

Geometrisch geordnete Gas-Diffusions-Elektroden

E. JUSTI und H. KLEINSCHMAGER

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule
Braunschweig

(Z. Naturforsch. **20a**, 1725–1727 [1965]; eingeg. am 18. November 1965)

Das alte elektrochemische Thema der Gaselektroden hat in den letzten Jahren unter dem Eindruck der Entwicklung von technischen Brennstoffzellen eine intensive theoretische und experimentelle Durcharbeitung gefunden. Es handelt sich wesentlich um zwei Gruppen von Teilproblemen, nämlich 1. die Elektrokatalyse der Teilreaktionen, 2. die Korrelation zwischen dem elektrochemischen Verhalten und der geometrischen Gestalt der Gaselektrode, die die Wechselwirkung zwischen Reaktionsgas, Elektrolyt und Katalysator-Elektrode bestimmt. Diese Reaktionen finden an den Dreiphasengrenzen und ihrer Umgebung statt, worüber eingehende Berechnungen vorliegen¹; experimentell hat man in den beiden letzten Jahren systematisch versucht, geometrisch genau definierte Dreiphasengrenzen durch Eintauchen einfacher Körper (Bleche, Kegel, Hohlzylinder) aus Katalysatormaterial in einen Elektrolyten unter einer Reaktionsgas-Atmosphäre zu realisieren und durchzumessen.

Bisher publizierte derartige Versuchsanordnungen^{2–4} befriedigen insofern noch nicht, als die an so schwach gekrümmten Metallflächen gebildeten Dreiphasengrenzen allzu stark von denen in den mikroskopischen Poren technischer Elektroden abweichen, oder die allzu geringe Länge der Dreiphasengrenze solcher Modelle zu kleinen Stromstärken (nur μA) liefert und genaue Messungen erschwert.

Wir haben daher vor 2 Jahren einen anderen Weg zur Realisierung und Durchmessung eines neuen Gasdiffusions-Elektroden-Modells eingeschlagen, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer Folie des betreffenden Katalysator-Werkstoffes besteht, in welche mehrere 10^3 trichterförmige Poren gebohrt sind; es ist durch mechanisches Bohren gelungen, diese Poren auf etwa $\pm 1 \mu\text{m}$ identisch zu gestalten, womit die Meßströme einige mA erreichen und wie die

Spannungen einfach und genau gemessen werden können. Nachdem wir zwei Zwischenberichte^{5, 6} gegeben haben, folgt hier nach einem gewissen Abschluß eine kurze Darstellung der Ergebnisse an O_2 -Kathoden und deren Deutung; ein entsprechender Kurzbericht über Wasserstoff-Anoden ist in Vorbereitung.

In Abb. 1 ist ein Querschnitt mit Maßangaben gezeichnet; danach sind die Folien, bestehend aus Ag, Pt oder Ag/Pd $300 \mu\text{m}$ dick, und die trichterförmigen Poren bestehen aus einem zylindrischen Teil von $r = 20 \mu\text{m}$ Radius und $l = 40 \mu\text{m}$ Länge, die in $260 \mu\text{m}$ lange Konen von $133 \mu\text{m}$ größter Öffnung übergehen.

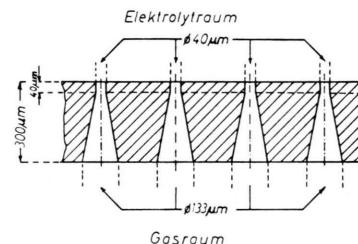


Abb. 1. Schnitt durch eine Elektrode mit mechanisch gebohrten trichterförmigen Poren in geometrisch regelmäßiger Anordnung.

Solche Elektroden werden in eine Plexiglas-Halterung eingespannt und dann wegen des gegen die verhältnismäßig geringen Kapillardrucke nicht vernachlässigbaren hydrostatischen Druckes des Elektrolyten horizontal angeordnet, so daß die Elektrode von oben mit 6 n-KOH bedeckt ist, von unten mit gereinigtem O_2 als Reaktionsgas beschickt wird. Bei Betriebsüberdrücken zwischen 10 und 40 Torr bilden sich im konischen Teil (unten, vgl. Abb. 1) der Bohrkanäle stabile Elektrolyt-Menisken an denjenigen Stellen, wo der gemäß der bekannten Formel $r = 2 \sigma \cos(\Theta + \alpha) / \Delta p$ zum jeweiligen Gasüberdruck Δp gehörende Gleichgewichtsradius r liegt (σ = Oberflächenspannung des Elektrolyten, Θ = Benetzungswinkel an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt; α = Konuswinkel der Bohrkanäle). Variation von Δp ändert die Länge der Dreiphasengrenze ($\sim r$) und die in ihrer unmittelbaren Umgebung gelegene Elektrodenoberfläche kontinuierlich; die Druckabhängigkeit

¹ E. JUSTI u. A. WINSEL, Kalte Verbrennung — Fuel Cells. F. Steiner Verlag, Wiesbaden 1962.

