

Untersuchungen über die selektive Katalyse der Elektrodenreaktionen im Wasserstoff-Brom-Speichersystem

Hermann Kronberger* und **Christoph Fabjan**

Institut für Technische Elektrochemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

Studies on the Selective Catalysis of the Electrode Reactions in the H₂/Br₂ Storage System

Summary. Considerable rates are obtained for the hydrogen electrode reactions using WC-gas-diffusion electrodes which are not impaired by active Br₂ in the solution. Tafel-lines with *b*-values of appr. 30 mV for both, anodic and cathodic current density potential curves, can be attributed to the Tafel-reaction as the rate controlling step. High reversibility (very low polarization) of the Br₂/2 Br⁻ redox couple is observed at activated carbon plastic composite material. The presence of H₂ does not influence the electrode behavior. The use of both substrates in the H₂/Br₂ storage system provides definite advantages of the conceptual design and operation due to their electrocatalytic selectivity.

Keywords. Tungsten carbide; Electrocatalyst; Hydrogen oxydation; Hydrogen anode; Hydrogen electrode; H₂/Br₂, Hydrogen bromine rechargeable cell.

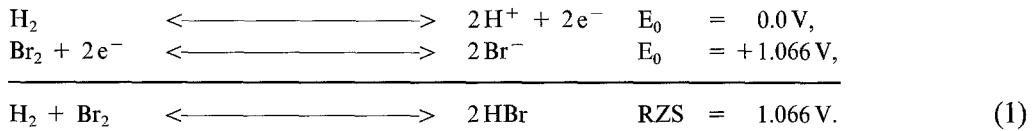
Einleitung

Unter den gegenwärtig in Entwicklung befindlichen Energiewandlern – Brennstoffzellen und Speicherelementen – weist das Wasserstoff-Brom-System ein hohes Entwicklungspotential auf. Die ausreichende Verfügbarkeit der aktiven Materialien und die hohe Geschwindigkeit der Elektrodenreaktionen stellen günstige Voraussetzungen für eine technisch erfolgreiche und kostengünstige Realisierung derartiger Systeme dar [6, 8, 16].

Anwendungsgebiete für das H₂/Br₂-System können vor allem im tageszeitlichen und saisonalen Lastausgleich von Energieversorgungsnetzen sowie in der Speicherung elektrischer Energie aus photovoltaischen Anlagen bestehen. Obwohl nur eine Zellspannung von etwa 1 V erreicht werden kann, sind infolge der hohen Ladungsdichte des Wasserstoffs und des raschen Ablaufes der Elektrodenreaktionen ausreichende Energie- und Leistungsdichten zu erwarten. Je nach Art der Wasserstoffspeicherung wird die praktisch erreichbare Energiedichte auf 70 Wh/kg (Hydridspeicher) bzw. 100 Wh/kg (Druckspeicher) geschätzt, was etwa einem Fünftel bzw. einem Drittel des theoretischen Wertes von 353 Wh/kg entspricht [16].

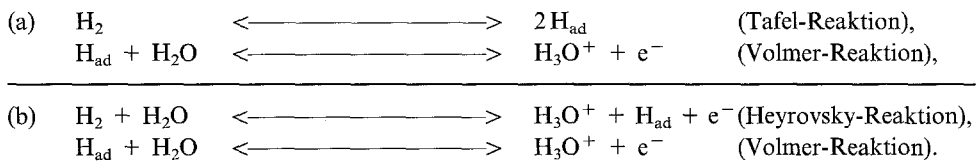
Die Teilreaktionen der anodischen Oxidation von Wasserstoff bzw. der kathodischen Reduktion von Brom führen nach folgendem, vereinfachten Reaktions-

schema [16] für den Entladevorgang zur Bruttoreaktionsgleichung (Gl. (1)):



Die Wasserstoffelektrode

Für die Oxidation bzw. die kathodische Abscheidung von Wasserstoff sind zwei Reaktionswege charakteristisch [1],



In diesem Reaktionsschema ist nach dem Volmer-Tafel-Mechanismus (a) dem eigentlichen Ladungsdurchtritt der chemische Schritt der Bildung von adsorbiertem Wasserstoff aus H_2 vorgelagert. Die Geschwindigkeit der Tafel-Reaktion hängt vom Bedeckungsgrad θ ab, wobei nach Vetter [1] $\theta = 1$ einer monoatomaren Belegung der Oberfläche mit adsorbiertem Wasserstoff entspricht. Der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus ist durch das Auftreten zweier, voneinander verschiedener Durchtrittsreaktionen gekennzeichnet (b). Der Verlauf der stationären Stromdichte-Potentialkurven hängt wesentlich davon ab, welche der Teilreaktionen geschwindigkeitsbestimmend ist und wird von der Natur und der Wirkungsweise des eingesetzten Katalysators maßgeblich beeinflusst. Bei Vorliegen reiner Durchtrittshemmung sind Tafel-Geraden mit b -Werten um 120 mV/Dekade zu erwarten, während eine Hemmung der Tafel-Reaktion zu b -Werten von 30 mV führt [1]. Grundlegende mechanistische Untersuchungen wurden vor allem an Platinelektroden, analoge Messungen auch an glatten WC-Elektroden in sauren Medien durchgeführt [3].

