

ZUR SAUERSTOFFREDUKTIONSGESCHWINDIGKEIT AN TEFLON-GEBUNDENEN Cd-ELEKTRODEN GASDICHTER Ni-Cd-AKKUMULATOREN

S. PETROVIČ, J. GARCHE, K. WIESENER

*Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Mommsenstrasse 13, 8027 Dresden
(D.D.R.)*

J. MRHA und M. MUSILOVÁ

*J.-Heyrovsky-Institut für Physikalische und Elektrochemie, Akademie der Wissenschaften
der ČSSR, 102 00 Prague 10 (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen am 17. Juli 1987; durchgesehen am 29. April 1988)

Zusammenfassung

Die Sauerstoffreduktion an der Cd-Elektrode wird an glatten Cd-Modellelektroden und an porösen teflongebundenen Cd-Elektroden in gasdichten 2 Ah-Ni-Cd-Zellen untersucht. Der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in 30%iger KOH wurde zu $4,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt. Die Verwendung von auf die Cd-Elektrode aufgepressten Metallnetzen bzw. Aktivkohle und die Modifizierung der Cd-Aktivmasse durch Ni(II)-Aktivierung führte zu einer erheblichen Beschleunigung der Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit. Die Sauerstoffreduktion ist diffusionsbestimmt und folgt dem Fickschen Gesetz. In dieses geht als Fläche eine effektive Reaktionsfläche ein, die dadurch gekennzeichnet ist, dass dort die Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit maximal wird. Die Reaktionsfläche ist von der Metallnetzfläche und Maschenweite, der Benetzbarkeit der Aktivkohlemischung und der Aktivmassenstruktur abhängig. Ausserdem wird die effektive Fläche durch den Gasdruck beeinflusst.

Summary

Oxygen reduction at the Cd electrode is investigated on smooth Cd model electrodes and on porous teflon-bounded Cd electrodes in sealed 2 Ah Ni-Cd cells.

The diffusion coefficient of oxygen in 30% KOH has been determined to be $4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. The use of metal nets and active carbon pressed to the Cd electrode and the modification of the active Cd mass by Ni(II) activation led to a considerable acceleration of the oxygen reduction rate. Oxygen reduction is diffusion-determined and obeys Fick's law. This law includes one effective reaction area, which is characterized by the fact

that the oxygen reduction rate becomes maximum. This is dependent on the metal-net area and mesh width, on the hydrophobicity of the active carbon mixture and the active mass structure. The effective area is also influenced by the gas pressure.

1. Einleitung

Durch Zugabe von Teflon zur Aktivmasse alkalischer Akkumulatoren, insbesondere dem Ni-Cd-System, gelingt es, die Herstellung der entsprechenden Elektroden relativ zu den Taschen- und Sinterelektroden wesentlich zu vereinfachen [1 - 3].

Bedingt durch den Wegfall der die Sauerstoffreduktion in gasdichten Akkumulatoren beschleunigenden metallischen Bauteile der Taschen- und Sinterelektrode ist jedoch ein Einsatz der plastgebundenen Cd-Elektrode in hermetisch geschlossenen Systemen ohne besondere Massnahme nicht möglich [4].

In der vorliegenden Arbeit soll deshalb aufbauend auf Modellversuchen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Sauerstoffreduktion an Cd-Elektroden bestimmt und Wege aufgezeigt werden, wie man in geschlossenen Ni-Cd-Zellen mit plastgebundenen Cd-Elektroden die Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit beschleunigen kann.

Desweiteren wird die Druckabhängigkeit der Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit diskutiert.

2. Messmethoden

Für die elektrochemischen Messungen mit rotierenden Scheibenelektroden wurden in Teflon eingepresste Cd-Elektroden verwendet. Die dem Elektrolyten ausgesetzte flache Elektrodenoberfläche betrug $2,25 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ und wurde mechanisch mit Sandpapier zunehmender Körnung (max. 600) geschliffen und mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen. Als Elektrolyt diente KOH ($\rho_{25^\circ\text{C}} = 1,30 \text{ g/cm}^3$) und als Referenzelektrode die Hg/HgO-Elektrode im gleichen Elektrolyten (+0,097 V in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode). Alle Potentiale in dieser Arbeit beziehen sich auf die Hg/HgO-Referenzelektrode. Die Messungen erfolgten potentiodynamisch bzw. potentiostatisch (Potentiostat PS 2.3., FSI Meinsberg; X-Y-Schreiber Endim 620.02, Messapparatewerk Schlotheim).

