

BEITRAG ZUR FRAGE  
DER AKTIVATION, OXYDATION UND REGENERATION  
DES RANEY-NICKEL-KATALYSATORS  
IN WASSERSTOFFELEKTRODEN

K. SMRČEK

ČKD — Polovodiče, Prag

*Zum Andenken an den Verstorbenen Prof. Dr. R. Brdička, Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.*

Eingegangen am 25. Juni 1970

Eine gesinterte Wasserstoffelektrode mit deaktiviertem Raney-Nickel-Katalysator weist in KOH-Lösung ein Potential des Systems  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ . In Berührung mit Wasserstoff kommt zur Aktivierung und Einstellung des Wasserstoffelektrodepotentials. Die Leistung einer solchen Elektrode wird durch die Temperatur und Zeit der Aktivierung beurteilt. Wird die Elektrode ohne Gas polarisiert, dann kommt es zur Oxydation. Die Regeneration mit Wasserstoff ist nur damals möglich, als die Oxydation kurzzeitig dauerte. In anderen Fällen muß die Elektrode elektrochemisch regeneriert werden. Die kathodische Reduktionkurve zeigt ein Verweilen, das dem Vorgang  $\text{Ni}(\text{III}) \rightarrow \text{Ni}(\text{II})$  entspricht. Die Beziehung zwischen der Verweilungszeit und der früheren Oxydationszeit entspricht der parabolischen Abhängigkeit, die man gewöhnlich bei der Gasoxydation von Metallen findet.

Die Wasserstoffelektroden der in alkalischen Elektrolyten arbeitenden Brennstoffzellen besitzen in der Arbeitsschicht den Raney-Nickel-Katalysator, der zu dieser Zeit schon ausschließlich in nichtpyroforischer deaktivierter (stabilisierter) Form benützt wird. Dazu werden verschiedene chemische und elektrochemische Verfahren verwendet<sup>1-8</sup>, deren Wirkung ihren Grund am meisten in der Beseitigung eines bestimmten Teiles des gebundenen Wasserstoffes und gleichzeitig in der Isolation der Nickeloberflächenatome durch eine Oxidschicht hat. Es wurde z.B. gezeigt<sup>5</sup>, daß bei geleiteter Sauerstoffdesoxydation bis 25% des Nickels oxydieren, was bedeutet, daß beim Raney-Nickel sich jedes 3 bis 4 Atom an der Oberfläche befindet<sup>9</sup>. In unserem Falle wurde die Desaktivierung mittels Neutralisation der Wassersuspension des Katalysators durch Weinsäure und darauf folgendes Auswaschen durch heißes Wasser, benützt<sup>8</sup>. Eine Desaktivierung des Katalysators kann nur insoweit durchlaufen, um es möglich wäre, die Elektrode wieder reversibel zu aktivieren und eine gute elektrochemische Leistung zu bekommen. Wenn eine Elektrode in Abwesenheit des Wasserstoffes anodisch polarisiert wird, beginnt sie zu oxydieren.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Bedingungen der Aktivierung eines deaktivierten Katalysator und der Regeneration eines oxydierten Katalysator berichtet. Es ist wichtig das Verhalten einer Elektrode bei solchen Bedingungen kennenzulernen, um die Möglichkeiten der optimalen Elektrodenfunktion zu bestimmen.

Diesen Fragen wurde die Aufmerksamkeit sonst bei gesinterten Elektroden gewidmet, deren Schlußfolgerungen haben aber allgemeine Geltung.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Der Raney-Nickel-Katalysator wurde durch Auslösen der Al-Ni Legierung (50/50) mit Korngröße  $\sim 40 \mu\text{m}$  in 7M-KOH bei  $95^\circ\text{C}$  vorbereitet. Die Desaktivierung wurde durch Neutralisation der verdichteten Suspension mit Weinsäure bei Normaltemperatur und folgendes Auswaschen mit heißem Wasser durchgeführt. Der Katalysator enthielt 68,2% Ni; 3,8% Al und 2,9%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $105^\circ$ ). Der trockene Katalysator wurde mit 60% des Carbonyl-Nickels und 20% des Füllers gemischt, aus dieser Mischung wurde die Arbeitsschicht (Dicke 1,3 mm) durch ein pulvermetallurgisches Verfahren vorbereitet. Die Deckschicht (0,7 mm) wurde nur aus Carbonyl-Nickel hergestellt. Der Elektrodendurchmesser war 90 mm, die Arbeitsfläche  $43 \text{ cm}^2$ . Das Potential der Elektroden wurde gegen Hg/HgO-Referenzelektrode gemessen. Die elektrochemische Elektrodenaktivität wurde mittels des differentiellen spezifischen Polarisationswiderstandes  $R_s$  festgestellt; der  $R_s$ -Wert der Wasserstoffelektroden bleibt im breiten Bereich der Stromstärken konstant, bei der Grundbedingungen ( $95^\circ\text{C}$ ; 1,7–1,8 atm  $\text{H}_2$ )  $R_s = 0,50 \Omega \text{ cm}^2$ .

