

Short Communication

Der Einfluss der aktiven Oberfläche und der Porenstruktur auf die elektrochemischen Eigenschaften der porösen Elektroden

ANDREI BANDI

Zentrum für physikalische Chemie, Bukarest (Rumänien)

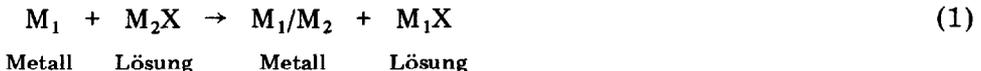
(Eingegangen am 5. Mai 1982)

Die Einführung von porösen Elektroden mit grosser Oberfläche in elektrochemische Prozesse, vor allem bei Brennstoffzellen, hat sich wegen geringer elektrochemischer Aktivität einer grossen Anzahl von Stoffen, als nötig erwiesen (Austauschstromdichte 10^{-10} - 10^{-8} A/cm²). Die elektrochemischen Vorgänge in diesen porösen Körpern aber, sind kompliziert und keinesfalls eine einfache Vervielfältigung der begegneten Phenomäne bei den ebenen Elektroden [1 - 3]. Die poröse Struktur, die Grösse der aktiven Oberfläche, die Zugänglichkeit der aktiven Oberfläche, sind massgebend für das elektrochemische Verhalten der Elektroden.

In dieser Arbeit werden einige Forschungsergebnisse betreffs des Einflusses der aktiven Oberfläche und der porösen Struktur auf die elektrochemischen Leistungen einiger poröser Elektroden vorgeführt. Die Elektroden wurden aus Nickelpulver durch Pressen und Sintern hergestellt und anschliessend mit Pt, Pd, Ag aktiviert.

Experimenteller Teil

Die Elektroden wurden aus elektrolytischem Ni-Pulver (Korngrösse 0 - 15, 0 - 63, 180 - 200 μm) hergestellt. Als Porenbildner wurde $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mit Korngrösse 0 - 43 μm eingesetzt. Nach dem Pressen (2000 kgf/cm²) wurden die Elektroden bei 800 °C in Wasserstoff 30 min lang gesintert. Die Aktivierung mit Ag, Pd und Pt erfolgte durch eine chemische Reaktion:



In Tabelle 1 ist die Oberflächenkonzentration der Edelmetallbelegungen auf den Elektroden wiedergegeben.

Für die strukturelle Charakterisierung der Elektroden wurden Porosität, spezifische und effektive Oberfläche bestimmt. Die Porosität wurde aus den Porenverteilungskurven und die aktive Oberfläche, aus den Doppelschichtkapazitätsmessungen ermittelt. Die Doppelschichtkapazität wurde mit Hilfe

TABELLE 1

Oberflächenkonzentration des Aktivators

Elektrode	Korngrösse (μm)	Aktivator (mg/cm^2)		
		Pd	Ag	Pt
1		1		
2		2	0,2	
3	180 - 200	3	0,4	
4		4	0,6	
5		5	0,8	
6		0,32	0,4	1,6
7	0 - 63	0,32	0,4	1,6
8	0 - 15	0,32	0,4	1,6

der potentiostatische Dreieckspannungsmethode [4, 5] gemessen. Als Elektrolyt wurde KOH 9 M verwendet.

In der Elektrokatalyse, so wie in der heterogenen chemischen Katalyse ist es wichtig, die Zugänglichkeit der Oberfläche zu kennen, damit Optimierungen unternommen werden können, um die Konversion, und im Falle der Stromquellen, die Stromdichte zu erhöhen. Als Mass für den Einfluss der Porenstruktur auf die elektrochemische Leistung der Elektroden kann der sogenannte Ausnützungsgrad der Oberfläche (q) und die Effektive Oberfläche (f) eingeführt werden [6]. Im Falle einer Zweiphasenelektrode gilt [6]:

$$q = \frac{1}{d} \left(\frac{k}{\rho} \right)^{1/2} \tanh \left[\left(\frac{\rho}{k} \right)^{1/2} d \right] \quad (2)$$

wo: d = Elektrodendicke, k = spezifischer Polarisationswiderstand bei kleineren Überspannungen, ρ = spezifischer Widerstand des Elektrolyten, bezeichnen.