Die Experimente an porösen 2 Ah-Cd-Elektroden wurden mit einer bereits früher beschriebenen 2 Ah-Modellzell-Anordnung [1 - 4] durchgeführt, bei der eine Ni-Taschenelektrode symmetrisch zwischen zwei Cd-Elektroden angeordnet und kein freier Elektrolyt vorhanden war. Der freie Elektrolyt wurde mit Stickstoff (350 kPa) aus der Zelle entfernt. Der Elektrolytgehalt der 2 Ah-Zelle betrug danach 16 - 18 g. Jede der 2 Cd-

Elektroden hatte folgende Abmessung: 4 cm × 7 cm × 0,3 cm. Der Tefloungehalt der plastgebundenen Elektroden betrug 5% (Fluon CD-1, ICI). Beim Zusammenbau der Zelle waren sowohl die Ni-Elektrode als auch die beiden Cd-Elektroden entladen, d.h. zu Beginn der Überladung betrug der Ladegrad der Ni-Elektrode 100% und der der Cd-Elektroden 50%.

Der gemessene Zelldruck (P_{Mess}) setzt sich, da die Zelle unter atmosphärischen Bedingungen geschlossen wird, aus dem Sauerstoffdruck (P_{O_2}) und Stickstoffdruck (P_{N_2}) zusammen. Somit ist

$$P_{\text{Mess}} = P_{\text{O}_2} + P_{\text{N}_2} \quad (1)$$

Der Sauerstoffdruck (P_{O_2}) ist in den Abbildungen als Überdruck angegeben.

$$\Delta P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2} - 101 \text{ kPa} \quad (2)$$

3. Theoretische Grundlagen

Die Sauerstoffreduktion an der Cd-Elektrode findet in der Überlade- und anschließenden Ruhephase statt.

In der Überladephase wird die Sauerstoffreduktion unter stationären Druckbedingungen in der Zelle zur kathodischen Gesamtreaktion



In der Ruhephase erfolgt die Sauerstoffreduktion als kathodischer Teil einer Lokalelementreaktion, kombiniert mit der anodischen Cd-Oxidation.



Die kathodische Teilreaktion [3] bestimmt in der Ruhephase die Geschwindigkeit der gesamten Lokalelementreaktion



Der Sauerstoffreduktionsprozess umfasst folgende Teilschritte [5, 6]:

- a – Gasphasendiffusion von der positiven zur negativen Elektrode
- b – Flüssigphasendiffusion im Elektrolyten zum Reaktionsort
- c – Adsorption oder heterogene Oberflächenreaktion
- d – Durchtrittsprozess, Reduktion des Sauerstoffs
- e – Abdiffusion des Reaktionsprodukts.

In der Literatur [7 - 9] wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für diese Reaktion die Diffusion des Sauerstoffs in der Flüssigphase angegeben (Teilschritt b, Reaktionszone I in Abb. 1). Durch Abnahme der Elektrolytfilmdicke kann die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht werden. Ist jedoch die Elektrolytfilmdicke zu gering, wird zum langsamsten Teilschritt die Abdiffusion der OH^- -Ionen (Teilschritt e), deren Konzentration während der Reaktion aufgrund des sehr geringen Elektrolytvolumens stark ansteigt.

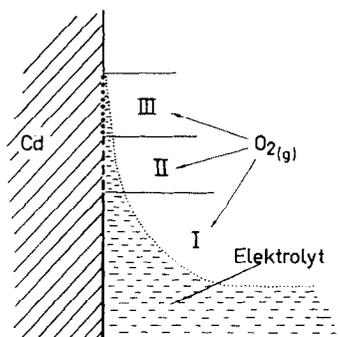


Abb. 1. Schematische Einteilung der Reaktionszonen I, II und III entsprechend der Elektrolytfilmdicke auf der Cd-Oberfläche.

Optimal ist deshalb eine geringe Elektrolytfilmdicke d_{opt} (Reaktionszone II in Abb. 1), bei der der Fall e (Reaktionszone III in Abb. 1) jedoch noch nicht geschwindigkeitsbestimmend wird. Dieser Situation wird oft der Terminus Dreiphasengrenze zugeordnet [10]. Da aber die Dreiphasengrenze exakt nur durch eine Linie wiedergegeben werden kann, soll das Gebiet mit d_{opt} im weiteren als effektive Reaktionsfläche (A_{eff}) bezeichnet werden.

