

Über den Diaphragmenwiderstand von porösen Nickelschichten

VON BIRGIT KÖHLER und AUGUST WINSEL

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 19 a, 602—610 [1964]; eingegangen am 4. Februar 1964)

Herrn Professor Dr. E. JUSTI zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Diaphragmenwiderstand poröser Nickelschichten, wie sie in Gas-Diffusionselektroden Verwendung finden, wird als Funktion des Potentials zusammen mit dem Strömungswiderstand gemessen. Ein Teil der beobachteten Widerstandsänderung kann durch die mit der Oxydation des Katalysators einhergehende Änderung des Porenvolumens erklärt werden: In der Nähe des Wasserstoffpotentials findet man infolge anodischer Oxydation des im Katalysator vorhandenen Wasserstoffs eine Vergrößerung, später infolge Bildung von Nickelhydroxyd eine Verkleinerung des Porenvolumens. Die Änderung des elektrischen Diaphragmenwiderstandes verläuft jedoch am Bildungspotential des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sprunghaft, was wahrscheinlich auf das zusätzliche Verschwinden einer vorher längs der Porenoberfläche ablaufenden Diffusion von chemisorbierten H-Atomen zurückzuführen ist.

1. Problemstellung

Bei der anodischen H_2 -Auflösung in Gasdiffusionselektroden laufen in der Nachbarschaft der sogenannten Dreiphasengrenze Elektrode/Elektrolyt/Gas eine Reihe von Prozessen ab, in deren Verlauf aus einem H_2 -Molekül unter Abgabe von Elektronen an das Elektrodenmetall zwei Hydroniumionen oder, in alkalischer Lösung, zwei im Wassermolekül gebundene H-Atome entstehen.

Voraussetzung für eine H_2 -Elektrode ist die Fähigkeit des Elektrodenmetalles, das H_2 -Molekül zu dissoziieren und die dabei entstehenden H-Atome zu chemisorbieren oder zu lösen. Man kann dieser Voraussetzung durch Annahme einer Chemisorptionsphase (σ -Phase) Rechnung tragen, die sich entlang der inneren Oberfläche erstreckt und in der H-Atome unter dem Einfluß eines Konzentrationsgefälles wandern können¹⁻³. Da die σ -Phase das Elektrodenmetall in seinem Verhalten gegenüber Wasserstoff repräsentieren soll, müssen wir ihr die gleiche Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials der chemisorbierten H-Atome und den gleichen Diffusionskoeffizienten zuordnen, wie wir sie für die Oberfläche des betreffenden Metalls messen. Nimmt das Elektrodenmetall, wie zum Beispiel Palladium oder Raney-Nickel, größere Wasserstoffmengen auf, so können wir als σ -Phase diejenigen Schichten der Oberfläche des Metalls ansehen, die an dem Transportvorgang der H-Atome maßgeblich beteiligt sind (s. Anm. 2, 3). In der Nachbarschaft der Dreiphasen-

grenze geht der Elektrolyt von dem sich innerhalb jeder Pore ausbildenden Flüssigkeitsfaden (Bereich I in Abb. 1) in den Benetzungsfilm oberhalb des Meniskus über, durch den die Porenwand vom Gas abgetrennt ist (Bereich III). Den die Dreiphasengrenze enthaltenden Übergangsbereich II haben wir ebenfalls in Abb. 1 eingezeichnet.

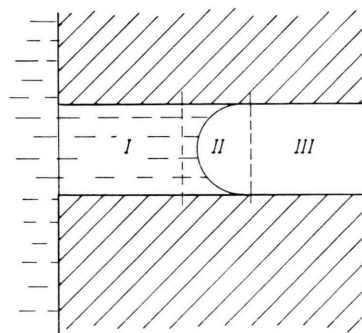


Abb. 1. Stromliefernde Pore einer Gas-Diffusions-Elektrode. I: elektrolytgefüllter Bereich; II: Nachbarschaft der Dreiphasengrenze; III: gasgefüllter Bereich.

Auf Grund dieses Modells kann man sich folgende Teilschritte bei der Reaktion des Wasserstoffmoleküls überlegen:

1. Wasserstoffmoleküle diffundieren durch den adhärierenden Flüssigkeitsfilm zur σ -Phase und werden dort in H-Atome aufgespalten. Dieser Vorgang verläuft nur im Bereich I genügend schnell, weil im Bereich II und III die Diffusionslängen zu groß sind.

¹ A. WINSEL, Dissertation, Techn. Hochschule Braunschweig 1957.

² E. JUSTI, M. PILKUH, W. SCHEIBE u. A. WINSEL, Abh. d. Akad. d. Wiss. u. d. Lit., Mainz, 8, 615 [1959].

³ E. JUSTI u. A. WINSEL, Kalte Verbrennung — Fuel Cells, Steiner-Verlag, Wiesbaden 1962.



2. Die H-Atome wandern in der σ -Phase unter dem Einfluß eines Konzentrationsgefälles in den Bereich II, wo sie unter Zurücklassung von Elektronen eventuell nach dem Schema des prototropischen Überganges⁴ in den Elektrolyten durchtreten.

3. Die aus dem H₂-Molekül gebildeten und an einem bestimmten Platz der σ -Phase im Bereich III chemisorbierten H-Atome unterliegen der Durchtrittsreaktion an Ort und Stelle, so daß der benetzende Elektrolytfilm den Ladungs- und Stofftransport zur Dreiphasengrenze in Bereich II übernimmt.

Mit Ausnahme des letztgenannten Vorgangs sind alle übrigen theoretisch untersucht, doch ist es meist sehr schwer, aus den Experimenten die Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen und damit deren Einfluß auf die Ergiebigkeit der Wasserstoffelektrode zu ermitteln.

Ist der geschilderte elektrolytische Transport im Benetzungsfilm geschwindigkeitsbestimmend, so sollte sich das ähnlich auswirken wie eine Konzentrationspolarisation im Elektrolytfaden im Bereich I. Eine derartige Möglichkeit wurde kürzlich zur Deutung von Messungen an DSK-Schichten herangezogen⁵. Wir wollen aber diesen Fall hier ausschließen.