Als Katalysatoren für die Wasserstoffelektrode in H_2/Br_2 -Zellen sind in der Literatur vor allem Platinmetallkatalysatoren beschrieben [7, 12]. Auch die elektrokatalytische Aktivität von Wolframkarbid ist insbesondere für die Oxidation von Wasserstoff seit längerem bekannt und wurde ausführlich untersucht [3, 4, 9, 10]. Elektrokatalytisch aktives WC liegt nicht als einheitliche Verbindung vor, die Aktivität des nichtstöchiometrischen WC hängt wesentlich von einem bestimmten Sauerstoffanteil ab [3].

Eine vollständige Aufklärung der Ursachen für die katalytische Aktivität von WC ist bisher noch nicht gelungen, allgemein wird eine Beteiligung von Redoxsystemen des Wolframs in verschiedenen Oxidationsstufen angenommen [3].

Ferner ist bei anodischem Betrieb einer WC-Elektrode zu beachten, daß bei hoher anodischer Polarisation $> +500$ mV/RHE ein irreversibler Verlust der katalytischen Aktivität durch Oxidbildung eintritt. Obwohl die Reaktionsgeschwin-

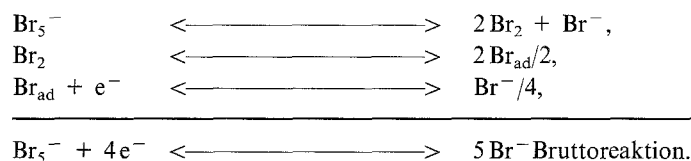
digkeit der Wasserstoffoxidation im allgemeinen an WC geringer ist als an Platin-katalysatoren, stellen die Unempfindlichkeit gegen Vergiftung und der geringere Kostenaufwand nicht zu unterschätzende Vorteile von Wolframkarbidkatalysatoren dar.

Die Brom-Bromid-Redoxelektrode

Die Kinetik und der Mechanismus der Brom-Bromid-Elektrode wurden an verschiedenen Materialien, insbesondere an Glaskohlenstoff und Kohle-Kunststoff-Verbundelektroden (KKV) untersucht [5]. Hierbei konnte gezeigt werden, daß – im Gegensatz zur H₂-Elektrode an WC – der Ladungsdurchtritt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Als Mechanismus können in Abhängigkeit von der Natur des Elektrodensubstrates Reaktionswege auftreten, die sowohl einem Tafel-Volmer-, als auch einem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus analog sind.

In bromidhaltiger Lösung bzw. in Anwesenheit einer nichtwäßrigen Polybromidphase wurde die Beteiligung von Br₃⁻ und Br₅⁻ am Bruttoelektrodenprozeß nachgewiesen [5]. Die vorwiegend an glatten Oberflächen in Erscheinung tretende Durchtrittshemmung erfordert eine Aktivierung mit Kohlepulver bzw. -fasern zur Erzielung der notwendigen Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Reaktionsablauf an KKV-Material kann durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden [5]:



Die stark oxidierenden Eigenschaften von elementarem Brom und die damit zusammenhängende positive Potentiallage der Brom-Bromid-Elektrode stellen besonders hohe Anforderungen an die Stabilität der verwendeten Elektrodenmaterialien. Diese Anforderungen werden von aktivierten Kohle-Kunststoff-Verbundelektroden, die in Zink-Brom-Batterien Verwendung finden, in ausreichendem Maß erfüllt [5, 11, 13, 14].

Zur Bildung des bei der anodischen Reaktion gebildeten Broms werden in Zink-Brom-Batterien quarternäre Ammoniumbromide als Komplexbildner eingesetzt. Die gebildeten Polybromidkomplexe liegen in Form einer nichtwäßrigen flüssigen Phase vor und gelangen bei der kathodischen Reaktion (Entladung) als Emulsion mit der wäßrigen Lösung an die Elektrodenoberfläche. Die Komplexphase weist eine mit der wäßrigen Phase vergleichbare ionische Leitfähigkeit auf.