Mit den q -Werten und der aktiven Oberfläche (S) berechnet man die effektive Oberfläche:

$$f = qS \quad (3)$$

Das elektrochemische Verhalten der Elektroden wurde durch den Polarisationswiderstand ($R_p = d\eta/di \Omega \text{ cm}^2$), die Stromdichten bei 100 und 200 mV Überspannung ($i_{\eta=100}$, $i_{\eta=200}$) und durch den ohmschen Spannungsabfall (IR) in Poren charakterisiert. Der Spannungsabfall wurde mit Hilfe der Unterbrechungsmethode bestimmt [7].

In unseren Untersuchungen haben wir als Elektrolyt KOH 9 M + CH_3OH 4 M benützt. Die Arbeitstemperatur war 60 °C.

Ergebnisse und Diskussionen

Einige charakteristische Werte der Elektroden 1 - 5 sind in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

Charakteristische Werte für die Elektroden 1 - 5

Elektrode	Gesinterte Ni	1	2	3	4	5
R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	—	5,0	4,5	1,5	2	2,2
$i_{\eta=100}$ (mA/cm^2)	—	2	4	11	10	9
$i_{\eta=200}$ (mA/cm^2)	—	4	10	37	28	26
S (m^2/g)	0,38	0,51	0,57	0,63	0,67	0,72

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass das Silber einen positiven Einfluss auf die elektrochemische Aktivität der Elektroden ausübt. In derselben Weise wirkt auch die Erhöhung der Oberflächenkonzentration des Aktivators bis zu der Elektrode 3. Bei höheren Oberflächenkonzentrationen (Elektroden 4 und 5) lassen die elektrochemischen Eigenschaften nach, obwohl die aktive Oberfläche wächst. Die für diese Elektroden berechneten q - und f -Werte (Tabelle 3) erklären diese apparente Abartigkeit.

Wir vermuten, dass sich die Porenöffnungen durch die Belegung der Oberfläche der Elektroden mit einer grösseren Katalysatormenge teilweise verstopfen und dadurch verschlechtert sich die Zugänglichkeit (Ausnützungsgrad) der inneren Oberfläche der Poren.

TABELLE 3

 S -, q - und f -Werte als Funktion der Aktivatorsmenge auf der Oberfläche

Elektrode	1	2	3	4	5
S (m^2/g)	0,51	0,57	0,63	0,67	0,72
q	0,617	0,975	0,991	0,910	0,830
f (m^2/g)	0,31	0,55	0,63	0,61	0,60

Man kann sagen, dass die elektrochemischen Eigenschaften einer porösen Elektrode von deren wahren (aktiven) Oberfläche abhängig sind, wenn die übrigen Parameter konstant bleiben. Im Falle einer Zweiphasen-elektrode besteht die Gesamtoberfläche aus der Oberfläche der zwischen-gebundenen und verstopften Poren. Durch die Aktivierung der Elektroden bei normalem Druck, werden zu der Oberfläche nur die zwischengebundenen Poren beitragen. Im Gegenteil, bei der Vakuumaktivierung werden beide Arten von Poren aktiviert. In diesem Fall verbessern sich die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden wesentlich. In der Abb. 1 sind die Polarisationskurven für zwei Elektroden vom Typ 6, normal und in Vakuum aktiviert dargestellt. Man merkt, dass der Polarisationswiderstand durch Vakuumaktivierung von $2 \Omega \text{ cm}^2$ zu $0,53 \Omega \text{ cm}^2$ sinkt.

Die aktive Oberfläche beträgt bei der normal aktivierten Elektrode $0,63 \text{ m}^2/\text{g}$, und bei der in Vakuum aktivierten $1,27 \text{ m}^2/\text{g}$, also das Doppelte.

In Abb. 2 sind die Polarisationskurven der Elektroden 6 - 8 (hergestellt aus Nickelpulver mit verschiedener Korngrösse, siehe Tab. 1) dargestellt.

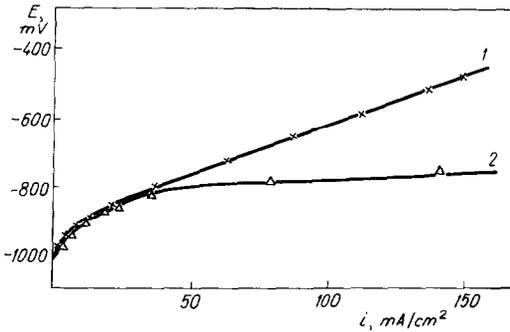


Abb. 1. Polarisationenkurven: 1, normal aktivierte Elektrode; 2, in Vakuum aktivierte Elektrode.

