeit dieser Annahme aus Untersuchungen zur BET-Oberfläche (Kap. sich und Bandleitfähigkeit (Kap. 7.5.).

Es soll jedoch erwähnt werden, daß zur vollständigen Reduktion des Ag2O am Schluß die Anwendung kleiner Stromdichten nötig ist. Praktisch wird die Reduktion potentiostatisch in sicherem Abstand von der Elektrolytzersetzungsspannung gefahren.

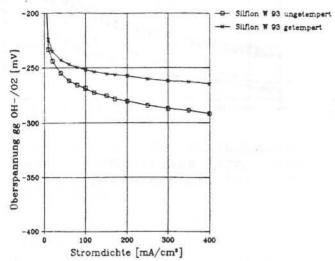


Graph 7.1.2.XVII: Einfluß der Reduktionsstromes auf die Qualität der Silva 1,10

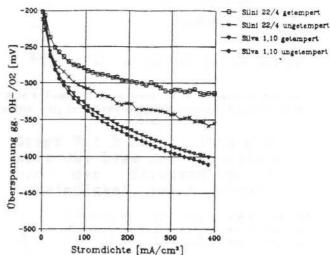


Graph 7.1.2.XVIII: Einfluß der Reduktionsbadtemperatur auf die Qualität der Silva 1,10

Aus obigen Überlegungen ergibt sich, daß eine hohe Temperatur des Reduktionsbades aufgrund der Kinetik der Reaktionen günstiger sein sollte. Die beobachteten Schwankungen liegen jedoch im Bereich der statistischen Abweichungen, sodaß eine Interpretation gewagt wäre. Das heißt, daß die Elektroden auch in Bädern bei Zimmertemperatur problemlos reduziert werden können.



Graph 7.1.2.XIX: Temperung der Hoechster Silflon W93

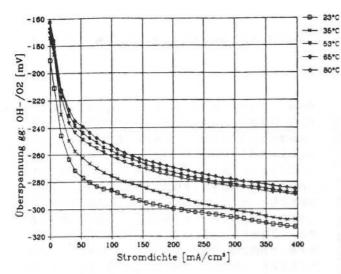


Graph 7.1.2.XX: Temperung der auf Ag₂O basierenden Elektroden

Graph 7.1.2.XIX zeigt die Kennlinien einer ungetemperten Silflon und einer 1h bei 230°C getemperten. Zum Vergleich im Graph 7.1.2.XX zwei Silvas und Silnis mit entsprechender Behandlung.

Während bei den nur auf Ag20/Hg0- basierenden Elektroden Verbesserung der Eigenschaften durch das Tempern nicht eintritt, womit die Voraussage der Untersuchung von Rückborn [27] bestätigt werden (siehe Kap. 6.1.1.), kann offensichtlich durch das bessere Kontaktieren des Raney-Nickels und damit der leichten Erhöhung der reaktiven Oberfläche bei den 'Silnis' noch eine leichte Anhebung der Qualität erreicht werden. Die erste Vermutung, daß das Tempern der Hoechster Elektroden erst den nötigen elektrischen Kontakt zwischen den Katalysatorkörnern bringt und somit die mindere Polarisation auf geringere Ohm'sche Spannungsverluste zurückzuführen sei, zerschlägt sich jedoch (siehe Widerstandsmessungen Kap. 7.5.). Die beim Temperungsprozeß meßbar kleiner werdende innere Oberfläche sollte sich hingegen negativ auf die Charakteristik auswirken (siehe Kap. 8.1.). Der Grund für die Verbesserung der Hoechster Elektroden liegt aber dennoch der besseren Kontaktierung der Katalysatorkörner, da die vorher schlecht kontaktierten so erst ins Reaktionsgeschehen eingreifen können und damit die effektive Stromdichte erniedrigen.

Graph 7.1.2.XXI macht das in Kap. 5.2.5. gesagte deutlich: Die kinetischen Einflüsse bei der Temperaturerhöhung überwiegen die thermodynamischen.



Graph 7.1.2.XXI: Abhängigkeit der Potentiallage von der Elektrolyttemperatur bei der Silni 30/4

H. Grüne [32] Nach ist die Sauerstoff-Kennlinie einer elektrode stark abhängig von Stromanstiegsgeschwindigkeit (Graph 7.1.2.XXII Da bei den hier verwandten Geräten nur Geschwindigkeitskonstanten 1/k von 100, entsprechend 10 mA·cm-2. erreicht werden konnten, sich dieses Verhalten ließ überprüfen. nicht Graph 7.1.2.XXIII zeigt die Kennfür 1/k linien 100. 1000 & 10000, entsprechend 10, 1 & 0.1 mA • cm - 2 • s - 1. Die Verbesserung der Eigenschaften langsamen bei Anstiegsgeschwindigkeiten steht scheinbar im Widerspruch zur

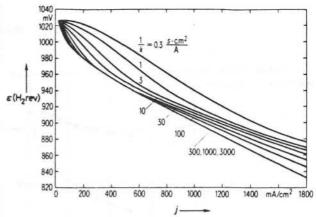
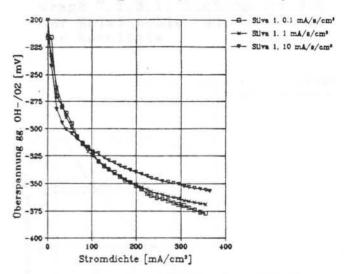


Figure 8. Family of characteristics of an O₂-electrode with Agcatalyst. ε(H₂ rev) potential against reversible H₂ electrode at 2 bar

Graph 7.1.2.XXII: Abhängigkeit der Lage der Kennlinie von der Stromanstiegsgeschwindigkeit (nach Grüne)



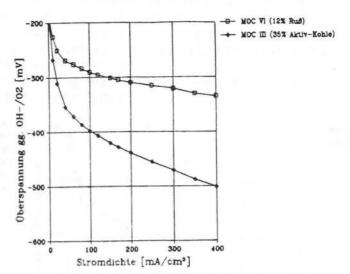
Graph 7.1.2.XXIII: Kennlinien von Silva 1,10 bei verschiedenen Stromanstiegsgeschwindigkeiten

obigen Quelle. Durch Messungen konnte festgestellt werden, sich besonders bei Stromdichten > 100 mA/cm² die Temperatur Elektrolyten trotz Temperierung an der Oberfläche und in der unmittelbaren Nähe der Elektrode nicht unwesentlich erhöht, bedingt durch die Überspannung, Energieverluste, voll in Wärme umgesetzt werden. Dieser Effekt ist natürlich bei länger ernden Messungen stärker. So konnte mit einer Silni 30/4 bei einem Meßzyklus mit 1/k = 1000 beim Erreichen einer Stromdichte von 600 mA/cm² eine Temperaturerhöhung an der Oberfläche des Elektrolyten von 35°C auf 40°C gemessen werden. Damit wird aufgrund der kinetischen Effekte die Charakteristik besser sein als erwartet.

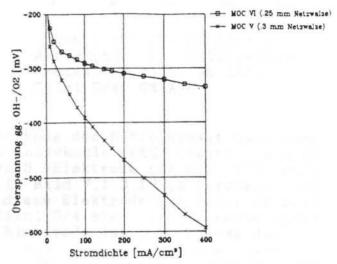
7.1.3. MnxOy-Katalysator-Elektroden

Aus Graph 7.1.3.I erkennt man die Bedeutung der Kohleart für die Leitfähigkeit der Bandmasse, die aus Kap. 7.5. (Bandwiderstände) ebenso hervorgeht. Das Leitfähigkeitsruß Ketjenblack stellt eine für diese Anwendung ideale Kohle dar; seine Leitfähigkeit liegt um ca. den Faktor 10 höher als die von Graphiten und Aktivkohlen und bildet außerdem ähnlich den Aktivkohlen sehr elastische, voluminöse Bänder, während Graphit sehr kompakte Bänder mit schlechter Kontaktierung der Körner bilden.

Aus Graph 7.1.3.II erkennt man den Einfluß der Kontaktierung der Katalysatormasse untereinander und mit dem leitnetz auf die Kennlinie im Sauerstoffbetrieb. Während die MOC V- Elektrode durch zu weiten Netzwalzenspalt eine schlechte Einbettung erhielt (das Katalysatorband konnte problemlos vom Netz abgezogen werden und hatte stellenweise aufliegenden Kontakt), wurde die MOC VI besser eingebettet. Damit einhergehend dort die Kontaktierung der Ruß- und MnOx-Stücke untereinander und mit dem Ableitnetz wesentlich besser sein. Dies erklärt auch, warum MOC III Elektrode trotz schlechterer Kohle besser als die MOC V.

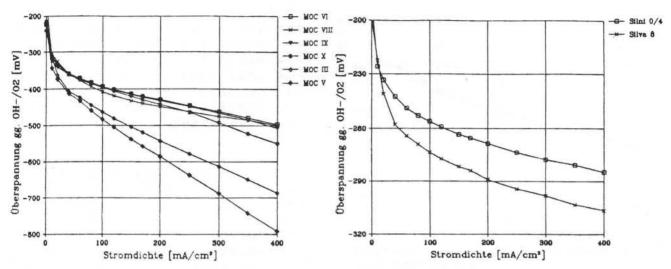


Graph 7.1.3.I: Einfluß der Art der Ableitkohle auf die Lage der Kennlinie



Graph 7.1.3.II: Einfluß einer schlechten Einbettung des Bandes ins Ableitnetz (MOC V)

Einen weitern Einfluβ auf die Qualität von MnOx-Elektroden die Hydrophilie der verwendeten Kohlen, worüber schon mehrere Arbeiten angefertigt wurden [25,28,32]. Die hier verwendeten Kohlen zeichnen sich durch ein bereits erprobtes, günstiges hydrophiles Verhalten aus. Graph 7.1.3.III zeigt, daß weder die Ruß- noch die Aktivkohle-haltigen Elektroden mit 10% PTFE im Luftbetrieb in den Grenzstrombereich kommen, gravierende Transportprobleme gibt es hier also im Gegensatz zu vielen Silberelektroden nicht. sich bei längerem Betrieb kleine Tropfen an der Gasseite der Elektrode, das Gasporensystem scheint aber nicht entscheidend geflutet zu werden. Der Grund dafür ist im Einfluβ der Kohle auf Struktur der Katalysatormasse die zu suchen. Sie wirkt stark volumenfüllend und macht die Katalyatormasse sehr elastisch, sodaß sie beim Walzen nur wenig komprimiert wird. Das Band somit eine enorm niedrige Scheindichte von ca. 1 g/cm3 oder, bei einer Feststoffdichte der Masse von ca. 5 g/cm³, eine Porosität von ca. 80% [29]. Dagegen besitzen die Silberelektroden nur eine Porosität von ca. 50% (siehe Kap. 8.2.), sie sind also wesentlich stärker komprimiert auf Kosten der Elektrolyt- und Gasversorgungskanäle. Gerade letzteres wird neben der katalytischen Aktivität im Luftbetrieb besonders entscheidend, sodaß die guten MnO_x -Elektroden im Luftbetrieb eine gleiche Qualität wie die besten auf Ag2O-Basis hergestellten erreichen.



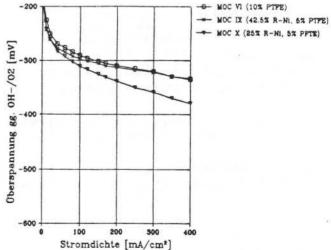
Graph 7.1.3.III: MOC-Elektroden im Luftbetrieb

Graph 7.1.3.IV: Einfluß von Aktivkohle in Silberelektroden. Silva 8: 9% AKC, Silni 0/4: 0% AKC

Ein Beleg für diese vermutete Wirkung der Kohle erhält man, wenn man den Silberelektroden ca. 9% Aktivkohle (AKC) begibt, wie es K. Schmitz tat [30]. Diese Silva 8 -Elektrode (8% HgO, 77% Ag₂O, 5.5% PTFE, 9% AKC), dargestellt in Bild 7.1.3.IV im Vergleich zur Silni 0/4 (4% PTFE) zeigt, daß diese Elektrode mit einer Silberbelegung von nur ca. 55% der Silni 0/4 eine hervorragende Spannungslage hat. Nachteil dieser Elektrode ist jedoch, daß die

Kohle nicht langzeitstabil ist und im Einsatz den Elektrolyten verunreinigt und stark an Leistung verliert.

Aufgrund der als gut ausgebildet konstatierten Eduktund Produkttransportwege ist eine starke Verbesserung Kennlinie durch den von weniger PTFE nicht zu erwarten, wenn auch der vorhand-Tropfenbildung entgegengewirkt werden könnte. Da die Bandstabilität bei niedrigem Hostaflongehalt nicht mehr gewährleistet ist, mußte entsprechend Raney-Nickel hinzugegeben werden, das sich als



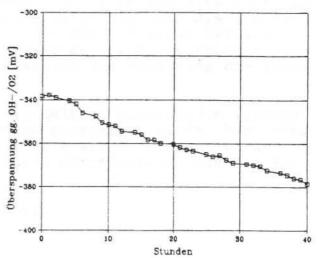
Graph 7.1.3.V: MnOx-Elektroden mit erniedrigtem PTFE-Gehalt und Raney-Nickelzusatz

guter Binder erwiesen hat. Graph 7.1.3.V zeigt im Vergleich zur MOC VI zwei Elektroden mit nur 5% PTFE bei unterschiedlichen Raney-Nickelgehalten. Eine Verbesserung ist nur bei hohem Ni-Gehalt (42% bei MOC IX) und bei hohen Stromdichten erkennbar, erklärbar dadurch, daß in Bereichen hoher Stromdichten die kinetischen Grenzstromursachen, hier der Elektrolyttransport, zunehmend dominant werden.

