Ein Beitrag zur Theorie der Polarisation poröser Elektroden*

Von Karel Micka

Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

(Z. Naturforschg. **19 a**, 611—613 [1964]; eingegangen am 14. November 1963)

Herrn Professor Dr. E. Justi *zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Polarisation der porösen Elektrode bei konstanter Spannung wird unter der Voraussetzung, daß die Konzentrationspolarisation gegenüber der Aktivierungs- und Widerstandspolarisation vernachlässigbar ist, mathematisch behandelt. Die Ergebnisse gelten für beliebig große Polarisation und für beliebig großen spezifischen Widerstand des Elektrodenmaterials und des Elektrolyten. Einige spezielle Fälle werden diskutiert.

Das Problem der Polarisation poröser Elektroden im Hinblick auf den Widerstand des Elektrodenmaterials wurde erstmals von Coleman [1] für den Fall der zylindrischen Kathoden des Léclanché-Elementes gelöst. In seiner Differentialgleichung ist implizite die Voraussetzung miteingeschlossen, daß der Faradaysche Strom u der Polarisation der Mangandioxyd-Teilchen direkt proportional ist. Aus diesem Grunde stimmt der Ausdruck von Coleman für den Faradayschen Strom als Funktion des Abstandes von der Elektrodenoberfläche grundsätzlich mit dem von Euler und Nonnenmacher [2] überein, die einen linearen Verlauf der Polarisationskurve der Mangandioxyd-Elektrode annahmen. Daniel-Bek [3] leitete als erster die grundlegenden Differentialgleichungen in der heute gebrauchten Form ab. Er brachte die Lösungen für die beiden Grenzfälle, daß der Faradaysche Strom eine Exponential- bzw. eine lineare Funktion der Polarisation ist. Newman und Tobias [4] lösten schließlich die Differentialgleichungen unter der Voraussetzung, daß der Faradaysche Strom eine Exponentialfunktion der Polarisation ist, und ihre Resultate stehen grundsätzlich mit denen von Daniel-Bek im Einklang.

Die Lösungen der erwähnten Autoren gelten jedoch nicht für den gesamten Polarisationsbereich, sondern nur für die Grenzfälle entweder kleiner oder großer Überspannung. Es ist jedoch auch möglich, eine allgemein gültige Lösung abzuleiten, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Mathematische Lösung

Der Einfachheit halber sei eine Elektrode rechteckiger Gestalt betrachtet, deren Poren die Form von linearen, zu einer Kante der Elektrode parallelen Kanälen besitzen, obgleich es auch möglich ist, keinerlei Voraussagen über die Geometrie der Poren zu treffen [4]. Die x-Achse liegt parallel zu den Poren, wobei auf der Seite des Elektrolyten $x=0$ ist. Am Ende der Poren, bei $x=L$, ist ein Metall-Leiter als Stromsammler angebracht. Für das Potential φ_1 gilt im Elektrodenmaterial das Ohmsche Gesetz:

$$\mathrm{d}\varphi_1/\mathrm{d}x = -\varrho_1 i_1\,, \tag{1}$$

wobei ϱ_1 der Widerstand eines Kubikzentimeters des porösen Elektrodenmaterials in Richtung der x-Achse und i_1 die Dichte des Elektronenstromes ist, die einem Quadratzentimeter eines Schnittes entspricht, der senkrecht zur x-Achse durch die Elektrode gelegt ist.

Besteht die Elektrode aus einem Depolarisator und einem Leitsalz-Überschuß und kann die Konzentrationspolarisation gegenüber der Aktivierungs- und Widerstandspolarisation vernachlässigt werden, so gilt für das Potential φ_2 im Elektrolyten eine ähnliche Gleichung:

$$\mathrm{d}\varphi_2/\mathrm{d}x = -\varrho_2 i_2\,. \tag{2}$$

Hierin ist ϱ_2 der Widerstand des in einem Kubikzentimeter der Elektrode enthaltenen Elektrolyten und i_2 ist wiederum die einem Quadratzentimeter des Elektrodenquerschnittes entsprechende Elektronenstromdichte. Schließlich können wir in Überein-

* Vorgetragen vor der Abteilung für Brennstoffchemie der American Chemical Society, New York, N.Y., 8.—13. September 1963.

[1] J. J. Coleman, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 545 [1946].

[2] J. Euler u. W. Nonnenmacher, Elektrochim. Acta **2**, 268 [1960].

[3] V. S. Daniel-Bek, Zhur. Fiz. Khim. **22**, 697 [1948].