Als praktische Aufgabe zur Beschleunigung der Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit leitet sich daraus ab, die effektive Reaktionsfläche zu erhöhen. Dies ist einmal möglich durch eine zusätzlich Elektrode (Hilfs-elektrode) oder durch Modifizierung der Struktur der Cd-Aktivmasse. Kriterium für die Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit (ν_{O_2}) ist der sogenannte stationäre Druck ($P_{\text{O}_2}^{\text{st}}$) bzw. stationärer Überdruck ($\Delta P_{\text{O}_2}^{\text{st}}$, siehe Gleichung 2), der sich bei konstantem Überladestrom (I_{ul}) nach entsprechender Zeit (z) einstellt. $P_{\text{O}_2}^{\text{st}}$ ist dadurch gekennzeichnet, dass die Sauerstoffbildungsgeschwindigkeit der positiven Elektrode gleich der Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit der negativen Elektrode wird.

Damit wird die Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit beim Druck $P_{\text{O}_2}^{\text{st}}$ als

$$\nu_{\text{O}_2} = \frac{I_{\text{ul}}}{zF} \quad (6)$$

zugänglich.

Durch Variation der konstanten Überladestromstärke erhält man empirisch den ν_{O_2} - P_{O_2} -Zusammenhang der Cd-Elektrode.

4. Resultate

4.1. Messungen an glatten Cd-Elektroden

Die U - I -Charakteristik für die Sauerstoffreduktion an der rotierenden Scheibenelektrode mit glatter Oberfläche wurde potentiodynamisch als

Differenz der U - I -Kurve der Cd-Elektrode in sauerstoff- und argongesättigter Lösung erhalten und ist in Abb. 2 dargestellt.

Man erkennt, dass im Bereich -1000 - -1300 mV ein Grenzstrom der Sauerstoffreduktion auftritt. In diesem Bereich exakt bei -1100 mV wurde die Abhängigkeit des Reduktionsstromes von der Umdrehungsfrequenz (f) an der Cd-Elektrode in sauerstoff- und argongesättigten Lösungen untersucht und daraus Werte für die Sauerstoffreduktion berechnet. Abbildung 3 gibt dies als Zusammenhang zwischen Diffusionsgrenzstrom i_d und Wurzel der

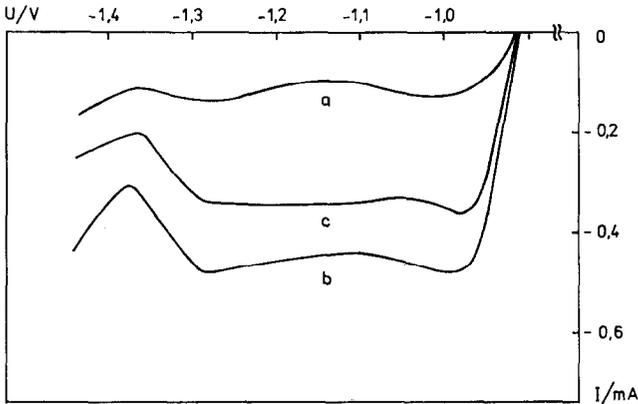


Abb. 2. Potentiodynamische (20 mV/s) U - I -Charakteristik der Cd-Elektrode (5 min Standzeit im Elektrolyten vor Messung): a, argongesättigter Lösung; b, sauerstoffgesättigter Lösung; c, Sauerstoffreduktion aus a und b berechnet.

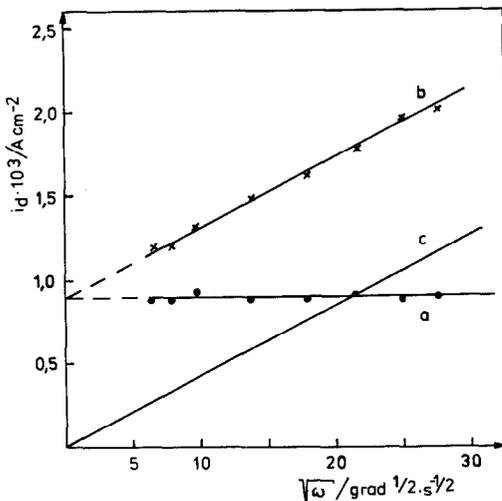


Abb. 3. Diffusionsgrenzstrom (i_d) in Abhängigkeit von der Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit ($\omega^{1/2}$) bei $U = -1100$ mV; a, argongesättigte Lösung; b, sauerstoffgesättigte Lösung; c, Sauerstoffreduktionsstrom aus a und b berechnet.