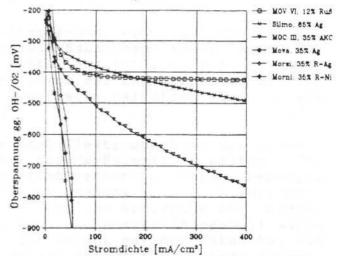
Graph 7.1.3.VI zeigt das Langzeitverhalten einer Ruß-MnOx-Elektrode, das durch die langsame Polarisationszunahme mit fortschreitender Kohleoxidation gekennzeichnet ist. Au-Berlich sichtbares Zeichen dadie allmähliche ist Schwarzfärbung des Elektrolyten.

Folglich wurde neben und Stelle der Kohle versucht, ein Leitfähigkeitsnetz in Elektrode durch Verwendung von reduzierendem Ag20 schaffen. Die durchgehende Reduktion gelingt selbst bei nur 33% Ag20. Dies bringt jedoch nicht die erhoffte Qualitätsverbesserung (Graph 7.1.3.VII), das MnOx wird durch das Silber nicht so gut kontaktiert wie durch die Kohle. Dies äußert sich im liniearen, Ohm'schen Spannungsabfall der Silmo (65% Ag20) gegenüber dem fast linearen Verhalten der MOC VI. ist der Mehraufwand für das Silber nicht gerechtfertigt.

Der Ersatz der Kohle durch Raney-Nickel, das beim Sauerstoffpotential nichtleitend ist, mußte zum im Graph 7.1.3.VII aufgezeigten Debakel der Morni führen. Auch der



Graph 7.1.3.VI: Langzeitverhalten einer MnOx-Elektrode bei 200 mA/cm²



Graph 7.1.3.VII: Ersatz der Leitkohle durch andere Leitmittelzusätze in der MOC III

Einsatz von Raney-Silber (Morsi) zeigt dieses Ergebnis, da kein elektrischer Kontakt zwischen den Silberkörnern besteht.

Allein zur Verbesserung der katalytischen Eigenschaften scheint die Zugabe von Silber im Bereich weniger Prozente gerechtfertigt zu sein [26].

7.2. CYCLOVOLTAMOGRAMME

Eigentliche Absicht der Messung von Cyclovoltamogrammen (CV) war, durch Vergleich der Ströme unterschiedlicher Elektroden auf die relative Größe der benetzten Oberfläche der Elektroden zu schließen. Unabdingbare Voraussetzung dafür ist, daß die Elektrode entweder vergleichbare CV's besitzen oder in einem Bereich inaktiv sind, also dort nur Umladungsströme der Doppelschicht gemessen werden. Daneben sollte schließlich die Benetzung der Elektroden relativ konstant sein.

Als Meβanordnung wurden die bei den Halbzellenmessungen verwandte benutzt, wobei mit N2 als Inertgas gearbeitet wurde. Vor jeder Messung wurde zuerst ca. 5 min mit N2 gespült. Danach wurde solange der zu messende Potentialbereich durchlaufen, bis der Verlauf des Graphen gleich blieb.

Als Standardparameter wurden gewählt:

- Elektrolyt: 6n KOH - Temperatur: 35°C - Referenz: Hg/HgO

- N2-Überdruck: 10 cm Wassersäule ≈ 10 mbar

- Spannungsvorschub: 50 mV/s

Graph 7.2.I zeigt die Cyclovoltamogramme einer getemperten wie ungetemperten Silflon (letzte in zwei Maßstäben) sowie eine Geschlämmte Silva 1,10-Elektrode. Auffallend ist zunächst der annähernd um den Faktor 2 höhere Strom der ungetemperten Silflon Elektrode, was von der höheren Oberfläche herrühren wird (siehe auch Kap. 8.1.: BET-Oberflächen).

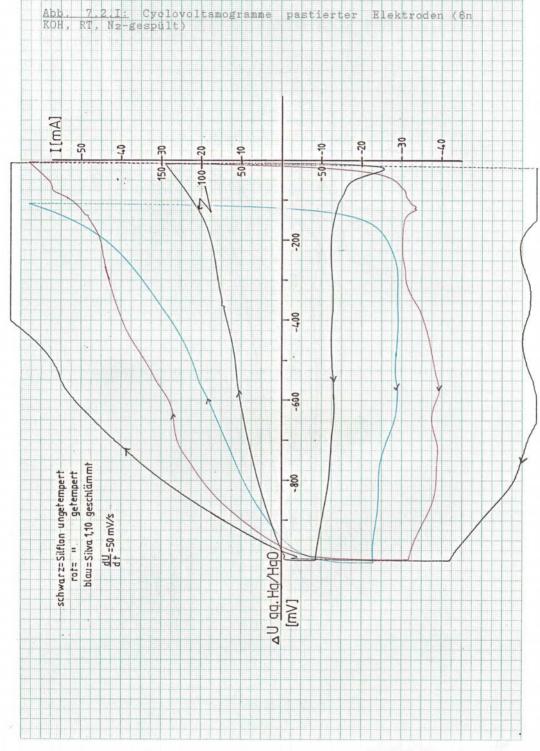
Als charakteristisch für die Ag20-Elektroden kann der starke, oxidative Stromanstieg in der Nähe des Hg-Potentials gelten, der in dem Maße bei den Silflon's nicht beobachtet wird. Deswegen wurde der Potentialanstieg bei dieser Messung vorzeitig gestoppt, um im Meßbereich zu bleiben. Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten bei gleichem Quecksilbergehalt wurde schon in Kapitel 7.1.2. gegeben. Sie beruht auf der Tatsache, daß bei der naßchemischen Reduktion der Ag/Hg2NO3 eine intensive Vermischung beider Metalle stattfindet, wohingegen die Amalgambildung bei dem hier verwandten Verfahren nur lokal, oberflächlich und dort mit hohem Hg-Anteil abläuft. Dadurch wird das Quecksilber wesentlich reaktiver sein.

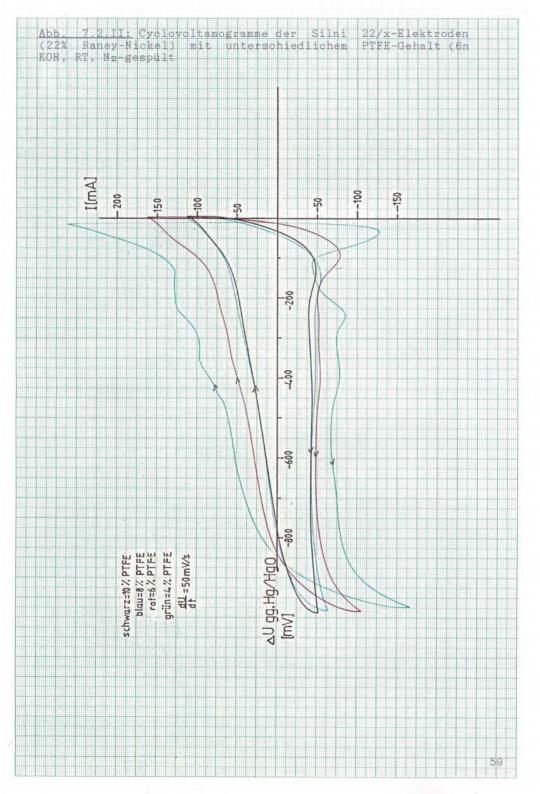
Interessante Ergebnisse zeigt Graph 7.2.II, in dem CV's von Silni's mit unterschiedlichem PTFE-Gehalt abgebildet sind. Die Stromstärken nehmen mit sinkendem Hostaflongehalt einigermaßen konstant zu, was für einen höheren Benetzungsgrad spricht. In der Nähe des HgO/Hg-Potentials sind die Hg-Redox-Peaks recht deutlich sichtbar. Im Gegensatz zum Quecksilber scheint das Raney-Nickel absolut nicht elektrochemisch aktiv zu sein, da im Bereich des Ni(OH)2/Ni-Normalpotentiales von \approx 180 mV gegen RHE (-750 mV gg. Hg/HgO) keine Peaks erscheinen. Dies entspricht Beobachtungen von Rühling, daß schon geringe Anteile an Silber in Raney-Nickel-H2-Verzehrelektroden zu einem krassen Leistungseinbruch führen, erklärbar durch eine Überlagerung der Ni-Oberfläche mit Silber.

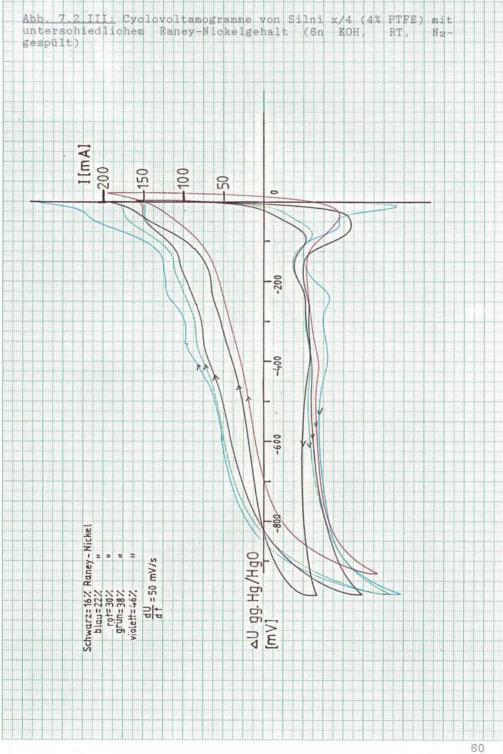
Der Einfluß des Raney-Nickelgehaltes auf die CV's ist, wie Graph 7.2.III entnehmbar, recht uneinheitlich. Es zeigen sich jedoch auch hier keine Nickel-Peaks.

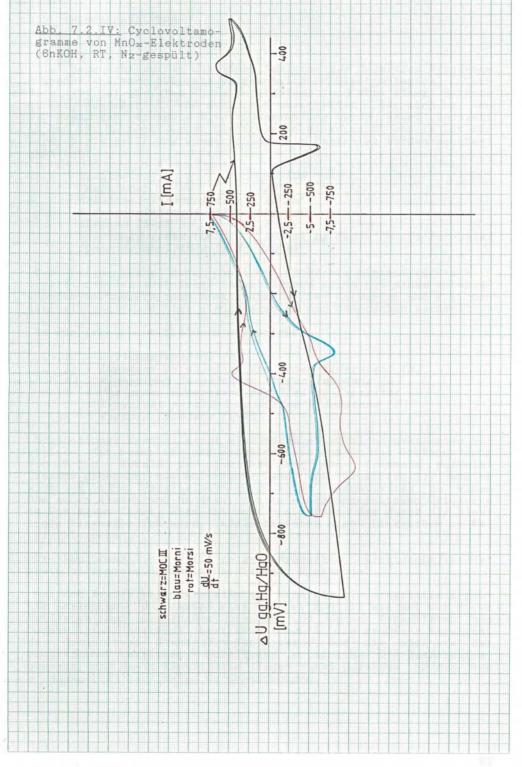
Zuletzt seien im Graph 7.2.IV CV's von MnO_x -Elektroden mit verschiedenen Leitmittelzusätzen vorgestellt. Die aktivkohlehaltige Elektrode weist ca. 10 mal höhere Ströme auf als die Silberelektroden, womit der durch BET-Messungen ermittelten Faktor 100 nicht bestätigt wird. Man muß allerdings berücksichtigen, daß sich an der Aktivkohle sehr wahrscheinlich nicht eine so große Doppelschichtkapazität aufbauen kann, wie es ihrer durch atomare Zerklüftung bestimmten BET-Oberfläche entspräche, letztere Meßmethode dürfte jedenfalls wesentlich feiner sein.

Die beiden anderen Graphen zeigen wahrscheinlich einfach die CV's der Silberableitnetze mit wenigen Katalysatorkörnern im Kontakt mit diesem, da alle anderen ohne effektiven elektrischen Kontakt sind. Bemerkbar macht sich dies im um 1/10 erniedrigten Strom gegenüber den Silberelektroden bzw. 1/100 der Kohleelektroden.









7.3. IMPEDANZANALYSEN

Die Messungen wurden mit einem Schlumberger Solartron Frequence Response Analyser 1250 mit vorgeschaltetem Electrochemical Interface 1286 der gleichen Firma durchgeführt und von einem Rechner direkt ausgewertet und graphisch verarbeitet. Der auch bei den I-U-Messungen verwandte Elektrodenrundling wurde dabei komplett in den mit O2 gesättigten Elektrolyten eingetaucht und im Lot zur Lugginkapillaröffnung ausgerichtet. Als Parameter wurden konstant gehalten:

- Elektrolyt 6n KOH
- Temperatur 23°C
- Arbeitselektrodenfläche 25 cm²
- Referenzelektrode (RE) Hg/HgO
- Abstand RE-AE 3 cm
- Spannungsniveau (DCV) 303 mV gg Ref.= OH-/O2-Potential
- Spannungsamplitude (ACV) 10 mV

Der Frequenzgang ging dabei von 63089 bis minimal 10-2.s-1 in logarithmischer Abstufung. Anschließend wurde mit einem entsprechenden Rechnerprogramm Ersatzschaltbilder entworfen und z.T. optimiert, von denen hier einige gezeigt und besprochen werden.

