

AKTIVITÄTSVERGLEICH AN KATALYSATOREN FÜR SAURE BRENNSTOFFZELLEN UND ENTWICKLUNG EINER Ag-WC-ELEKTRODE FÜR DIE H₂-OXYDATION

K.MUND, G.RICHTER und F.v.STURM

*Forschungslaboratorium der Siemens AG,
Erlangen, Bundesrepublik Deutschland*

Eingegangen am 2. Juli 1970

Als Test auf die Aktivität und die Stabilität wurden Messungen an glatten Elektroden aus Karbiden, Sulfiden und Phthalocyaninen in sauren Elektrolyten herangezogen. Aus der Tafelgeraden für die H₂-Entwicklung ließen sich Austauschstromdichten im Bereich von $8 \cdot 10^{-8}$ bei TiC bis zu 10^{-5} A/cm² bei WC ermitteln. Die Aktivierungsenergie für die Austauschstromdichte betrug 8 kcal/mol. Die potentiodynamische Methode lieferte Aussagen über die Korrosionsbeständigkeit und die Aktivität für verschiedene Brennstoffe und Oxydationsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur in Schwefelsäure und in Phosphorsäure. Normal präpariertes Wolframkarbid, eingebaut in gestützte Wasserstoffelektroden mit Asbest als Deckschicht, ergab unbefriedigende Stromspannungskurven. Eine wesentliche Verbesserung, die wir auf eine angepaßte Strukturierung zurückführen, fanden wir bei dem neuen Ag-WC-Katalysator. Mit diesem Katalysator entwickelte gestützte H₂-Elektroden lieferten schon bei einer Belegung mit 180 mg/cm² und bei 60°C in 1M-H₂SO₄ eine Stromdichte von 100 mA/cm² bei einer Polarisation von 250 mV. Die Elektroden arbeiten bisher im Langzeitversuch über 1000 h ohne Leistungsabfall.

Bei den H₂-O₂-Brennstoffzellen mit alkalischem Elektrolyt hat man während der letzten drei Jahre wesentliche Fortschritte hinsichtlich der Steigerung der Stromdichte, der Betriebsdauer und der Verminderung der eingesetzten Katalysatormenge erreicht¹⁻⁴; damit streben auch technisch interessierende Größen wie Leistungsgewicht und -volumen den für eine breite Anwendung notwendigen Werten zu. Schwierigkeiten bereitet weiterhin die Bereitsstellung des Brennstoffs, und hier besonders die Reinigung des vom Reformier gelieferten Gasgemischs vom CO₂, die nötig ist, um die Karbonatisierung des Elektrolyten zu vermeiden.⁵ Diese Schwierigkeit könnte durch die Verwendung eines sauren Elektrolyten vermieden werden. Die Technologie der Brennstoffzelle wird dadurch nur wenig geändert, jedoch sind die grundlegenden Probleme der Katalysatoren und der korrosionsbeständigen Werkstoffe zu lösen. Hinsichtlich der Katalysatoren sind durch die Arbeiten über Wolframkarbid für die H₂-Oxydation⁶ und über Phthalocyanine für die O₂-Reduktion⁷ Fortschritte erzielt worden.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, nach neuen Katalysatoren für saure Elektrolyte zu suchen, ein experimentelles Verfahren anzuwenden, das einen großen Proben-

durchsatz erlaubt, und aufgrund der Erfahrungen an alkalischen Brennstoffzellen die Struktur des Katalysators und den Aufbau der Elektroden zu verbessern. Über erste experimentelle Ergebnisse soll berichtet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL UND RESULTATE

Herstellung von glatten Elektroden

Die Experimente zur Bestimmung der Aktivität und der Korrosion sollen an kompakten, glatt polierten Elektroden durchgeführt werden. Der Einfluß sekundärer Eigenschaften wie der spezifischen Oberfläche und der Katalysator- und Elektrodenstruktur werden bei dieser Methode eliminiert. An den gleichen Elektroden können ebensogut gasförmige wie flüssige Brennstoffe und Oxydationsmittel in gelöster Form umgesetzt werden.

Kompakte Proben lassen sich leicht durch Schmelzen oder durch Drucksinterung aus den Elementen oder aus Verbindungen in der gewünschten Form herstellen. Das Verfahren der Drucksinterung der pulverförmigen Komponenten in Graphitmatrizen überstreicht einen weiten Temperaturbereich und ist bis 2500°C durchführbar. Unsere Proben sind zylinderförmig und haben bei einer Dicke von etwa 3 mm einen Durchmesser von 20 mm. Bei 2200°C erzielt man mit einem Preßdruck von 200 kp/cm² praktisch dichte, porenfreie Körper. Ihre Fläche wird abgeschliffen und poliert, so daß eventuell in die Randzone diffundierter Kohlenstoff vermieden wird. Zur Kontrolle und zur Analyse der Probenzusammensetzung dient eine Goniometer-Aufnahme.

Versuchsaufbau und Durchführung der Experimente

Die Proben wurden elektrochemisch bei 22°C und 100°C in H₂SO₄ sowie bei 150°C in H₃PO₄ untersucht. Die Messung bei Raumtemperatur ist relativ einfach. Die schwierigere Arbeit bei 150°C in H₃PO₄ erforderte dagegen die Konstruktion einer zweiten Meßapparatur.

Abb. 1* zeigt die einfache Zelle; sie besteht aus zwei Elektrolytkammern, die durch eine Glasfritte voneinander getrennt sind. Da Halbzellenuntersuchungen durchgeführt werden, enthält die linke Kammer nur die Gegenelektrode, ein Goldblech oder einen Graphitstab. Eine Variante der Zelle besteht darin, daß als Gegenelektrode eine gestützte WC-Elektrode benutzt wird, die an die H₂-Versorgung angeschlossen ist. Diese Elektrode kann anodisch und kathodisch belastet werden⁸; sie ist so aktiv, daß sie bei kleiner Belastung ihr Potential nicht ändert und als Bezugselektrode genutzt werden kann. Außerdem hat man die Möglichkeit, die Zelle unter Gasdruck zu setzen und so die Konzentration des Reaktionspartners im Elektrolyten zu erhöhen. Mit dieser Elektrodenanordnung wird gleichzeitig am sichersten verhindert, daß die aktive Fläche der Meßelektrode durch die Abscheidung von Korrosionsprodukten der Gegenelektrode verunreinigt wird. Die Probe selbst ist in Araldit eingebettet und wird von hinten kontaktiert; damit wird nur die zu untersuchende Fläche vom Elektrolyten benetzt.