Wegen der analogen Anforderungen sind die beschriebenen KKV-Elektroden wie auch die Komplexbildner in gleicher Weise für den Einsatz in H₂/Br₂-Zellen geeignet. Ein wesentliches Problem für die Konstruktion und den Betrieb von H₂/Br₂-Zellen besteht in der mangelnden Selektivität der verwendeten Platinmetalkatalysatoren. Gelangt aktives Brom an die Wasserstoffanode, so führt dies infolge der Ausbildung von Mischpotentialen zu Spannungs- und Energieverlusten. Besonders bei Systemen, in denen eine Reaktionskomponente in gelöster Form vorliegt, ist eine wirksame Trennung von Anolyt und Katholyt erforderlich, die im

allgemeinen durch die Verwendung von mikroporösen Separatoren bzw. Diaphragmen oder von Festelektrolyten in Form von Ionentauschermembranen erreicht wird.

Eine Möglichkeit der Trennung gasförmiger Reaktionspartner besteht in der Verwendung poröser Gasdiffusionselektroden. Der Reaktionsablauf innerhalb eines genau lokalisierten Bereichs ihres Porensystems durch eine Kombination hydrophiler und hydrophober Schichten bzw. eine feinporige Deckschicht verhindern das Eindringen des Reaktanden in den Elektrolyten und den Transport an die Gegenelektrode.

Eine einfache Methode zur Vermeidung der verschiedenen Nachteile dieser Varianten besteht in der Verwendung selektiver Elektrokatalysatoren, die jeweils nur die gewünschte Elektrodenreaktion beschleunigen und die Selbstentladung durch Unterdrückung der – an nichtselektiven Substraten gleichzeitig ablaufenden – Gegenreaktion verhindern.

Die vorliegenden Untersuchungen konzentrieren sich auf das elektrochemische Verhalten von Wolframkarbid als Katalysator für die Wasserstoffelektrode. Die Verwendung einer Dreiphasengrenzelektrode als Wasserstoffanode und einer Zweiphasengrenzelektrode als Bromelektrode begrenzen im Entladebetrieb die Möglichkeit der Mischpotentialbildung auf die Wasserstoffelektrode. Die Selektivität der Bromelektrode ist jedoch für den regenerativen Betrieb solcher Zellen als Energiespeicher ebenfalls notwendig, da der beim Ladevorgang an der WC-Elektrode gebildete Wasserstoff zur Ausbildung eines Mischpotentials an der Bromelektrode führen kann.

Experimenteller Teil

Versuchsanordnung

Die Versuche wurden in einer thermostatisierten Zelle aus Polypropylen ohne Diaphragma durchgeführt. Zur Umwälzung des Elektrolyten wurde ein Magnetrührer verwendet.

Wasserstoffelektrode

Als Wasserstoffelektrode wurde eine poröse Gasdiffusionselektrode (3 cm² geom. Oberfläche) eingesetzt, die durch Sintern aus einem Gemisch von elektrochemisch aktivem Wolframkarbid, Ruß

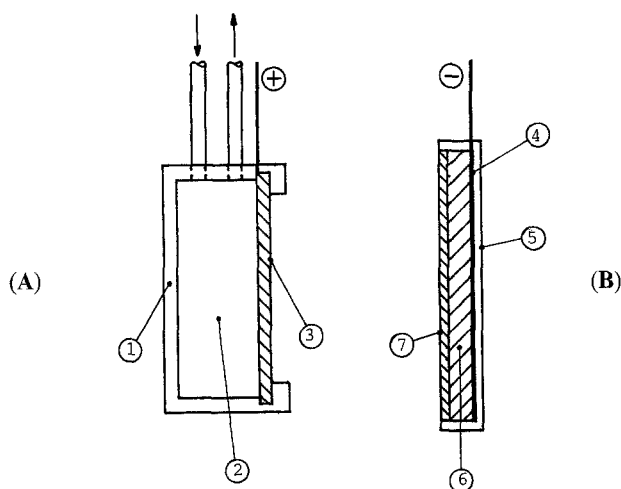


Abb. 1. WC-Elektrode (A) und Kohle-Kunststoff-Verbundelektrode (B). 1 Kunststoffhalterung; 2 Gasraum; 3 WC-katalysierte Gasdiffusionselektrode; 4 Ag-Netz; 5 nicht leitfähiges PE; 6 PE + Kohlenstoff (leitfähig); 7 Aktivschicht (C-Fasern)

und pulverförmigem PTFE als Zweischichtelektrode hergestellt worden war [4]. Die Elektrode befand sich in einer Kunststoffhalterung (Abb. 1), an ihrer Rückseite wurde zur Kontaktierung eine dünne Goldbeschichtung aufgesputtert. Die Ableitung bestand aus zwei Platindrähten, von denen einer als Stromableitung diente, der andere für die Potentialmessung verwendet wurde. Während der Versuche wurde die Elektrode mit einem gaseitigen Überdruck von 0.2 bar betrieben, wobei der Gasraum mit Wasserstoff bzw. Stickstoff gespült wurde.