In den Ersatzschaltbildern entspricht:

LI = Leitungsimpedanz [H]

Lr = Impedanz parallel zu Ohm'schen Widerstand [H]

RI = Widerstand Parallel zu obiger Impedanz [Q]
R = Ohm'scher Widerstand parallel zu Kapazität [Q]
C = Kapazität parallel zu obigem Widerstand [F]

 $W = Warburg-Impedanz [\Omega \cdot F]$

Die Leitungsimpedanz macht sich durch einen nicht gekrümmten positiven Ast bemerkbar und erschien meistens in der Größenordnung von 10-7 H. Sobald der positive Ast eine Krümmung aufweist (besser erkennbar aus Auftragung Imag. gg. log[Freq.]), muß es sich um eine Parallelschaltung einer Induktivität zu einem Ohm'schen Widerstand handeln, was zu einer angedeuteten Ortskurve im Positiven führt. Dies ist dann ein Effekt, der durch die Elektrode hervorgerufen wird, möglicherweise durch Ringströme um Katalysatorporen.

Die Abbildung 7.3.I-VIII zeigen Meßpunkte, Ersatzschaltbilder sowie berechnete Kurven verschiedener Elektrode.

Bei den ersten zwei Darstellungen kann man ein erwartetes Ergebnis erkennen: Es lassen sich bei der MOC III wie bei der Mocva teilweise zwei Ortskurven trennen und deren Kapazitäten und Durchtrittswiderstände bestimmen, wobei die größerer Kapazität der Grenzfläche Elektrolyt-Katalysator und die kleinere der Grenzfläche Katalysator-Ableitnetz entspräche. Die Resonanzfrequenzen und damit Kapazitäten liegen dabei durchaus in den von v. Alpen [23] bestimmten Größenordnungen.

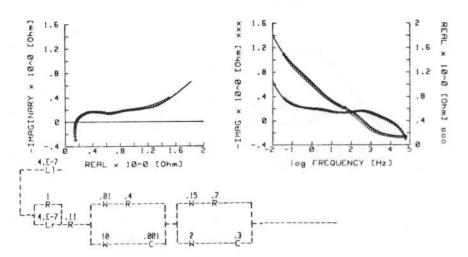


Abb. 7.3.I: MOC III (Aktivkohle/MnOx)

Impedanzspektren diverser Elektroden in 6n KOH, O2-gesättigt, bei OH-/O2-Potential

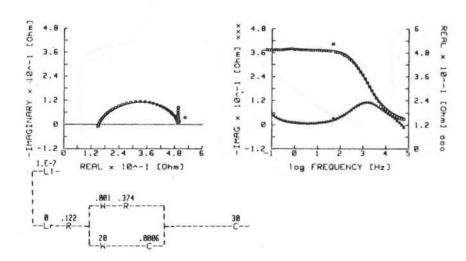


Abb. 7.3.III: MOC V (Ruß/MnOx)

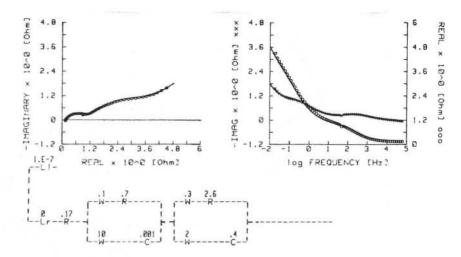


Abb. 7.3.II: Moove (Aktivkohle/35% Ag)

R = Ohm'scher Widerstand [Ω]
W = Warburg - Impedenz [Ω]
Ll = Induktivität (Leitung) [H]
Lr = Induktivität (Parallel) [H]
C = Kapazität [F]

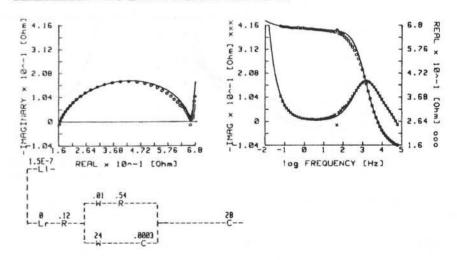


Abb. 7.3.IV: MOC VI (Ruß/MnOx)

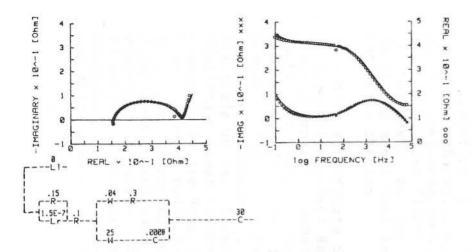


Abb. 7.3.V: MOC IX (Ruß/MnOx/R-N1)

Impedanzspektren diverser Elektroden in 6n KOH, Oz-gesättigt, bei OH-/Oz-Potential

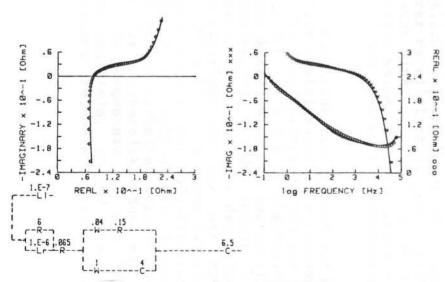


Abb. 7.3.VII: Silva 1,10 p (15% PTFE) mittels Warburg angepaßt

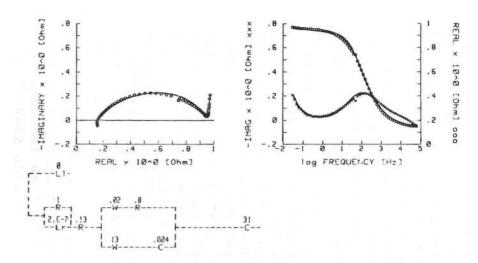


Abb. 7.3.VI: MOC X (RuB/MnOx/R-N1)

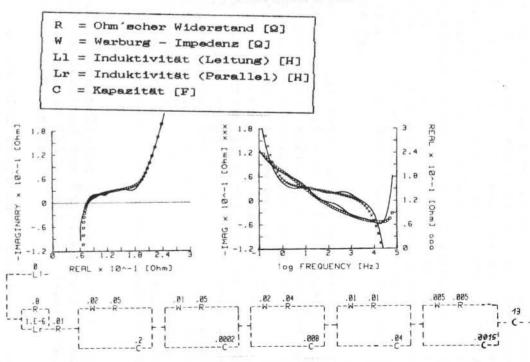


Abb. 7.3.VIII: Silva 1,10 p mittels mehrerer Parallelschaltungen engepaßt

Natürlich muß man berücksichtigen, daß hier eine Vereinfachung gemacht wurde, die physikalisch nicht verständlich ist und daher wahrscheinlich unkorrekt: Entspricht die Ortskurve im hochfrequenten Bereich dem Festkörperkondensator des Übergangs Netz-Band, so dürften bei rein elektronischen Vorgängen hier diffusive Vorgänge, die die Warburgimpedanzen prägen, nicht vorkommen. Es scheint also angebracht, die Abflachung der ersten Ortskurve durch eine Hintereinanderschaltung von Parallelschaltungen zu erreichen, was jedoch äußerst mühsam ist und im Rahmen des Computerprogrammes zu keinen befriedigenden Ergebnissen führt. Ähnliches gilt für alle folgenden Fälle.

Die Abb. 7.3.III-VI zeigen verschiedene rußhaltige Elektroden. Bei diesen bildet offensichtlich nur der kleine Festkörperkondensator (Netz-Band) eine Ortskurve. Hier müßte wie oben erwähnt die Abflachung der Kurve durch hintereinandergeschaltete Festkörperkondensatoren (Körnerschüttung) simuliert werden. Erstaunlich und nicht verstanden ist der starke Anstieg des Imaginärteils bei niedrigen Frequenzen, was im Schaltbild durch eine sehr große, nachgeschaltete Kapazität simuliert werden kann. Wenn dies etwas mit der Elektrolytdoppelschicht zu tun hat, so scheint sie gegen die der ersten zwei Abbildungen um ca. den Faktor 100 zu hoch. Außerdem entspräche diese Schaltung einer blockierten Reaktion, da offensichtlich kein Durchtritt im Ersatzschaltbild auftaucht. Ob dies ursächlich mit dem Ruß zusammenhängt, müßte gesondert untersucht werden.

Hier wie oben liegen die vermeintlichen Übergangswiderstände Band-Netz, also der Ohm'sche Widerstand des Parallelkreises mit der Kapazität um 10^{-3} F, um 500 m Ω am Silbernetz (v. Alpen: ≈ 2.4 Ω am Ni-Netz ohne Oxidschicht (Zn-Potential)).

Im Vergleich der Abb. 7.3. VII und VIII zeigt sich deutlich, daß die Simulation der Meßkurven durch den Zusatz einer Warburg-Impedanz im Kapazitätszweig wesentlich einfacher ist als durch die Hintereinanderschaltung mehrerer Parallelschaltungen. Letzteres ist bei den Silberelektroden auch nicht verständlich, da hier im Gegensatz zu den MnOx-Elektroden keine Körnerschüttung vorliegt und somit auch keine zusätzlichen Festkörperkondensatoren auftreten dürften.

Die hier aufgeführte Silva 1,10 p -Elektrode ist typisch für alle Silberelektroden: Es tritt im Silberkatalysator eine dominante Induktionsparallelschaltung auf, die eine Interpretation des Gesamtbildes unmöglich macht. Die in Abb. 7.3.I & II abgebildeten MnO_x-Elektroden besitzen Festkörperkapazitäten mit Resonanzfrequenzen, die in dem bei der Silberelektrode von der Induktivität abgedeckten Bereich liegen. Da die innere Oberfläche der Silberelektrode um ca. 3 Zehnerpotenzen niedriger als die der MnO_x-Elektroden liegt (siehe Kap. 8.1.) und somit auch deren Resonanzfrequenz in die Nähe der Festkörperkapazität der MnO_x-Elektroden kommt, können beide Kapazitäten mit dieser Methode bei Anwesenheit der Störungen nicht sauber herausgearbeitet werden. Diese Meβmethode eignet sich also nicht für Silberelektroden mit so niedriger innerer Oberfläche. Im Gegensatz zu den MnO_x-Elektroden läßt sich also so nicht ermitteln, ob und in welcher Größenordnung ein Übergangswiderstand zwischen Katalysatorband und Ableitnetz existiert.

7.4. DIAPHRAGMENWIDERSTANDE

Der elektrische Widerstand des Elektrolyten im Porensystem der Elektrode (siehe 5.2.4.)wurde zuerst wie der Widerstandskorrektur der U-I-Messungen mittels Wechselstrom (1 kHz, Hewlett

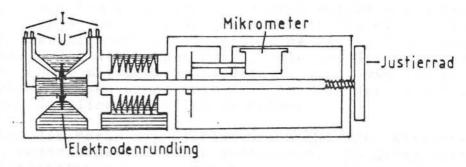


Bild 7.4.I: Querschnittszeichnung des Diaphragmenmessgerätes

Packart, s.o.) gemessen. Bild 7.4.I zeigt die Meßanordnung schematisch im Querschnitt. Als Elektrolyt wurde wieder 6n KOH bei Raumtemperatur (23°C) angewandt. Vom gemessenen Widerstand wurde der Widerstand der Leermessung bei gleicher Spaltbreite abgezogen. Damit erhält man zwar nur den zusätzlichen Widerstand durch die Elektrode, schließt aber mit diesem reduzierten Diaphragmenwiderstand Fehler durch Schwankungen des Spannungsabfalls im Elektrolyten aus, wodurch das Ergebnis einfacher interpretierbar wird. Mit der Spaltbreite \approx Elektrodendicke d und der eingespannten Fläche A von π cm² ergibt sich somit der spezifische Diaphragmenwiderstand der Elektrode:

Tabelle 7.1: Spez. Wechselstrom-Diaphragmenwiderstände [Q•cm]

Name	rhoDiaph.	Name	rhoDiaph.
Silva 1,10 ungran.	5.50	Silni 16/4	0.63
Silva 1,10 granul.	4.71	Silni 22/4	0.31
Silva 1,5 granul.	5.03	Silni 30/4	0.47
Silva 1,2 granul.	3.53	Silni 38/4	- 0.24
Silva 1,0 granul.		Silni 46/4	0.0
Silva 1,10 p gran.	10.5	Silni 60/4	0.10
Silva 1,10 pp gran.		Silni 0/4 F10	- 0.15
Silva 1,10 f gran.	2.12	Silni 0/4 F40	0.33
Silva 1,10 ff gran.		Silni 22/6	2.43
Committee English Committee Committee		Silni 22/8	2.28
Silflon W 92 unget.	- 0.55	Silni 22/10	4.32
Silflon W 92 get.	0.0		
		MOC III	17.3
Silni 0/4	- 0.90	MOC V	11.4
Silni 4/4	- 0.43	MOC VI	4.40
Silni 9/4	0.12	MOC IX	3.77
resources and a statement of the stateme	1	MOC X	3.77

Im allgemeinen gehen diese Meßergebnisse mit den Ergebnissen der Kennlinienmessungen konform: Schlechte Diaphragmenwiderstände sind jeweils mit schlechten Kennlinien verknüpft, was aber nicht kausal verknüpft sein muß.