Der Elektrolytraum kann geschlossen werden, um das Eindringen von Luft zu verhindern. Die Reaktionsgase werden durch eine Glasfritte in Form feiner Bläschen im Elektrolyten verteilt, um eine rasche Sättigung zu ermöglichen. Die abschließende Entfernung des Reaktionsgases aus dem Elektrolyten geschieht auf die gleiche Weise durch Zufuhr von Spezial-Argon.

Für höhere Temperaturen wurde eine spezielle Apparatur entwickelt. Sie besteht aus einem doppelwandigen Glasgefäß (Duran 20) und hat ein Volumen von etwa 500 cm³. Das Mantelvolumen wird mit Öl (Ulthatherm 250 W, Fa. Lauda) gefüllt und an einen Umlaufthermostaten

* Siehe Beilage nach S. 448.

angeschlossen. Innerhalb von 50 Minuten kann so der Elektrolyt von Raumtemperatur auf 150°C erwärmt werden. Die glatte Elektrode selbst ist in eine Halterung aus Teflon eingespannt. Analog zur ersten Apparatur wird der Elektrolyt mit Hilfe einer großflächigen Glasfritte (Durchmesser 60 mm) mit dem Reaktionspartner oder Argon gespült. Niedrig siedende Brennstoffe wie Methanol werden mit Argon als Trägergas ebenfalls gasförmig zugeführt. Eine platierte Platinelektrode, die mit H₂ gespült wird und die durch eine Glasfritte vom Hauptelektrolyten getrennt ist, dient der Potentialmessung; wegen der geringen Stromstärken wurde in beiden Anlagen auf eine IR-Kompensation verzichtet.

Nach dem Benetzen mit Elektrolyt wurde die Elektrode sofort auf das reversible H₂-Potential potentiostatiert; dazu diente ein Potentiostat nach Wenking. Bei den meisten Untersuchungen wurde das potentiodynamische Verfahren benutzt; ein bei uns entwickelter netzgespeister Dreieckspannungsgenerator (Spannungssprung am Miller-Integrator) zeichnet sich durch eine geringe Welligkeit aus, so daß sich mit Hilfe des X-Y-Schreibers noch Ströme des Potentiostaten von 1 µA sauber registrieren lassen und Änderungen von 0,1 µA gut erkennbar sind.

MESSUNGEN AN DEN ÜBERGANGSMETALLKARBIDEN DER IV. BIS VI. GRUPPE

Untersuchung der Korrosion

Die Korrosionsbeständigkeit des Materials ist eine Voraussetzung für die Anwendung im sauren Elektrolyten. Zwar ist die Beständigkeit der Übergangsmetallkarbide in Säure bekannt, aber sie ist für die Verwendung in Elektroden nicht genau genug definiert. Zunächst muß der Potentialbereich bestimmt werden, in welchem die Korrosion in tragbaren Grenzen bleibt. Außerdem ist festzustellen, ob das Material inert oder passiv ist. Wenn sich Deckschichten bilden, so ist zu entscheiden, ob diese leitend und aktiv sind. Tatsächlich ist keines der untersuchten Karbide im ganzen Potentialbereich zwischen dem Potential der Wasserstoffelektrode und dem der Sauerstoffelektrode aktiv und beständig.

Für einen ersten Test wurden die Proben im Elektrolyten, der frei war von Oxydations- und Reduktionsmitteln und der mit sauerstofffreiem Argon durchspült wurde, einer Dreieckspannungsbelastung unterworfen. Dabei erkannte man im allgemeinen leicht die Potentialbereiche, in denen eine Oxydation des Materials stattfindet.

TABELLE I

Potential glatter Karbid-Elektroden ε nach einstündiger Belastung mit 10^{-5} A/cm² und Austauschstromdichte i_0 , ermittelt aus der Tafel-Geraden der H₂-Abscheidung an glatten Karbid-Elektroden in 1 M-H₂SO₄ bei 22°C

Karbid	TiC	ZrC	VC	NbC	TaC	Cr ₃ C ₂	Mo ₂ C	WC
ε , V	0,75	0,44	0,67	0,56	> 1	—	0,58	0,54
i_0 , A/cm ²	$8 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$0,3-1 \cdot 10^{-5}$

In der Tabelle I sind die Potentiale zusammengestellt, die sich an den untersuchten Karbiden nach einstündiger Belastung mit 10^{-5} A/cm² einstellen. Diese Werte sagen dabei natürlich nichts über den Mechanismus der Oxydation und über die etwaige Ausbildung von passivierenden Deckschichten, wie man sie sicher bei TaC findet.

Bestimmung der Austauschstromdichten aus der Tafelgeraden für die Wasserstoffabscheidung

Als ersten Hinweis auf eine möglicherweise vorhandene katalytische Aktivität für die Wasserstoffoxydation kann man die Austauschstromdichte ansehen, die man aus der Tafelgeraden für die Wasserstoffabscheidung ermittelt. In Abb. 2 sind die Meßpunkte der Kennlinie für die H₂-Abscheidung in 1 M-H₂SO₄ bei 22°C am WC aufgetragen. Der Durchtrittsfaktor liegt hier wie auch bei allen anderen Proben in der Nähe von $\alpha = 0,5$; die Austauschstromdichte hat bei den verschiedenen gepreßten und polierten WC-Elektroden Werte zwischen 0,3 und $1 \cdot 10^{-5}$ A/cm².