² M. B. KNASTER u. M. I. TJOMKIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **152** (3), 658 [1963].

³ M. BONNEMAY, C. BRONOEL u. E. LEVART, C. R. Acad. Sci. Paris **257**, 3885 [1963].

⁴ J. McCALLUM, Abstr. Journées Internat. d'Étude des Piles à Combustible, Brüssel, Nr. 42, Juni 1965.

⁵ E. JUSTI u. H. KLEINSCHMAGER, Jahrb. Akad. d. Wiss. u. d. Lit. Mainz **1963**, 110.

⁶ E. JUSTI u. H. KLEINSCHMAGER, ibid. **1964**, 90.



keit des bei konstanter Polarisation ($\eta = \text{const}$) fließenden Elektrodenstroms liefert also die gesuchte Beziehung zwischen elektrochemischen und geometrischen Elektroden-Daten.

Für diese Messungen wird die Elektrode in üblicher Halbzellschaltung kathodisch belastet, und bei verschiedenen Drucken Δp die stationäre Stromspannungs-Charakteristik aufgenommen. Der mit Hilfe eines Kathodenstrahl-Oszilloskopographen registrierte galvanostatische Einschaltvorgang dient der Bestimmung des Austauschstroms der beim Ruhepotential ablaufenden Durchtrittsreaktion.

Abb. 2 gibt für relativ inaktive Elektroden (Austauschströme!) gewonnene Ergebnisse wieder, Abb. 3 die an katalytisch wesentlich aktiveren Elektroden gemessene Druckabhängigkeit. Die Kurven weisen in allen Fällen zwei deutlich unterscheidbare Bereiche auf: in Abb. 2 folgt auf einen zu r proportionalen Stromanstieg bei großen Drucken nach ziemlich scharfem Knick ein Gebiet ebenfalls r -proportionalen Verlaufs bei verminderter Steigung; in Abb. 3 wird ein mit $1/r$ wachsender Bereich abgelöst von mit zunehmendem r konstanter oder bei höheren Polarisationen wieder abfallender Stromstärke. Der Knickpunkt der Kurven wird, unter Berücksichtigung der für die Pt-Elektrode experimentell festzustellenden besseren Benetzung (kleineres Θ) bei merklich übereinstimmenden Gleichgewichtsradien gefunden.

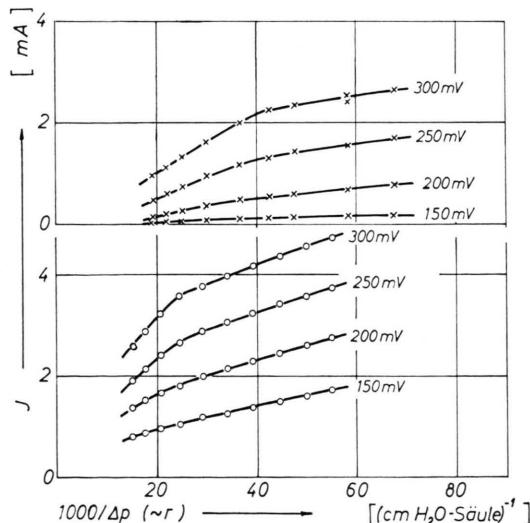


Abb. 2. Stromstärke J (mA) als Funktion des reziproken O_2 -Druckes ($\text{cm H}_2\text{O-Säule}$) $^{-1}$ bzw. proportional r bei konstanten Polarisationen η (mV) für eine vergiftete Ag-Kathode (xxxx) mit Austauschstrom $j_0 = 1,2 \cdot 10^{-7}$ Amp. und eine aktive Pt-Kathode (oooo), $j_0 = 2,2 \cdot 10^{-7}$ Amp.