Als logische Folge der in dem geschilderten Modell enthaltenen Voraussetzungen ergibt sich, daß der Diaphragmenwiderstand einer Wasserstoff-Diffusionselektrode, die ganz mit Elektrolyt erfüllt ist, eine Funktion des Elektrodenpotentials sein muß^{2,3}. Der Diaphragmenleitwert besteht nämlich aus dem OHMSchen Leitwert des Elektrolyten in den Poren und einem parallelgeschalteten Diffusionsleitwert, durch den bei ungehemmter Durchtrittsreaktion der nichtelektrische Transport der H-Atome in der Chemisorptionsphase und eventuell der H₂-Moleküle im Elektrolyten berücksichtigt wird. Während der Leitwert des Elektrolyten vom Potential unabhängig ist, wird der Diffusionsleitwert nur in der Nähe des H₂-Potentials von Null verschieden sein, so daß sich insgesamt eine Potentialabhängigkeit des Diaphragmenwiderstandes messen lassen sollte.

Da bei der Be- und Entladung der Elektrodenoberfläche, die man zur Veränderung des Potentials durchführen muß, entweder Materie von der Oberfläche abgebaut oder aufgetragen wird, ändert sich das Porenvolumen der porösen Elektrode. Damit ist

ebenfalls eine Änderung des elektrischen Widerstandes verbunden, die im Gegensatz zur Diffusion weniger eine Funktion des Potentials als vielmehr eine Funktion der Ladung ist.

Zum anderen haben wir die experimentelle Erfahrung gemacht, daß Doppelschichtelektroden³ weniger belastbar sind und höhere Polarisationen aufweisen als Einschichtelektroden. Dieser Sachverhalt kann nur so verstanden werden, daß die Deckschicht durch Behinderung des Stoffaustausches zwischen der Dreiphasengrenze und dem Elektrolytinneren die Grenzstromdichte beeinflusst und nicht nur eine Vergrößerung des OHMSchen Widerstandes hervorruft, wie es bei Vernachlässigung von Diffusionseffekten zu erwarten wäre. Daher ist es auch vom Standpunkt der Elektrodenentwicklung wünschenswert, daß das Verhalten von mit Elektrolyt erfüllten DSK-Schichten näher untersucht wird.

2. Versuchsaufbau

2.1 Die Zelle

Der Aufbau der auf eine Konstruktion von MUND⁶ zurückgehenden Meßzelle ist in Abb. 2 im Schnitt dargestellt. Sie besteht aus zwei Polyäthylenkörpern K₁ und K₂, in die je eine H₂-Ventilelektrode^{2,3,7} von 40 mm Durchmesser mit Hilfe einer Rundschnurring-

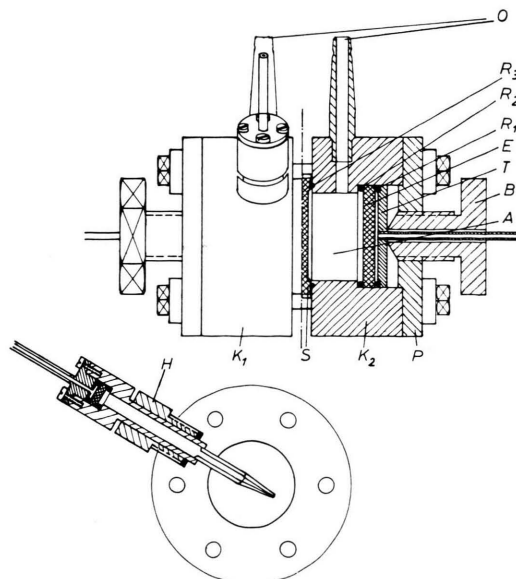


Abb. 2. Schnittzeichnung der Meßzelle.

⁴ S. GLASSSTONE, K. J. LAIDLER u. H. EYRING, The Theorie of Rate Processes, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1941.

⁵ A. WINSEL, Advanced Energy Conversion 3, 427 [1963].

⁶ K. MUND, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Braunschweig 1963.

dichtung eingesetzt ist. Der Andruck des oberen Dichtungsringes R_1 auf die Elektrode E und der Elektrode auf den unteren Dichtungsring R_2 erfolgt mit Hilfe des Andrucktellers T, der selbst durch den Schraubbolzen B aufgedrückt wird. Als Widerlager für den Spannbolzen dient die Abdeckplatte P. Die Gaszuführung erfolgt durch ein Nickelrohr, das durch die Mittelbohrung des Schraubbolzens in den Andruckteller eingeführt ist.

Zwischen die beiden Polyäthylenkörper wird die zu messende Elektrodenschicht S gebracht. Die Dichtung der zum Beispiel in Plexiglas eingepreßten Schicht erfolgt ebenfalls durch Rundschnurringe R_3 und R_4 .

Die beiden Polyäthylenkörper enthalten Bohrungen, in die mittels Stopfbuchsendichtungen Elektrodenhalter H aus Plexiglas für kleine H_2 -Ventilelektroden eingeschraubt werden können. Diese dienen als Referenzelektroden; ihre LUGGIN-Kapillaren münden von beiden Seiten unmittelbar vor der zu messenden Schicht S.

2.2 Der Elektrolytkreislauf

In jeden der beiden Polyäthylenkörper ist eine Olive O eingeschraubt, mit deren Hilfe der Elektrolyt unter dem Einfluß eines Druckgefälles durch die beiden Elektrolyträume A und B und die DSK-Schicht S hindurchgespült werden kann. Das geschieht immer während der Messung, indem abwechselnd die eine oder die andere Vorratsflasche V_1 bzw. V_2 an eine Stickstoffleitung angeschlossen und unter leichtem Überdruck gesetzt wird (Abb. 3).