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

##### *Elektrodenaktivierung*

Das Ruhepotential einer gesinterten Wasserstoffdiffusionsanode mit desaktiviertem Katalysator, die noch nicht in alkalischer Lösung in Berührung mit dem Wasserstoff kam, weist bei den Arbeitsbedingungen ein Mittelpotential  $-0,77 \text{ V}$  auf, was nach dem  $E$ -pH-Diagramm des Nickels<sup>10</sup> dem System  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  entspricht.

Die Temperaturänderung des Ruhepotentials ist verhältnismäßig groß (Abb. 1, Kurve 1) und läßt sich nicht bloß durch die Änderungen metallischer Ni-Elektrode erklären. Die Oxydationsprodukte wurden endlich an Raney-Nickel auch analytisch bestätigt<sup>8,11</sup>; sie entstehen schon beim Auswaschen während der Vorbereitungsphase, wobei das katalytische Nickel das Wasser zerstört<sup>12</sup>. Die Oxydation setzt auch bei der Desaktivierung und beim Trocknen fort.

Der frisch ausgelaugte Katalysator besitzt dagegen mittels gebundenen Wasserstoffes ein negativeres Potential<sup>9,13</sup>, das der theoretischen Wasserstoffelektrode entspricht und den Einfluß der anwesenden Oxydationsprodukte überdeckt. Diese Produkte können sich erst nach Beseitigung des Wasserstoffes durch die Desaktivierung zeigen; ihr Charakter wird dagegen durch die Verlängerung der Oxydation verstärkt. Die Desaktivierung als einen Oxydationsvorgang muß man sorgfältig auf solche Weise leiten, damit der Katalysator wieder fähig wäre, in elektrochemisch aktiven Zustand gebracht zu werden.

Die Katalysatoraktivierung entsteht durch die Wasserstoffzufuhr zur Elektrodenoberfläche, wenn es zur Reduktion der Oberflächenoxidschicht kommt; am Anfang handelt sich nur um eine reine chemische Reduktion, nach der teilweisen Entdeckung

der Metalloberfläche jedoch auch um elektrochemische Reduktion<sup>14</sup>. Die Aktivierung wird von einer Potentialverschiebung zum Potential der Wasserstoffelektrode begleitet, deren Endwerte in der Temperaturabhängigkeit in Abb. 1 (Kurve 2) gegeben sind (gemessen bei Abkühlung der Lösung an Elektroden, die bei 95°C aktiviert wurden). Bei einer Temperatur von 95°C und 70°C stellt sich das Ruhepotential rasch in einigen Minuten (Abb. 2) ein, wogegen sich mit einer Temperaturerniedrigung die Aktivationszeit verlängert. Bei einer Temperatur von 20°C ist die Aktivierung schon sehr langsam und manchmal wird die Elektrode nicht aktiv (bei gegebenem Desaktivationsverfahren). Die Zeit der Aktivierung, proportionnel der Reduktionszeit des oxidischen Films, ist also von der Temperatur abhängig.

Die Fähigkeit einer Elektrode, den aktiven Zustand zu erreichen, bestimmt die Empfindlichkeit des gebrauchten Desaktivationsverfahrens und ist daher die maßgebende Charakteristik für die Beurteilung der Elektrodenarbeitsfähigkeit. Die Aktivationszeit ist weiter eine wichtige Größe. Man kann annehmen, daß die Erlangung

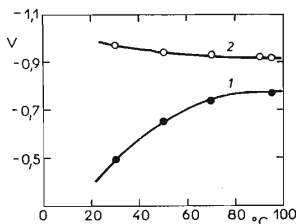


ABB. 1

Temperaturabhängigkeit des Ruhepotentials einer Ni-Diffusionselektrode  
1 Ohne, 2 mit H<sub>2</sub>.

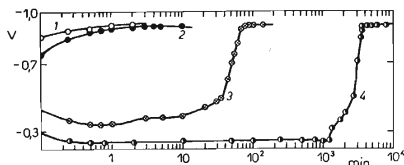


ABB. 2

Der Zeitverlauf des Ruhepotentials der Wasserstoffdiffusionselektrode  
1 95, 2 70, 3 50, 4 30°C.

des aktiven Zustandes des Katalysators noch nicht eine Voraussetzung für die erfolgreiche Funktion einer Elektrode sein muß.