Brom-Bromid-Elektrode

Als positive Elektrode (Brom-Bromid-Elektrode) diente eine mit Kohlefasern beschichtete Kohle-Kunststoff-Verbundelektrode (3 cm² geom. Oberfläche) mit einem Silbernetz als Ableitung (Abb. 1). Derartige Elektroden werden in Zink-Brom-Batterien als monopolare Endelektroden verwendet.

Elektrolyt

Die Versuche wurden zum Teil in 6 N H₂SO₄, hauptsächlich aber in bromwasserstoffsauren KBr-Lösungen (pH 1 bzw. pH 0) mit folgender Zusammensetzung bei 20 und 40 °C durchgeführt:

Elektrolyt I:

- 1 mol/l KBr
- 0.1 mol/l HBr (pH = 1)
- 0.5 mol/l N-Methyläthylmorpholiniumbromid
- 0.5 mol/l N-Methyläthylpyrrolidiniumbromid.

Elektrolyt II:

- 1 mol/l HBr (pH = 0), sonst wie Elektrolyt I.

Bei Bromzusatz (Überschuß) wurde die Konzentration an aktivem Brom in Elektrolyt I und II durch Gleichgewichtseinstellung zwischen dem gebildeten Polybromidkomplex und der wäßrigen Phase auf etwa 0.01 mol/l abgesenkt.

Messungen und Ergebnisse

Elektrochemische Messungen

Die Untersuchungen befaßten sich mit den folgenden, für den Betrieb technisch brauchbarer H₂/Br₂-Zellen wesentlichen Aspekten:

1. Elektrochemisches Verhalten von Wolframkarbid als Katalysator für die Oxidation von Wasserstoff in Schwefelsäure und bromfreier HBr-Lösung.
2. Aktivität von Wolframkarbid für die Reduktion von Brom.
3. Aktivität von Wolframkarbid für die Oxidation von Wasserstoff in Gegenwart von Brom.
4. Aktivität der Kohle-Kunststoff-Verbundelektroden (KKV) für die Reduktion bzw. Oxidation von Wasserstoff.
5. Aktivität der KKV-Elektroden für die Oxidation von Bromid und die Reduktion von Brom in zweiphasigen Elektrolyten (Emulsion aus wäßriger Lösung und Polybromidkomplex).
6. Verhalten der Elektroden im Dauerbetrieb und Beständigkeit der eingesetzten Materialien gegen Brom und stark saure Elektrolyte.

Als Stromversorgung für die Aufnahme der stationären Stromdichte-Potentialkurven diente ein elektronischer Potentiostat Jaisle 2500 T in galvanostatischer Schaltung. Die Potentialmessung er-

folgte mit einem Jaissle FET mV-Meter gegen die GMSE als Bezugs elektrode, bei den Abschaltmessungen zur Kompensation des IR-Anteils wurde ein Speicheroszilloskop Nicolet verwendet. Die Einstellung stationärer Elektrodenpotentiale erfolgte mit wenigen Ausnahmen (KKV-Elektrode als Wasserstoffelektrode) relativ rasch, in allen Fällen wurde eine Einstellzeit von mindestens 10 min pro Meßpunkt eingehalten.

Meßergebnisse

Ad 1. Zu Vergleichszwecken wurden die Stromdichte-Potentialkurven der WC-Anode in $6\text{ N H}_2\text{SO}_4$ bei 40°C aufgenommen (Abb. 2). Die Einstellung des Ruhepotentials erfolgte innerhalb von 20 min, wobei der reversible Gleichgewichtswert der Wasserstoffelektrode erreicht wurde. Die Elektrode war bis etwa 10 mA/cm^2 (Potential 100 mV/RHE) belastbar. Die Tafelbereiche erstreckten sich jeweils über ca. eine Zehnerpotenz der Belastung. Als b -Werte wurden bei kathodischem Betrieb 25 bis 30 mV pro Dekade erhalten, bei anodischem Betrieb 30 mV (40°C) und 60 mV (20°C). In analogen Versuchen mit HBr-Elektrolyt bei 20 und 40°C wurden keine wesentlichen Änderungen bezüglich Polarisation und Belastbarkeit gegenüber den Messungen in Schwefelsäure festgestellt (Abb. 2).

Ad 2. Die Wolframkarbidelektrode wurde in Gegenwart von Polybromidkomplex als Bodenkörper bei einer Konzentration an aktivem Brom in der wäßrigen Lösung von 0.01 mol/l in positiver und negativer Richtung belastet. Diese Messungen wurden mit einem Wasserstoffdruck von 0.2 bar durchgeführt, um ein Überfluten der porösen Elektrodenstruktur mit dem Elektrolyten zu vermeiden (Abb. 3). Das reversible Potential der Wasserstoffelektrode stellte sich auch in diesem Fall nach anodischer bzw. kathodischer Belastung innerhalb kurzer Zeit reproduzierbar ein. Die Meßergebnisse zeigten keine Abweichungen von den in bromfreier Lösung erhaltenen Daten.