Besonders auffallend ist auch hier die starke Abhängigkeit des Diaphragmenwiderstandes von der Hydrophilie des Porensystems, also dem PTFE-Gehalt der Elektrode. Während die Ag2O-Elektroden mit 10% PTFE im Bereich von 4-5 $\mathfrak{Q} \cdot$ cm liegen, weichen solche mit höherem (Silva 1,10 p/pp) bzw. niedrigerem Gehalt (Silni 22/8-4) deutlich davon ab. Der Einfluß des Füllers in den Silva 1,10 f/ff dürfte darin liegen, daß die großen Poren, die bei Gasüberdruck frei sein dürften, hier mit Elektrolyt gefüllt sind, was den Widerstand entsprechend senken kann. Die Granulation der Silva's scheint hier keinen deutlichen Einfluß zu nehmen.

Überraschend sind die Werte der Silflon und Silni x/4- Elektroden, unter denen sogar negative Werte auftauchen. Folglich sind deren Diaphragmenwiderstände bei dieser Meβweise annähernd gleich oder niedrige als der des freien Elektrolyten. Da man es hier mit Wechselstrommessungen zu tun hat, muß berücksichtigt werden, daß Teile des Stromes auch über den Weg des Stromleiters (Silber/Kohle) und nicht nur durch das elektrolytgefüllte Porensystem gehen. Besonders deutlich wird dies bei den MOC-Elektroden, deren recht hohe Diaphragmenwiderstände ähnliche Tendenzen wie ihre Bandwiderständen zeigen (siehe Kap. 7.5.), wohingegen sie sich in ihrem günstigen Durchflußverhalten (Kap. 8.4.) kaum unterscheiden, obwohl für Widerstand wie Durchfluß die Qualität des Elektrolytsystem ausschlaggebend sein sollte.

Bei Gleichstrom wäre der Prozeß des Ladungstransportes über den Stromleiter, der bei Silber entsprechend besser vonstatten gehen könnte als durch den Elektrolyten, nicht möglich, da dies im Falle der Protonen Wasserstoffverzehr bei der Elektronenabgabe und Wasserstoffentwicklung bei der Aufnahme bedeuten würde. Für das K+-Ion käme der Prozeß im wässriger Lösung noch weitaus weniger in Betracht. Dennoch haben Untersuchungen von B. Köhler [34] gezeigt, daß auch bei Gleichstrom Transporteffekte im Metall beobachtet werden können. In der Nähe des Wasserstoffpotentials kann besonders in Platinmetallen inclusive dem Nickel atomarer Wasserstoff gelöst werden und durch die oberen Metallschichten diffundieren. Der Diaphragmenwiderstand ist in solchen Fällen darstellbar als Parallelschaltung des Elektrolytwiderstandes mit dem Diffusionswiderstand der H-Atome im Metall. Da der Prozeß auf Potentialbereiche in Wasserstoffnähe beschränkt ist, dürfte er in den hier untersuchten Fällen jedoch keine Rolle spielen.

Als Fazit kann daher festgehalten werden, daß die Messungen des Diaphragmenwiderstandes mittels Wechselstrom nicht gelingen kann. Die offensichtliche Tendenz, daß der gemessene Widerstand von der Benetzungsfähigkeit der Elektrode, also deren Hostaflongehalt abhängt, wird hier wohl durch den Übergang der Ladungen vom Elektrolyten in den Katalysator bestimmt, der bei besserer Benetzung leichter vonstatten gehen dürfte, und weniger durch ein schlechter oder besser ausgebildetes hydrophiles System.

Um realistischere Meßergebnisse zu erhalten, wurde deshalb an der gleichen Messanordnug mit Gleichstrom gearbeitet. Dazu wurde der Elektrolyt gegen eine 0.5 molare Nickelsulfatlösung ausgetauscht und der Spannungsabfall zwischen den Potentialabgriffen bei einer Strombelastung von 5 mA gemessen. Dabei wurde ebenfalls nur die Differenz zwischen freiem Elektrolyten und Elektrode notiert, da hier der Spannungsabfall im Elektrolyten stark schwankte, nicht jedoch der durch die Elektrode zusätzlich hervorgerufene.

Gleichzeitig wird die *Elektrolytersatzdicke* dangegeben. Dabei wird von einem mittleren Widerstand im Elektrolyten von 0.4 kQ·cm ausgegangen. Zur Elektrodendicke (ca. 0.4 mm) addiert sich die dem *reduzierten Diaphragmenwiderstand* entsprechende Elektrolytdicke.

Tabelle 7.2: Spez. Gleichstrom-Diaphragmenwiderstände [kQ·cm]

Name	rhoDiaph.	d(mm)	Name	rhoDiaph.	d(mm)
Silva 1,10 gr	17.0	42.90	Silni 38/4	0.16	0.80
Silva 1,10 p	18.5	1	Silni 46/4	0.20	0.90
Silva 1,10 pp	18.5	46.65	Silni 60/4	0.18	0.85
Silva 1,10 f	8.8	22.40	Silni 22/6	0.71	2.18
Silva 1,10 ff	6.4	16.40	Silni 22/8	1.02	2.55
			Silni 22/10	5.8	14.90
Silflon W 93 gt	0.13	0.73	Silni 0/4 F10	0.17	0.83
			Silni 0/4 F40	0.12	0.70
Silni 0/4	1.7	4.85			
Silni 4/4	0.5	1.65	MOC III	0.11	0.68
Silni 9/4	0.24	1.0	MOC V	0.39	1.38
Silni 16/4	0.15	0.78	MOC VI	0.55	1.78
Silni 22/4	0.16	0.80	MOC IX	0.24	1.0
Silni 30/4	0.16	0.80	MOC X	0.16	0.80

Aus der Tatsache allein, daß hier die Widerstände um 3 Größenordnungen höher liegen, kann man schließen, daß bei den Wechselstrommessungen fast ausschließlich der Stromtransport über die elektrischen Leiter im Katalysatorband läuft.

Unterschiede in den Ergebnissen beider Meßmethoden machen sich besonders bei den Kohleelektroden bemerkbar: Sie haben hier durchweg gute Widerstandswerte, was den Ergebnissen der Durchflußmessungen entspricht und damit die oben getroffene Aussage bestätigt.

Ebenso ist jetzt ein deutlicher Unterschied zwischen Raney-Nickel-haltigen und -freien Elektroden erkennbar (Silva 1,10 und Silni 22/10 mit 0 bzw 22% R-Ni und Silni 0/4 gegen Silni x/4). Offensichtlich bewirkt das stark hydrophile Ni(OH)2 ein besseres Entsorgungssystem als reines Silber. Ein ähnlicher Effekt zeigt sich bei den zwei R-Ni-haltigen MOC-Elektroden (IX & X) mit leicht aber deutlich erniedrigtem Widerstand gegen die MOC V & VI, wobei letztere offensichtlich durch die höhere Kompression bei der Herstellung (siehe Kap. 7.1.3.) einen etwas höheren Widerstand besitzt.

Das Verhalten bei PTFE-Gehaltvariation und Füllerzugabe entspricht der bei den Wechselstrommessungen, bei ersterem wird der Effekt hier aber tatsächlich ursächlich von dem unterschiedlichen Entsorgungssystem herrühren und nicht durch bessere Benetzung des Katalysators, wobei beides natürlich zusammenhängt.

Als entscheidendes Kriterium für eine gute Qualität kann man angeben, daß die Elektrolytersatzdicke nicht weit über das dreibis vierfache der Elektrodendicke hinausgehen sollte. Eine Ausnahme bildet hier die Silni 0/4 mit einem etwa 10-fach höherem Wert, ohne daß die Qualität in Halbzellenmessungen zu wünschen übrig ließe. Dennoch ist dies ein Hinweis, daß an dieser Elektrode noch etwas verbesserbar ist, was sich bei Durchflußmessungen (Kap. 8.4.) ebenfalls erweist. Dies setzt jedoch eine vorherige erfolgreiche Bandstabilisierung voraus.

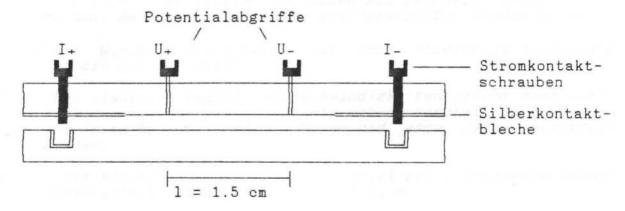
7.5. BANDWIDERSTANDE

Zur Ermittlung des bandeigenen Widerstandes wurden von den meisten Elektrodenbändern vor dem Einwalzen in das Netz Proben entnommen und einer Wechselstromwiderstandsmessung unterworfen (Milliohmmeter Hewlett Packard, s.o.). Die aus Ag2O bestehenden Bänder mußten dafür zuvor der Reduktion zum Silber unterworfen werden. Da sie dazu keine genügende Eigenstabilität haben, müssen sie auch zur Kontaktierung des Ag2O fest in eine Nickelnetztasche eingelegt werden. Mit dieser Methode waren die Mova/Mocva-Elektroden mit Ag2O-Gehalt von ca. 33% nicht vollständig reduzierbar.

Als Meßanordnung diente der in Abbildung 7.4.I dargestellte zweiteilige Plexiglasblock von 3 cm Breite, an dessen Enden der Stromkontakt zum eingeklemmten Bandstreifen entsprechender Breite büber die Klemmschrauben mittels eines Silberbleches hergestellt wird. Der Potentialabgriff erfolgt in der Mitte auf einem Abstand 1 von 1.5 cm. Mit der bekannten Dicke d des Bandes errechnet sich damit sofort der spezifische Widerstand des Bandes zu:

$$rhoBand = R \cdot b \cdot d/1 \tag{7.2}$$

Abbildung 7.5.I: Meßblock für Bandwiderstände



In Tabelle 7.3 sind die spezifischen Bandwiderstände der meisten Elektrodenarten angegeben. Bei Werten über 10 Q•cm wurde eine Gleichstrommessung durchgeführt, da der Meßbereich des Milliohmmeter erschöpft war. Das Band der Silflon wurde hergestellt, indem Katalysatorrohmaterial der Firma Hoechst in Isopropanol aufgeschlämmt und in entsprechender Dicke von ca. 0.6 mm ausgestrichen wurde. Da das Ergebnis nicht der wirklichen Bandqualität entspricht, ist das Ergebnis mit Vorsicht zu betrachten. Die tatsächlichen Widerstände dürften denen der Silvas ähneln.

Tabelle 7.3: Spezifische Bandwiderstände [mΩ·cm]

Name	rhomand Name		rhoBand	
Silva 1,10 unget.	0.64	Silni 38/4	30.1	
Silva 1,10 get.	0.56	Silni 46/4	73.5	
Silva 1,5 unget.	0.37			
Silva 1,5 get.	0.35		1	
Silva 1,2 unget.	0.52			
Silva 1,2 get.	0.47			
Silva 1,10 200mA/cm ²	0.56			
Silva 1,10 10 mA/cm ²	0.14	MOC III	17950	
		MOC V	5760	
Silflon unget.	8.4	MOC IX	5460	
Silflon get.	4.2	MOC X	5400	
Silni 22/10 unget.	10.2	Silmoc	107.8	
Silni 22/10 get.	7.9	Silmo	21	
Silni 16/4	5.3			
Silni 22/4	7.7	Morni	165•106	
Silni 30/4	17.5	Morsi	114 • 106	

Aus dieser Tabelle kann man direkt mehrere Schlüsse ziehen:

- 1. Die Temperung bewirkt tatsächlich eine Erhöhung der Leitfähigkeit, am wenigsten bei den allein auf Oxiden basierenden Elektroden, am meisten bei denen aus Silberschüttung bestehenden, da hier Kontakthälse erst geschaffen werden müssen.
- Die Quecksilberdotierung hat keine eindeutige Auswirkung auf die Leitfähigkeit.
- 3. Bei niedrigen Reduktionsgeschwindigkeiten erhöht sich merklich die Leitfähigkeit, da wie schon vermutet bei Silberabscheidung Kristallfehler, Poren und enge Hälse bevorzugt werden.
- 4. Der Widerstand der Silni's steigt mit zunehmendem Raney-Nickelanteil, theoretisch ≈ mit 1/x, an.
- 5. Ketjenblackruß hat einen wesentlich besseren Leitwert als Aktivkohle, der sich selbst dann noch auswirkt, wenn nur noch 1/3 der Ausgangsmenge an Kohle verwandt wird (35% AKC gegenüber 9/10% Ruß).
- 6. Bei MnOx-Elektroden mit Raney-Silber bzw. Raney-Nickel als Leitmittelzusatz kommt keine befriedigende Kontaktierung zustande.

Die Interpretation der Silmoc/Silmo ist insofern schwierig, als sie nicht den gleichen Ag-Gehalt haben.