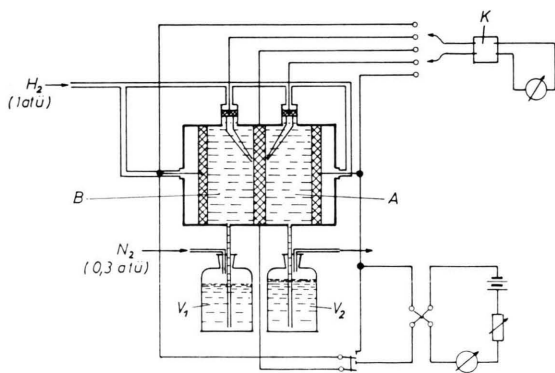


Abb. 3. Meßanordnung mit elektrischem Meßkreis und Verlauf der Gas- und Elektrolytflüsse.

2.3 Der elektrische Meßkreis

In Abb. 3 ist außerdem der elektrische Meßkreis eingezeichnet. Wegen des symmetrischen Aufbaus der Zelle können Anode und Kathode vertauscht werden. Da Ventilelektroden reversible Wasserstoff-Elektroden sind, die bei Stromumkehr auch die Gasströmung umkehren, haben wir es mit einer reversiblen Meßzelle zu tun, in der keine störenden Gasblasen auftreten³.

Der Spannungsabfall, den der eingestellte Gleichstrom an der DSK-Schicht erzeugt, wird mit Hilfe der beiden Referenzelektroden über einen Knick-Ver-

stärker gemessen. Auch die Messung der Potentiale der übrigen Elektroden gegen die Referenzelektroden erfolgt mittels des Knick-Verstärkers. Zur Veränderung des Ruhepotentials muß man die DSK-Schicht ent- oder beladen. Zu diesem Zweck wird sie als Anode bzw. Kathode gegen die dann parallelgeschalteten Ventilelektroden belastet. Die Temperaturmessung erfolgt im Thermostatenbad, in dem sich die Zelle und die Vorratsflaschen V_1 und V_2 befinden. Der die Zelle verlassende Elektrolyt durchfließt eine Widerstandsmeßzelle zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes.

Alle Elektroden sind an die gleiche H_2 -Druckleitung angeschlossen.

Zu Beginn einer Versuchsreihe werden die beiden LUGGIN-Kapillaren auf minimalen Abstand von der DSK-Schicht eingestellt, und der miterfaßte Elektrolytwiderstand außerhalb der DSK-Schicht wird aus Spannungsabfall und Stromstärke eines 500 Hz-Wechselstromes bestimmt.

2.4 Die Elektroden

Als Anode und Kathode sowie als Referenzelektroden wurden Ventilelektroden verwendet, wobei die kleinen Referenzelektroden von 10 mm Durchmesser aus solchen mit 40 mm Durchmesser herausgeschnitten wurden. Die Herstellung der Elektroden erfolgte durch Heißpressen bei 400°C mit 20 t Preßlast in einer Matrize von 40 mm Durchmesser. Für die Deckschicht wurden 1,5 g einer Mischung von 1 Gew.-Tl. Raney-Kupfer-Legierung mit 2 Gew.-Tln. Elektrolytkupferpulver verwendet, als Arbeitsschicht eine Mischung aus 1 Gew.-Tl. Raney-Nickel-Legierung mit 1,5 Gew.-Tln. Carbonyl-Nickel-Pulver. Die Raney-Kupfer-Legierung der Deckschicht enthielt je 50 Gew.-Proz. Kupfer und Aluminium und hatte eine Korngröße $< 42 \mu$; die Raney-Nickel-Legierung bestand zu je 50 Gew.-Proz. aus Nickel und Aluminium und hatte eine Korngröße zwischen 40 und 55μ .

Die Elektroden wurden in üblicher Weise in heißer KOH aktiviert³.

2.5 Die DSK-Schicht

Zur Ermittlung der Oberflächendiffusion wäre es vielleicht zweckmäßig, Sinterkörper aus Platinpulver zu untersuchen. Wir verfolgen jedoch mit unseren Messungen den Zweck, gleichzeitig technisch wichtige Informationen über den Elektrodenaufbau zu erlangen. Deshalb wurden bisher nur poröse Nickelschichten mit eingebetteten Raney-Skelett-Körpern, sogenannte DSK-Schichten, untersucht, wie sie in unseren Knallgaszellen als Wasserstoff-Diffusionselektroden Verwendung finden. Im Zuge dieser Aufgabe wurden verschiedene hergestellte Schichten ausgemessen, deren unterschiedliche Zusammensetzung in diesem Zusammenhang nicht von Interesse ist, so daß wir uns auf die Angabe der Herstellungsdaten einer repräsentativen Schicht beschränken: Heißgepreßte Arbeitsschicht einer Mischung aus 1 Gew.-Tl. Raney-Nickel-Legierung ($40-55 \mu$) und 1,5 Gew.-Tln. Carbonyl-Nickel-Pulver; heißgepreßt bei 400°C mit 20 t in einer Matrize von 40 mm Durchmesser.

⁷ K. H. FRIESE, E. JUSTI u. A. WINSEL, DPA nm. R 22803 IV a/21 b, 1958.

3. Versuchsdurchführung und Versuchsergebnisse

In einer ersten Versuchsreihe war zu klären, ob für den Spannungsabfall am Diaphragmenwiderstand das OHMSche Gesetz gültig ist. Zu diesem Zweck wurden für Ströme bis 500 mA bei konstanter Elektrodenladung die Spannungsabfälle ermittelt.