Eine schrittweise Erhöhung der Elektrolyttemperatur bis 100°C steigerte den Betrag. Die Aktivierungsenergie betrug 8 kcal/mol. In 15 M-H₃PO₄ fanden wir bei 150°C einen Wert von $1 \cdot 10^{-3}$ A/cm² für die Austauschstromdichte i_0 . Für 1 M-H₂SO₄ und 22°C sind in Tabelle I die i_0 -Werte weiterer Karbide eingetragen. Auffällig ist dabei, daß die Beträge für die Karbide der IV. und V. Nebengruppe im Durchschnitt um 2 Zehnerpotenzen niedriger liegen als bei Karbiden der VI. Nebengruppe.

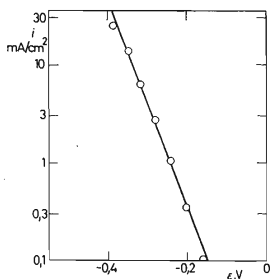


ABB. 2

H₂-Abscheidungskennlinie einer glatten WC-Elektrode zur Bestimmung der Austauschstromdichte i_0

1 M-H₂SO₄, 22°C, $\alpha = 0,43$, $i_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ A/cm².

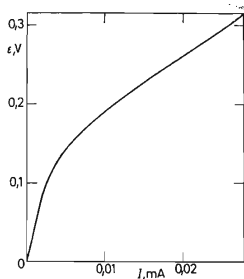


ABB. 3

Stromspannungskurve der H₂-Oxydation an einer glatten WC-Elektrode

1 M-H₂SO₄, 22°C, $F = 1,5$ cm², H₂ gesättigter Elektrolyt.

Katalytische Aktivität von WC in H_2SO_4 und in H_3PO_4

Die katalytische Aktivität von WC für die H_2 -Oxydation in H_2SO_4 ist bekannt. Eine Bestätigung für die Zuverlässigkeit des Untersuchungsverfahrens ist damit Abb. 4, in der die stationären Kurven der potentiodynamischen Belastung für den reinen und den H_2 - bzw. O_2 -gesättigten Elektrolyten eingetragen sind. Die Aktivität für die O_2 -Reduktion ist allerdings wegen des zu negativen Potentials technisch uninteressant.

Aus den Kurven kann man die Doppelschichtkapazität zu $300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ errechnen, muß aber annehmen, daß noch ein Rauigkeitsfaktor in der Größenordnung von 3 zu berücksichtigen ist. Ein leichtes Anoxidieren durch ein positiveres Potential erhöht die Doppelschichtkapazität. Der beschriebene Aktivierungseffekt⁹ durch Anoxidieren und anschließendes Reduzieren ist ebenfalls an einer glatten WC-Elektrode erkennbar.

Eine stationäre Kennlinie für die H_2 -Oxydation in $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$ bei 22°C zeigt Abb. 3: Bei einer Polarisierung von $0,2 \text{ V}$ erreicht man eine Stromdichte von $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Bei idealer Struktur, einer BET-Fläche von $20 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Katalysatorbelegung von $20 \text{ mg}/\text{cm}^2$ würde man somit an einer porösen Elektrode eine Stromdichte von $32 \text{ mA}/\text{cm}^2$ erwarten und damit in einen technisch interessanten Bereich vorstoßen.

Aus der Steigung der Kennlinie am H_2 -Potential kann man ebenfalls eine Austauschstromdichte berechnen und erhält $i_0 = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$. Experimente zur

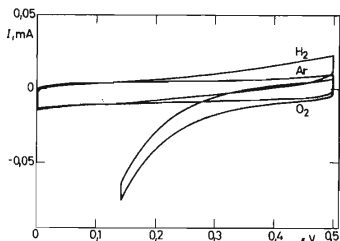


ABB. 4

Potentiodynamische Belastung einer glatten WC-Elektrode im H_2 -, im Ar- und im O_2 -gesättigten Elektrolyten

$1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$, 22°C , $F = 1,5 \text{ cm}^2$, $v = 1 \text{ V}/\text{min}$.

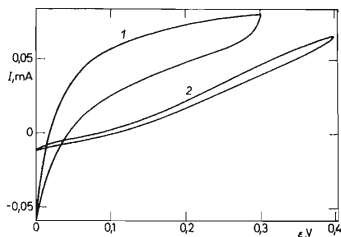


ABB. 5

Potentiodynamische Belastung einer glatten WC-Elektrode im H_2 -gesättigten Elektrolyten

$F = 1,5 \text{ cm}^2$. 1 $14,8 \text{ M-H}_3\text{PO}_4$, 150°C , $v = 0,1 \text{ V}/\text{min}$; 2 $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$, 60°C , $v = 0,2 \text{ V}/\text{min}$.

Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes haben wir noch nicht durchgeführt.

Eine Temperaturerhöhung auf 60°C bringt eine Steigerung der Belastbarkeit, wie man in Abb. 5 erkennt. Ersetzt man die 1 M-H₂SO₄ durch 15 M-H₃PO₄ und stellt die Temperatur auf 150°C ein, so verändert sich der Charakter der Kennlinie: im Gegensatz zum Verhalten in H₂SO₄ steigt jetzt der Polarisationswiderstand $(\partial \epsilon / \partial i)_\epsilon$ mit positiverem Potential, jedoch ist die Stromdichte bei einer Polarisation von 0,3 V vergleichbar.

Daß Formaldehyd in H₂SO₄ am WC oxidiert wird, ist schon berichtet worden⁹. Diesen Effekt kann man auch an einer glatten WC-Elektrode zeigen (Abb. 6). Eine Aktivität für die CH₃OH-Oxydation haben wir jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht gefunden, und auch der Übergang zur 15 M-H₃PO₄ sowie einer Elektrolyttemperatur von 150°C brachte kein positives Resultat. Besonders überraschend war aber, daß in H₃PO₄ auch bei 150°C weder Formaldehyd noch Hydrazin erkennbar umgesetzt wird, während Platin diese Oxydationen, wenn auch bei positivem Potential, katalysiert.