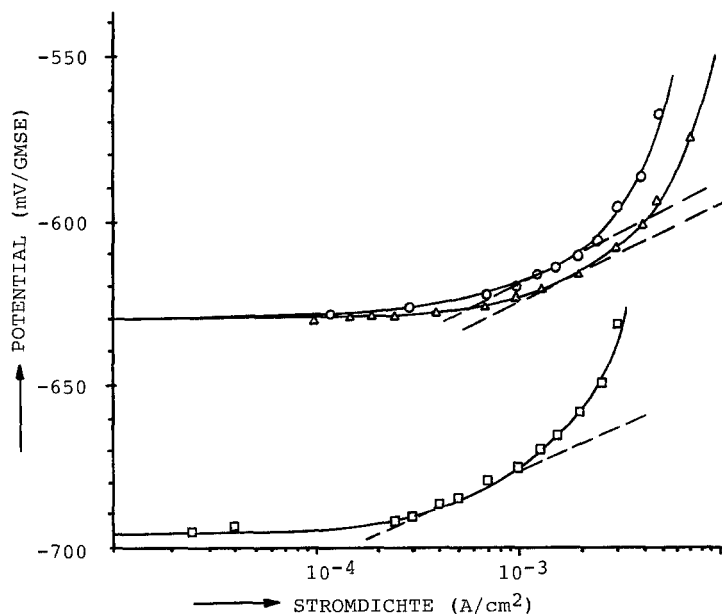


Abb. 2. Anodische Oxidation von Wasserstoff an WC in verschiedenen Elektrolyten: Δ $6\text{ N H}_2\text{SO}_4$; \circ Elektrolyt II ($\text{pH}=0$); \square Elektrolyt I ($\text{pH}=1$); Temperatur: 40°C

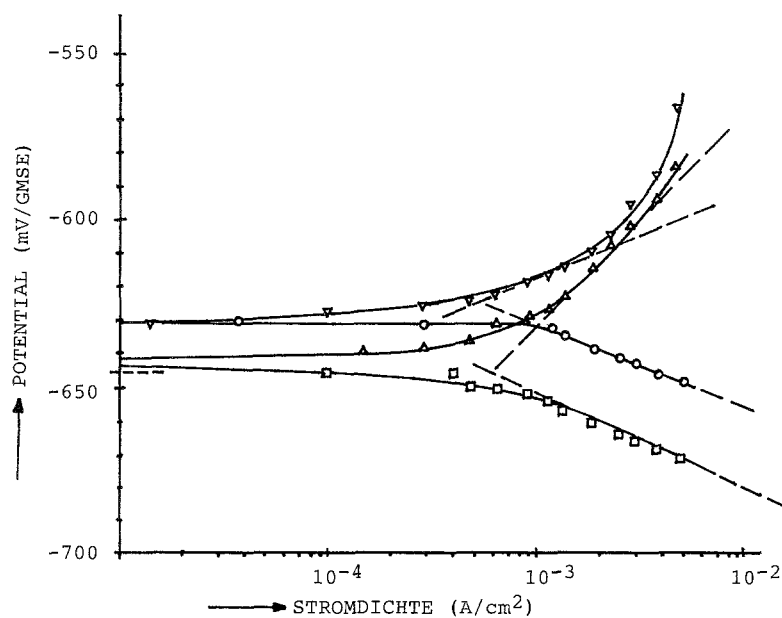


Abb. 3. WC-Elektrode. 18 °C; Δ anodisch; \square kathodisch. 40 °C; ∇ anodisch; \circ kathodisch. Elektrolyt: II ($pH=0$) + Br_2 ; IR-kompensierte Potentialmessung

Ad 3. Es wurden an der WC-Elektrode Versuche in bromhaltiger Lösung unter Reinststickstoff durchgeführt, um das Verhalten der WC-Elektrode gegenüber der Oxidation und Reduktion von Bromid bzw. Brom bei Abwesenheit von H_2 zu untersuchen. Durch die Verwendung eines Inertgases sollte die vorwiegend potentialbestimmende Reaktion (Wasserstoffoxidation) unterdrückt und gleichzeitig ein Kontakt des bromhaltigen Elektrolyten mit der metallischen Stromableitung (Au, Pt) vermieden werden. Die Elektroden waren weder in positiver noch negativer Richtung merklich belastbar. Das Ruhepotential blieb auch nach langen Wartezeiten undefiniert, d.h., das reversible Potential der Bromelektrode stellte sich auch über einen längeren Versuchszeitraum nicht ein. Die WC-Elektrode erwies sich gegenüber den Reaktionen der Brom-Bromid-Redoxelektrode als inaktiv. Die neuerliche Zufuhr von Wasserstoff zur WC-Elektrode bewirkte die rasche Wiedereinstellung des reversiblen Wasserstoffpotentials.