Die im Halbbetrieb hergestellten Elektroden mit dem desaktivierten Katalysator, die bei der Temperatur 95°C aktiviert und bei niedrigen Temperaturen gemessen wurden, wiesen in Temperaturabhängigkeit eine Aktivitätsänderung (mit dem  $R_s$ -Wert ausgedrückt) auf, die in der ersten Reihe der Tabelle I gegeben ist. Mit diesen Werten können die Parameter der bei anderen Temperaturen aktivierten Elektroden verglichen werden. Dies wurde so vorgenommen, daß die Elektrode zuerst bei einer bestimmten Aktivierungstemperatur und dann bei niedrigerer Temperatur gemessen wurde.

Die Angaben der Tabelle I zeigen, daß die elektrochemische Charakteristik der bei 95° und 70°C aktivierten Elektroden gleichwertig ist und auch die Tatsache, daß schon nach relativ kurzer Zeit die Elektroden (falls sie früher einige Stunden in die Lösung eingetaucht wurden) eine gute Leistung darbieten, was bei der Stromdichte 100 mA cm<sup>-2</sup> eine Polarisation von 50 mV (95°C) evtl. 71 mV (70°C) darstellt. Durch die Aktivierung bei 50°C wird man entsprechende  $R_s$ -Werte erst nach 20 Stunden der Wasserstoffwirkung bekommen, wenn bei der Stromdichte 100 mA cm<sup>-2</sup> die Überspannung 145–155 mV erreicht. Bei der Temperatur von 30°C stellt sich sonst an den Elektroden ein Wasserstoffpotential ein, aber auch nach langer Aktivationszeit ist die Elektrode leicht polarisierbar. Das bestätigt also die Voraussetzung, daß die Erreichung des aktiven Katalysatorzustandes für die Elektrodenleistung nicht entscheidend ist.

Eine schwere Aktivierungsfähigkeit des Katalysators bei niedrigen Temperaturen ist wirklich nur temperaturbedingt, weil bei der weiteren, auch kurzzeitigen Aktivie-

TABELLE I

Elektrochemische Aktivität verschieden aktivierten Elektroden

Aktivations- temperatur °C	Aktivations- zeit h	Elektrochemische Aktivität, $\Omega$ cm <sup>2</sup>			
		95°C	70°C	50°C	30°C
95	1	0,50	0,71	1,50	2,38
70	1	—	0,75	1,45	2,25
50	1	—	—	2,32	—
50	6	—	—	1,75	2,58
50	20	—	—	1,53	2,45
30	100	—	—	—	6,8
95	1	0,47 <sup>a</sup>	—	—	—
95	1	0,56 <sup>b</sup>	—	—	—

<sup>a</sup> Ursprünglich aktiviert bei 50°C; <sup>b</sup> ursprünglich aktiviert bei 30°C.

rung bei 95°C, die Überspannung auf gewöhnliche  $R_s$ -Werte sinkt (Tab. I). Eine schwierige Reduktion von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , manchmal bei Normaltemperaturen durch Alterung und Rekrystallisation erklärte<sup>15,16</sup>, wird durch Erwärmung auf 60°C verbessert.

### Elektrodenoxydation

Falls eine gutarbeitende Elektrode ohne Wasserstoffzufuhr polarisiert wird, kommt es zu ihrer Oxydation. Die anodische Entladungskurve (mit zwei Verweilungen) sieht, wie in Abb. 3 angegeben, aus. Im Laufe der Entladung treten einige Oxydationsschritte ein. In der Zone A oxydiert der sorbierte Wasserstoff und bei bestimmten Bedingungen auch die Aluminiumreste im Katalysator<sup>17</sup>. In der Zone B und C folgt die Oxydation des Nickels und bei ganz positiven Potentialen beginnt die Sauerstoffabscheidung. Höhere Nickeloxide mit theoretischen Potentialen 900 mV ( $\text{Ni}_3\text{O}_4$ ), 1030 mV ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) und 1400 mV ( $\text{NiO}_2$ ) gegen die Wasserstoffelektrode<sup>10</sup> wurden niemals bei der anodischen Oxydation sondern nur bei der kathodischen Reduktion des anodisch oxydierten  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  gefunden<sup>9</sup>. Die Bedingungen des Entstehens und der Existenz der Oxydationsprodukte am Nickel wurden intensiv und ausführlich im Zusammenhang mit Ni-Akkumulatoren studiert. Wahrscheinlich läuft während der anodischen Oxydation in der ersten Phase die Änderung  $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \beta\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \beta\text{NiO} \cdot \text{OH}$  durch<sup>18-20</sup>; das Endprodukt wechselt bei höheren KOH-Konzentrationen beim Stromdurchgang in  $\gamma\text{NiO} \cdot \text{OH}$  (Lit.<sup>21</sup>). Dieses dreiwertige Hydroxid geht weiter durch die Oxydation in ein vierwertiges, nichtbeständiges Hydroxid  $\text{NiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Dieses kann mit  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  unter Entstehung  $\beta\text{NiO} \cdot \text{OH}$  und weiter  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  (Lit.<sup>22,23</sup>) reagieren oder zerfällt unter Sauerstoffabscheidung in  $\text{NiO} \cdot \text{OH}$  (Lit.<sup>24</sup>). Diese letzte Reaktion ist manchmal als die Ursache der Sauerstoffbildung während der Polarisation an positiven Potentialen anzusehen. In diesem Gebiet wären noch viele Fragen zu beantworten und in letzter Zeit wird das Oxid  $\text{NiO}_{1,8}$  als Endoxydationsprodukt angenommen<sup>25</sup>.