Katalytische Aktivität weiterer Karbide, besonders des TiC

Eine katalytische Aktivität für die elektrochemische Oxydation von im Elektrolyten gelöstem Wasserstoff haben wir mit der Methode der potentiodynamischen Belastung an den Karbiden der IV bis V. Nebengruppe nicht messen können.

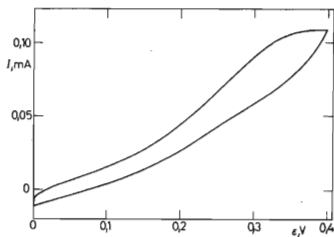


ABB. 6

Potentiodynamische Belastung einer glatten WC-Elektrode zur Demonstration der Aktivität für die Oxydation von Formaldehyd
1 M-H₂SO₄, 100°C, $F = 1,5 \text{ cm}^2$, $v = 0,1 \text{ V/min}$, etwa 0,5 M-HCHO.

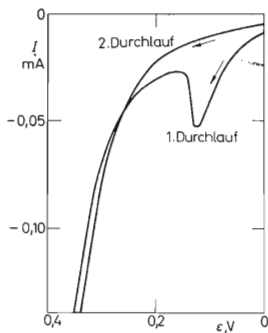


ABB. 7

1. und 2. Durchlauf der potentiodynamischen Belastung einer glatten TiC-Elektrode zur Aufnahme der Stromspannungskennlinie der H₂-Abscheidung ($v = 2 \text{ V/h}$)
1 M-H₂SO₄, 22°C, $F = 1,8 \text{ cm}^2$.

Hinsichtlich der Erkennbarkeit einer katalytischen Aktivität sind wir natürlich durch die Empfindlichkeit der Registrierung eingeschränkt. Bei der hohen Katalysatorbeladung einer Elektrode von 1 g/cm^2 und einer BET-Fläche von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ muß man z.B. bei der H_2 -Oxydation für eine Polarisation von $0,4 \text{ V}$ zumindest eine Stromdichte von 10 mA/cm^2 bei Raumtemperatur verlangen, wenn die Aussicht bestehen soll, daß man durch geeignete Modifikationen den Katalysator zu einem technisch brauchbaren Elektrodenmaterial entwickeln kann. In dieser Abschätzung liegt zwar eine gewisse Willkür, doch vermittelt sie uns einen Eindruck von der Größenordnung der wahren Stromdichte, nämlich 10^{-7} A/cm^2 , die mindestens erbracht werden muß, wenn die Substanz Aussicht auf technische Anwendung haben soll. Tatsächlich erreicht unsere Meßmethode gerade diesen Wert als Auflösungs-grenze.

Hinweise für die Ursache einer Verhinderung der katalytischen Aktivität der Karbide der IV. bis V. Nebengruppe ergeben sich aus Messungen, über die berichtet werden soll. Da sich diese Substanzen sehr ähnlich verhalten, sollen hier nur einige Experimente an glatten TiC-Elektroden beschrieben werden.

Führt man an einer frisch polierten Elektrode eine potentiodynamische Belastung mit langsamer Spannungsgeschwindigkeit ($v = 33 \text{ mV/min}$) vom H_2 -Potential zur Aufnahme der Kennlinie der H_2 -Abscheidung durch, so erhält man die Kurve des 1. Durchlaufs in Abb. 7. Wiederholt man den Durchlauf, so findet man die zweite Kurve. Hier wird also während der ersten Belastung eine zusätzliche Reduktion durchgeführt. Es liegt nahe, einen Einbau von Wasserstoff anzunehmen.

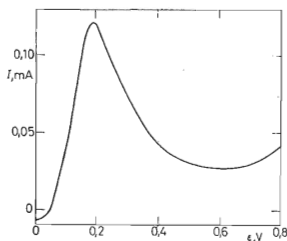


ABB. 8

Erste potentiodynamische Belastung einer glatten TiC-Elektrode nach der H_2 -Abscheidung

$1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$, 22°C , $F = 1,8 \text{ cm}^2$, $v = 0,1 \text{ V/min}$.

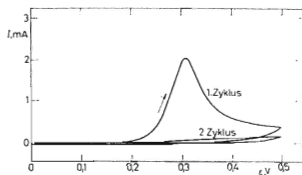


ABB. 9

Potentiodynamische Belastung einer glatten TiC-Elektrode nach mehrstündigem Potentio-statieren auf das H_2 -Potential

$1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$, 22°C , $F = 1,8 \text{ cm}^2$, $v = 0,1 \text{ V/min}$.

Ändert man die Richtung des Spannungsdurchlaufs und geht vom H_2 -Potential zu positiveren Werten über, so erhält man die in Abb. 8 dargestellte Kurve. Mit steigender Polarisation steigt der anodische Strom, durchläuft ein Maximum bei 200 mV, nimmt ab und steigt oberhalb von 600 mV infolge der Korrosion wieder an. Wiederholt man das Experiment einige Stunden später, wobei die Elektrode während dieser Zeit auf das H_2 -Potential potentiostatiert war, so erhält man die in Abb. 9 dargestellten beiden Zyklen, wobei die höhere H-Beladung sich in der größeren Oxydationsladung des 1. Zyklus widerspiegelt. Der Strompeak ist um 0,2 V zu positiveren Potentialen verschoben, und beim zweiten Zyklus findet man nur noch einen vergleichsweise geringen Anstieg.