Ad 4. Für die Untersuchung der Oxidation von Wasserstoff an Kohle-Kunststoff-Verbundelektroden wurde als H_2 -entwickelnde Gegenelektrode zur KKV-Elektrode eine WC-Kathode eingesetzt. Die KKV-Elektrode wurde während der Versuche mit Wasserstoff gespült. Obwohl nach langer Einstellzeit annähernd das Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode erhalten wurde, zeigte sich bereits bei geringer Belastung ($10 \mu A/cm^2$) eine hohe anodische Polarisierung ($> 1 V$). Die Aufnahme stationärer Stromdichte-Potentialkurven war daher nicht durchführbar. Ähnliche Probleme ergaben sich beim Versuch, in bromfreier Lösung an einer KKV-Elektrode als H_2 -Elektrode kathodische Kennlinien zu ermitteln. Stationäre Werte wurden nur durch Einhaltung außerordentlich langer Wartezeiten (1–2 h pro Meßpunkt) oder nach kathodischer Vorbelastung von 30 min bei Stromdichten von $10 mA/cm^2$ erzielt (Abb. 4). Wie eingehende Untersuchungen zeigten, ist die durch diese Vorbehandlung erreichte Aktivitätssteigerung auf die kathodische Abschei-

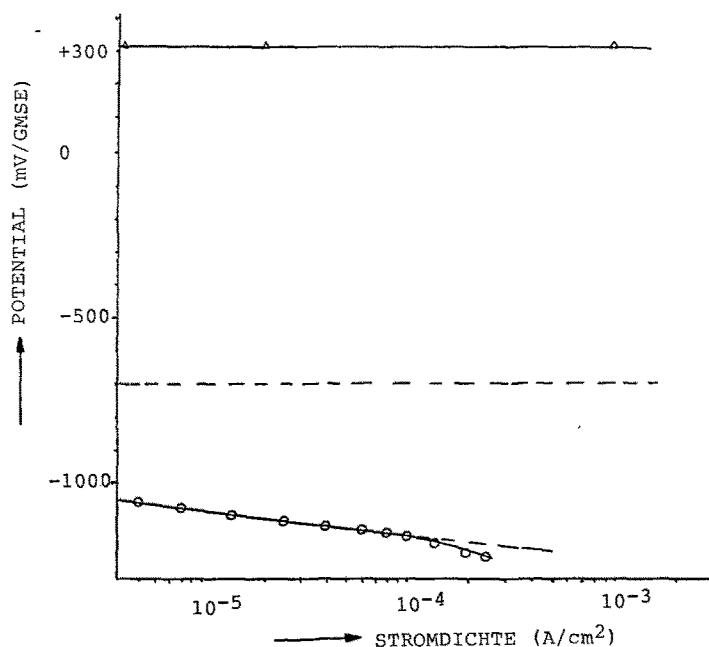


Abb. 4. KKV-Elektrode als Kathode. \circ Wasserstoffabscheidung; \triangle Bromreduktion; Elektrolyt I ($pH=1$); Temperatur: 20°C

derung von Spuren metallischer Verunreinigungen aus dem Elektrolyten zurückzuführen. Die Anwesenheit von Fe konnte analytisch nachgewiesen werden. In elektrolytisch vorgereinigten Lösungen konnte keine Aktivität der KKV-Elektroden für die Wasserstoffabscheidung nachgewiesen werden.

Ad 5. An aktivierten KKV-Elektroden laufen die Oxidation und Reduktion von Bromid bzw. Brom mit hoher Geschwindigkeit ab. Bei Bromzusatz stellte sich rasch ein Ruhepotential von $+320\text{ mV/GMSE}$ (rev. Potential der Bromelektrode $+343\text{ mV/GMSE}$, berechnet für $c_{\text{Br}^-} = 2.1\text{ mol/l}$, $c_{\text{Br}_2} = 0.01\text{ mol/l}$) ein. Die beobachteten, außerordentlich geringen Polarisationserscheinungen standen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Messungen [5] (Abb. 4). Die Anwesenheit von Wasserstoff (H_2 -Spülung) führte zu keiner Beeinflussung des anodischen Verhaltens, ferner wurden keine Veränderungen des Ruhepotentials ($+320\text{ mV/RHE}$) infolge von Mischpotentialen beobachtet. Wasserstoffentwicklung ist bei kathodischem Betrieb wegen der weitaus positiveren Potentiallage (ca. 1 V) dieser Reaktion (Bromreduktion) gegenüber der Wasserstoffelektrode unter den gegebenen Bedingungen ($pH = 0$ bis 1) auszuschließen.