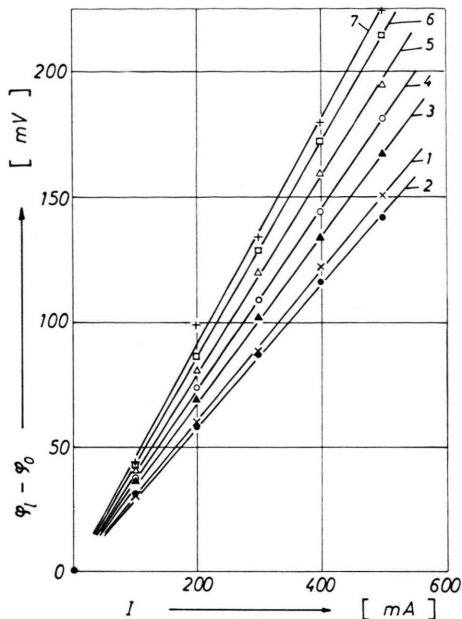


Abb. 4. Spannungsabfall $\varphi - \varphi_0$ der Schicht als Funktion des Stromes I ; Parameter ist das Schichtpotential.

Nach jeder Aufnahme einer derartigen Strom-Spannungs-Charakteristik wurde die Schicht durch anodische oder kathodische Belastung ent- oder beladen und nach einer gewissen Wartezeit eine neue Charakteristik aufgenommen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 4 dargestellt. Die ermittelten Kurven sind gerade Linien, deren Steigungen den Widerstand der DSK-Schicht und der von den Sonden miterfaßten Elektrolytstrecke angeben. Zieht man von diesem Widerstandswert den gemessenen Wechselstromwiderstand bei 500 Hz ab, so ist die Differenz gleich dem Diaphragmenwiderstand der DSK-Schicht.

Nachdem für den gesamten Potentialbereich die Gültigkeit des OHMSchen Gesetzes nachgewiesen war, wurden alle Messungen des Widerstandes mit konstantem Strom durchgeführt. Der Widerstand der DSK-Schicht wurde dann nach dem OHMSchen Gesetz aus der Spannung zwischen den beiden Referenz-

elektroden ermittelt. Auf diese Weise kann die Versuchsdauer für jede Schicht auf das notwendige Maß verringert werden; sie beträgt dennoch wegen der Wartezeit zur Einstellung des Gleichgewichtspotentials nach einer Ent- oder Beladung für jede Meßreihe einige Wochen.

Eine weitere Messung sollte Aufschluß über das Vorhandensein elektrokinetischer Effekte in der DKS-Schicht geben. Deshalb wurde einmal an der unbelasteten und dann an der belasteten Schicht die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten in Stärke und Richtung variiert. Innerhalb der 0,2 mV betragenden Ablesegenauigkeit war kein Einfluß der Elektrolytströmung feststellbar. Daraus darf geschlossen werden, daß elektrokinetische Effekte im Bereich konzentrierter KOH-Lösungen nicht in Erscheinung treten.

In Abb. 5 sind die Widerstandswerte R der DKS-Schicht, wie sie aus den Steigungen der Geraden in Abb. 4 ermittelt wurden, als Funktion des Elektrodenpotentials φ aufgetragen. Kurve 1 zeigt den Widerstand als Funktion des Potentials der Elektrode im stromlosen Zustand. Bei Kurve 2 ist der Widerstand als Funktion des Potentials aufgetragen, das die Schicht gegen die Referenzelektrode auf der Anodenseite bei 300 mA Stromdurchgang hatte. Entsprechend zeigt Kurve 3 den Widerstand bezogen auf das Potential der Schicht gegen die Referenzelektrode auf der Kathodenseite bei 300 mA.

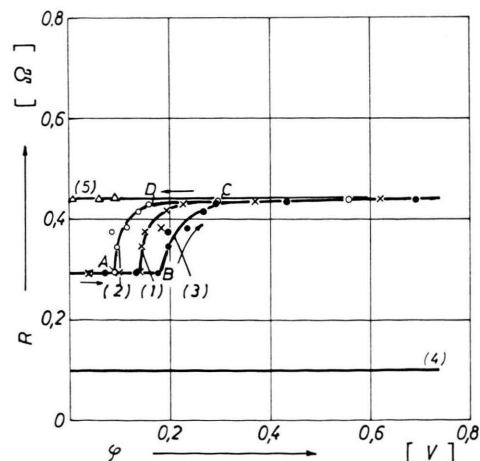


Abb. 5. Schichtwiderstand R als Funktion des Schichtpotentials φ ; Kurve 1 gibt den Verlauf als Funktion des Ruhepotentials, Kurve 2 bzw. 3 als Funktion des Potentials auf der negativen bzw. positiven Seite der Schicht bei 300 mA Stromdurchgang; Kurve 5 zeigt die Hysterese.

Der Wechselstromwiderstand von Sonde zu Sonde bei 500 Hz betrug 100 m Ω . Da der Wechselstrom in die Schicht nicht eindringt, sondern von der metallisch leitenden Matrix kurzgeschlossen wird, ist der Wechselstromwiderstand im wesentlichen durch den von den Referenzelektroden miterfaßten elektrolytischen Ausbreitungswiderstand außerhalb der Schicht gegeben.

Die Differenz zwischen Gleich- und Wechselstromwiderstand liefert also den Diaphragmenwiderstand der Schicht, den wir somit aus dem Abstand der Kurve 1 von der Geraden 4 in Abb. 5 erhalten. Für Elektrodenpotentiale in der Nähe des reversiblen H₂-Potentials erhält man rund 190 m Ω , bei positiven Potentialen ungefähr 340 m Ω für diese DSK-Schicht.

Ermittelt man den Widerstand aus dem Spannungsabfall bei 300 mA Stromdurchgang, so befinden sich nicht alle Bereiche der Schicht auf dem gleichen Potential. Stellt man sich vor, daß die beobachtete Widerstandsänderung bei einem definierten Sprungpotential φ_s erfolgt, so werden in einem Übergangsbereich Teile der Schicht den hohen, andere Teile den niedrigen Leitwert besitzen. Es resultiert also ein Widerstand, der sich allmählich mit dem Ruhepotential zwischen den beiden Grenzwerten verändert.