[4] J. S. Newman u. Ch. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. **109**, 1183 [1962].

stimmung mit Daniel-Bek [3] für die Dichte des Faradayschen Stromes D an der inneren Oberfläche der Poren folgende Gleichung schreiben:

$$\mathrm{d}i_2/\mathrm{d}x = -S\,D\,. \tag{3}$$

S ist die innere Oberfläche von einem Kubikzentimeter der Elektrode. Für D sei folgende Funktion der Polarisation (Überspannung) E gewählt:

$$D = 2\,i_0 \sinh \beta E\,. \tag{4}$$

Darin erfüllt $E = \varphi_2 - \varphi_1$ die Bedingung, daß $E = 0$, wenn $D = 0$ ist; i_0 ist die Austauschstromdichte und $\beta = F/2\,R\,T$. Für β kann jedoch auch der empirische Wert eingesetzt werden, der durch Messen der Polarisationskurven mit einer planaren Elektrode erhalten wird. Die Werte von β können für anodische und kathodische Polarisation verschieden sein. Aus diesem Grunde wäre es korrekter, statt der Gl. (4) die aus der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten bekannte allgemeine Beziehung zwischen Strom und Überspannung anzuwenden. In diesem Falle wäre die mathematische Lösung jedoch zu kompliziert, ohne eine wesentliche Verbesserung zu bringen.

Die Randbedingungen der Gln. (1) bis (3) lauten:

$$x = 0: \quad i_1 = 0, \quad \varphi_2 = 0, \tag{5}$$

$$x = L: \quad i_1 = I\,. \tag{6}$$

Aus der Bedingung der Erhaltung der Ladungen folgt:

$$i_1 + i_2 = I\,. \tag{7}$$

Für einen kathodischen Strom ist $I > 0$, $E > 0$ und $D > 0$, für einen anodischen $I < 0$, $E < 0$ und $D < 0$. Das durch die Gln. (1) bis (7) definierte Problem kann zu folgender Differentialgleichung reduziert werden:

$$\lambda^2 \frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}x^2} = \sinh u\,, \tag{8}$$

deren Randbedingungen lauten:

$$x = 0: \quad \mathrm{d}u/\mathrm{d}x = -\beta\,\varrho_2\,I\,, \tag{9}$$

$$x = L: \quad \mathrm{d}u/\mathrm{d}x = \beta\,\varrho_1\,I\,, \tag{10}$$

wobei $u = \beta E$ und $\lambda = 1/\sqrt{2\,i_0\,S\,\beta(\varrho_1 + \varrho_2)}$ ist.

Die Lösung der Gln. (8) bis (10) lautet:

$$|x - x_{\mathrm{m}}| = k\,\lambda\,F(k, \psi)\,. \tag{11}$$

$F(k, \psi)$ bezeichnet das elliptische Integral erster Gattung mit dem Modul

$$k = 1/\cosh \tfrac{1}{2}\,u_{\mathrm{m}} \tag{12}$$

und der Amplitude

$$\psi = \arccos \frac{\sinh \frac{1}{2}\,u_{\mathrm{m}}}{\sinh \frac{1}{2}\,u}\,. \tag{13}$$

x_{m} ist der Wert von x, bei dem $|u|$ den Minimalwert $|u_{\mathrm{m}}|$ besitzt. Die Lösung (11) ist formal der von Winsel [5] für den Fall $\varrho_1 = 0$ abgeleiteten analog.

Der Ausdruck für den Faradayschen Strom geht in die Form über:

$$D = \frac{D_{\mathrm{m}}}{\cos^2 \psi} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \psi}\,, \tag{14}$$

wobei ψ durch die Gl. (11) als

$$\sin \psi = \mathrm{sn}\left(\frac{|x - x_{\mathrm{m}}|}{k\,\lambda}, k\right) \tag{15}$$

definiert ist. Darin bezeichnet sn die elliptische Funktion von Jacobi. Weiter ist $2\,i_0 \sinh u_{\mathrm{m}}$ gleich D_{m} gesetzt, so daß $|D_{\mathrm{m}}|$ den Minimalwert von $|D|$ darstellt.

Eine wichtige meßbare Größe ist das Potential φ_{1L} des Metall-Leiters am Ende der Poren (gegen das Potential des Elektrolyten bei $x = 0$). Wir erhalten für dieses den Ausdruck:

$$\varphi_{1L} = -\frac{\varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}(E_0 + I\,L\,\varrho_1) - \frac{\varrho_1}{\varrho_1 + \varrho_2} E_L\,, \tag{16}$$

worin E_0 und E_L die Werte von E für $x = 0$ und $x = L$ sind, die folgende Beziehung erfüllen:

$$\cosh \beta E_0 - \cosh \beta E_L = \tfrac{1}{2}\,\beta^2 \lambda^2 I^2 (\varrho_2^2 - \varrho_1^2)\,. \tag{17}$$

Der Wert von E_0 kann aus der Gleichung

$$\sinh \tfrac{1}{2} \beta E_0 = \frac{I}{I_0 \sin \psi_0} \tag{18}$$

berechnet werden; darin ist $I_0 = 2/\beta\,\lambda\,\varrho_2$ und ψ_0 die Lösung der Gleichung

$$\frac{L}{\lambda} = k[F(k, \psi_0) + F(k, \psi_L)]\,, \tag{19}$$

wobei $\psi_L = \mathrm{arctg}[(\varrho_1/\varrho_2)\,\mathrm{tg}\,\psi_0]$
und $k = 1/\sqrt{1 + I^2/I_0^2\,\mathrm{tg}^2\,\psi_0}$ ist.