Um die Auswirkungen dieser Bandwiderstände auf die Spannungslage der Kennlinien beurteilen zu können, sollen nach der in Kap. 5.3.1. vorgestellten Gleichung 5.38

dU = 0.08 rho Imax/d

die Spannungsabfälle innerhalb eines kreisförmigen Massefeldes mit dem Radius von 0.19 mm bei einer Stromdichte von 200 mA/cm² berechnet werden. Die Feldfläche entspricht damit der in den quadratischen Massefeldern der Realität von 0.33 mm Kantenlänge (0.33² \approx 0.11 mm² \approx $\pi \cdot (0.19)²). Der von diesem Feld getragene Strom <math display="inline">I_{\text{max}}$ beläuft sich somit auf 0.22 mA. In Tabelle 7.4 werden die Ergebnisse dieser Rechnung aufgelistet.

Tabelle 7.4: Berechnete Ohm'sche Spannungsabfälle

Name	d [cm]	rho [mQ•cm]	dU [μV]	
Silva 1,10 200mA/cm²	.033	.56	0.3	
Silva 1,10 10 mA/cm ²	.033	.14	0.07	
Silni 22/10 unget.	.034	10.2	5.3	
Silni 22/10 get.	.034	7.9	4.1	
Silni 16/4	.0335	5.3	2.8	
Silni 22/4	.034	7.7	4.0	
Silni 30/4	.035	17.5	8.8	
Silni 38/4	.036	30.1	14.7	
Silni 46/4	.037	73.5	35	
MOC III	.034	17950	9300	
MOC V	.036	5760	2800	

Aufgrund dieser Rechenergebnisse muß die Vorstellung verworfen werden, daß Spannungsverluste im Band selber intensiv zur Polarisation beitragen können. Selbst die MOC III-Elektroden mit dem höchsten spezifischen Widerstand können dadurch nur Überspannungen im Bereich von 10 mV zusätzlich erhalten. Anders jedoch sieht es aus, wenn man den indirekten Effekt schlechter Kontaktierung von Katalysatorkörnern auf die Elektrodenqualität betrachtet. Ist die Kontaktierung nur schlecht oder gar nicht gegeben, so wird die elektrochemischen Reaktion auf die gut kontaktierten Zentren konzentriert. Über die damit einhergehende Erhöhung der effektiven Stromdichte wird somit die Polarisation möglicherweise stark beeinflußt.

Über diesen indirekten Einfluß der Bandleitfähigkeit läßt sich die qualitative Verbesserung bei der Temperung der Raney-Nickelhaltigen Silni's erklären, da hier wahrscheinlich durch bessere Kontaktierung des Nickels die Stromdichte leicht abgesenkt wird. Ähnliches mag für die Silflon-Elektroden gelten, bei der durch die Temperung vorher isolierte Körner angebunden und somit aktiviert werden.

Ähnliche Überlegungen dürften auch für den Unterschied zwischen Aktivkohle und Ruß gelten, da auch hier die Verbesserung der Bandleitfähigkeit zur Erklärung des Unterschiedes allein nicht ausreicht. Sehr wahrscheinlich erreicht man erst mit dem Ruß eine genügende Kontaktierung der MnO $_{\mathbf{x}}$ -Körner, die die Redoxprozesse des Sauerstoffs katalysieren.

Interessant ist der Vergleich der spezifischen Wechselstromdiaphragmenwiderstände der MOC-Elektroden mit ihren spezifischen Bandwiderständen:

Elektrode	Diaphragmenwiderstand	$[Q \cdot cm]$	Bandwiderstand	[Q• cm]
MOC III	17.3		17.95	
MOC V	11.4		5.76	
Silni x/4	< 0.7		< 0.08	

Damit wird deutlich, daß man bei den gut benetzten Elektroden, also den MOC-Elektroden wie den Silberelektroden mit niedrigem PTFE-Gehalt, bei der Wechselstromdiaphragmenmessung ziemlich genau den elektrischen Widerstand des Katalysatorbandes mißt und nicht den Widerstand des elektrolyterfüllten Porensystems.

Als Fazit der Widerstandsmessungen läßt sich schließen, daß für alle Silberelektroden die Feldgröße für den Ohm'schen Spannungsabfall bedeutungslos ist. Bei den MnOx-Elektroden jedoch befindet man sich gerade in dem Bereich, ab dem sich der Spannungsabfall bemerkbar macht, sodaß größere Feldgrößen nicht empfehlenswert sind.

8. STRUKTURUNTERSUCHUNGEN

8.1. BET-OBERFLACHEN

Die innere Oberfläche des porösen Katalysatormaterials wurde mit dem Areameter II der Firma Ströhlein & Co. bestimmt, das nach dem Prinzip von Haul und Dümpgen [35,36], einer Abwandlung des Verfahrens nach Brunnauer, Emmett und Teller BET) [37], gebaut ist. Aus Abbildung 8.1.I ist das Schema des Aufbaus ersichtlich.

Die bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck mit N2-Gas gefüllten, über ein Differentialmanometer miteinander verbundenen Meßgefäße werden dabei auf die Temperatur des

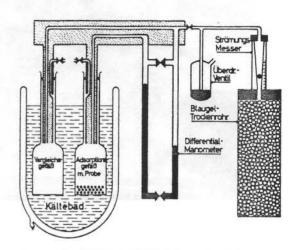


Abb. 8.1.I: Schema der BETmeßanordnung

flüssigen Stickstoffs abgekühlt. Entsprechend der größeren Oberfläche wird im Probengefäß mehr Stickstoff adsorbiert als im Vergleichsgefäß. Die Volumendifferenz kann am Manometer bestimmt werden. Mittels Eichgeraden (Nomogramm) kann dann direkt auf die innere Oberfläche geschlossen werden. In Tabelle 8.1 sind die Werte für einige Elektroden angegeben.

Tabelle 8.1: Innere Oberfläche [m²/g]

Name	A	Name	A
Silva 1,10 unreduz.	0.736	Silni 30/4 get.	2.55
Silva 1,10 10mA/cm ²	1.37	Silni 46/4 get.	4.77
Silva 1,10 200mA/cm2	1.49		
		MOC III	398
Silflon unget.	2.64	MOC V	111
Silflon get.	2.14	MOC IX	85.2
Silni 22/10 unget.	3.63	Silmoc	102
Silni 22/10 get.	2.91	Silmo	18.1
The second secon	The state of the s		

Man erkennt, daß durch den Reduktionsprozeß die Oberfläche der Silberoxidelektroden stark vergrößert wird, wobei die Anwendung hoher Ströme (200 mA/cm² gegen 10 mA/cm²) offensichtlich diesen Effekt verstärkt. Dieses Ergebnis geht konform mit der in Kap. 7.1.2. aufgestellten Hypothese, daß große Stromstärken zu einer größeren Oberfläche führen sollten. In Bild 8.1.II und III erkennt man deutlich den Unterschied zwischen der Oberfläche eines Ag2O-Korns und dem reduzierten Silberkorn, das stark aufgeraut ist. Die Temperung der Elektroden hat erwartungsgemäß eine Verringerung der Oberfläche zur Folge. Laut Rühling [11] hat das Raney-Nickel eine innere Oberfläche von ca. 10 m²/g. Theoretisch

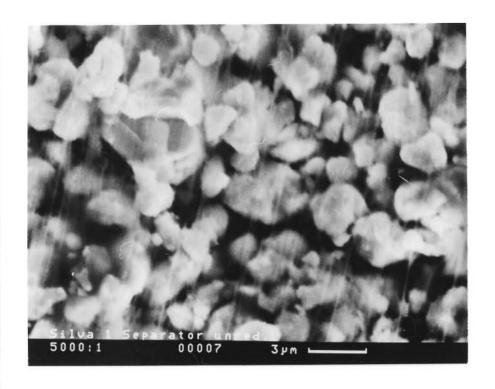


Abb. 8.1.II: REM-Aufnahme einer unreduzierten Silva 1,10-Elektrode

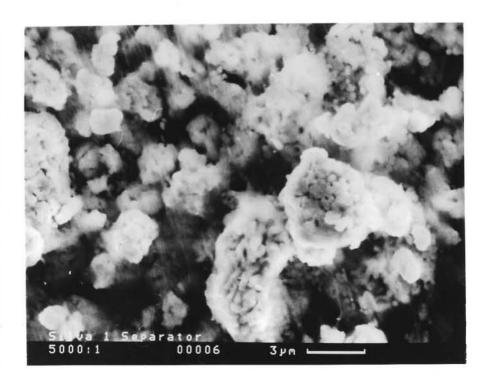


Abb. 8.1.III: REM-Aufnahme einer reduzierten Silva 1,10-Elektrode mit deutlich sichbarer Aufrauung der Oberfläche

sollte der Wert für die Silni 46/4 somit bei ca. 5 - 6 m²/cm liegen, was mit dem Meßwert recht gut übereinstimmt. Dagegen liegt der Wert der Silni 30/4 etwas niedrig.

Nach Messungen der mittleren Korngröße (Kap. 8.3.) ist der Radius der Silberoxidkörner mindestens 3-mal so groß wie der der Silflon-Ag-Körner. Die innere Oberfläche der ungetemperten Silflon's sollte also ca. das 9-fache der unreduzierten Silva's betragen. Die Messungen ergeben den Faktor 5, der durch die Reduktion der Silva's auf 2.6 und durch die Temperung der Silflon's schließlich auf 2 zurückgeht. Damit wird sich für die Silflon's eine etwa halb so große effektive Stromdichte im Vergleich zu den Silva's einstellen. Die Erhöhung der Oberfläche der Silni's mit steigendem Raney-Nickelgehalt wird wegen der geringen Leitfähigkeit des Ni(OH)2 und dessen hoher Hydrophilie (Überflutung mit Elektrolyt) nur zum geringen Teil zur Erniedrigung der Stromdichte beitragen können. Noch bessere Werte wie der Silberkatalysator von Hoechst besitzen die Silberpulvermischungen der Siemens-AG mit bis zu 12 m²/g, die ebenfalls durch einen Fällungsproseß bei Anwesenheit unterschiedlicher Übergangsmetallhydroxide stellt werden [9].

Als Konsequenz ergibt sich, daß durch die Verwendung von Ag20 geringerer Korngröße wahrscheinlich eine Verringerung der effektiven Stromdichte und damit eine Verbesserung der Lage der Kennlinie erreicht werden kann.

Da die verwendete Aktivkohle nach Herstellerangaben eine Oberfläche von ≈ 1000 m²/g besitzt , entspricht der Wert der MOC III mit 35% AKC den Erwartungen und übertsteigt die Oberfläche der Silberelektroden um den Faktor 100. Der angewandte Ruß (MOC V, 9%) scheint eine ähnliche Oberfläche zu besitzen wie die Aktivkohle, was vom Hersteller bestätigt wird.

Die Oberfläche der Silmo (23% MnO_x) stimmt recht gut mit dem Erwartungswert von 20-25 m²/g für MnO_x (100%) überein [29].

8.2. HG-PENETRATION: POROSITAT

Die Gleichung 5.17 im Kapitel über Elektrolytströmung gilt ebenso, wenn statt 6n KOH Quecksilber als benetzende Flüssigkeit verwandt wird. Der Benetzungswinkel beträgt hierbei ungefähr 130°. Damit werden mit zunehmendem Druck kleinere Poren benetzt. Das verwendete Porosimeter 4000 von Carlo Erba Strumentazione beruht auf diesem Quecksilberpenetrationsverfahren. Die Volumenänderung des über der Probe in einer Kapillare stehenden Quecksilbers wird dabei im Meßbereich von 0 - 4 kbar kapazitiv erfaßt und über einen Rechner ausgewertet. Über die Beziehung 5.17 unter Annahme zylindrischer Poren und mit einigen Korrekturen erhält man schließlich das zu jeder Porengröße gehörende Volumen.

Da Rühling [11] sowohl über Theorie und Modell als auch über den Einfluß von Füllern in den Anoden ausführlich berichtet hat, wird sich diese Arbeit auf die Untersuchung des Einflusses der Granulation auf die Porengrößenverteilung beschränken. Dies nicht zuletzt auch aus technischen Gründen, da zum Zeitpunkt der Arbeiten die Umrüstung auf oben beschriebenes neues Gerät stattfand, was die Arbeiten etwas behinderte.

Da eine Messung der reduzierten Elektroden wegen der Amalgambildung zwischen Silber und Quecksilber die Messung stark verfälschen würde, konnten nur unreduzierte Proben verwandt werden. Damit schieden Messungen an den Hoechster Silflon's von vornherein aus.