Winkelgeschwindigkeit $\omega^{1/2}$ ($\omega = 2\pi f$) wieder und zeigt eindeutig, dass die Sauerstoffreduktion an der glatten Cd-Elektrode diffusionsbestimmt ist. Kurve c folgt der Gleichung

$$i_d = 4,2 \times 10^{-5} \omega^{1/2} \quad (7)$$

Der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in KOH ($\rho_{25^\circ\text{C}} = 1,30 \text{ g/cm}^3$) wurde aus den experimentellen Ergebnissen mit Hilfe der LEVIC-Gleichung

$$i_d = D^{2/3} 0,62 n F c \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (8)$$

mit $n = 4$

$c = 7,6 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ bei $p = 101 \text{ kPa O}_2$ [11]

$\nu = 1,79 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ [12]

zu $4,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ errechnet. Das stimmt mit dem von Thomas [9, 11] abgeschätztem Wert von $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ grössenordnungsmässig überein.

Der sowohl in Abb. 2 und 3 sichtbare Reduktionsstrom in argon-gesättigter Lösung ist relativ hoch und könnte auf Reduktion von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ und beginnende Wasserstoffentwicklung zurückzuführen sein.

4.2. Messungen an porösen 2 Ah-Elektroden

4.2.1. Katalyse der O_2 -Reduktion durch Metallnetz

In Anlehnung an den Aufbau industrieller Taschenelektroden wurden auf die Cd-Elektroden ein oder mehrere Ni-Netze von der Dimension der Elektroden ($4 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$) mit Hilfe von PVC-Wellenseparatoren gedrückt. Ni-Netz und Cd-Elektrode waren dadurch elektronisch verbunden.

Den Einfluss unterschiedlicher Nickelnetze auf die Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit zeigt Abb. 4.

Ein entscheidender Faktor für die Sauerstoffreduktion sollte die spezifische Metallnetzoberfläche A_{sp} sein, d.h. die wahre Oberfläche des Metallnetzes pro cm^2 geometrischer Oberfläche. Diese ist in Tabelle 1 für die unterschiedlichen Metallnetze aufgeführt, wobei die Abdeckung des Metallnetzes an den Stellen der Drahtkreuzung nicht berücksichtigt wurde. Für die entsprechenden Metallnetzkombinationen würde sich damit die in Tabelle 2 dargestellte spezifische Drahtoberfläche ergeben, die auf die geometrische Fläche der Cd-Elektrode bezogen ist, wobei die durch die Elektrode und durch die Netze untereinander abgedeckten Drahtoberflächen nicht berücksichtigt wurden.

Die Ergebnisse von Tabelle 2 weisen eindeutig aus, dass nicht nur die Metallnetzoberfläche sondern auch die Maschenweite entscheidenden Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit haben. So zeigt ein Vergleich der Elektrode b mit den anderen Doppelnetzelektroden e und f, dass trotz abnehmender bzw. etwa gleicher spezifischer Metallnetzoberfläche eine erhebliche Zunahme der Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit erfolgt.

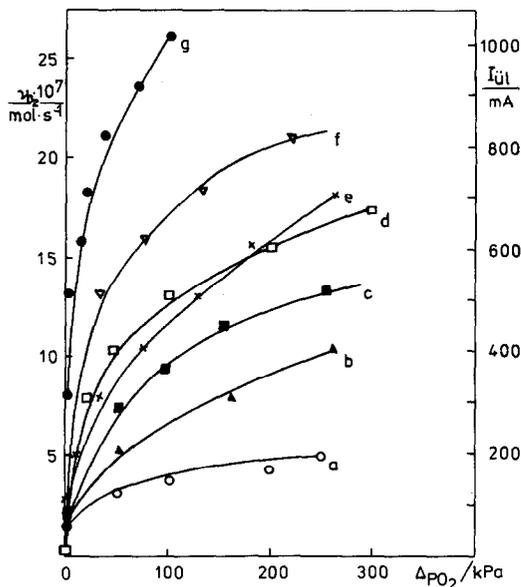


Abb. 4. Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit (ν_{O_2}) als Funktion des Sauerstoffdrucks für verschiedene Elektroden: a, Netz; b, Doppelnetz; an Cd-Elektrode 0,18/0,71 Netz (Drahtdurchmesser in mm/Maschenweite in mm) darüber 0,05/0,08-Netz; c, 0,18/0,71-Netz; d, 0,4/1,0-Netz; e, Doppelnetz; an Cd-Elektrode 0,18/0,71 Netz darüber 0,10/0,14-Netz; f, Doppelnetz; an Cd-Elektrode 0,18/0,71-Netz darüber 0,18/0,71 mm-Netz; g, Taschenelektrode.