Einige Grenzfälle

Sind die Poren kurz, so daß $L < \frac{1}{2}\,\pi\,k\,\lambda$ und der Strom groß ist, so wird $k \ll 1$ und der Ausdruck

[5] A. Winsel, Z. Elektrochem. **66**, 287 [1962].

für den FARADAYschen Strom geht über in

$$D = D_{\mathrm{m}} \sec^2 \frac{x - x_{\mathrm{m}}}{k\,\lambda}\,. \tag{20}$$

In diesem Fall ist die Polarisation der Elektrode groß, so daß der hyperbolische Sinus in Gl. (4) durch eine Exponentialfunktion ersetzt werden kann. Die Gl. (20) entspricht, wie gezeigt werden kann, exakt der von NEWMAN und TOBIAS [4] gebrachten Lösung.

Sind im Gegenteil die Poren kurz und der Strom klein, so daß $|I| \ll I_0 \sinh(L/2\,\lambda)$ ist, so geht Gl. (14) über in

$$D = D_{\mathrm{m}} \cosh \frac{x - x_{\mathrm{m}}}{\lambda} \sqrt{k^2 + (1 - k^2)\cosh^2 \frac{x - x_{\mathrm{m}}}{\lambda}}\,. \tag{21}$$

Ist außerdem die Polarisation der Elektrode klein, so daß der hyperbolische Sinus in Gl. (4) durch eine lineare Funktion ersetzt werden kann, so können wir in Gl. (21) $k = 1$ setzen und erhalten eine einfache Formel, die (nach entsprechender Umformung) der von EULER und NONNENMACHER [2] gebrachten Lösung entspricht.

Sind die spezifischen Widerstände beider Phasen, d. h. der Elektrode und des Elektrolyten, einander gleich, so lautet die Gl. (17) einfach $E_0 = E_L$, so daß die Polarisation an dem einen Ende der Poren gleich der an dem anderen ist. Weiter ist $x_{\mathrm{m}} = \frac{1}{2} L$, d. h. das Minimum des Absolutwertes der Polarisation liegt in der Mitte der Elektrode. Hieraus folgt, daß die Verteilung des FARADAYschen Stromes in der Elektrode symmetrisch ist. Die Gl. (16) lautet somit:

$$\varphi_{1L} = -E_0 - \tfrac{1}{2}\,I\,L\,\varrho_1\,. \tag{22}$$

Ist der spezifische Widerstand der Elektrode vernachlässigbar, so daß $\varrho_1/\varrho_2 \to 0$ geht, so liegt der bereits von WINSEL [5] erörterte Fall vor; dann ist $\varphi_{1L} = -E_0$, $x_{\mathrm{m}} = L$. Ist umgekehrt der spezifische Widerstand der Elektrode sehr groß, so daß $\varrho_1/\varrho_2 \to \infty$ geht, so wird $\varphi_{1L} = -E_L$, $x_{\mathrm{m}} = 0$. Die Resultate von WINSEL [5] können in diesem Fall angewandt werden, wenn wir eine neue unabhängige Veränderliche $x' = L - x$ einführen. Mit anderen Worten, wir betrachten das Ende der Poren als ihren Anfang und *vice versa*.

Sind die spezifischen Widerstände beider Phasen einander gleich, so können zwei interessante und einfache Fälle eintreten, wenn 1. die Poren lang sind und 2. der Strom klein ist. In beiden Fällen können wir φ_{1L} einfach als Funktion des Stromes I ausdrücken:

$$\varphi_{1L} = \frac{2}{\beta} \operatorname{arsinh}\left(\frac{I}{I_0} \coth \frac{L}{2\,\lambda}\right) - \tfrac{1}{2}\,I\,L\,\varrho_1\,. \tag{23}$$

Daraus ist zu ersehen, daß die Polarisation φ_{1L} der Elektrode dem Gesamtstrom proportional ist, wenn $|I| \ll I_0$ ist. Die Ausgangs-Widerstandspolarisation kann weiter als

$$R = -\left(\frac{\partial \varphi_{1L}}{\partial I}\right)_{I=0} = \frac{2}{I_0\,\beta} \coth \frac{L}{2\,\lambda} + \tfrac{1}{2}\,L\,\varrho_1 \tag{24}$$

definiert werden. Die symmetrische Form der Verteilung des FARADAYschen Stromes ist bereits aus Gl. (21) zu ersehen, wenn wir $x_{\mathrm{m}} = L/2$ setzen.

Andere Fälle sind komplizierter und die Polarisationskurven $\beta\,\varphi_{1L} = f(I/I_0)$ müssen für die gegebenen Werte der Parameter L/λ und ϱ_1/ϱ_2 numerisch berechnet werden. Die Durchführung dieser Berechnungen ist das Ziel einer weiteren Arbeit.