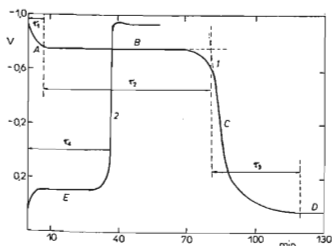


ABB. 3

Entladungskurve der aktiven Wasserstoffdiffusionselektrode 1 ohne Wasserstoff und die Ladungskurve der oxydierten Wasserstoffelektrode 2

Das reine Ni(II)-Hydroxid, die erste Stufe der elektrochemischen Oxydation in konzentrierter KOH-Lösung, ist elektrisch nicht leitend. Am Ende der Oxydation der gesamten Metalloberfläche der Elektrode ist der ganze Vorgang gehemmt und die gebildete Oxydationsschicht bleibt relativ dünn. Gleichzeitig kommt es zur Potentialverschiebung in der Richtung zu den positiven Werten, das Ni(II)-Hydroxid geht zu Ni(III)-Hydroxid über, das dagegen elektrisch leitend ist<sup>26</sup>. Man kann annehmen, daß in der Zone C ein fortschreitender Übergang des Ni(II)-Hydroxids zu NiO.OH und diesen Änderungen von der  $\beta$  in die  $\gamma$  Form eintritt. In der Zone D fixiert sich die Oxidschichtstruktur. Das wird durch die Sauerstoffabscheidung begleitet und zwar beim Potential 0,45 V, was gegen die Wasserstoffelektrode eine höhere als die theoretische Überspannung ergibt.

In diesem Beitrag werden wir uns nur mit verschieden langfristig oxydierten und wieder regenerierten Elektroden befassen. Mit der Zeitverlängerung sinkt das Potential langsam mehr zu positiveren Werten. Bei allen Messungen wurde mit dem Strom 50 mA . cm<sup>-2</sup> bei der Temperatur 95°C gearbeitet.

#### *Regeneration mit Wasserstoff*

Aus dem Verlauf der Aktivationskurven (Abb. 2) ist ersichtlich, daß bei höheren Temperaturen der ursprünglich oxidische Charakter der Katalysatoroberfläche einer neuen Elektrode schnell in den aktiven Zustand überführt werden kann. Die anodische Oxydation in der Zone C und D ist ein tiefer Eingriff in den Stand der Katalysatoroberfläche, im Laufe deren höhere Oxide und Hydroxide entstehen können. Bei der Verlängerung der Oxydationszeit kommt es zur Alterung durch Einwirkung der Temperatur und Dehydratation. Bei der Regeneration könnten also andere Verhältnisse erwartet werden.

TABELLE II  
Elektrochemische Werte der mit Wasserstoff regenerierten Elektroden

Oxydations- zeit h	Regenerations- zeit h	Oxydations- potential V	Regenerations- potential V	Elchem. Aktivität $\Omega \text{ cm}^2$
0,03	0,1	0,162	-0,922	0,50
1	1	0,379	-0,913	0,88
1	3	0,382	-0,917	0,51
2	2	0,395	-0,916	2,80
2	6	0,397	-0,919	0,53
3	3	0,455	0,293	—
3	24	0,452	-0,920	0,72

Nach einigen Angaben<sup>27</sup> kann mit dem Wasserstoff auch eine solche Elektrode regeneriert werden, deren Oberfläche mit Oxidprodukten bedeckt ist, wobei jedoch die Elektronendiffraktion noch überwiegende Menge von Metall zeigt. In unseren Messungen wurde die Zeit der Oxydation einer Elektrode in der Zone *D* vom Augenblick der Nullpotentialerreichung, die Zeit der Regeneration vom Anfang der Gaszufuhr, gemessen.

