

1. In der Ultrahochvakuumapparatur wurden NaCl-Spaltflächen erzeugt, einer Wasserdampf-atmosphäre (Partialdruck $6 \cdot 10^{-5}$ Torr) ausgesetzt und mit Gold bedampft. Die Kontrolle mit einem Restgasanalysator (Omegatron) ergab dabei, daß der Partialdruck des Wasserdampfs mehr als zwei Zehnerpotenzen über dem anderer Restgaskomponenten lag. Im Gegensatz zu Spaltflächen, die bei der gleichen Temperatur im Ultrahochvakuum erzeugt und bedampft wurden (Abb. 2 a, vgl. auch Abb. 1, obere Zeile), wuchs unter diesen Bedingungen Gold (100) orientiert auf den Spaltflächen auf (vgl. Abb. 2 b).

2. Aus im Hochvakuum durchgeführten Orientierungsversuchen ging hervor, daß Wasser an NaCl stark gebunden sein muß (^{2,3}, vgl. auch ⁷). Es ist daher zu erwarten, daß auf Spaltflächen adsorbierte Wasserschichten, die dem Ultrahochvakuum ausgesetzt werden,

⁷ R. W. ADAM u. M. HARSORFF, Z. Naturforsch. **20 a**, 3, 489 [1965].

sehr langsam abdampfen. Zum Nachweis dieses Abdampfprozesses wurden frische Spaltflächen kurzzeitig Wasserdampf von $6 \cdot 10^{-5}$ Torr ausgesetzt. Dann wurde der Rezipient mit dem Kristall in wenigen Minuten auf einen Druck von $p < 3 \cdot 10^{-8}$ Torr abgepumpt, bei dem ohne vorherige Begasung der Spaltflächen keine Epitaxie auftritt. Nach verschiedenen Wartezeiten wurde Gold aufgedampft. Der Bildserie (Abb. 3) entnimmt man die langsame Desorption des Wassers, erkennbar an dem wachsenden Ringanteil und der verschwindenden (100)-Orientierung mit zunehmender Wartezeit zwischen Begasen und Bedampfen. Nach hinreichend langer Wartezeit ergibt sich wieder eine Orientierung der Aufdampfschicht, wie sie auch bei Spaltung und Bedampfung im Ultrahochvakuum erhalten wird.

Herrn Prof. Dr. H. RAETHER und Herrn Dipl.-Phys. M. HARSORFF danke ich herzlich für viele anregende Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung durch Überlassung verschiedener Geräte.

Geometrisch geordnete Gasdiffusions-Elektroden als Wasserstoff-Anoden

E. JUSTI und H. KLEINSCHMAGER

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

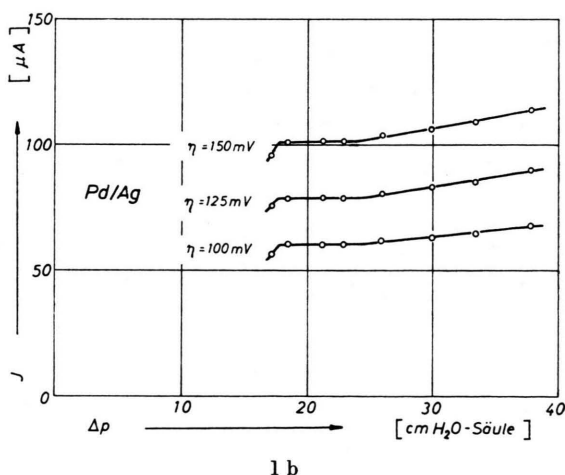
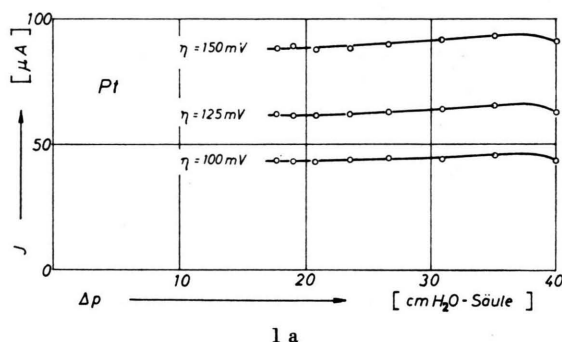
(Z. Naturforsch. **21 a**, 499–501 [1966]; eingegangen am 11. März 1966)