Der Strompeak wird durch die Oxydation von Wasserstoff hervorgerufen, der in das Kristallgitter nur eingebaut wird, wenn er in atomarer Form wie bei einer kathodischen Belastung bereitgestellt wird. Die dissoziative Chemisorption ist gehemmt, denn eine Aufnahme von Wasserstoff aus dem Elektrolyten haben wir nicht beobachtet; die Elektrode vermag das H_2 -Potential nicht einzustellen. Der anodische Durchtritt hingegen wird nur durch Ausbildung von Deckschichten behindert, so daß der Strompeak zu positiven Potentialen verschoben wird. Diese Erklärung wird durch die Kurve in Abb. 10 gestützt: Hier ist die potentiodynamische Belastung symmetrisch zum H_2 -Potential mit einer Intervallbreite von 1 V durchgeführt, und man sieht, daß während eines jeden Zyklus die kathodische H-Beladung in einem anodischen Strompeak bei 0,15 V oxydiert wird. Daß auch die Karbide der V. Nebengruppe ein ähnliches Verhalten zeigen, sieht man anhand der Abb. 11, wo nach einer H_2 -Abscheidung am VC wieder ein anodischer H_2 -Peak gefunden wurde.

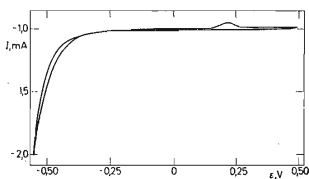


ABB. 10

Potentiodynamische Belastung einer glatten TiC-Elektrode

1 M- H_2SO_4 , 22°C, $F = 1,8 \text{ cm}^2$, $v = 1 \text{ V/min}$.

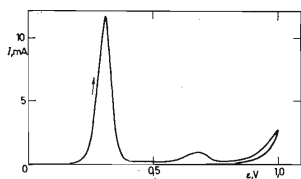


ABB. 11

Potentiodynamische Belastung einer glatten VC-Elektrode nach der Aufnahme der Stromspannungskennlinie der H_2 -Abscheidung

1 M- H_2SO_4 , 22°C, $F = 1,8 \text{ cm}^2$, $v = 1 \text{ V/min}$.

KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES MoS_2

Daß das Prinzip der glatten Elektrode in günstig gelagerten Fällen auch bei halbleitenden Katalysatoren, die gewöhnlich auf einen Träger aufgebracht werden, anwendbar ist, soll anhand einer MoS_2 -Elektrode gezeigt werden. MoS_2 ist ein Halbleiter, und seine Leitfähigkeit ist wesentlich von den Herstellungsbedingungen abhängig. Um die katalytische Aktivität für die elektrochemische H_2 -Oxydation in H_2SO_4 demonstrieren zu können, haben wir auf einem glatten Mo-Blech durch Einbringen in eine K_2CO_3 -S-Schmelze und Erhitzen auf Rotglut eine MoS_2 -Schicht erzeugt, deren Dicke anschließend durch Schleifen und Polieren verringert wurde.

Abb. 12 zeigt die Kurven der potentiodynamischen Belastung im Ar- und im H_2 -gesättigten Elektrolyten, und man sieht, daß die Aktivität mit der des WC vergleichbar ist, (Abb. 4). Die physikalischen Eigenschaften des MoS_2 -Katalysators sind jedoch hinsichtlich der Herstellung und der Technologie gegenüber dem WC ungünstiger; über erste positive Ergebnisse an MoS_2 -Elektroden wurde von Pohl und Böhm berichtet¹⁰.

KATALYTISCHE AKTIVITÄT EINES Fe-PHTHALOCYANINS

Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit sind die Me-Phthalocyane dem MoS_2 ähnlich; ihre katalytische Aktivität für die elektrochemische O_2 -Reduktion ist bekannt⁷, und wir haben deshalb versucht, ob man diesen Effekt auch an einer glatten Elektrode messen kann. Dazu wurde Fe-Phthalocyanin auf einer glatten Graphitelektrode aus konzentrierter H_2SO_4 abgeschieden. Abb. 13 zeigt die Kurven der potentiodynamischen Belastung im Ar- und O_2 -gesättigten Elektrolyten. Die

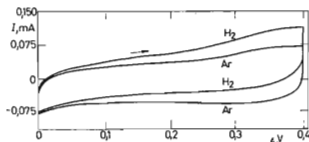


ABB. 12

Potentiodynamische Belastung einer glatten MoS_2 -Elektrode im Ar- und im H_2 -gesättigten Elektrolyten; die MoS_2 -Schicht wurde auf einem Mo-Blech erzeugt

1 M- H_2SO_4 , 22°C, $F = 1,8 \text{ cm}^2$, $v = 2 \text{ V/h}$.

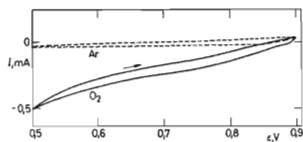


ABB. 13

Potentiodynamische Belastung einer Fe-Phthalocyanin-Elektrode im Ar- und im O_2 -gesättigten Elektrolyten; der Katalysator wurde auf eine glatte Graphit-Elektrode aufgebracht

1 M- H_2SO_4 , 22°C, $F = 1,8 \text{ cm}^2$, $v = 0,1 \text{ V/min}$.

anfängliche Aktivität nimmt aber im Laufe weiterer Zyklen langsam ab; hinsichtlich der Ursachen gibt es bisher nur Vermutungen.

ENTWICKLUNG EINES Ag-WC-KATALYSATORS

Die bisher beschriebenen Experimente zeigen, daß man die katalytische Aktivität zunächst in vielen Fällen an glatten Elektroden prüfen kann. Im Fall eines positiven Ergebnisses bleibt dann die Aufgabe, den Katalysator z.B. als Pulver mit einer großen inneren Oberfläche bei günstiger Struktur herzustellen. Am Beispiel eines speziellen WC-Katalysators soll ein von uns eingeschlagener Weg beschrieben werden.

Unsere ersten Ergebnisse an käuflichem WC der Firma Starck, Goslar, waren recht bescheiden, da dieses Material nur eine BET-Fläche von $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ hatte; wir haben deshalb versucht, diesen Wert durch Wahl geeigneter Herstellungsparameter zu erhöhen.