Wenn die Oxydationsperiode in der Zone *C* kurz dauert (einige Minuten), dann kann die Elektrode auch durch kurzzeitige Regeneration mit Wasserstoff in den ursprünglichen Zustand überführt werden, was mittels des gleichen  $R_S$ -Wertes (Tab. II) dokumentiert ist. Damit ist eine Möglichkeit der kurzzeitigen anodischen Polarisation gegeben, ohne daß es zu irreversiblen Oxydation käme. Eine Verlängerung der Oxydationsperiode bedeutet eine Verschlechterung der Elektrode. Dabei ist eine Regeneration von längerer Dauer als die Oxydation notwendig, um die gebildeten Oxide zu zerstören. Langzeitige Oxydation (über 50 Stunden) bedeutet schon derartige Änderungen im Charakter der Oxide, daß diese mit Hilfe des Wasserstoffes bei 95°C praktisch nicht reduzierbar sind.

Die Entladungskurven der oxidierten und verschiedenartig regenerierten Elektroden haben eine verkürzte Zone (*A + B*), deren Länge vorwiegend von der freien Metalloberfläche der Elektrode bestimmt wird. Diese Verkürzung und deren fortschreitende Verlängerung bei der Regeneration bedeutet, daß am Anfang die Oxidschicht mit Wasserstoff nur örtlich zerstört wird. An diesen Orten stellt sich ein für die ganze Elektrode bestimmendes Wasserstoffpotential ein; die Leistung der Elektrode ist aber niedrig. Es gilt teilweise auch, daß die freie Elektrodenoberfläche mit größerer Stromdichte belastet ist. Durch Verlängerung der Reduktionszeit vertieft sich die Zerstörung der Oxidschicht und so verbessern sich die Elektrodenparameter.

Die Veränderungen, die bei der Wasserstoffregeneration der anodisch oxidierten Elektroden durchlaufen, dokumentieren einige Kurven des Potentialverlaufes (Abb. 4) Während es bei ursprünglicher Aktivierung der frischen Elektrode zur Gleichgewichts-

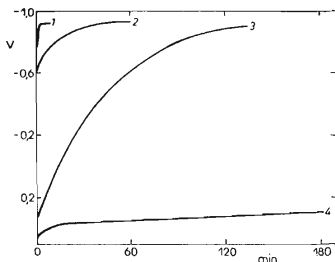


ABB. 4

Zeitverlauf des Elektrodenpotentials in Be-  
rührung mit dem Wasserstoff

1 Neue, frische Elektrode, 2 nach einstün-  
diger Oxydation, 3 nach zweistündiger Oxy-  
dation, 4 nach dreistündiger Oxydation.

einstellung in einigen Minuten kommt (Kurve 1), verlängert sich dieser Vorgang vielfältig an den oxydierten Elektroden. Die nach einigen Stunden abgelesenen Potentiale zeugen von dem Zustand der Elektrodenoberfläche. Die positiven Werte bei 2 und 3 Stunden lang oxydierten Elektroden (Kurve 3 und 4) beweisen einen anderen Oxidtyp als die Elektrode, die nur eine Stunde (Kurve 2) oxidiert wurde. An deren Oberfläche befindet sich immer nur eine dünne, in kurzer Zeit reduzierbare Schicht des Ni(II)-Hydroxids, während an den 2 und 3 Stunden lang oxydierten Elektroden festere Oxide existieren; aus der Kurve 4 in Abb. 4 ist eine solche Änderung schon ganz markant. Vergleichung der Kurven mit den Angaben der Tabelle II erklärt die gemessenen  $R_s$ -Werte. Die Elektrodenleistung nach der Regeneration wird nicht nur durch die Erreichung des Wasserstoffpotentials, sondern auch durch die Verharrungsdauer an diesem Potential bestimmt. Zum Oxidschichtabbau kommt es nicht nur vor der Erreichung dieses Potentials, sondern auch weiterhin und das Verbleiben der Elektrode in diesen Potentialgebieten bedeutet eine fortschreitende Verbesserung der Elektrodenleistung. Der Verlauf der Kurve 2 und entsprechende Angaben der Tabelle II zeigen schon an, daß die dreistündige Oxydation bereits am Ende der Möglichkeiten der Regeneration mit Hilfe des bloßen Wasserstoffes ist.

#### *Elektrochemische Regeneration*

Die kathodische Regeneration ist wirksamer. An einer ganz kurzzeitig oxydierten Elektrode stellt sich mit dem kathodischen Strom im Laufe einiger Sekunden ein negatives Potential der Wasserstoffabscheidung ein. Anodisch oxydierte Elektroden weisen dagegen bei der Reduktion ein Verweilen im Potentialbereich 0,35–0,25 V auf, das heißt, bei der Überspannung 1270–1170 mV gegen die Wasserstoffelektrode. Dieses Verweilen hat an der anodischen Entladungskurve keine entsprechende Oxydationsstufe und entspricht wahrscheinlich dem Reduktionsvorgang Ni(III) zu Ni(II) nach der Reaktion  $\text{NiO} \cdot \text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$  (Lit.<sup>21</sup>). Nach