Vor kurzem haben wir¹ über Messungen an katalytisch aktiven Edelmetallfolien berichtet, die, versehen mit einigen Tausend geometrisch auf $\pm 1 \mu\text{m}$ übereinstimmenden Bohrkanälen, als Modelle für geometrisch geordnete Gasdiffusions-Kathoden dienten. Elektrolyt war 6 n KOH; durch Variation des O_2 -Reaktionsgasdruckes konnten die Länge der sich in den konischen Poren-Teilen ausbildenden Dreiphasengrenze und die Größe der benachbarten mit Menisken bedeckten bzw. mit dünnem Flüssigkeitsfilm benetzten Wandfläche kontinuierlich geändert werden. Aus der Druckabhängigkeit des bei konstant gehaltener Polarisation fließenden Elektrodenstromes ließen sich somit Hinweise darauf gewinnen, welcher Bereich der Porenwandung maßgeblich am die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Teilschritt des stromerzeugenden Gesamtprozesses partizipiert.

Nachfolgend sollen Ergebnisse mitgeteilt werden, die wir bei der Verwendung unserer Modellelektroden als H_2 -Anoden anstatt O_2 -Kathoden erhielten. Wegen Einzelheiten der Versuchsanordnung sei auf unseren vorhergehenden Bericht¹ verwiesen; außer den dort beschriebenen Pt- und Pd/Ag-Elektroden wurde eine Au/Pt-Folie von 320 μm Dicke mit 4500 bis 4750 elektrochemisch nutzbaren Poren untersucht. Bei den Messungen war ein am Rande gelegener Teil der 6000 vorhandenen Bohrungen bei der gasdichten Einspannung

durch die Gummidichtung abgedeckt; eine visuelle Auszählung ergab den oben mitgeteilten Zahlenwert, der mit dem Andruck der Dichtung geringfügig schwankte.

Abb. 1 a bis 1 c zeigt die bei konstant gehaltenen Polarisationen von $\eta = 100, 125, 150 \text{ mV}$ fließenden



¹ E. JUSTI u. H. KLEINSCHMAGER, Z. Naturforsch. **20 a**, 1725 [1965]; Jahrb. Akad. Wiss. Lit. Mainz **1963**, 110.



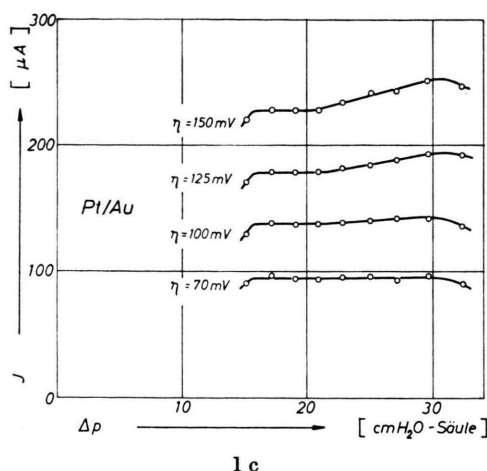


Abb. 1 a–c. Stromstärke J (μA) als Funktion des H_2 -Drucks Δp (cm H_2O -Säule) bei konstanten Polarisierungen η (mV) für Gasdiffusions-Anoden aus Pt (a); Pd/Ag (b); Pt/Au (c).