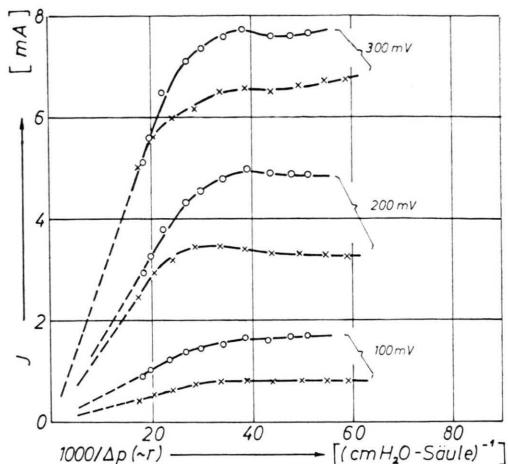


Abb. 3. Stromstärke J als Funktion des reziproken O_2 -Druckes ($\sim r$) bei konstanten Polarisationen für Kathoden aus Ag (xxxx), $j_0 = 30 \cdot 10^{-7}$ Amp. sowie für Kathoden aus 23 Ag/77 Pd (oooo), $j_0 = 46 \cdot 10^{-7}$ Amp.

Wesentliches Ergebnis dieser Versuche ist also ein Anwachsen des Stroms mit der Dreiphasengrenzlänge bei kleineren r , wobei die Art des Zusammenhangs von der katalytischen Aktivität der jeweils untersuchten Elektrode bestimmt wird; unabhängig vom Elektrodenmaterial setzt bei einem recht konstanten r -Wert eine trotz weiterer Zunahme der Dreiphasengrenzlänge zu konstatierte Hemmung der stromliefernden Reaktion ein. Diese nach unseren mit Hilfe von Einschaltmessungen gewonnenen Feststellungen auf einen wachsenden Anteil der Konzentrations-Polarisation zurückzuführende Hemmung könnte in der von uns benutzten Anordnung der mit wachsendem r zunehmenden Diffusionslänge Elektrolytraum/Dreiphasengrenze zugeschrieben werden. Allerdings wurde von anderen Autoren in einem vergleichbaren System ein ähnlicher Stromabfall mit zunehmender Dreiphasengrenzlänge auch bei Konstanz der erwähnten Diffusionsstrecke beobachtet³, so daß über den tatsächlichen Mechanismus noch nichts Abschließendes ausgesagt werden soll. Aber schon jetzt scheinen die hier referierten Ergebnisse nicht im Sinne der Vorstellungen von WILL⁷ über eine die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Reaktionsgas-Diffusion durch einen dünnen Film oberhalb der Flüssigkeitsmenisken interpretierbar zu sein, da in diesem Falle ein mit zunehmenden Drucken steigender Strom über den gesamten Konusbereich der Kanäle erwartet werden müßte. Zu die-

⁷ F. G. WILL, J. Electrochem. Soc. **110**, 145 u. 152 [1963].

ser Schlußfolgerung ist auch McCALLUM⁴ bei Messungen an Ag-Kapillaren gelangt.

Dividiert man die Porenstromstärke durch die Dreiphasengrenzlänge, so gelangt man zu einer linearen Stromdichte, die in der Größenordnung von 10^{-1} mA/cm liegt, einerlei, ob man diesen Zahlenwert aus den vorliegenden Modellmessungen entnimmt oder etwa auch technischen Gasdiffusions-Elektroden vergleichbarer Aktivität, etwa DSK-Elektroden mit $3 \cdot 10^5$ Poren/cm² geometrischer Elektrodenfläche mit Porenradien von ca. 1 μm . Auch wenn dieser Begriff der linearen Stromdichte j_1 wegen der sehr verschiedenen möglichen Polarisationsanteile theoretisch undefiniert ist, erscheint er doch bemerkenswert als Faustregel zur Abschätzung der mögli-

chen Stromdichte poröser Elektroden. Tatsächlich findet man so, daß Elektroden mit einzeln durch mechanisches Bohren, durch Elektronen- oder Laserstrahlen oder chemigraphisch hergestellten Poren praktisch durchaus interessante Stromdichten liefern können, wenn man die Möglichkeit benutzt, sie geometrisch geordnet dicht zu packen, anstatt statistisch verteilt wie in Sinterkörpern⁸.