Nach Erreichen des hohen Widerstandes wurde versucht, durch kathodische Wiederaufladung den Ausgangsleitwert der Schicht zu erlangen. Wie Kurvenast 5 in Abb. 5 zeigt, gelang dies nicht. Erst nach einer erneuten Aktivierung in heißer, 5,9-n. KOH-Lösung verschwand die Hysterese. Ein späterer Versuch zeigte, daß bei der Abscheidung zuerst der elektrische Widerstand sinkt; der Strömungswiderstand folgt erst später nach.

Aus Kurve 3 in Abbildung 5 ersieht man, daß die Widerstandsänderung etwa bei dem durch den Punkt B gekennzeichneten Potential von 175 mV beginnt; aus Kurve 2 folgt, daß sie bei dem durch Punkt D gekennzeichneten Potential von 150 mV praktisch aufhört. Da auf Kurve 3 die Potentiale der positivsten, auf Kurve 2 die der negativsten Bereiche der DSK-Schicht bei 300 mA aufgezeichnet sind, sollten die Potentialwerte der Punkte B und D zusammenfallen, wenn die Widerstandsänderung bei einem definierten Potential φ_s erfolgte und die beiden LUGGIN-Kapillaren unmittelbar in den geometrischen Grenzflächen der Schicht enden würden. Berücksichtigt man den von den Sonden miterfaßten

Elektrolytwiderstand, so kann man die gegenseitige Lage der Widerstandskurven unter der Annahme eines die Schicht durchwandernden Sprungpotentials erklären, bei dem der Widerstand sich ändert. Allerdings kann man diesen Fall nur bei sehr langsamer Entladung erwarten, denn die Gleichgewichtseinstellung erfordert eine relativ lange Zeit.

Um mit einem möglichst homogenen Zustand der Oberfläche innerhalb der Schicht rechnen zu können, wurden die Messungen an einer anderen Schicht mit einem Meßstrom von 50 mA wiederholt. In Abb. 6 a ist der Widerstand R als Funktion des mittleren Potentials φ , in Abb. 6 b der Strömungswiderstand W , in Abb. 6 c die zur Einstellung des Potentials φ entnommene Ladungsmenge L und in Abb. 6 d die aus der Kurve in Abb. 6 b ermittelte Schichtkapazität $C = dL/d\varphi$ als Funktion des Potentials φ aufgetragen.

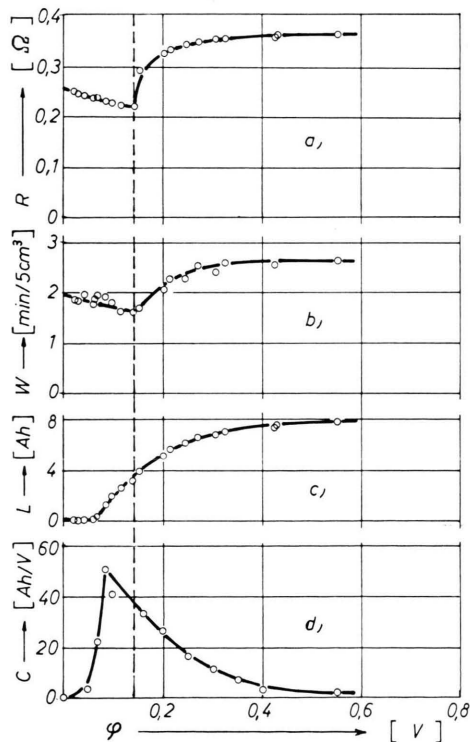
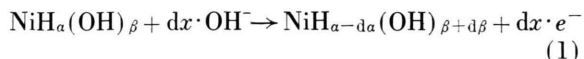


Abb. 6. a) elektrischer Widerstand R , b) Strömungswiderstand W , c) Ladung L und d) Kapazität C als Funktion des mittleren Schichtpotentials φ .

4. Diskussion der Meßergebnisse

Bei der Positivierung des Potentials der DSK-Schicht findet eine Oxydierung des Katalysators in der Weise statt, daß entweder die im Katalysator

chemisorbierten Wasserstoffatome entzogen oder die Nickelatome unter Bildung von Nickelhydroxyd oxydiert werden⁸. Schreibt man die Strukturformel des Raney-Nickels als $\text{NiH}_\alpha(\text{OH})_\beta$, so wäre zur Überführung in den durch $\alpha - d\alpha$, $\beta + d\beta$ gekennzeichneten Zustand gemäß



die Ladungsmenge $dL = e^- dx = e^- \cdot (d\alpha + d\beta)$ erforderlich. Wenn man überlegt, welchen Einfluß die anodische Oxydation auf den Diaphragmenwiderstand haben kann, so wird man zunächst an die Veränderung des Porenvolumens durch Aufwachsen einer Hydroxydschicht denken. Dieser Effekt soll zuerst untersucht werden.

Aus den Standardwerten der freien Enthalpie des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($-105,6$ kcal/mol) und des H_2O ($-56,69$ kcal/mol) findet man das Potential der reversiblen $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Elektrode zu $+170$ mV gegen die reversible H_2 -Elektrode in derselben Lösung. Da die verwendeten Referenzelektroden unter $2,3$ atm H_2 -Druck standen, verschiebt sich das auf sie bezogene $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Potential auf etwa 180 mV. Der Vergleich mit dem experimentell ermittelten Sprungpotential zeigt, daß offensichtlich die Bildung der Hydroxydschicht für den Widerstandsanstieg mitverantwortlich ist.

Das Zuwachsen der Poren als Ursache für den Widerstandsanstieg ist weniger eine Funktion des Potentials als vielmehr der der Schicht entnommenen Ladungsmenge L . L bestimmt die Vergrößerung des Schichtgerüsts bzw. die Verminderung des Porenvolumens V_p , aus der die Veränderung aller übrigen Schichteigenschaften demnach abzuleiten wäre.