Stromstärken J in Abhängigkeit vom H_2 -Druck Δp . Von Randeffekten abgesehen, erscheint in allen Kurven ein Bereich konstanter Stromstärke, dem ein Gebiet folgt, in welchem der Strom merklich proportional zu Δp anwächst. Das bei Pt und Pt/Au beobachtete Strom-Maximum tritt ungefähr beim kleinsten Druck auf, der ein erstes „Gasen“ der Elektroden verursacht, wobei dieser Minimaldruck zeitlich und mit der Vorgeschichte der Elektrode etwas variieren kann. Nach Abb. 2 ist der Polarisationswiderstand $R_p = (d\eta/dJ)_{J=0}$ als Funktion von Δp konstant wie im Falle des Pt, oder er steigt schwach an wie im Falle von Pt/Au und Pd/Ag; die bei kleinen Δp zu beobachtende steile Widerstandszunahme dürfte einem Randeffekt zuzuschreiben sein.

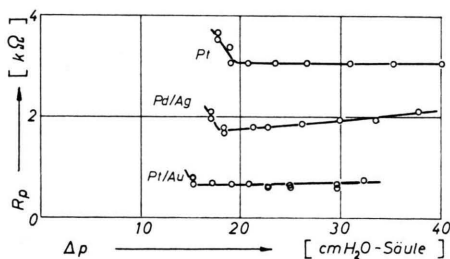


Abb. 2. Polarisationswiderstand R_p ($\text{k}\Omega$) als Funktion des H_2 -Drucks Δp (cm H_2O -Säule).

Unter der Annahme einer für alle Elektroden identischen Meniskenlage beim Einsetzen des abrupten R_p -Anstieges kann man mittels der zugehörigen Drücke die unbekannten Benetzungs-Parameter $[\cos(\Theta + \alpha)]$ eliminieren. In Abb. 3 haben wir die Stromstärken J auf die gleiche Porenzahl $n=2000$ bezogen und als

Funktion von $\Delta p \cdot \rho \cdot g / 2 \sigma \cdot \cos(\Theta + \alpha)$ aufgetragen und damit auf gleiche Meniskenlage korrigiert; dabei findet man über einen weiten Bereich von Δp zusammenfallende Kurven für die Pt/Au- und die Pd/Ag-Elektroden, während die Werte für reines Pt ein wenig (13 bis 28%) darunter liegen. Hierbei wurde die größere Porenzahl der Pt/Au-Folie durch Division der gemessenen Stromstärken durch den Faktor 2,27 berücksichtigt, entsprechend einer Porenzahl $n_{\text{Pt/Au}} = 4540$. Dieser Wert bringt die Gebiete konstanter Stromstärke für Pt/Au und Pd/Ag bei allen Potentialen zur Deckung mit einem der visuellen Auszählung entsprechenden Porenzahl-Bereich.

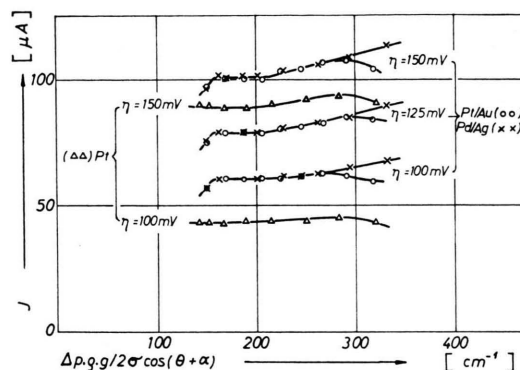


Abb. 3. Stromstärke J (μA) als Funktion des reziproken Gleichgewichtsradius $\Delta p \cdot \rho \cdot g / 2 \sigma \cos(\Theta + \alpha) = 1/r$ (cm^{-1}); Ströme der Pt/Au-Elektrode auf die für Pd/Ag und Pt geltende Porenzahl $n = 2000$ umgerechnet (Division durch 2,27).