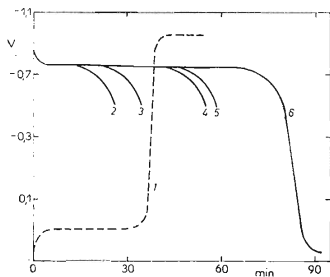


ABB. 5

Kathodische Reduktionskurve einer 68 Stunden lang elektrochemisch oxydierten Elektrode 1, anodische Entladungskurven nach 3-stündiger 2, 12-stündiger 3, 30-stündiger 4, 42-stündiger 5 und 70-stündiger 6 kathodischen Reduktion



dem Verweilen, dessen Länge von der vorgehenden Oxydation abhängt, erfolgt ein heftiger Sprung zu negativen Potentialen. Es wurde an Widerstandsmessungen gezeigt, daß bei Normaltemperatur die kathodische Polarisation nicht zur Oxid-schichtreduktion, sondern nur zur Wasserstoffabscheidung führt<sup>9</sup>.

Dauert die Oxydation eine gewisse bestimmte Zeit, dann genügt die gleichzeitige kathodische Reduktion mit gleichem Strom dazu, die Elektrode in den ursprünglichen Zustand zu überführen (Tab. III). Im Laufe der Reduktion kommt es zur fortschreitender Zerstörung des oxidischen Oberflächenfilmes, wie aus den wiederholten Entladungskurven ersichtlich ist (Abb. 5). Der Versuch wurde folgenderweise durchgeführt: eine Elektrode wurde zuerst langzeitig (68 Stunden) anodisch oxydiert und dann mit Unterbrechungen in verschiedenen langen Zeitabschnitten kathodisch reduziert; dabei wurden die einzelnen Entladungskurven abgenommen. Die anfängliche kathodische Ladungskurve ist in Abb. 5 als 1, die folgenden Entladungskurven als 2 bis 6 bezeichnet. Die anodische Entladung wurde bei der Überspannung 400 mV beendet und die Elektrode sogleich kathodisch reduziert. Eine Prolongierung der Reduktionszeit, begleitet von einer fortschreitenden Regeneration, bedeutet auch die Prolongierung der Zone (A + B) der Entladungskurve.

Dabei wächst übereinstimmend die Aktivität der Elektrode, z.B. von  $R_s$  5,8  $\Omega$  cm<sup>2</sup> nach einstündiger Reduktion an 0,57  $\Omega$  . cm<sup>2</sup> nach siebzigtündiger Reduktion. Diese Ergebnisse ergänzen teilweise die Endschlüsse<sup>28</sup> darüber, daß Raney-Nickel-Katalysator geeignet ist, 40–60% des ursprünglichen Wasserstoffes zu akzeptieren und zwar in dem Sinne, daß dabei das Potential der früheren Oxydation entscheidend ist. Je positiver ist das Potential und je länger die Zeit, desto schwieriger ist die Überführung der Elektrode in den anfänglichen Zustand. Es scheint wahrscheinlich zu sein, daß durch die vielfältige Oxydation und Reduktion ein gewisser Teil der Elektrodenoberfläche in eine irreversible, schlecht reduzierbare Oxidform übergeht. Exakte Messungen und Auswertungen lassen sich jedoch schwierig durchführen.

Es wurde die Verweilungslänge ( $t$ ) der an einigen Elektroden gemessenen Ladungskurven von der vorhergehenden Oxydationszeit ( $\tau$ ) verfolgt (Abb. 6). Die Verweilungszeit wurde beim Potential 0,0 V (gegen Hg/HgO-Elektrode), wenn die Kurven ziemlich steilen Trend besitzen, abgelesen. Die Beziehung zwischen beiden Größen wird durch den Ausdruck  $t^2 = \tau/4$  (in Minuten gegeben) ausgedrückt (Abb. 7), was der parabolischen Abhängigkeit des Oxidschichtwachstums bei der Gasoxydation der Metalle bei höheren Temperaturen und Gasdrücken entspricht<sup>29</sup>.

Wie gesagt, können an der Entladungskurve einige Zeitabschnitte ( $\tau_1$  bis  $\tau_3$  bezeichnet) (Abb. 3) bestimmt werden, die die elektrochemische Kapazität für den gegebenen Oxydationsvorgang begrenzen. Jeder Zone gehört eine gewisse Ladung  $Q$  an. Falls in der Zone B für den Zweielektronenvorgang  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni(II)}$  eine Ladung  $Q_2$  proportional ist, dann muß in der Zone C die Ladung  $Q_3$  halbwertig als die Ladung  $Q_2$  sein. Dagegen muß bei der kathodischen Reduktion  $\text{Ni(III)} \rightarrow \text{Ni(II)}$  (Abb. 3, Kurve 2) in der Zone E die entsprechende Ladung  $Q_4$  gleich der Ladung  $Q_3$  sein.