TABELLE 1

Drahtdurchmesser (D), Maschenweite (M) und spezifische Drahtoberfläche (A_{sp} ; Drahtoberfläche bezogen auf geometrische Netzfläche der verwendeten Nickelnetze) verschiedener Metallnetze

Metallnetz	D (mm)	M (mm)	$A_{sp} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2} \right)$
A	0,4	1,0	1,80
B	0,18	0,71	1,27
C	0,10	0,14	2,62
D	0,05	0,08	2,41

4.2.2. Katalyse der O_2 -Reduktion durch Aktivkohle

Walzt man auf die der Ni-Elektrode angewendeten Seite reine Aktivkohle (50 mg/cm^2) auf, wird die Sauerstoff-Reduktionsgeschwindigkeit geringfügig verbessert. Sie wird jedoch erheblich erhöht und liegt sogar noch besser als die konventionellen Taschenelektroden, wenn man die Aktivkohle mit Russ und Teflon mischt (2:2:1 Masse) (Abb. 5).

4.2.3. Katalyse der O_2 -Reduktion durch Aktivmassenaktivierung

Aus der Ni-Cd-Akkumulatorpraxis ist bekannt, dass Ni(II)-Hydroxid zu

TABELLE 2

Spezifische Drahtoberfläche der Netze bzw. Netzkombination (A_{sp}) sowie Überladestromstärken (I_{ul}) bei $\Delta P_{O_2}^{st} = 100$ kPa für verschiedene Metallnetzelektroden (Elektrodenbezeichnung entsprechend Legende Abb. 4)

Elektrode	Metallnetz	$A_{sp} \left(\frac{cm^2}{cm^2} \right)$	I_{ul} (mA)
b	B/D	3,61	270
c	B	1,27	380
d	A	1,80	510
e	B/C	3,89	460
f	B/B	2,54	660

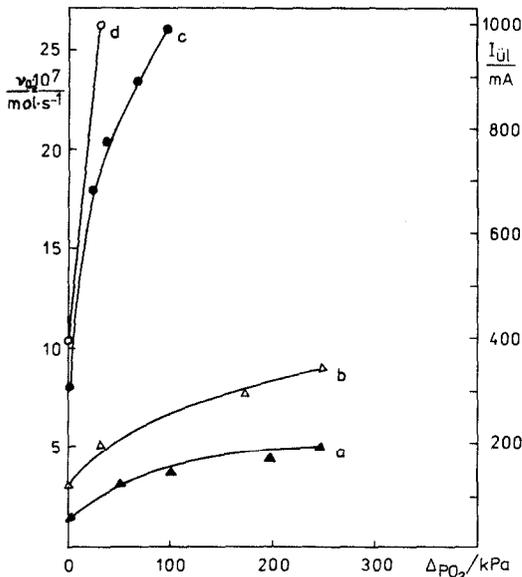


Abb. 5. Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit (ν_{O_2}) als Funktion des Sauerstoffdruckes für verschiedene Elektroden-Aktivkohleschicht-Kombinationen: a, ohne Aktivkohle; b, mit reiner Aktivkohleschicht; c, Taschenelektrode; d, mit Aktivkohle-Russ-Teflon-Schicht.

einer Stabilisierung der Langzeitkapazität der Cd-Aktivmasse führt, analog wie es Eisen-bzw. Uranverbindungen tun [14, 15].

Dies ist offensichtlich auf eine Änderung der Aktivmassenstruktur zurückzuführen. Ni(II)-Hydroxid wurde von uns in der Cd-Aktivmasse *in situ* wie folgt erzeugt:

(1) Zutropfen von 50 ml $NiSO_4$ -Lösung (32 Masse%) zu 1 kg Aktivmasse unter Rühren.