Abbildung 8.2.I und II zeigen die Porenverteilungshistogramme der ungranulierten und granulierten Silva's, Abb. 8.2.III und IV die der entsprechenden Silni's. Der Kompaktierungsvorgang bewirkt bei den Silvas deutlich die verstärkte Ausbildung kleinerer Poren, die bei $\theta < 90^{\circ}$ (hydrophil) mit KOHaq benetzt sind. Die in Kap. 7.1.2. konstatierte Verbesserung der elektrochemischen

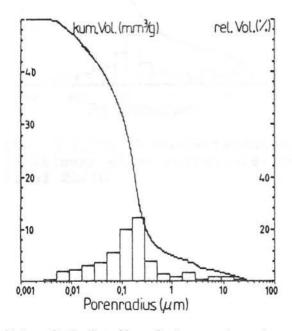


Abb. 8.2.I: Absolute und relative Porenverteilungsfunktion einer ungranulierten Silva 1,10

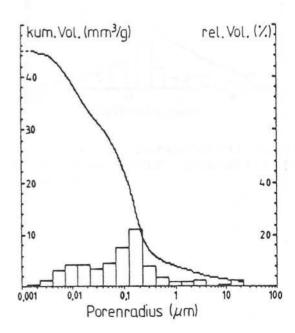


Abb. 8.2.II: Porenverteilungsfunktionen einer granulierten Silva 1.10

Eigenschaften kann also tatsächlich zumindest zum Teil durch diesen Vorgang erklärt werden. Ebenso bestätigen sich die nisse aus diesem Kapitel durch die Porenverteilungen der Kleinere Poren haben hier in jedem Fall einen höheren Anteil am Gesamtvolumen, die Granulation macht sich offenbar nicht bemerk-Aus beiden Messungen ist ersichtlich, daß die Porosität der Proben zwischen 40 und 60% des Scheinvolumens liegt, wobei durch Kompaktierungsprozeß die Porosität bei Granulations- oder beiden Elektrodensorten deutlich erniedrigt wird. Bei einer Elektrode mit 10 % KCl als Füller (siehe Kap. 7.1.2.) und damit auf 65% erniedrigten Katalysatorbelegung berechnet man entsprechend eine Porosität von ca. 86% (100% - 50% • 0.65), 70% mehr freies Volumen als eine füllerfreie, wobei das zusätzliche Volumen wegen der Natur des Zusatzes hauptsächlich auf großen Durchmessers beschränkt sein wird. Da diese füllerhaltigen Elektroden im O2-Betieb annähernd gleiche und im Lufbetrieb bessere Eigenschaften besitzen (siehe Kap. 7.1.), kann man daraus schließen, daß eine Erhöhung der Porosität ein wichtiges Kriterium zur Verbesserung der Elektrodenqualität ist. Gerade große Poren, die vom Gas leicht freigedrückt werden, können so die Versorgung tieferer Schichte im Katalysator mit Gas gewährleisten.

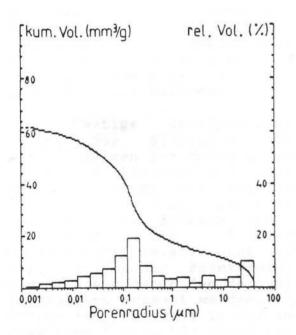


Abb. 8.2.III: Porenverteilungsfunktionen einer ungranulierten Silni 22/10

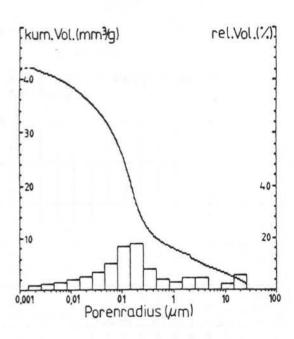


Abb. 8.2.IV: Porenverteilungsfunktionen einer granulierten Silni 22/10

8.3. KORNGROSZENVERTEILUNG

Das hier benutzte Gerät Granulomètre 715 der Firma Cilas bestimmt die Volumenverteilung der Korngrößen von 1 - 192 μm in logarithmischen Abständen. Als Meßgröße dient dabei die Lichtintensität des an der in H2O aufgeschlämmten Probe gestreuten LASER-Strahls. Der Streuwinkel ist dabei abhängig von der Größe des die Streuung verursachenden Korns. Zur Vermeidung der Agglomeratbildung wird das Probenbad mit Ultraschall behandelt.

Abbildung 8.3.I zeigt Korngrößenverteilung des Ag20 der Firma Degussa, das Maximum liegt bei 5-6 µm, nach einer Mahlprozedur von 20 h in der Kugelmühle jedoch bei ca. μm, was von einer Agglomeration zeugt. Aus den Abb. 8.1.II & III (REM-Aufnahmen Seite 75) geht die tatsächliche Korngröße der Silberoxidkörner hervor, die im Bereich um 1-2 liegt. Daraus kann schließen. daß das schallbad die Agglomerate vollständig zerstören kann und die wirkliche Korngröße so nicht bestimmbar ist.

fertige Katalysatormi-Die Silflon's (Abb. schung der 8.3.II) weisen ihr Maximum bei µm und kleiner auf, REM-Fotos liegt die mittlere Größe um < 0.5 μm. Damit erklärt sich die größere innere Oberfläche Silflondes Katalysators relativ zum Ag20 basierenden. Feinkörnigeres Ag20 muß durch den Herstellungsprozeß erzeugt werden, ein Mahlen ist zumindest in der angewandten Kugelmühle nicht möglich. Eine Lieferung angeblich feineren Silberoxids (0.3 -Firma Degussa $0.5 \, \mu m)$ der stellte sich als identisch mit dem normalen Silberoxid heraus.

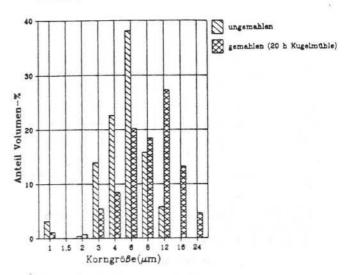


Abb.8.3.I: Ag20-Korngrößenverteilung

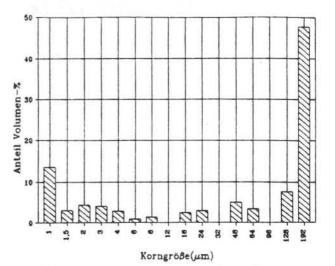


Abb. 8.3.II: Korngrößenverteilung des Silflon-Rohmaterials

Die Abbildungen 8.3.III und IV zeigen Messungen von granuliertem und nichtgranuliertem Katalysatormaterial Silva 1,10. Man kann nur schwach erkennen, daß die Kompaktierung zur Ausbildung von größeren Konglomeraten führt. Da die Mischung mit 10% PTFE allerdings sehr hydrophob ist, mußte sie zur Aufschlämmung mit Ultraschall behandelt werden, was mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Zerstörung einiger Konglomerate beigetragen hat. Eine Durchführung der Messungen mit Wasser ist nicht ratsam, da das Gerät durch sich abscheidendes Katalysatormaterial vollkommen verschmutzt wird.

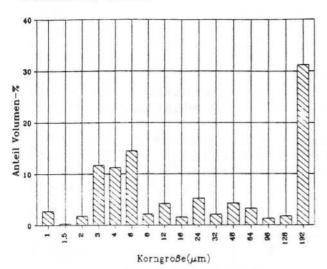


Abb. 8.3.III: Korngrößenverteilung des Katalysatorrohmaterials einer ungranulierten Silva 1,10

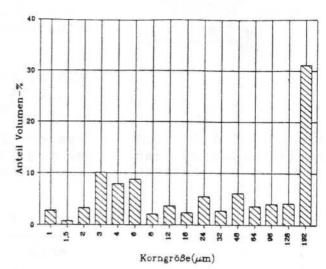


Abb. 8.3.IV: Korngrößenverteilung von granuliertem Material für Silva 1,10

8.4. STROMUNGSLEITWERT

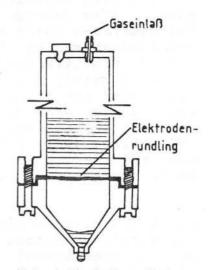
Zur Bestimmung der Qualität des hydrophilen Porensystems wird ein Elektrodenrundling in die in Abbildung 8.4.I Querschnitt gezeigte Vorrichtung eingespannt und einseitig mit unter Überdruck stehendem Elektrolyt benetzt. Das Zeiteinheit durchfließende Volumen wird aufgefangen und gemessen. Als konstante Parameter wurden verwandt:

- Elektrolyt: 10 cm 6n KOH

300 mbar - Elektrolytüberdruck:

- Elektrodenfläche: 6 cm2

Mit der bekannten Elektrodendicke ergibt sich der spezifische Durchfluβ Φ in Volumen • Dicke/Fläche • Zeit als sogannter Strömungsleitwert.



8.4.I: Abb. Schema Durchflußmeßapder paratur

Tabelle 8.2: Strömungsleitwert Φ [ml·m-1·s-1·10-9]

Name	Φ	Name	Φ
Silva 1,10 ungran.	105.6	Silni 16/4	4520
Silva 1,10 granul.	15.8	Silni 22/4	3200
Silva 1,10 F5 gran.	307	Silni 30/4	2120
Silva 1,10 F10 gran	7200	Silni 38/4	3260
Silva 1,10 p gran.	16.2	Silni 46/4	3600
Silva 1,10 pp gran.	8.2	Silni 60/4	3100
		Silni 0/4 F10	52 000
Silflon W 92 unget.	4000	Silni 0/4 F40	>100 000
Silflon W 92 get.	4000		
		MOC III	1300
Silni 22/10	62	MOC VI	124
Silni 22/8	500	MOC X	550
Silni 22/6	1688	Silmo	22
Silni 22/4	3200	Silmoc	374
Silni 0/4	1600	Mova	210
Silni 4/4	2400	Mocva	1300
Silni 9/4	2000		

Zunächst fällt auf, daß wider Erwarten die granulierte Silva-Elektrode einen niedrigeren Durchfluß besitzt als die nichtgranulierte. Durch die Verwendung von Füller wie die Anwendung der Pastierungsmethode erreicht man erwartungsgemäß eine Erhöhung des Durchflusses.

Die Erklärung dafür ist einfach und zeigt sogleich die Fehlerhaftigkeit des Verfahrens auf: Bei der verwendeten Methode der Elektrolyt einen um 300 mbar höheren Druck als das Gas, in der Brennstoffzelle ist dies genau umgekehrt. Damit flutet KOH sämtliche hydrophilen sowie die hydrophoben Poren oberhalb eines gewissen Radius. Gerade die großen Poren, die bei pastierten wie mit Füllern versetzten Elektroden verstärkt auftreten,

würden in der Zelle aber vom Gas freigedrückt werden und stünden dem Durchfluß nicht mehr zur Verfügung. Ähnliches gilt für die granulierte Elektrode: Sie hat auf Kosten der großen mehr kleine Poren als die nichtgranulierte. Die größeren Poren bestimmen bei dieser Versuchsanordnung jedoch den Durchfluß, in der Brennstoffzelle bei Gasüberdruck dagegen nicht. Gravierend wird die Durchflußverbesserung bei Füllerzugabe zu den hydrophileren Elektroden. Bei der Silni 0/4 F40 war er schließlich mit der Meßapparatur nicht mehr erfaßbar, da der Durchfluß schon ohne Gasüberdruck bei ca. 10-3 ml·m-1·s-1 (100 000 in obiger Tabelle) lag. Es ist nicht unmöglich, daß eine solche Struktur auch unter realen Bedingungen zu einer wesentlichen Verbesserung der für das Eloflux-System (siehe Kap. 9) wichtigen Durchflußeigenschaften führen kann.

Allein das Durchflußverhalten der Silnis mit unterschiedlichem PTFE- und Raney-Nickel-Gehalt läßt sich wenn auch nur relativ interpretieren und entspricht den Erwartungen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß offensichtlich hier wie bei den Gleichstromdiaphragmenwiderständen (Kap. 7.4.) das Entsorgungssystem durch den Einsatz von Raney-Nickel verbessert wird (Silni 0/4 gegen x/4), es bestätigt sich also die Annahme des positiven Einflusses des hydrophile Raney-Ni(OH)2 in diesem Sinne.

Der Gang des Durchflusses mit steigendem Nickelgehalt kann man wie folgt erklären: Mit zunehmendem R-Nickel-Gehalt wuchs die Banddicke trotz gleichbleibender Walzenbreite. Erst ab der Silni 38/4 wurde aber der Netzwalzenabstand entsprechend erhöht, sodaß die Elektroden davor mit zunehmendem Ni-Gehalt immer mehr komprimiert wurden und damit ein schlechteres Entsorgungssystem erhielten.

8.5. BENETZUNGSVERSUCHE

Um realistischere Aussagen über das Verhalten des elektrolyterfüllten Porensystems treffen zu können, sind von einigen Silber-elektroden Benetzungsversuche gemacht worden. Dazu wird der Elektrodenrundling flach auf saugfähiges Papier gelegt und an der Oberseite mit KOH benetzt. Nach gewissen Zeitabständen wird geprüft, ob und inwieweit das Papier feucht ist. Diese nur halbquantitative Methode hat immerhin deutlich gezeigt, daß durch die Absenkung des PTFE-Gehaltes eine deutliche Erhöhung des Flüssigkeitstransportes gewährleistet wird. Während die Silva 1 - Elektroden (10% PTFE) annähernd keinen Transport erkennen ließen, wurde daß Papier durch die Silflon-Elektroden und solche mit 8% PTFE merklich feucht, obwohl keine sichtbare Kapillarwirkung zu sehen war: Der KOH-Tropfen ging nicht auseinander und umliegende Bandbereiche wurden nicht sichtbar feucht. Anders dagegen sah es schon bei 6% Hostaflon aus: Der Kontaktwinkel des Tropfens kleiner, die Elektrode wurde sichtbar feucht, umliegende Bereiche aber wurden nicht benetzt. Genau dies geschieht bei den Elektroden mit nur 4% PTFE-Gehalt: Hier bildete sich um den etwas zerfließenden Tropfen ein feuchter Hof, das Papier wird rasch sehr naβ. Dies gilt sowohl für Elektroden mit wie ohne Raney-Nickel,

dieses hat offensichtlich keinen sichtbaren Einfluß auf die Hydrophilie. Die Elektroden mit nur 4% PTFE werden also zum großen Teil durch zu große Hydrophilie geflutet. Damit ist erklärbar, daß die grobere Struktur solcher Elektroden mit Füllern bessere Kennlinien besitzen: Nur die größeren Poren können im hydrophilen System vom Gas freigedrückt werden, wovon es ohne Füllerzusatz entsprechend weniger gibt.