In der Summe muß sie bei der Oxydation durchgegangene Ladung dreiwertige als die Ladung bei der Teilreduktion,  $Q_2 + Q_3 = 3Q_4$ , sein. Wenn man bestimmte Ungenauigkeiten bei der Unterscheidung der einzelnen Zeitabschnitten bedenkt, dann entsprechen die gemessenen Werte den gegebenen Voraussetzungen:

Zone:            B: Ni      → Ni(II) ; 75 min ;  $Q_2 = 9737$  c,  
                   C: Ni(II) → Ni(III) ; 39 min ;  $Q_3 = 5031$  c,  
                   E: Ni(III) → Ni(II) ; 36 min ;  $Q_4 = 4644$  c.

Die durchgegangene Ladung erlaubt nicht nur die entstehende Menge der gebildeten Oxidprodukte, sondern bei einigen Vereinfachungen auch deren Dicke zu errechnen. In der Zone B bildet die Ladung  $Q_2$  ungefähr 0,05 mol Ni(OH)<sub>2</sub>, d.h. 4,63 g. In der Zone (B + C) entsteht durch die Ladung ( $Q_2 + Q_3$ ) etwa 0,05 mol Ni(OH)<sub>3</sub>, d.h. 5,48 g. Bei der Oxydation ist das ganze Porensystem mit Elektrolyten angefüllt und deshalb oxydiert neben dem Katalysator auch das anwesende Carbonyl-Nickel. Die gemessenen Elektroden enthielten 1,55 g des Katalysator-Nickels und 47,63 g des Carbonyl-Nickels (Summe von Deckschicht, Stützgerüst und Randring). Die ursprüngliche Oberfläche des Katalysators in der Arbeitsschicht befaß 60 m<sup>2</sup>/g, des Carbonyl-Nickels 0,3 m<sup>2</sup>/g, die gesamte Elektrodenoberfläche war 107 m<sup>2</sup>.

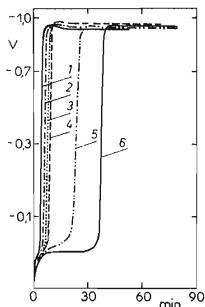


ABB. 6

Kathodische Reduktionskurven verschieden oxydierten Elektroden

1 1, 2 2, 3 3, 4 6, 5 48, 6 68 Stunden der Oxydation.

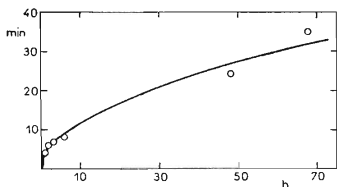


ABB. 7

Beziehung zwischen der Oxydationszeit  $\tau$  (h) und der Verweilungszeit  $t$  (min) bei der kathodischen Reduktion der anodisch oxydierten Elektroden

TABELLE III

Elektrochemische Werte der kathodisch regenerierten Elektroden

Oxydations- und Regenera- tionszeit h	Oxydations- potential V	Reduktions- potential V	Elechem. Aktivität $\Omega \text{ cm}^2$
1	0,462	-0,935	0,65
2	0,462	-0,935	0,65
3	0,458	-0,939	0,62
6	0,513	-0,947	0,66
48	0,532	-0,942	0,65
80	0,567	-0,938	0,65

(Die Oberfläche des ausgelangten Katalysators  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  wird beim Sinterprozeß erniedrigt<sup>30</sup>). Die zur Berechnung notwendige Oxidschichtdicke ist leider nicht bekannt; für  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  wird  $\gamma = 4,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  gegeben<sup>31</sup>, wir haben den ein wenig unvorteilhaften Wert  $\gamma = 4,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  gebraucht.

Es wurde schon gesagt<sup>9</sup>, daß am Nickelkatalysator jedes 3 bis 4 Atom oxydiert, was bei der Menge  $1,55 \text{ g}$  ( $0,026 \text{ mol Ni}$ ) also nur  $0,007 \text{ mol Ni}$  bedeutet; davon entsteht  $0,77 \text{ g Ni(OH)}_3$ . An der Katalysatoroberfläche  $93 \text{ m}^2$  bildet diese Menge eine Schicht in der Dicke ungefähr  $20 \text{ \AA}$ , was ganz gut akzeptierbarer Wert ist<sup>29</sup>.