Wir betrachten die poröse Schicht mit dem effektiven Porenquerschnitt q_e , der freien Elektrodenfläche Q , der Schichtdicke l , dem Porenvolumen V_p und dem spezifischen Widerstand ρ . Dann ist der Diaphragmenwiderstand

$$R = \rho l / q_e Q. \quad (2)$$

Zwischen Porenvolumen V_p und effektivem Porenquerschnitt q_e besteht die Beziehung

$$V_p = \chi q_e Q l. \quad (3)$$

Hierin berücksichtigt χ die Tatsache, daß nicht das gesamte Porenvolumen $V_p = P \cdot V$ mit $P = \chi q_e$ als

Porosität zum Transportvorgang beiträgt. χ besitzt je nach Porosität Werte zwischen 1 und 3. Zum Beispiel ist $\chi = 2$ bei einem effektiven Porenquerschnitt von $q_e = 0,25$, die Porosität also $P = 50\%$; das entspricht ungefähr den Porositätswerten der DSK-Schichten.

Durch Differentiation von Gl. (2) erhält man unter Berücksichtigung von Gl. (3)

$$\frac{1}{\chi} \frac{dV_p}{dL} = - \frac{\rho l^2}{R^2} \cdot \frac{dR}{dL}. \quad (4)$$

Wir können also aus dieser Gleichung mit Hilfe der gemessenen Werte für R und dR/dL die mit der Entladung einhergehende Volumänderung dV_p/dL ermitteln.

Zur Prüfung der Volum- bzw. Ladungsabhängigkeit wurden in Abb. 7 a der elektrische Widerstand R , in Abb. 7 b der Strömungswiderstand W und in Abb. 7 c die Volumänderung $(1/\chi)(dV_p/dL)$ als Funktion der Ladung L aufgetragen.

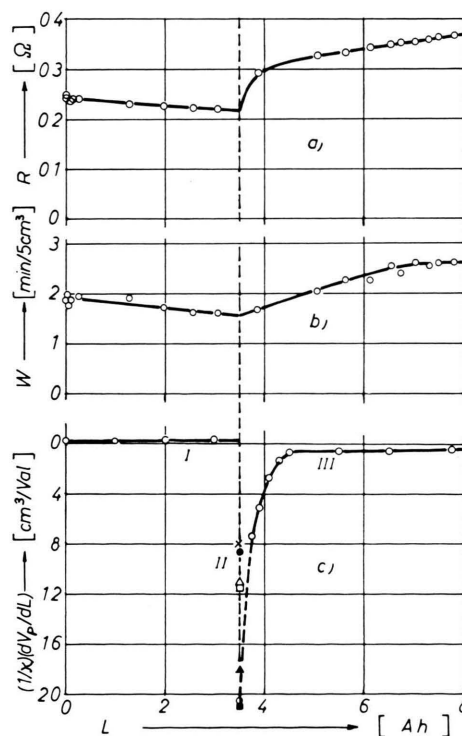


Abb. 7. a) elektrischer Widerstand R , b) Strömungswiderstand W und c) Änderung des Porenvolumens $(1/\chi)(dV_p/dL)$ als Funktion der Ladung L .

Entsprechend der Abnahme des elektrischen Widerstandes mit der Ladung während des Entzuges der ersten Hälfte der Gesamtladung beobachtet man

⁸ A. KALBERLAH u. A. WINSEL, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68** [1964], im Erscheinen.

eine Vergrößerung des Porenvolumens (Bereich I in Abb. 7 c). Diese könnte dadurch zustande kommen, daß man es in diesem Bereich mit einem Ausbau von Wasserstoff-Atomen aus dem Katalysator zu tun hat, mit dem eine eventuelle Gitteraufweitung rückgängig gemacht würde. Man findet

$$dV_p/dL \approx 0,3 \chi \text{ cm}^3/\text{val.}$$

Rechnet man mit einem Wasserstoffatom pro zwei Nickelatome, so müßte bei einem Molvolumen des Nickels von $6,59 \text{ cm}^3/\text{val}$ mit $\chi = 2$ die Gitteraufweitung 5% betragen. Derartige Gitteraufweitungen sind für viele Metalle bekannt und wurden für Nickel z. B. von JANKO⁹ und für Raney-Nickel von ORDING¹⁰ röntgenographisch ausgemessen. Beide Autoren fanden 6% Gitteraufweitung in Übereinstimmung zu dem hier abgeschätzten Wert. Dieser wird zwar immer in der gleichen Größenordnung gefunden, doch treten relativ große Schwankungen auf. Das ist verständlich, denn durch die Unterschiede bei der Aktivierung und durch die unterschiedliche Alterung können sehr verschiedene Wasserstoffgehalte auftreten*. Daß auch der Strömungswiderstand in diesem Bereich abnimmt, spricht für die Annahme einer Vergrößerung des Porenvolumens.

An der in Abb. 7 c dargestellten Kurve fällt auf, daß die Volumänderung bei der zum Sprungpotential gehörigen Ladung plötzlich ihr Vorzeichen ändert und absolut gesehen ein sehr ausgeprägtes Maximum zeigt (Bereich II). Da in Gl. (4), aus der die Funktionswerte der Kurve brechnet wurden, die Steigungen dR/dL im Knickpunkt der Widerstands-Ladungs-Kurve eingehen, ergeben sich unterschiedliche Werte für $(1/\chi)(dV_p/dL)$. Diese Werte liegen zwischen 8 und $26 \text{ cm}^3/\text{val}$; sie wurden als unterschiedlich gekennzeichnete Punkte in Abb. 7 c eingezeichnet. Mit $\chi = 2$ wird die Volumänderung dV_p/dL um den Faktor 2 bis ungefähr 6 größer als die Volumänderung bei der Nickelhydroxydbildung, für die man aus dem Molvolumen des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($22,61 \text{ cm}^3/\text{mol}$) und des Ni ($6,594 \text{ cm}^3/\text{mol}$) mit der Wertigkeit $n = 2$ ein $\Delta V/\Delta L$ von $8,01 \text{ cm}^3/\text{val}$ erhält. Man müßte hieraus folgern, daß schon nach Abscheidung von weniger als einer OH-Gruppe pro Nickelatom das $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Gitter aufgebaut wird und daß die restliche OH-Menge unter immer geringer wer-

dender Volumänderung die in diesem Gitter leer gebliebenen Plätze einnimmt. Die starke Streuung der Ergebnisse für dV_p/dL im Sprungpotential läßt jedoch vermuten, daß der große Volumeffekt durch einen anderen Vorgang vorgetäuscht wird.