Ausgangsprodukt war Wolframsäure, die im H_2 -Strom zunächst bei 500°C 4 h lang, dann 2 h bei 700°C reduziert wurde. Bei 820°C haben wir anschließend mit CO karburiert. Das Material wurde abgekühlt, war bei Raumtemperatur nicht pyrophor und hatte eine BET-Fläche von $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Für die Erreichung dieses günstigen Wertes kommt es sowohl auf das Ausgangsprodukt als auch auf die Herstellungsparameter an.

Der Herstellung des Katalysators folgt der Aufbau der Elektrode. Sie wird nach dem in unseren Laboratorien entwickelten Verfahren der gestützten Elektrode¹¹ zusammengesetzt. Die pulverförmige aktive Schicht wird dazu auf eine Asbestpapierscheibe sedimentiert, die als elektrolytseitige Deckschicht fungiert, und gasseitig mit einem Kohlegewebe kontaktiert.

Da aber das Wolframkarbidpulver bei dem beschriebenen Herstellungsverfahren in sehr fein verteilter Form anfällt, die Teilchengrößen liegen unter 1μ , können sich zwischen den Teilchen auch nur sehr enge Poren ausbilden, die aufgrund der Kapillarkräfte mit Elektrolyt gefüllt sind. Erst bei hohem Gasdruck werden in zunehmendem Maße Poren frei gedrückt, die für den Transport des Gases zur Verfügung stehen. Trotzdem bleibt der Transport des Reaktionsgases behindert.

In Abb. 14 ist die Stromdichte einer gestützten WC-Elektrode bei konstanter Polarisation in Abhängigkeit vom H_2 -Überdruck aufgetragen, wobei zunächst der Druck sukzessiv gesteigert, dann erniedrigt wurde. Man erkennt eine geringe Hysterese — eine Folge der eingeschnürten Poren¹² — und einen nahezu linearen Anstieg der Belastbarkeit mit dem Betriebsdruck; der Katalysator wird trotz der geringen Belegung von $20 \text{ mg}/\text{cm}^2$ bei einem H_2 -Druck von $2 \text{ kp}/\text{cm}^2$ nicht ausgenutzt. Bei einer stärkeren Belegung in einer dickeren Katalysatorschicht geht die Ausnutzung noch weiter zurück. Immerhin erreicht man hier in $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$ bei einer Polarisation von 400 mV eine Stromdichte von mehr als $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$, wie man der in Abb. 15 dargestellten Kennlinie entnimmt.

Aufgrund unserer Erfahrungen mit alkalischen Brennstoffzellen haben wir im folgenden Versuche gemacht, das Wolframkarbid in Form größerer Teilchen aber mit großer innerer Oberfläche herzustellen.

K.MUND, G.RICHTER, F.V.STURM:

Aktivitätsvergleich an Katalysatoren für saure Brennstoffzellen

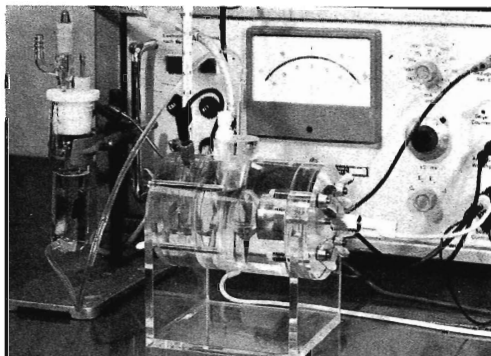


Abb. 1

Apparatur für die Untersuchungen an glatten Elektroden bei Raumtemperatur

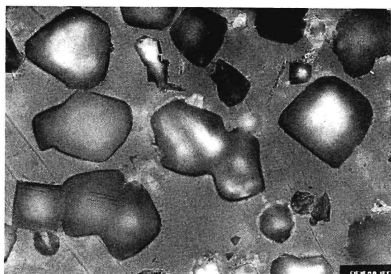


Abb. 16

Schliffbild des $\text{Ag}_2\text{O}\cdot 4\text{WO}_3$ -Pulvers, $V = 500 : 1$

Prinzip des Ag-WC-Katalysators und seine Herstellung

Es sollte versucht werden, die einzelnen WC-Teilchen miteinander zu verbinden und so größere Körner zu bilden. Eine Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen, besteht darin, daß man versucht, aus Metallwolframaten durch Reduktion und Karburierung ein Wolframkarbid zu erzeugen, in dem die Metallteilchen die einzelnen Wolframkarbidpartikel binden.

Besonders geeignet für diesen Zweck sind Silberwolframate.

Die Gründe für diese Wahl sind folgende: 1. Silber ist im interessierenden Potentialbereich in Schwefelsäure korrosionsbeständig. 2. Silber ist duktil, und man kann erwarten, daß es die harten Wolframkarbidteilchen besonders gut bindet. 3. Der Schmelzpunkt des Silbers liegt mit 960°C nur um etwas mehr als 100°C über der Karburierungstemperatur, und man kann deshalb annehmen, daß die einzelnen Teilchen leicht miteinander versintern und größere Körner entstehen. 4. Es gibt eine Reihe von Silberwolframaten mit unterschiedlicher Stöchiometrie, und damit hat man die Möglichkeit, die Konzentration des Silbers optimal einzustellen. 5. Silber bildet mit Wolfram keine intermetallischen Verbindungen, und die Löslichkeit ist gering.

Da Silber ein relativ teures Metall ist, versuchten wir von vornherein mit einer möglichst geringen Silberkonzentration auszukommen. Das Wolfram mit dem geringsten Silberanteil ist das Metawolfram, und deshalb wurde diese Silberverbindung als Ausgangsmaterial eingesetzt. Aus Wolframsäure und Natriumwolfram wird eine Natriummetawolframatlösung hergestellt, mit Silbernitrat das Silbermetawolfram gefällt, und diese Substanz dann abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

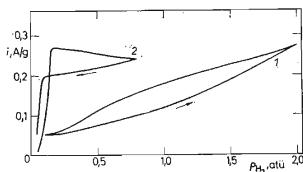


ABB. 14

Abhängigkeit der Belastbarkeit einer gestützten WC- und einer Ag-WC-Elektrode vom H_2 -Überdruck bei sukzessiver Erhöhung und anschließender Erniedrigung des Druckes; des IR-Abfall in der Deckschicht ist eliminiert.