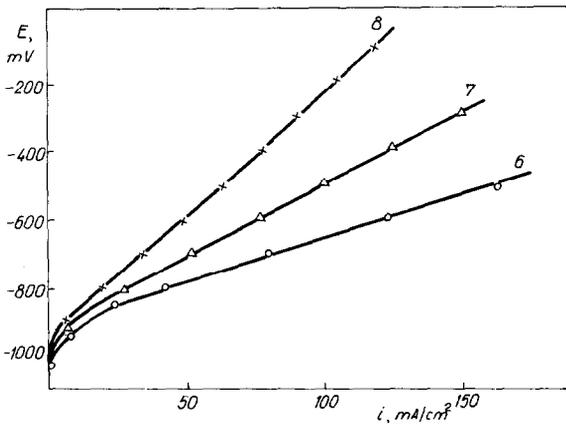


Abb. 2. Polarisationenkurven für die Elektroden 6 - 8.

TABELLE 4

Charakteristische Werte für die Elektroden 6 - 8

Elektrode	Korngrösse (μm)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$i_{\eta=100}$ (mA/cm^2)	$i_{\eta=200}$ (mA/cm^2)	Porosität S (%)	q (m^2/g)	f (m^2/g)
6	180 - 220	1,5	7	25	55	0,63	0,992
7	0 - 63	2,0	3	20	46	0,86	0,810
8	0 - 15	8,2	2	1	39	2,06	0,620

Aus der Abb. 2 und aus der Tabelle 4 (charakteristische Werte für diese Elektroden) ist leicht zu ersehen, dass bei grösseren Korngrössen und damit bei höheren Porositäten, obwohl die aktive Oberfläche kleiner ist, der Polarisationswiderstand abnimmt. Diese Tatsache hebt den Einfluss der Porenstruktur auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden hervor.

Eigentlich wirkt die poröse Struktur der Elektroden auf doppelte Weise: sie beeinflusst die Transportvorgänge in der Elektrode, bestimmt den

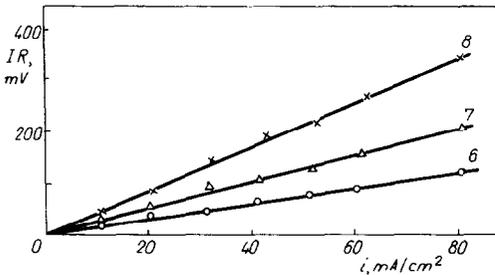


Abb. 3. Variation des ohmschen Spannungsabfalls als Funktion der Stromdichte: 1, Elektrode 6 (180 - 200 μm); 2, Elektrode 7 (0 - 63 μm); 3, Elektrode 8 (0 - 15 μm).

ohmschen Spannungsabfall in Poren. Die Verstärkung der Polarisation der Elektroden mit abnehmender Kerngrösse, erklären wir durch den Spannungsabfall in Poren. In der Abb. 3 haben wir die Variation des IR -Faktors mit der Stromdichte für die drei Elektrodentypen (6 - 8) dargestellt.

Aus der Abb. 3 ist ersichtlich, dass bei grösseren Stromdichten der Spannungsabfall ziemlich grosse Werte beträgt, bei Elektroden mit kleinerer Porosität und Korngrösse.

Abschliessend können wir sagen, dass die Grösse der aktiven Oberfläche allein, das elektrochemische Verhalten der Elektroden nicht bestimmt. Die elektrochemische Leistung der Elektroden hängt auch von dem Ausnützungsgrad der Oberfläche ab. Die q -Werte sind für einen bestimmten Vorgang direkt von der Porenstruktur abhängig. Eine grosse aktive Oberfläche muss immer mit einem entsprechenden Porensystem verknüpft sein. Um eine optimale Leistung zu erzielen, muss immer ein Kompromiss zwischen der Grösse der Oberfläche und Porosität, Porenstruktur, gefunden werden.

Literatur

- 1 M. W. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1969.
- 2 V. S. Bagotskii und Yu. B. Vasiliev, *Fuel Cells. Their Electrochemical Kinetics*, New York, 1966.
- 3 L. Oniciu, *Conversia electrochimică a energiei*, Editura științifică și enciclopedică, Bukarest, 1977.
- 4 E. G. Gagnon, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 512.
- 5 O. Radovici, A. Bandi und C. Căpăț, *Rev. Roum. Chim.*, 23 (1978) 1513.
- 6 K. Mund und F. von Sturm, *Electrochim. Acta*, 20 (1975) 463.
- 7 J. O'M. Bockris und S. Srinivasan, *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969.