Ad 6. Wolframkarbid zeigte eine ausreichende Beständigkeit gegen H_2SO_4 und Bromwasserstoffsäure im Potentialbereich bis $+500\text{ mV/RHE}$. Bei Anwesenheit von Brom oder komplexbildenden Zusätzen besteht jedoch grundsätzlich die Möglichkeit eines korrosiven Angriffs. Während eines Versuchszeitraums von ca. 3000 h war die Elektrode bei 20 und 40°C einer Konzentration von etwa 0.01 mol/l Br_2 bei einer anodischen Belastung von 0.5 mA/cm^2 ausgesetzt. Diese Dauerversuche bewirkten weder ein Veränderung der Oberflächenstruktur durch korrosiven Angriff noch eine Beeinträchtigung des elektrochemischen Verhaltens. Das an der Bromelektrode verwendete KKV-Material zeigte in diesem Zeitraum ebenfalls keine

Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften und zufriedenstellende Stabilität.

Diskussion

1. Die katalytische Aktivität von WC für die Oxidation bzw. Reduktion von Wasserstoff wird durch die Anwesenheit von Brom bzw. Bromid im Elektrolyten nicht beeinträchtigt. Im Gegensatz zu Platin wird an WC offenbar keine Inhibition der Elektrodenreaktionen durch Bromidionen hervorgerufen.

2. Die Auswertung der Strom-Spannungskurven, die in Anwesenheit von Brom an WC aufgenommen wurden, zeigte eine ausgeprägte Inaktivität des Elektrodenmaterials gegenüber der Oxidation und Reduktion von Bromid bzw. Brom. Die hohe Selektivität von Wolframkarbid als Elektrokatalysator für die Oxidation von Wasserstoff in sauren Elektrolyten bei Anwesenheit von Brom läßt den Einsatz dieses Katalysators in Wasserstoff-Brom-Zellen als vorteilhaft erscheinen. Ein Nachteil besteht allerdings in der gegenüber nichtselektiven Katalysatoren, wie z.B. Platin, geringeren katalytischen Aktivität.

3. Die Auswertung der galvanostatischen Stromdichte-Potentialkurven mit b -Werten von 30 mV weist bei anodischer wie auch kathodischer Reaktionsrichtung auf das Vorliegen eines Reaktionsweges nach dem Volmer-Tafel-Mechanismus [1, 2] mit einer Hemmung der Tafelreaktion hin.

Keine eindeutige Interpretation kann hinsichtlich des b -Wertes von 60 mV der anodischen Tafelgeraden bei 20 °C (Elektrolyt II, $pH = 0$) gegeben werden. Der definierte (und reproduzierbare) Wechsel des Anstieges des Tafelbereiches weist grundsätzlich auf eine Veränderung der Kinetik bzw. des Mechanismus der ablaufenden Reaktion hin. Zum Beispiel erscheint ein zunehmender Einfluß der Durchtrittshemmung mit sinkender Temperatur infolge der geringen Temperaturabhängigkeit der Stromdichte-Potentialkurven im Tafelbereich (Hemmung der Tafelreaktion) plausibel.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß sich an Dreiphasengrenzelektroden (Gasdiffusionselektroden) der kathodische und anodische Reaktionsablauf in wesentlichen Punkten unterscheiden: Die kathodische Wasserstoffabscheidung kann ausschließlich an der Zweiphasengrenze benetzter Teile der Elektrodenoberfläche bzw. elektrolytgefüllter Poren erfolgen, während die der anodischen Oxidation von Wasserstoff vorgelagerte dissoziative Chemisorption von Wasserstoff auch an unbenetzten Zonen der Elektrode stattfindet. Die Oberflächendiffusion an die aktiven, elektrolytbenetzten Zentren läuft im allgemeinen mit hoher Geschwindigkeit ab.

Insgesamt können derartige, mit der Elektrodenstruktur in Zusammenhang stehende Faktoren zu einem gegenüber der kathodischen Reaktion abweichenden Verhalten führen.

4. Obwohl bei gehemmter Tafelreaktion die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom pH -Wert sein sollte, wurde bei Erhöhung der Acidität (von pH 1 auf pH 0) eine Abnahme der Polarisation beobachtet (Abb. 2). Dieser Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit könnte auf die geänderte Elektrolytzusammensetzung und die dadurch verursachte Änderung der spezifischen Adsorption von Anionen zurückzuführen sein. Bei Hemmung der Tafelreaktion kann unter bestimmten Voraussetzungen ein b -Wert von $60 \text{ mV}/(1 - \alpha)$ bei höherer Polarisation erhalten werden [1], wobei bei geringerer Belastung ein Wert von 30 mV auftreten sollte [1]. Ein

solcher Verlauf der Tafelbereiche mit zwei Abschnitten verschiedener Neigung konnte allerdings bei diesen Versuchen nicht gefunden werden.