Die gesamte Ladung in der Zone (B + C) oxydiert aber  $0,05 \text{ mol Ni}$  und der Restanteil ( $0,05 - 0,007$ ) =  $0,043 \text{ mol Ni}$  entspricht also dem Carbonyl-Nickel, von dem die Elektrode im ganzen  $0,81 \text{ mol}$  besitzt. Durch Oxydation von Carbonyl-Nickel entsteht also  $4,73 \text{ g Ni(OH)}_3$ ; bei der niedrigen Oberfläche errechnet man die Dicke  $9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ ; das kann man aber nicht akzeptieren, denn man muß annehmen, daß sich in beiden Fällen bei der Oxydation eine gleiche Dicke der Schicht bildet. Daraus folgt, daß der Oberflächenwert des Carbonyl-Nickels zu niedrig ist. Man kann erwarten, daß bei der Reduktion auch die Oxide am Carbonyl-Nickel sich reduzieren werden. Dabei muß feingeteiltes Nickel ohne katalytische Wirkung, aber mit größerer Oberfläche, entstehen. Mit diesen Vorstellungen errechnet man für das Carbonyl-Nickel die Oberfläche von etwa  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Das Verhältnis des gesamten und des oxydierten Carbonyl-Nickel  $0,81/0,043 = 19$  beweist, daß ungefähr jedes neunzehnte Atom oxydiert. Wenn bekannt ist, daß beim Katalysator-Nickel jedes dritte bis vierte Atom oxydiert, dann muß das Verhältnis zwischen der spezifischen Oberfläche und den Oberflächenatomen ( $60/3 = 20$ ;  $12/0,52 = 23$ ) in beiden Fällen gleich sein, was auch bestätigt wurde.

## LITERATUR

1. Jung M., von Döhren H. H.: *Aktuelle Batterieforschung*, S. 59. Warta, Frankfurt/Main 1966.
2. Burštejn R. Ch., Pšeničnikov A. G., Žuravleva V. N.: *Elektrochimija* 4, 13 (1968).
3. von Sturm F., Cnobloch H., Nischik H., Marchetto M.: *Int. Symp. Brennstoffelemente, Dresden 1967*.
4. von Döhren H. H., Kalberlah A.: *Chem. Ing. Tech.* 40, 176 (1968).
5. Wedtland R.: *Brennstoff-Chem.* 50, 59 (1969).
6. Ménard J. G., Trambouze Y.: *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 398.
7. Clemm P. J.: *Elchem. Technol.* 1, 351 (1963).
8. Dousek E. P., Jansta J., Řiha J.: diese Zeitschrift 31, 457 (1968).
9. Kalberlah A., Winsel A.: *Electrochim. Acta* 13, 1689 (1968).
10. Pourbaix M.: *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*. Gauthier-Villars, Paris 1963.
11. Kokes R. J., Emmet P. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5032 (1952).
12. Aubry J.: *Bull. Soc. Chim. France* 5, 96 (1938).
13. Justí E. W., Winsel A. W.: *Kalte Verbrennung*. Steiner, Wiesbaden 1962.
14. Winsel A. W.: *Aktuelle Batterieforschung*, S. 86. Warta, Frankfurt/Main 1966.
15. Kalberlah A., Winsel A. W.: *Z. Electrochem.* 68, 250 (1964).
16. Briggs G. W. D., Wynne-Jones W. F. K.: *Electrochim. Acta* 7, 241 (1962).
17. von Sturm F., Richter G.: *Electrochim. Acta* 10, 1169 (1965).
18. Briggs G. W. D., Jones E., Wynne-Jones W. F. K.: *Trans. Faraday Soc.* 51, 1433 (1955); 52, 1272 (1956).
19. Falk S. U.: *J. Electrochem. Soc.* 107, 661 (1960).
20. Bode H.: *Z. Angew. Chem.* 16, 553 (1961).
21. Harivel J. P., Morignat B., Labat J., Laurent J. F.: *Proc. 5th, Int. Symp. on Power Source, Brighton 1966*.
22. Glemser O., Einerhardt J.: *Z. Anorg. Chem.* 261, 43 (1950); *Z. Elektrochem.* 54, 302 (1950).
23. Feitknecht W., Chrisen H. R., Studer H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 283, 88 (1956).
24. Förster W.: *Z. Elektrochem.* 13, 414 (1907), 14, 17 (1908).
25. Bode H.: *Chem. Ing. Tech.* 28, 607 (1966).
26. Lukovcev P. D.: *Trudy 4. Sovješč. po Elektrochim.* Akad. Izd., Moskau 1959.
27. Bezaudun J., Dalmai G., Imelik B., Prettre M.: *Compt. Rend.* 258, 1779 (1964).
28. Kagan H.: *Compt. Rend.* 253, 1050 (1961).
29. Bartoniček R.: *Korose a protikorosní ochrana kovů*. Herausgegeben von ČSAV, Prag 1966.
30. Smrček K., Ministr Z.: *Metalloberfläche*, im Drucke.
31. D'Ans J., Lax E.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer Verlag, Berlin 1943.

Übersetzt vom Autor.