Um das gute Elektrolytentsorgungssystem zu erhalten, scheint es also angemessen zu sein, konsequent den Einfluß unterschiedlicher Füller bei Elektroden mit 4% PTFE zu untersuchen, wobei zur Erreichung einer genügend hohen Bandstabilität der Einsatz von basenlöslichen Polymeren (Polykondensaten, siehe Kap. 9.4.1.) denkbar ist. Wie oben (Kap. 6.1.1.) erwähnt, erwies sich das Polyviol der Firma Schuchardt München (MG: 72.000) als ungeeignet, da es beim Mischvorgang zu Körnern verklumpt und somit das Auswalzen eines Bandes unmöglich macht.

9. DAS ELOFLUX-SYSTEM: BRENNSTOFFZELLE MIT MOBILEM ELEKTROLYT

9.1. PRINZIP UND AUFBAU

Abbildung 9.1.I zeigt den Schnitt durch eine Brennstoffzelle der Firma Siemens [9]. Kennzeichen dieses herkömmlichen Aufbaus ist, daß für die Versorgung der Elektroden mit Gas und die Entsorgung des Elektrolyten vom Reaktionswasser und der Überschußwärme jeweils Räume zwischen den Elektroden freigehalten werden, die somit der Energieerzeugung verloren gehen und die Leistungsdichte des Systems herabsetzen.

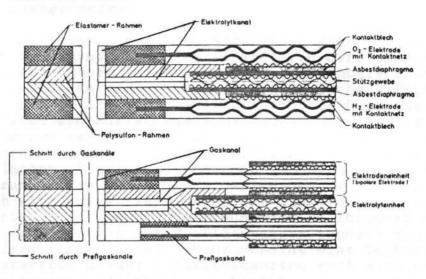


Abb. 9.1.I: Schnitt durch Brennstoffzelle der Firma Siemens (Ausschnitt)

Idee des Elofluxsystems ist es, die Elektroden ohne Zwischenräume direkt aneinander zu legen, wobei Anodenpaare (Ni) von Kathodenpaaren (Ag) nur durch einen dünnen Separator getrennt sind (Bild 9.1.II). Somit kann eine sehr hohe Leistungsdichte erreichen und außerdem bei dem angewandten Blockgußverfahren viele Undichtigkeiten vermeiden, die die sehr stark kriechende Kalilauge unangenehm quittiert. Die Gasversorgung nimmt dabei eine auf der Oberfläche der Elektro-

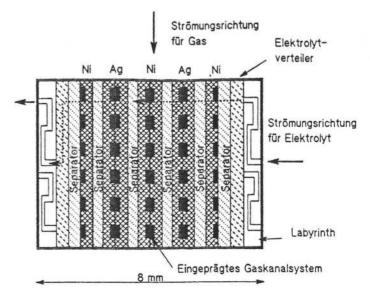


Abb. 9.1.II: Schnitt durch einen Eloflux-Block (VARTA-AG)

den eingeprägte Struktur, die ein dichtes Aufliegen der Elektrodenpaare verhindern. Zur zusätzlichen Sicherung der Gasversorgung wird der Gasdruck gegen den Elektrolytdruck um ca. 300 mbar erhöht. Der Elektrolyt strömt nun nicht mehr parallel zu den Elektroden wie im herkömmlichen System, sondern senkrecht zur Elektrodenoberfläche, er wird also durch das Elektroden-/Separatorbündel durchgepreßt. Damit wird zusätzlich zum Reaktionswasser- und Wärmeabtransport die nötige K+-Ionendiffusion unterstützt und einer frühzeitigen Konzentrationspolarisation entgegengewirkt. Die Kinetik der Zellreaktionen (Kap. 5.2.) läßt sich durch dieses System folglich besser unterstützen [38].

Der Separator muß somit zwei gegenläufige Bedingungen erfüllen:

- 1. Er muß im benetzten Zustand einem Gasüberdruck von mindestens 300 mbar standhalten ohne Gas durchzulassen, damit kein Gaskurzschluß entsteht.
- 2. Er soll dem strömenden Elektrolyten möglichst wenig Widerstand entgegensetzen.

Diese zwei Faktoren, geringer Widerstand gegen Flüssigkeit und hoher gegen Gas, sind mit Asbestseparatoren befriedigend erfüllbar. Der durch höhere Leistungsdichte erreichbare Energiegewinn pro Volumen und Masse gegenüber dem herkömmlichen Prinzip wird nur zum geringen Teil durch die leicht erhöhte Pumpenleistung für den Elektrolyten erniedrigt (im konventionellen System muß der Elektrolyt ebenso umgewälzt werden zwecks H2O- und Wärmeausbringung). Beschränkt wird die Leistungsfähigkeit des Systems neben einer kritischen Polarisationsspannung der Anoden, ab der die Kupferdotierung sowie das Raney-Nickelgerüst oxidiert und inaktiv wird, durch eine starke Verdünnung des Elektrolyten bei Hochlastbetrieb, da die Durchströmung des Zellblockes nicht ausreicht, um im Grenzfall das Reaktionwasser schnell genug aus der Zelle herauszubringen [39]. Hier scheint eine Verbesserung des Strömungsleitwertes beider Elektrodensorten noch eine wesentliche Qualitätssteigerungsmöglichkeit zu bieten, da gerade bezüglich der H2-Elektroden hier nur wenig geforscht wurde (Das Elektrolytsystem ist hier nicht so entscheidend für die Qualität in Halbzellenmessungen).

9.2. ANFORDERUNGEN AN DIE ELEKTRODEN

Aus dem vorigen Kapitel ergeben sich zwei für das Elofluxsytem besondere Anforderungen an die Elektroden:

- Zur Herstellung eines Gasleitungssystems (in Bild 9.1.II angedeutet) werden am Rand der Elektrode Kanäle ausgeblasen und zur Mitte der Elektroden feine Gitterstrukturen eingeprägt. Für den ersten Schritt muß die Katalysatormasse mit Druckluft vom Netz ablösbar sein. Dies war, wie in Kap. 6.1.1. beschrieben, nicht immer möglich, besonders bei zu hohem PTFE-Gehalt in Anwesenheit von Raney-Nickel.
- 2. Um die Vorteile des Elofluxsystems nutzen zu könne, müssen die Elektroden einen genügend hohen Durchfluß besitzen. Dieser scheint aber selbst bei den bisher besten noch verbesserungsbedürftig zu sein. Möglicherweise kann der Einsatz von Füllern mit der dadurch bedingten Ausbildung groberer Poren trotz des Gasüberdruckes, der den Elektrolyten aus großen Poren verdrängt (Kap. 8.4.), dazu einen positiven Beitrag leisten. Dies ist aber letztendlich nur durch den Einsatz in der Zelle zu erkennen, da Halbzellenmessungen zu wirklichkeitsfremd sind.

9.3. KENNLINIEN

Abbildung 9.3.I. - III. zeigen in Reihenfolge Kennlinien von Brennstoffzellen mit identischen Anoden (ca. 100 mV Polarisation pro 100 mA/cm²) von einer Silva 8 (5.5% PTFE, 9% AKC), Silni 30/4 (4% PTFE, 30% R-Ni) und der Hoechster Silflon.

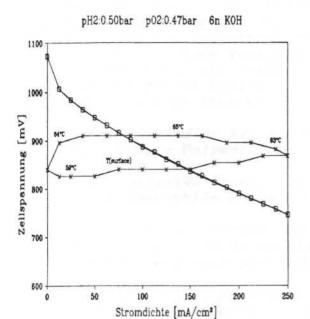


Abb. 9.3.I: Kennlinie einer Eloflux-Brennstoffzelle mit Silva 8-02-Elektroden (9% AKC)

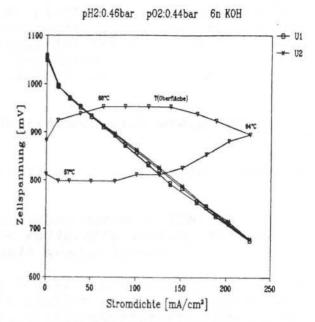


Abb. 9.3.II: Kennlinie einer Zelle mit Silni 30/4 -Elektroden

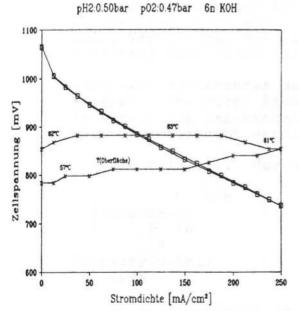


Abb. 9.3.III: Kennlinie einer Zelle mit Hoechster Silflon-O2-Elektroden

9.4. PROBLEME

9.4.1. Hydrophilie <-> Bandstabilität

Es hat sich gezeigt, daß im Gegensatz zu den Wasserstoffelektroden den das Elektrolytentsorgungssystem der Sauerstoffelektroden so dominant ist, daß bei den Silberelektroden der ideale PTFE-Gehalt mit der gewünschten Herstellungsart nicht vereinbar ist. Es bedarf also der die Bandstabilität erhöhenden Zusätze, die weder wie das Nickel eine Verschlechterung der Potentiallage bewirken noch wie die Kohle ein langzeitlabiles Verhalten zeigen. Die Suche nach geeigneten hydrophilen Polymeren sollte weitergehen. Dabei sind drei Wege denkbar:

- Der vollständige Ersatz des Hostaflons durch mäßig hydrophile, stabile Polymere
- Der teilweise Ersatz des Hostaflons durch stabile, relativ stark hydrophile Polymere
- Der teilweise Ersatz des Hostaflons durch in KOH-labile Polymere, die im Endeffekt als Füllstoffe wirken, da sie von der KOH aufgelöst und ausgespült werden können.
- Der vollständige Ersatz des Hostaflons scheint nicht ratsam, da es kaum Polymere mit ähnlich günstigen Eigenschaften geben dürfte (Adhäsion an Katalysatorkörner, thermische und chemische Stabilität)
- zu 2. Dieser Weg scheint erfolgversprechender, jedoch sind gegen 6n KOH stabile Polymere recht selten. Ionomere (Polysulfonate u.ä.) scheiden trotz ihrer hohen Hydrophilie und chemischen Resistenz aus, da durch die ionische Struktur eine quasi-Vernetzung auftritt und das Polymer somit nicht fadenförmig erhältlich ist.

Erfolgversprechender scheinen Versuche mit hydrophoben Polymeren, die durch Einwirkung von konzentrierter Kalilauge in hydrophile umgewandelt werden, wobei deren Langzeitstabilität untersucht werden muß:

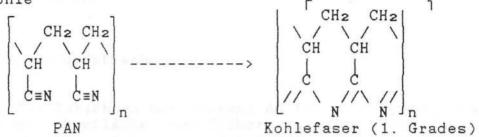
- Polyacrylnitril, durch Hydrolyse zum Polyacrylat

$$\begin{bmatrix} -CH_2-CH_- \\ CN \end{bmatrix}_{n}^{KOH} -CH_2-CH_- \\ COO_- \\ Polyacrylnitril Polyacrylat \\ (PAN) \end{bmatrix}$$

- oder als Copolymerisat mit Styrol (streng syntaktisch)

- Vinylchlorid-Maleinimid-Copolymerisat zum PVC-Malat-Copolymerisat

- oder Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat zum Styrol-Malat-Copolymerisat
- daneben gibt es noch die Möglichkeit, in erster Stufe pyrolysiertes Polyacrylnitril (Kohlefasern) zu untersuchen, das gegen Sauerstoff resistenter sein dürften als reine Kohle



- Des weiteren sollten auch perfluorierte Alkoxide (PFA) als Abkömmlinge des PTFE untersucht werden, wobei auch das Augenmerk auf die entsprechenden Alkohole geworfen werden sollte, die zwar laut Hoechst AG bei weitem nicht mehr so stabil wie PFA, zumindest aber gegen Elimination inert sind (fehlende Protonen)

- Auf Empfehlung der Hoechst AG kommen schließlich auch Polyether-Ketone in Frage, die jedoch nur eine H₂O-Sättigung von O.5% besitzen.
- zu 3. Der sinnvollste Weg wird sein, wenn man von den Polymeren nicht nur nicht erwartet, gegen KOH stabil zu sein, sondern fordert, daß sie durch diese recht schnell aufgelöst werden. Damit erschließt man sich das große Gebiet der Polykondensate, die in KOH schnell in die Monomere übergehen und ausgewaschen werden können. Gefordert werden muß freilich eine höhere thermische Stabilität als die des Polyvinylalkohols (siehe Kap. 6.1.1. & 8.5.). Es kommen unter anderem in Frage:

- Polyamide (Perlon $^{\rm R}$, Nylon $^{\rm R}$ etc.), die allerdings in KOH nur langsam hydrolysieren
- Polyester, hier besonders das recht temperaturbeständige Polyethylenterephtalat (Trevira^R) [40]:

Die feinste bei der Hoechst AG erhältliche Faser hat laut mündlicher Mitteilung ein Gewicht von 1,3 g/km Faserlänge und eine durchschnittliche Länge von 4,5 mm. Bei Abgabetermin der Arbeit war eine erwartete Probesendung noch nicht eingetroffen.