(2) Danach sofortiges Zutropfen von 45 ml NaOH-Lösung ($\rho_{25^\circ C} = 1,2$ g/cm³) zu 1 kg $NiSO_4$ -haltiger Aktivmasse unter Rühren.

Experimentelle Einzelheiten dieses Verfahrens sind in [16] aufgeführt. Der Einfluss der Nickelaktivierung auf die Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit ist in Abb. 6 dargestellt. Es zeigte sich, dass in Abhängigkeit vom Ni-

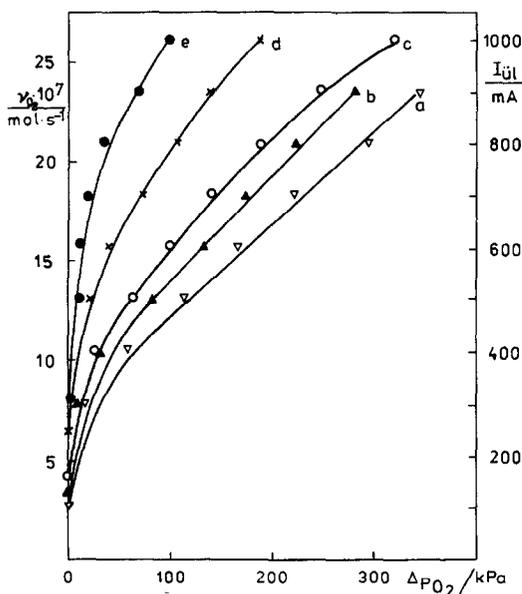


Abb. 6. Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit (ν_{O_2}) als Funktion des Sauerstoffdruckes für Cd-Elektroden mit unterschiedlichem Ni(II)-Gehalt (Masse %) bezogen auf Aktivmasse: a, ohne zugegebenes Ni; b, mit zugegebenen 1,2% Ni(II); c, mit zugegebenen 0,6% Ni(II); d, mit zugegebenen 0,3% Ni(II); e, Taschenelektrode.

Gehalt ein Optimum der Reduktionsgeschwindigkeit bei etwa 0,3 Masse% Ni(II), bezogen auf die Aktivmasse, durchlaufen wird.

5. Diskussion

Die experimentellen Befunde hinsichtlich der Metallnetze und Aktivkohle lassen sich mit der Größe der effektiven Reaktionsfläche relativ einfach erklären.

Im Falle der Metallnetze nimmt diese mit ansteigender spezifischer Drahtoberfläche (A_{sp}) zu und demzufolge auch die Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit (ν_{O_2}). Dies gilt aber nur für die relativ grobmaschigen Netze A und B und deren Kombination untereinander, d.h. für die Elektroden c, d, f (Abb. 4).

Tritt keine Maschenbenetzung ein, so gilt bei $\Delta P_{O_2}^{st} = 100$ kPa

$$\nu_{O_2} = 7,27 A_{sp} \quad (9)$$

Bei den feinmaschigeren Netzen (C und D) kommt es zum Übergang von der Drahtbenetzung zur totalen Maschenbenetzung durch den Elektrolyten wie das Abb. 7 zeigt.

Dadurch nimmt natürlich die effektive Reaktionsfläche trotz zunehmender spezifischer Drahtoberfläche ab, da die Elektrolytfilmdicke sowohl in x - als auch y -Richtung zunimmt (siehe Abb. 7b). Bei Netzkombinationen wird durch die totale Maschenbenetzung des oben liegenden Netzes der Sauerstofftransport zum darunterliegenden, gröbermaschigen Netz behindert und dadurch dessen Beitrag zur Sauerstoffreduktion stark reduziert.

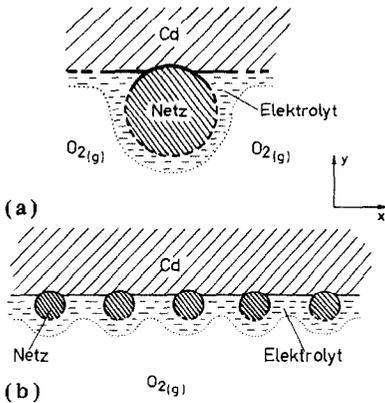


Abb. 7. Schematische Darstellung der Elektrolytbenetzung von Metalldrähten: a, Netz B; b, Netz D. (Netzuordnung entsprechend Tabelle 1; Fest-Flüssig-Phasengrenz-Zuordnung entsprechend Abb. 1.)