1 WC, 20 mg/cm^2 ; 2 Ag-WC, 200 mg/cm^2 .
 • $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$, 60°C , $\eta = 0,15 \text{ V}$.

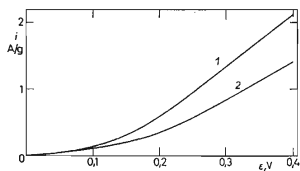


ABB. 15

Stromspannungskurven einer WC- und einer Ag-WC-Elektrode, WC: $p_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ atü}$, Ag-WC: $p_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ atü}$; die Stromstärke ist auf die Katalysatorbelegung bezogen, der IR-Abfall in der Deckschicht ist eliminiert.

1 WC, 20 mg/cm^2 ; 2 Ag-WC, 100 mg/cm^2 . $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$, 60°C .

K.MUND, G.RICHTER, F.V.STURM:

Aktivitätsvergleich an Katalysatoren für saure Brennstoffzellen

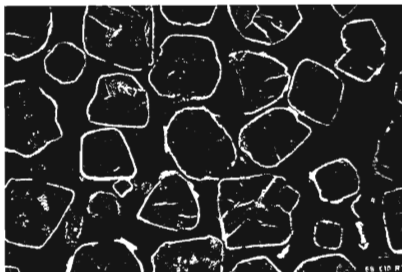


Abb. 17

Schliffbild des Ag-WC-Katalysators; die hellen Bereiche stellen Ag, die grauen WC + Ag dar;
 $V = 500 : 1$

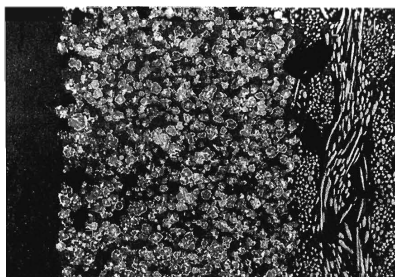


Abb. 18

Schliffbild einer gestützten Ag-WC-Elektrode, Katalysatorbelegung: 200 mg/cm^2 , Korngröße: $40-63 \mu$; $V = 100 : 1$ a Asbestdeckschicht, b Katalysator, c Kohlegewebe.

Das Silbermetawolframat, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, wird im H_2 -Strom reduziert und mit Hilfe von CO karburiert, – analog zum Verfahren der Herstellung von Wolframkarbid aus Wolframsäure.

Die Fällungsbedingungen bestimmen den Durchmesser der $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4 \text{WO}_3$ -Körner; Abb. 16* zeigt ein Schlibbild dieses Materials, wobei die Korngröße zwischen 20 und 80 μ beträgt. Besonders interessant ist es, daß diese äußeren Abmessungen sich während der Reduktion und der Karburierung zum Ag-WC praktisch nicht ändern, wie man anhand der Abb. 17* durch Vergleich mit Abb. 16* erkennt. Der äußere aber poröse Rand der Katalysatorkörner besteht aus Ag, das aber auch im Innern fein verteilt vorliegt und die WC-Partikel bindet. Durch geeignete Wahl der Herstellungsparameter kann man die Dicke dieser Ag-Schicht vermindern. Die BET-Fläche des Materials wurde zu 3 m^2/g ermittelt, wobei die 20 Gewichtsprozent Ag nicht eliminiert sind.

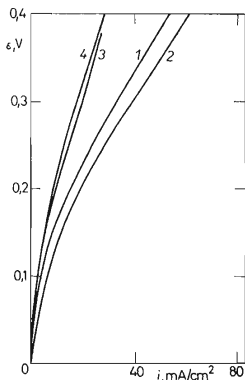


ABB. 19

Einfluß der Reduktionstemperatur bei der Herstellung des Katalysators auf die Stromspannungskennlinien von gestützten Ag-WC-Elektroden; Reduktion im H_2 -Strom

1 12 h, 400°C; 2 12 h, 500°C; 3 12 h, 600°C; 4 5 h, 700°C; der IR-Abfall in der Deckschicht ist eliminiert. 1 M- H_2SO_4 , 22°C, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ kp}/\text{cm}^2$, Ag-WC 200 mg/cm^2 .

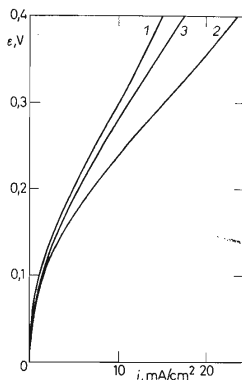


ABB. 20

Einfluß der Karburierungstemperatur bei der Herstellung des Katalysators auf die Stromspannungskennlinien von gestützten Ag-WC-Elektroden

Dreistündige Karburierung im CO-Strom: 1 780°C, 2 820°C, 3 860°C; der IR-Abfall in der Deckschicht ist eliminiert. 1 M- H_2SO_4 , 24°C, $p_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ kp}/\text{cm}^2$, Ag-WC 200 mg/cm^2 .

* Siehe Beilage nach S. 448.

Aus diesem Katalysatorpulver haben wir gestützte Elektroden hergestellt. Ein Schliffbild einer solchen Elektrode zeigt Abb. 18*. Als Deckschicht benutzen wir wie im alkalischen Elektrolyten latex-gebundenes Asbestpapier, auf dem die Katalysatorschicht sedimentiert wird. Nach hinten stützt ein Kohlegewebe die Schicht und dient gleichzeitig der Kontaktierung.