9.4.2. Innere Oberfläche

Wie aus den Berichten der Siemens AG [9] hervorgeht, läßt sich die innere Oberfläche von Silberkatalysatoren bis über 10 m²/g steigern. Da dies einen positiven Einfluß auf die Lage der Kennlinie hat, muß versucht werden, Silberoxid mit wesentlich niedrigerer Korngröße zu erlangen. Zu diesem Zwecke scheint eine Zusammenarbeit mit der Industrie (Degussa o. a.) unumgänglich.

9.4.3. Katalysatorkontaktierung

Bei den auf MnO_x basierenden Elektroden hat sich gezeigt, daß es zu der Kombination von Leitruß mit MnO_x keine vernünftige Alternative gibt. Allerdings ist die Qualität dieser Elektroden im Gegensatz zu den Silberelektroden stark von der Einbettung des Katalysators ins Ableitnetz bzw. vom Kontakt der Ableit-Kohlekörner untereinander und mit den MnO_x -Körnern abhängig. Da bei der Kompression des Materials die nötige Struktur aber nicht so leicht zerstört wird wie die der Silberelektroden, kann man hier mit leich erhöhten Netzwalzdrucken arbeiten (Netzwalzenspaltbreite ca. 80% der Katalysatorbanddicke gegen 90-100% bei Silberelektroden).

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Betrachtung der kinetischen Vorgänge innerhalb einer O_2 -Verzehr-Elektrode wurde festgestellt, daß der Volumentransport des flüssigen Reaktionsproduktes im Gegensatz zur H2-Verzehr-Elektrode von entscheidender Bedeutung sei, da bei letzterer die entstehenden Protonen von geringem Volumen sind und außerdem durch den Tunneleffekt sehr leicht wandern können, wohingegen das voluminöse O^2 -Ion nur klassisch wandern kann.

Durch elektrochemische Messungen an Silberelektroden bestätigte sich die Erkenntnis, daß ein schlechtes, weil zu hydrophobes Elektrolytentsorgungssystem zur Flutung der Elektrode mit dem Produktwasser führt.

Es zeigte sich aber, daß die notwendige Verringerung der Hydrophobie des Katalysators nicht ohne weiteres mit der angewendeten Herstellungsmethode der Elektroden vereinbar ist, da das zur Hydrophobierung verwendete Hostaflon gleichzeitig auch die Aufgabe hat, das Katalysatorband zu stabilisieren.

Ebenso konnte gezeigt werden, daß die nach dem hier vorgestellten Walzverfahren produzierten Silberelektroden eine für die Gasversorgung in die Tiefe der Katalysatormasse zu hohe Kompaktheit erlangen, der jedoch durch die Zugabe von Füllstoffen entgegengewirkt werden kann.

Um eine ausreichende Stabilität der Katalysatorbänder bei niedrigem PTFE-Gehalt zu erhalten, wurden zwei Wege beschritten:

- 1. Die Zugabe von stark bindend wirkendem Raney-Nickel, das allerdings die Polarisation der Elektroden anhebt.
- 2. Durch den Zusatz anderer Polymere neben PTFE, die sich die bandstabilisierende Wirkung mit dem PTFE teilen, aber nicht gleich wasserabstoßend wirken. Hier sind weitere Forschungsanstrengungen notwendig.

Bedingt durch geringere Dichte und höhere Hydrophilie der Kohle gibt es diese Probleme bei den MnO_x/Kohle-Elektroden nicht, jedoch eignen sich diese wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Leitkohle nicht für den Einsatz in Brennstoffzellen mit höherer Lebensdauer.

Die Untersuchungen zum Einfluß Ohm'scher Spannungsverluste ergaben, daß diese bei den Silberelektroden erwartungsgemäß keine Rolle spielen; bei den MnO_x-Elektroden jedoch in der Form, daß die Kompression der Katalysatormasse stark die Kontaktierung der Katalysatorkörner untereinander und mit dem Ableitnetz bestimmt. Daneben wurde berechnet, daß hier merkliche, aber noch nicht entscheidende Spannungsabfälle im Masseband auftreten können.

Der Versuch des Nachweises von Übergangswiderständen vom Katalysator ins Ableitnetz mittels der Impedanzanalyse ist bezüglich der Silberelektroden an der Unzulänglichkeit der Methode gescheitert. Bei den Strukturuntersuchungen ergaben sich als wichtigste Feststellungen:

- 1. Durch die Anwendung möglichst hoher Stromdichten zur Reduktion der Ag2O-Rohlinge erreicht man eine Erhöhung der inneren Oberfläche.
- 2. Zur Absenkung der effektiven Stromdichten ist eine Erhöhung der inneren Oberfläche wünschenswert durch Einsatz feineren Ag20's.
- 3. Zur Erhöhung der Porosität zwecks besserer Gasversorgung in hydrophileren Elektroden auch in die Tiefe des Katalysators ist die Zugabe von Füllstoffen wünschenswert.
- 4. Um den Strömungsleitwert aller Elektroden, auch der Anoden, und damit einen leistungbegrenzenden Faktor der Eloflux-Brennstoffzellen zu verbessern, scheint die Erniedrigung des PTFE-Anteils und eine Erhöhung der Porosität der Anoden ebenfalls angebracht.

Für den praktischen Einsatz konnte schließlich ein Ableitgewebe als geeignet für den harten Einsatz in heißer, 6n KOH befunden werden, daß gegenüber Silber Preisvorteile bietet:

Porendicht vernickeltes Kupfernetz

* * *

11. DANKSAGUNG

Großer Dank gebührt der VARTA-AG, die es mir ermöglicht hat, in ihrem Forschungs- und Entwicklungszentrum in Kelkheim die Arbeiten zu dieser Diplomarbeit durchzuführen.

PERSONAL PROPERTY OF THE PROPE

Besonders möchte ich in diesem Rahmen die Herren Roßkopf, Metzeltin und Bittihn hervorheben, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ganz besonders verbunden fühle ich mich natürlich mit Herrn Prof. Dr. A. Winsel, durch dessen Initiative diese Forschungsarbeit erst möglich und unter dessen väterlicher Aufsicht sie schließlich durchgeführt wurde.

Nicht unerwähnt bleiben soll in diesem Zusammenhang der Arbeitskreis von Prof. Winsel und hier besonders Herr C. Fischer, der mir häufig sein Ohr und seinen Rat lieh.

Zu guter Letzt bleibt der Dank an meinen Diplomvater Herr Prof. Dr. W. Vielstich, der mir die nötige Freiheit zur Durchführung dieser Arbeit außerhalb der Räume der Universität Bonn gab, auch wenn er dabei die Regie de facto an Herrn Prof. Winsel abgab.

Kelkheim, September '89

12. QUELLENVERZEICHNIS

12.1. LITERATURNACHWEIS

- [1] Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt/ Landesgewerbeamt Baden-Württemberg: Solarer Wasserstoff, Energieträger der Zukunft, Stuttgart 1989
- [2] E. Baur u. H.Preis, Z. Elektrochem., Bunsenges. physik. Chem. 43,727 (1937)
- [3] A. Schmid: Die Diffusionselektrode, Enke Verlag, Stuttgart 1923; Helv. Chim. Acta 7, 549 (1924)
- [4] G.W. Heise u. E.A. Schumacher, Trans. elektrochem. Soc. 62, 383 (1932); 92, 173 (1947)
- [5] W. Vielstich: Brennstoffelemente, 4ff, Verlag Chemie, Weinheim 1965
- [6] E. Justi, A. Winsel: Kalte Verbrennung Fuel Cells, Steiner Verlag, Wiesbaden 1962
- [7] K. Höhne: Highly Active Doped Silver Catalyst for Oxygen Reduction in Hydrogen/Oxygen Fuel Cells. Siemens Forsch.- u. Entw.-Ber. 3 (1974), pp. 31-35
- [8] K. Höhne: Doped Silver Catalyst for H2/Air Fuel Cells. Siemens Forsch.- u. Entw.-Ber. 6 (1977), pp. 350-354
- [9] H. Gutbier et al.: Brennstoffzellenanlagen in Kompaktbauweise, BMFT-FB-T 83-113
- [10] H. Sauer, DE-OS 2941 774 (1979)
- [11] K. Rühling: Untersuchungen an neuartigen PTFE-gebundenen Raneynickel- und Silberelektroden, Diplomarbeit GH Kassel, Technische Physik 1986
- [12] A. Winsel: Statistisches Modell einer Gasdiffusionselektrode, Advanced Energy Conversion, Vol.3, 677 ff, 1963
- [13] I. Iliev: Mathematical model of wetproofed gas-diffusion electrodes, Communications of the Dep. of Chem., Vol VII Nr.4, Sofia 1974
- [14] C.H. Hamann u. W. Vielstich: Elektrochemie II, Verlag Chemie, Weinheim 1981
- [15] Vielstich, a.a.O., 112ff

- [16] P. Fischer , Diplomarbeit , Bonn 1978 , sowie W. Vielstich : Electrocatalysis in Fuel Cell Reactions. Symposium Series, The Electrochemical Society, Princeton 1979; nach Vielstich: Elektrochemie II, 217f
- [17] R.C. Weast: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 66th. Edition 1985
- [18] A.F. Holleman, N. Wiberg: Lehrbuch der Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin 1985, 455f
- [19] A. Winsel: Die drei Grenzstromursachen in hydrophoben Gasdiffusionselektroden und die Möglichkeiten zu deren Erkennung und Verbesserung bzw. Überwindung, VARTA - Interner Bericht, TC-8/83
- [20] M. Jung, DE-PS 1671 988 (1967)
- [21] W. Gröbner, P. Lesky: Mathem. Methoden der Physik, Band I, Bibliographisches Institut AG, Mannheim 1964
- [22] D'ans, E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1. Band, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1967
- [23] v. Alpen: Untersuchung von Luftelektroden mit Hilfe der komplexen Impedanzanalyse, VARTA - Interner Bericht, EC-15/880-E, 1980
- [24] DIN 38 409 in: Fachgruppe für Wasserchemie in der GDCh: Vom Wasser, Band 55, Verlag Chemie, Weinheim 1980, und DIN 38 414 in: Ebenda, Band 64, 1985
- [25] Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung: Schadstoffe im Oberflächenwasser und im Abwasser, Oldenbourg Verlag, München 1978
- [26] A. Kaisheva, I. Iliev und S. Gamburzev: Comparativ methods for the estimation and the transport hinderanc of air gasdiffusion electrodes, Journal of Power Sources, 13 (1984) 181
- [27] V.-E. Rückborn: Untersuchungen der Sintervorgänge an Preβlingen aus Kobaltpulver, Diplomarbeit GH Kassel, Technische Physik 1985
- [28] A. Erpenbach und Ch. Kron: Verfahren zur Konditionierung von Raney-Nickel als Katalysator in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren, Diplomarbeit, TH Darmstadt 1989
- [29] S. Kretzschmar und B. Steppan: Katalysatorherstellung für Zink - Luft Batterien, Diplomarbeit, FH Frankfurt 1986
- [30] L. Reimer und G. Pfefferkorn: Raster-Elektronenmikroskopie, Springer-Verlag, Berlin 1973

- [31] K. Schmitz, Interne Berichterstattung der VARTA-Batterie-AG 1988
- [32] H. Grüne: Dynamic Behavior of Porous Gas-Diffusion Electrodes in Fuel Cells, Siemens Forsch. u. Entwickl. Ber. Bd. 12 (1983) Nr.5, Springer-Verlag Berlin 1983
- [33] M. Sakaguchi, K. Uematsu, A. Sakata und Y. Sato: Correlation between wettability of carbon carriers and activity of porous electrodes, Electrochimica Acta, Vol. 34, No. 5, 625, 1989
- [34] B. Köhler und A. Winsel: Über den Diaphragmenwiderstand von porösen Nickelschichten, Z. Naturforschg. 19a, 602 (1964)
- [35] R. Johne und D. Severin: Die Oberflächenmessung mit dem Areameter, Chemie Ingenieur Technik, 37, 57 (1965)
- [36] R. Haul und G. Dümpgen, ebd., 35, 586/89 (1963)
- [37] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60,309 [1938]
- [38] O. Führer: Concentration distribution in eloflux cells with mobile electrolyte and large flow resistance, technical note HERMES FCP C1, GH Kassel/VARTA-Batterie-AG 27.7.88
- [39] O. Führer: Watermanagement and reconcentration in fuel cells, technical note HERMES FCP, GH Kassel/VARTA-Batterie-AG 3.88
- [40] E. Bartholomé et al.: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 11, 4. Aufl., S. 405 f, Verlag Chemie, Weinheim '76

12.2. BILDNACHWEIS

- 6.3.I H. Sauer: DBP 29 41 774 C2, 1985
- 7.I [29]
- 7.1.2.XXIII [32]
- 8.1.I Prospekt der Firma Ströhlein, Kaarst
- 9.1.I [9]
- 9.1.II K.-H. Tetzlaff et al.: Neue leistungsfähige Brennstoffzellen – ein Schlüssel zur Wasserstoffwirtschaft, z.Z. noch unveröffentlicht