Die relativ geringe Reduktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs an reiner Aktivkohle ist auch auf eine Reduzierung der effektiven Reaktionsfläche infolge der grossen Aktivkohle-Hydrophilie zurückzuführen. Die Aktivkohleschicht wird mit Elektrolyt 'überschwemmt'. Erst der Zusatz von hydrophoben Teflon und Russ führt zur Ausbildung einer optimalen Reaktionsfläche [13].

Komplizierter sind die Verhältnisse bezüglich des Einflusses der Ni(OH)₂-Aktivierung auf die Sauerstoffreduktion, insbesondere die Erklärung des Optimums der Nickel(II)-Konzentration. Wie Tabelle 3 ausweist, kommt es zu einer fast linearen Erhöhung der BET-Oberfläche mit zunehmendem Nickel(II)-Gehalt.

Andererseits nimmt aber oberhalb einer Ni(II)-Konzentration von 0,3 Masse% die Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit wieder ab (siehe Abb. 6). Erklärt werden kann das dadurch, dass mit zunehmendem Ni(II)-Gehalt die Struktur der Masse immer feiner wird. Das hat zur Konsequenz, dass ein Teil der metallischen Cd-Oberfläche durch feine Ni(OH)₂ Teilchen abgedeckt wird, und die (metallische) Cd-Reaktionsfläche abnimmt.

Für die diffusionsbestimmte Sauerstoffreduktion gilt entsprechend des Fickschen- und Henryschen Gesetzes

$$\nu_{O_2} = \frac{DL}{\delta} A_{\text{eff}} P_{O_2} \quad (10)$$

wobei entsprechend der Betrachtungen zum Einfluss der unterschiedlichen Reaktionszonen (siehe Abb. 1) als Fläche nur die effektive Reaktionsfläche A_{eff} eingeht.

Ein Mass für diese effektive Reaktionsfläche ist die Geschwindigkeitskonstante k

$$K = \frac{DL}{\delta} A_{\text{eff}} \quad (11)$$

TABLE 3

BET-Oberfläche (O_{BET}) von Ni(II)-aktivierter Cd-Aktivmasse

Nickelgehalt	Masse (%)	0	0,3	0,6	1,2	1,5
O_{BET}	($\text{m}^2 \times \text{g}^{-1}$)	2,3	2,6	3,1	3,6	4

die die erste Ableitung der $\nu_{\text{O}_2} - \Delta P_{\text{O}_2}$ Kurven darstellt

$$K = \frac{d\nu_{\text{O}_2}}{dP_{\text{O}_2}} = \frac{d\nu_{\text{O}_2}}{d\Delta P_{\text{O}_2}} \quad (12)$$

Die theoretisch erwarteten linearen $\nu_{\text{O}_2} - \Delta P_{\text{O}_2}$ Abhängigkeiten wurden nicht über den gesamten untersuchten Druckbereich gefunden. Bei Druckanstieg findet man, wenn man voraussetzt, dass D und δ im untersuchten Druckbereich weitgehend druckunabhängig sind, eine Abnahme der k und damit auch A_{eff} -Werte. Bei höheren Drücken, im Bereich von etwa 200 kPa $\leq \Delta P_{\text{O}_2} \leq 450$ kPa wird dann ein konstantes k erreicht, wie Messungen an Elektroden mit 0% und 1,2% Nickelzusatz zur Aktivmasse zeigten.

Die Ursache für dieses experimentell beobachtete Verhalten liegt offensichtlich in einer Änderung der Elektrolytverteilung in der Cd-Elektrode. Dies wurde in der Literatur eingehend beschrieben und diskutiert [17, 18]. Sauerstoffbläschen, die sich in der Überladephase an der positiven Ni-Elektrode bilden, werden über elektrolytfreie Poren im Elektrolytträger und Scheidernmaterial bis zur Oberfläche der Cd-Elektrode transportiert und drücken gemäss der zitierten Arbeiten [17, 18] bei ausreichendem Druck den Elektrolyt teilweise aus dem Aktivmaterial heraus.