Die Vorteile des Ag-WC-Katalysators gegenüber dem feinen WC-Pulver werden durch Abb. 14 besonders deutlich: hier ist zum Vergleich die Belastbarkeit bei konstanter Polarisation in Abhängigkeit vom H_2 -Überdruck aufgetragen, wobei die Stromstärke auf die Katalysatorbelegung bezogen ist. Beim Ag-WC erreicht die Belastbarkeit schon bei einem Druck von $0,2 \text{ kp/cm}^2$ einen Sättigungswert, während beim reinen WC selbst bei 2 kp/cm^2 kein Maximum in Sicht ist. Der Ag-WC-Katalysator erfüllt damit die technologischen Anforderungen. Eine weitere Verbesserung durch Vergrößerung der Oberfläche und Wahl des Teilchengrößenbereichs bleibt noch offen.

In Abb. 15 sind die Kennlinien für Elektroden aus beiden Katalysatoren aufgetragen, wobei die Belastbarkeit wieder normiert ist. Eine Katalysatorbelegung bis zu 200 mg/cm^2 ist bei unseren Batterien vertretbar; höhere Werte beeinträchtigen das Leistungsgewicht. Beim reinen WC liegt man mit 20 mg/cm^2 weit unter dieser Grenze, jedoch kann die Erhöhung der Katalysatorbelegung wegen der Behinderung der Transportvorgänge infolge des geringen Korndurchmessers die Stromdichte nicht steigern.

Die Ausnutzung beim Ag-WC-Katalysator ist verglichen mit einer WC-Elektrode geringer, jedoch erreicht man beim Ag-WC bei einer Polarisation von $0,3 \text{ V}$ in $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$ bei 60°C eine Stromdichte von 84 mA/cm^2 bei einer Katalysatorbelegung von 100 mg/cm^2 , während man eine WC-Elektrode unter gleichen Bedingungen nur mit optimal 25 mA/cm^2 belasten kann. Die Katalysatorbelegung einer Ag-WC-Elektrode kann man weiter steigern und erreicht bei 250 mg/cm^2 in $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$ bei 60°C und $0,3 \text{ V}$ Polarisation eine Stromdichte von 200 mA/cm^2 und bei $0,4 \text{ V}$ dann 400 mA/cm^2 . Hierbei ist der Spannungsabfall an der Deckschicht korrigiert.

Einfluß der Herstellungsparameter auf die Aktivität des Ag-WC-Katalysators

Die Aktivität des Ag-WC-Katalysators wird wesentlich durch die Wahl der einzelnen Herstellungsparameter bestimmt. Aus der Zahl dieser Einflüsse soll die Wahl der Reduktions- und der Karburierungstemperatur betrachtet werden.

In Abb. 19 sind Kennlinien registriert, die von Elektroden mit Katalysator gefunden wurden, der durch einstufige Reduktion bei unterschiedlicher Temperatur hergestellt worden war. Man erkennt, daß zunächst niedrige Temperaturen günstig sind, daß aber 500°C ein Minimum ist, da sonst die Reduktion des Oxids nicht gewährleistet ist.

* Siehe Beilage nach S. 448.

Hinsichtlich der Karburierung gibt es eine optimale Reaktionstemperatur, wie man anhand der Kennlinien in Abb. 20 erkennt. Eine Bestimmung des günstigsten Kohlenstoffgehaltes ist für den Ag-WC-Katalysator noch nicht durchgeführt worden.

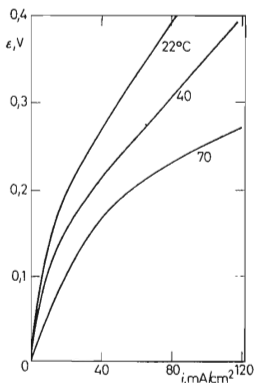


ABB. 21

Stromspannungskennlinien einer gestützten Ag-WC-Elektrode bei verschiedenen Elektrolyttemperaturen

Der IR-Abfall in der Deckschicht ist eliminiert. 1 M-H₂SO₄; Ag-WC 250 mg/cm².

Die Ag-WC-Elektroden sind bei Erhöhung der Elektrolyttemperatur stärker belastbar. In Abb. 21 sind Kennlinien für drei Temperaturen angegeben, und man sieht, daß eine Stromdichte von 100 mA/cm² bei 70°C und einer Polarisation von 250 mV erreicht werden kann.

Bei Dauerversuchen über mehr als 1000 h haben wir sowohl bei reinem WC als auch beim Ag-WC-Katalysator keine Veränderungen hinsichtlich der katalytischen Aktivität gefunden.

Dr. E. Weidlich danken wir für die Herstellung der Phthalocyaninelektrode. Herrn R. Schulte verdanken wir die Durchführung eines Teils der Messungen.

LITERATUR

1. Justi E., Winsel A.: *Kalte Verbrennung, Fuel Cells*. F. Steiner, Wiesbaden 1962.
2. v. Sturm F.: *Elektrochemische Stromerzeugung*. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
3. Richter G.: *Troisièmes Journées Internationales d'Étude des Piles à Combustible*, S. 194. Bruxelles 1969.
4. Cnobloch H., Marchetto M., Nischik H., Richter G., v. Sturm F.: *Troisièmes Journées Internationales d'Étude des Piles à Combustible*, S. 203. Bruxelles 1969.
5. Henkel H. J., Koch C., Mentschel H., Stamm H., v. Szabo E.: *Troisièmes Journées Internationales d'Étude des Piles à Combustible*, S. 273, Bruxelles 1969.
6. Böhm H., Pohl F. A.: *Wiss. Ber. AEG-Telefunken* 41, 46 (1968).
7. Jahnke H.: *Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem.* 72, 1053 (1968).
8. Köhler B., Winsel A.: *Z. Naturforsch.* 19, 602 (1964).
9. Binder H., Köhling A., Kuhn W., Lindner W., Sandstede G.: *Nature* 224, 1299 (1969).
10. Pohl F. A., Böhm H.: *Erdöl u. Kohle* 23, 301 (1970).
11. v. Sturm F., Weidlich E., Nischik H.: *Ingenieur Digest* 5, 52 (1966).
12. Proksch D. R., Winsel A. W.: *Advanced Energy Conversion* 5, 173 (1965).