In einer folgenden Notiz werden wir über analoge Experimente an Modell-Elektroden als H₂-Anoden berichten, die zeigen, daß der spezielle Reaktionsverlauf das elektrochemische Verhalten erheblich komplizieren kann. — Der Akademie der Wissenschaften und der Literatur Mainz dankt einer von uns (H. K.) für ein Forschungsstipendium.

⁸ H. HUBER u. R. LE BIHAN, Abstr. Journées Internat. d'Étude des Piles à Combustible, Brüssel, Nr. 28, Juni 1965.

Das γ -Spektrum von Krypton-82

H. GFIRTNER, W. REISER und H. SCHNEIDER

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforschg. **20 a**, 1727—1730 [1965]; eingeg. am 12. Oktober 1965)

Untersuchungen der Richtungskorrelation einiger γ, γ -Kaskaden beim Zerfall von ⁸²Br lieferten einen Hinweis auf die mögliche Existenz eines Niveaus bei 2000 keV¹. Wir haben deshalb das γ -Spektrum von ⁸²Br mit einem Ge(Li)-Halbleiterdetektor gemessen. ⁸²Br zerfällt im wesentlichen nur durch einen einzigen β -Übergang in einen angeregten Zustand von ⁸²Kr; dieser geht über mehrere Kaskaden in den Grundzustand über². Aussagen über die Reihenfolge der Energiezustände lassen sich deshalb nur unter Berücksichtigung anderer Messungen, etwa der des β -Spektrums von ⁸²Rb oder durch COULOMB-Anregung von ⁸²Kr machen. Auf diese Weise wurde der erste angeregte Zustand bei 777 keV gefunden.

Das γ -Spektrum von ⁸²Kr wurde schon mehrfach mit Szintillationszählern und β -Spektrometern untersucht^{3—9}. Übereinstimmend wurden γ -Übergänge von 554, 619, 698, 777, 827, 1044, 1317 und

1475 keV beobachtet. In neueren Arbeiten^{8, 9} wird außerdem über eine 222 keV—1648 keV-Kaskade berichtet. Über γ -Übergänge von etwa 250 und 350 keV widersprechen sich die Angaben. KENNEDY, WEBSTER und PRESTWICH⁹ konnten diese Übergänge nicht finden. Ebenso war das Vorhandensein von γ -Übergängen mit Energien über 1700 keV noch nicht eindeutig geklärt. Die Maxima in diesem Bereich werden von KENNEDY et al.⁹ auf Summationseffekte zurückgeführt, während MYERS und WATTENBERG¹⁰ auf Grund von Schwellwertreaktionen eine Häufigkeit von etwa 0,14% finden.

Quelle und Meßapparatur

⁸²Br wurde als Ammoniumbromid in wäßriger Lösung vom Radiochemical Centre in Amersham bezogen. Der Anteil an Brom-80^m ist mit weniger als 1% angegeben. Da mit den Messungen erst etwa vier Tage nach der Aktivierung begonnen wurde, war infolge der kurzen Halbwertszeit des Brom-80^m (4,4 Stunden) dieses inzwischen um etwa den Faktor 10^5 stärker abgeklungen.

¹ J. KOCH, S. FISCHER, K. FRICKE u. F. MÜNNICH, Phys. Verhandl. DPG **5**, 90 [1965]; Vortrag Fachausschuß Kernphysik am 26. 4. 65 in Bad Pyrmont.

² Nuclear Data Sheets, National Academy of Sciences, National Research Council, Washington D.C.

³ K. SIEGBAHN, A. HEDGRAN u. M. DEUTSCH, Phys. Rev. **76**, 1263 [1949].

⁴ D. C. LU, W. H. KELLY u. M. L. WIEDENBECK, Phys. Rev. **95**, 1533 [1954].

⁵ R. C. WADDELL u. E. N. JENSEN, Phys. Rev. **102**, 816 [1956].

⁶ V. S. DUBHEY, C. E. MANDEVILLE u. M. A. ROTHMAN, Phys. Rev. **103**, 1430 [1956].

⁷ S. HULTBERG u. A. HEDGRAN, Arkiv Fysik **11**, 369 [1957].

⁸ L. SIMONS, S. BERGSTRÖM u. A. ANTILA, Nucl. Phys. **54**, 683 [1964].

⁹ T. J. KENNEDY, I. B. WEBSTER u. W. V. PRESTWICH, Nucl. Phys. **58**, 56 [1964].

¹⁰ V. MYERS u. A. WATTENBERG, Phys. Rev. **75**, 992 [1949].