Da oberhalb von 250 mV und der dazugehörigen Ladung nur noch ein ganz geringer Volumeffekt von ca. $1 \text{ cm}^3/\text{val}$ vorhanden ist (Bereich III in Abb. 7 c), kann in diesem Bereich kein Hydroxyd allein gebildet werden. Man könnte mit LUKOVITSEV und SLAIDEN¹¹ sowie mit WEININGER und BREITER¹² vermuten, daß hier unter Bildung von NiOOH und Wasser zugleich OH^- -Ionen an Protonen entladen werden, die aus dem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ abgespalten werden.

In den Abb. 6 und 7 ist das mittlere Potential bzw. die zugehörige Ladung, bei der die Vergrößerung des Widerstandes eintritt, gestrichelt eingezeichnet. Abb. 6 d zeigt, daß bei negativeren Potentialen ein Maximum der chemischen Kapazität auftritt. Bei einem Potential von 250 mV hat die Schicht rund 80% der Gesamtladung abgegeben; elektrischer Widerstand und Strömungswiderstand haben ihren Endwert fast erreicht.

Denkt man sich die Schicht als ideal poröse Elektrode aus einer Vielzahl parallelgeschalteter kreiszylindrischer Poren vom Radius r aufgebaut, so ergibt sich ein Diaphragmenwiderstand $R = A/r^2$ und ein Strömungswiderstand $W = B/r^4$. Vermindert sich durch das Aufwachsen einer Hydroxydschicht der Porenradius um den Betrag dr , so folgt für die Änderung der Widerstände

$$\frac{dR}{R} = \frac{1}{2} \frac{dW}{W} = -2 \frac{dr}{r} = -\frac{dV_p}{V_p}. \quad (5)$$

Wenn die Änderung des elektrischen Widerstandes R durch das Aufwachsen einer Hydroxydschicht verursacht wird, muß sie mit einer um den Faktor 2 größeren relativen Änderung des Strömungswiderstandes verbunden sein.

Damit ergibt sich zwischen dem elektrischen und dem Strömungswiderstand die Beziehung

$$\left(\frac{W_e}{W}\right)^{1/2} = \frac{R_e}{R} = 1 - \frac{V_\Delta}{V_{pe}} \cdot (L - L_e). \quad (6)$$

In dieser Formel bezeichnen V_Δ die mit der Entladung einhergehende spezifische Volumänderung in

⁹ A. JANKO, Bull. Acad. Polon. Sci. **8**, 131 [1960].

¹⁰ B. ORDING, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Braunschweig 1962.

* Eine Verstärkung des Effektes würde die Nachaktivierung durch anodisches Herauslösen von Aluminium bringen.

¹¹ P. D. LUKOVITSEV u. G. J. SLAIDEN, Elektrochim. Acta **6**, 17 [1962].

¹² J. L. WEININGER u. M. W. BREITER, J. Electrochem. Soc. **6**, 484 [1963].

cm^3/val , die selbst ladungsabhängig sein kann, V_{pe} das Porenvolumen und L die Ladung. Wir beziehen dabei W_e , R_e , V_{pe} und L_e auf den nahezu konstanten Endzustand bei positiven Potentialen. In Abb. 8 finden wir $(W_e/W)^{1/2}$ und R_e/R als Funktion von L aufgetragen. Es fällt auf, daß im Bereich der starken Änderung der elektrische Widerstand von dem vorher mit dem Strömungswiderstand fast gemeinsamen Verlauf abweicht und das Verhältnis R_e/R

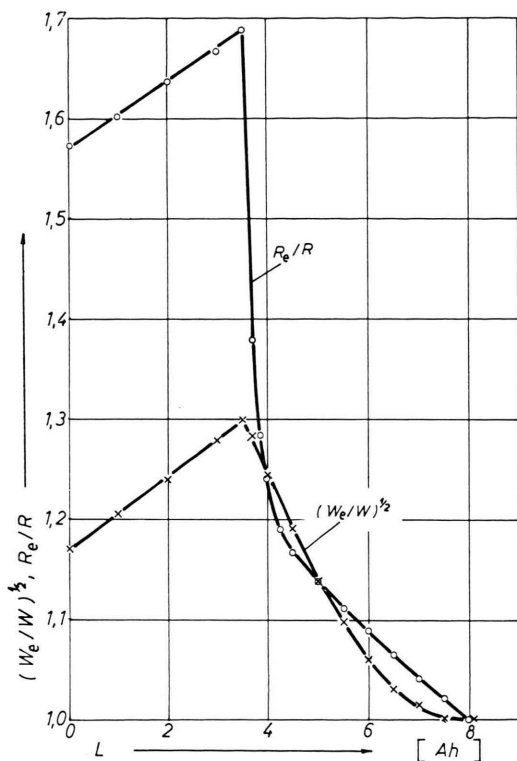


Abb. 8. Widerstandsverhältnis R_e/R und $(W_e/W)^{1/2}$ als Funktion der Ladung L ; R_e und W_e beziehen sich auf den nahezu konstanten Endzustand bei positiven Potentialen.

plötzlich einen zu großen Wert annimmt. Gerade die Plötzlichkeit der Widerstandsänderung bestätigt die Vermutung, daß wir es nicht allein mit einem Volumeneffekt zu tun haben, sondern daß bei einem definierten Potential ein vorher vorhandener Transportanteil durch Diffusion verschwindet. Diese Annahme enthebt uns der Schwierigkeit, eine durch eine geringe Ladungsmenge hervorgerufene Volumänderung verstehen zu müssen. Für die Diffusion spricht auch die Tatsache, daß sich die Hysterese zuerst beim elektrischen Widerstand und erst später beim Strömungswiderstand zurückbildet.