Ergebnisse früherer kathodischer und anodischer Messungen an glattem Wolframkarbid zeigen gute Übereinstimmung mit den vorliegenden Daten. Sie lieferten ebenfalls Hinweise auf das Vorliegen einer Hemmung der Tafel-Reaktion, wobei reaktionsbedingte Grenzströme beobachtet werden konnten [3].

5. Die an KKV-Elektroden durchgeführten Messungen zeigten deren hohe katalytische Aktivität für die Oxidation und Reduktion von Bromid bzw. Brom bei gleichzeitiger Inaktivität gegenüber den Reaktionen der Wasserstoffelektrode. Weder bei anodischem noch bei kathodischem Betrieb wurden an diesen Elektroden Mischpotentiale als Hinweis auf den Ablauf von Nebenreaktionen beobachtet. Die für den Einsatz in einem H_2/Br_2 -Speicherelement geforderte Aktivität wie auch Selektivität der Bromelektrode wird durch die Verwendung von aktivierten KKV-Elektroden in ausreichendem Maß gewährleistet.

6. Der Einfluß der Temperatur: Das anodische Verhalten der WC-Elektrode zwischen 20 und 40 °C zeigte einen relativ geringen Einfluß der Temperatur. Die Bestimmung einer „formalen“ Aktivierungsenthalpie aus der Temperaturabhängigkeit der anodischen Stromdichte bei konstantem Potential (Tafelbereich) ergab in guter Übereinstimmung mit der Literatur [10, 15] für ΔH_{akt} einen Wert von 30 kJ/mol. Diese Vorgangsweise zur direkten Charakterisierung der Reaktionshemmung besitzt nur eine beschränkte Gültigkeit, weist aber auf eine geringe Hemmung der Tafelreaktion hin. Eine exakte Erfassung von ΔH_{akt} aus der Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgrenzstroms war im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht durchführbar.

Zusammenfassend lassen die experimentellen Befunde den Betrieb einer leistungsfähigen HBr-Zelle unter Verwendung von Wolframkarbid- und KKV-Elektroden als realisierbar erscheinen. Der entscheidende Vorteil liegt dabei in einer besonders einfachen Zellkonstruktion, da wegen der Selektivität der Elektroden auf eine Trennung der Elektrolyträume verzichtet werden kann. Vordringlich sind Entwicklungsarbeiten mit dem Ziel einer weiteren Steigerung der elektrochemischen Aktivität der Wolframkarbidkatalysatoren.

Dank

Die Autoren danken Herrn Prof. K. Wiesener, TU Dresden, sowie der Studiengesellschaft für Energiespeicher und Antriebssysteme S.E.A., Mürzzuschlag, für die Bereitstellung von Versuchsmaterial.

Literatur

- [1] Vetter K. J. (1961) *Angew. Chem.* **73**: 277
- [2] Breiter M., Clamroth R. (1954) *Z. Elektrochem.* **58**: 493
- [3] Fleischmann R., Böhm H. (1977) *Electrochim. Acta* **22**: 1123
- [4] Nikolova V., Möbius A. (1987) *J. Appl. Electrochem.* **17**: 322
- [5] Fabjan C., Hirss G. (1986) *Dechema Monogr.* **102**: 149
- [6] Gross S. (1984) *Sci. Tech. Aerosp. Rep.* N84-13671
- [7] Cnobloch H., Hoehne K. (1985) *Dechema Monogr.* **98**: 341
- [8] Hagedorn N. H. (1985) *NASA Conf. Publ.* 2434, pp. 13-18
- [9] Kawamura T. (1988) *Jpn. Pat.*, JP63/91959
- [10] McAlister A. J., Cohen M. I. (1980) *Electrochim. Acta* **25**: 1685

- [11] Mair H., Roth S., Gilg R. (1986) Elektrisch leitende Kunststoffe. Hanser, München
- [12] Kosek J., LaConti A. (1987) NASA Conf. Publ. 2484, p. 127
- [13] Fabjan C., Kordesch K. (1987) Dechema Monogr. **109**: 355
- [14] Kordesch K., Wergartner A., Fabjan C., Tomazic G. (1988) Proc. Vol. 88–11, Electrochem. Soc. Inc., pp. 293–304
- [15] Sokolsky D. V., Palanker V. Sh., Baybatyrov E. N. (1975) Electrochim. Acta **20**: 71
- [16] Will F. G. (1982) Assessment of Research Needs for Advanced Battery Systems. Report of the Committee on Battery Materials Technology, Pub. NMAB-390. National Academy Press, Washington D.C., pp. 45–58

Eingegangen 21. Februar 1990. Umgearbeitet 20. Juni 1990. Angenommen 3. Juli 1990.