Mit einem experimentell bestimmten k -Wert von $k = 6,3 \times 10^{-9}$ mol s^{-1} kPa^{-1} der bei $p = 250$ kPa für Elektroden mit 0,3% Ni(II) gilt, einem experimentell bestimmten $D = 4,2 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, mit $L = 7,6 \times 10^{-10}$ mol cm^{-3} kPa^{-1} [11] und $\delta = 3 \times 10^{-4}$ cm [11] ergibt sich A_{eff} zu $6,1 \times 10^{-3}$ m^2 , d.h. $3,8 \times 10^{-4}$ m^2/g . Für ein von Dick *et al.* [19] angegebenes $\delta = 10^{-3}$ cm erhält man $12,7 \times 10^{-4}$ m^2/g . Bei einer spezifischen Aktivmassenoberfläche von etwa 2,6 m^2/g würden so nur 0,015 bzw. 0,05% der gesamten BET-Oberfläche für die Sauerstoffreduktion ausgenutzt. D.h. aber, dass, wie erwartet, nur die äusserste Schicht der Elektrode an der Sauerstoffreduktion teilnimmt.

Verzeichnis häufig verwendeter Symbole

A_{eff}	effektive Reaktionsfläche
A_{sp}	spezifische Metallnetzoberfläche (wahre Oberfläche des Metallnetzes pro cm^2 geometrischer Oberfläche)

c	Sättigungskonzentration
D	Diffusionskoeffizient
F	Faraday Konstante
i_d	Diffusionsgrenzstromdichte
I_{ul}	Überladestromstärke
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
L	Löslichkeitskoeffizient
$P_{O_2}^{st}$	stationärer Sauerstoffdruck
$\Delta P_{O_2}^{st}$	stationärer Sauerstoffüberdruck
δ	Diffusionsschichtdicke
ν	kinematische Viskosität
ν_{O_2}	Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit
ρ	Dichte
ω	Winkelgeschwindigkeit

Literaturverzeichnis

- 1 J. Jindra, J. Mrha, K. Micka, Z. Zábranský, V. Koudelka und J. Malik, *J. Power Sources*, 4 (1979) 227.
- 2 J. Jindra, J. Mrha, K. Micka, Z. Zábranský, B. Braunstein, J. Malík und V. Koudelka, in D. H. Collins (Hrsg.), *Power Sources*, 6, Academic Press, London, 1977, S. 181.
- 3 J. Mrha, J. Jindra, M. Musilová, J. Peizker, M. Polydorová, J. Garche und H. Hauptmann, *J. Power Sources*, 7 (1981/82) 65.
- 4 J. Jindra, J. Mrha, M. Musilová, M. Polydorová und J. Peizker, *J. Power Sources*, 7 (1981/82) 113.
- 5 J. Drossbach, *Elektrochim. Acta*, 9 (1964) 667.
- 6 R. Holze und W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2298.
- 7 H. Bode, K. Dehmelt und V. V. Döhren, *Proc. Int. Symp. Batteries*, Christchurch, 1958, Paper YY.
- 8 K. Dehmelt und V. V. Döhren, *Proc. 13th Annual Power Sources Conf.*, Fort Monmouth, NJ, 1959, S. 85.
- 9 U. B. Thomas in D. H. Collins (Hrsg.), *Batteries, Research and Development in Non-Mechanical Electrical Power Sources*, Pergamon, London, 1963, S. 177.
- 10 F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (1963) 145.
- 11 P. C. Milner und U. B. Thomas, The nickel-cadmium cell, in C. W. Tobias (Hrsg.), *Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering*, Bd. 5, Interscience, New York, 1967, S. 70.
- 12 J. Dans und E. Lax (Hrsg.), *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer, Berlin, 1949.
- 13 I. Iliev, S. Gamburgzev, A. Kaisheva und J. Mrha, *J. Appl. Electrochem.*, 5 (1975) 291.
- 14 *DDR-Patentschrift 18739* (25.04.60) H. Winkler.
- 15 E. Brackmann, *Dissertation*, TU Dresden, 1964.
- 16 A. Petrovič, J. Garche, K. Wiesener, J. Mrha und J. Jindra, *J. Power Sources*, 19 (1987) 55.
- 17 V. M. Mochnatkin, G. M. Kubryaschova und E. A. Chomskaya, *Elektrochimija*, 14 (1978) 1215.
- 18 V. M. Mochnatkin, E. A. Chomskaja, G. M. Kubryaschova und Yu. G. Shirkov, *Elektrochimija*, 19 (1983) 200.
- 19 K. L. Dick, T. Dickinson, R. J. Doren, S. E. A. Pomroy und J. Thompson, in J. Thompson (Hrsg.), *Power Sources* 7, Academic Press, London, 1979, S. 195.