Man kann für die Oberflächendiffusion verschiedene Möglichkeiten in Erwägung ziehen. Die nächstliegende ist die schon vorher erwähnte Diffusion des im Katalysator vorhandenen Wasserstoffs unter dem Einfluß eines Konzentrationsgefälles. Es ist ebenfalls denkbar, daß statt dessen chemisorbierte OH-Radikale wandern, wie wir es durch die Strukturformel für das Raney-Nickel angenommen haben [Gl. (1)]. Auch die Extraleitfähigkeit der OH^- -Ionen, für die nach CONWAY, BOCKRIS und LINTON¹³ die Reorientierung der Wassermoleküle nach erfolgtem Protonentransfer geschwindigkeitsbestimmend ist, könnte infolge einer besonders günstigen Orientierung der Wassermoleküle an der Oberfläche in einem gewissen Bereich des Potentials vergrößert sein. Mit Sicherheit aber ist die Diffusion von H_2 -Molekülen im Elektrolyten auszuschließen, denn diese wäre durch die Konvektion der Lösung zu beeinflussen und müßte somit von der Strömungsrichtung und -geschwindigkeit abhängen.

Unabhängig von der Art der Diffusion kann man aus der inneren Oberfläche und dem beobachteten Diffusionseffekt den dazu erforderlichen Diffusionskoeffizienten abschätzen.

Die durch den Diffusionsstrom an der Porenoberfläche hervorgerufene Stromdichte i pro Einheit geometrischer Schichtoberfläche ist

$$i = - \frac{F D s \delta}{\chi} \frac{dc}{dz} \quad (7)$$

Hierin ist F die FARADAY-Konstante, D der Diffusionskoeffizient, c die Konzentration der diffundierenden H-Atome und z die Koordinate in Richtung des äußeren elektrischen Feldes. s steht für den Diffusionsquerschnitt, der gegeben ist durch die Diffusionsschichtdicke δ und die abgewickelte Schichtbreite s . Zwischen der Schichtbreite s , der spezifischen, auf die Volumeinheit des Materials bezogenen inneren Oberfläche Θ und dem Umwegfaktor χ besteht die Beziehung

$$s = \Theta/\chi \quad (8)$$

Führen wir den Diffusionsleitwert λ_D durch die Gleichung

$$i = -\lambda_D \frac{d\varphi}{dz} \quad (9)$$

ein, so erhalten wir mit Gl. (7) und (8)

$$\lambda_D = \frac{\delta F D \Theta}{\chi^2} \frac{dc}{d\varphi} \quad (10)$$

¹³ B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS u. HEDDA LINTON, J. Chem. Phys. **24**, 834 [1956].

Der Leitwert λ der Schicht setzt sich aus dem Diffusionsleitwert λ_D und dem Volumleitwert λ_V additiv zusammen. Aus der Elektroden Dicke l , dem Schichtquerschnitt Q , dem gemessenen Widerstand R sowie dem Widerstand R_V des Elektrolyten im Porensystem bekommt man

$$\lambda_D = \lambda - \lambda_V = \frac{1}{Q} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_V} \right). \quad (11)$$

Somit wird

$$D = \frac{\chi^2 l}{F \Theta \delta Q} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_V} \right) \frac{d\varphi}{dc}. \quad (12)$$

Hierin ist noch $d\varphi/dc$ zu bestimmen. Wir verwenden den üblichen Ansatz für das Potential¹⁴ mit c_m als Konzentration der Chemisorptionszentren

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c/c_m}{1-c/c_m}. \quad (13)$$

Wir erhalten für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{RT \chi^2 l}{F^2 \Theta \delta Q} \frac{1}{c(1-c/c_m)} \frac{1}{R_e} \left(\frac{R_e}{R} - \frac{R_e}{R_V} \right). \quad (14)$$

R_e ist der auf den Endzustand bei positiven Potentialen bezogene elektrische Widerstand der Schicht.

Nach BET-Messungen ist hier $\Theta \cdot l = 28 \frac{\text{m}^2}{\text{cm}^2}$. Für c kann man die Konzentration der Nickelatome einsetzen, da auf jedes Nickelatom im Raney-Nickel ungefähr ein H-Atom entfällt; es ist also $c = 0,15 \text{ val/cm}^3$.

Nehmen wir an, daß fünf Atomlagen an dem Diffusionsvorgang mitwirken, so ist $\delta \approx 20 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Wir setzen $RT/F = 25 \cdot 10^{-3} \text{ V}$, $F = 96\,500 \text{ As/val}$, $Q = 11 \text{ cm}^2$, $l = 0,315 \text{ cm}$, $(R_e/R - R_e/R_V) = 0,39$, $R_e = 0,37 \Omega$ und erhalten unter Vernachlässigung des Faktors $(1 - c/c_m)^{-1}$

$$D \geq 0,29 \chi^2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (15)$$

Mit $\chi^2 = 4$ liegt D nahe dem Wert des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Palladium ($5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹⁵. Da Raney-Nickel in seinem Verhalten gegenüber Wasserstoff dem Palladium ähnlicher ist als kompaktem Nickel, kann man einen Diffusionskoeffizienten dieser Größenordnung durchaus erwarten, so daß unsere Annahme eines Diffusionsstromes längs der inneren Oberfläche nicht unrealistisch erscheint. Einen Beweis dafür könnte die Untersuchung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit liefern, da sich beide unterschiedlich gegenüber den Transportvorgängen in der Elektrolytphase verhalten sollten. Auch die Untersuchung anderer Schichten sollte weiterhelfen, diese für den Mechanismus der Wasserstoffelektrode wichtige Erscheinung zu klären.

Herrn Professor Dr. E. JUSTI danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, den Siemens-Schuckertwerken AG, Erlangen, und der VARTA AG, Frankfurt, für freundliche Unterstützung.

¹⁴ K. J. VETTER, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin 1961.

¹⁵ M. V. STACKELBERG u. P. LUDWIG, Z. Naturforsch. **19 a**, 93 [1964].