Unsere Beobachtung, wonach der Porenstrom J mit zunehmendem Druck Δp ansteigt, entsprechend der Erwartung einer anwachsenden filmbedeckten Wandfläche, ist ganz verschieden von unseren früheren Experimenten¹, bei denen die Elektroden nicht als H_2 -Anoden, sondern als O_2 -Kathoden betrieben wurden; sie entspricht vielmehr dem von WILL² an Wasserstoff-Anoden in konzentrierter H_2SO_4 gefundenen experimentellen Zusammenhang. Danach würden die Bereiche konstanter Stromstärke der von WILL an seiner „inversen“ Pore mikroskopisch untersuchten gestörten Meniskenbildung bei wenig aus dem Elektrolyten ragender Wandfläche zuzuschreiben sein. Die früher von uns³ angegebene Abhängigkeit der Effekte von der Elektrolyt-Konzentration, die auch von KNASTER und TJOMKIN⁴ gefundene relative Unabhängigkeit der Ergebnisse vom Elektrodenmaterial sprechen für das Vorliegen eines filmbestimmten Mechanismus, ebenso wie das Verhalten des Polarisationswiderstandes, der im wesentlichen dem Durchtrittswiderstand R_D gleichzusetzen ist, auch wenn man einen Film-Mechanismus zugrunde legt⁵. Seine Konstanz oder Zunahme mit steigendem Kapillardruck Δp (entsprechend abnehmender Dreiphasengrenz-

² F. G. WILL, J. Electrochem. Soc. **110**, 145 [1963].

³ E. JUSTI u. H. KLEINSCHMAGER, Jahrb. Akad. Wiss. Lit. Mainz **1964**, 90.

⁴ M. B. KNASTER u. M. I. TJOMKIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **152**(3), 658 [1963].

⁵ R. P. ICKZOWSKI, J. Electrochem. Soc. **111**, 1078 [1964].

Länge) bei gleichzeitig wachsendem Strom I zeigt, daß zwar der Durchtritt in Dreiphasengrenz-Nähe stattfindet, wofür ebenfalls die Proportionalität von I zur Porenzahl n spricht, aber nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Maßgeblich hierfür sind vielmehr, wenn man noch andere bekannt gewordene Experimente^{2, 4} sowie theoretische Analysen^{5, 6} zur Deutung heranzieht, die Diffusion des H_2 -Gases durch den Film zur darunter liegenden Wandfläche, gekoppelt mit Diffusion und Migration der Elektrolyt-Ionen längs des Films.

Vergleicht man die nacheinander erhaltenen Ergebnisse an als Anoden und vorher Kathoden verwendeten gleichartigen Modell-Elektroden, so zeigt sich, daß man zur genauen Vorhersage des den Gas-Elektroden entnehmbaren Stromes aus den geometrischen Daten den jeweils die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Teilschritt kennen und seine Unterschiedlichkeit in Rechnung stellen muß. Übergeordnetes gemeinsames Charakteristikum von Gasdiffusions-Elektroden ist also

nicht eine Identität des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus, sondern die unabhängig von ihm als allgemeine Eigenschaft chemischer Reaktionen an porösen Körpern analysierte⁷ mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit (entsprechend größeren Stromstärken) zu konstatierende Verengung der Reaktionszone, wie auch andere Autoren⁸ bemerkt haben. Mit der Schrumpfung auf einen engen Bereich in der Umgebung der Dreiphasengrenze hängt es zusammen, daß man bei Abschätzung der einer Gasdiffusions-Elektrode entnehmbaren maximalen Stromdichte oft mit dem Begriff einer merklich konstanten „linearen Stromdichte“ je cm Dreiphasengrenz-Länge zu brauchbaren Zahlen gelangt.

Der Akademie der Wissenschaften und der Literatur (Mainz) dankt einer von uns (H.K.) für ein Forschungsstipendium.

⁶ E. JUSTI u. A. WINSEL, Kalte Verbrennung—Fuel Cells, F. Steiner Verlag, Wiesbaden 1962.

⁷ J. B. ZELDOVICH, Zh. Fiz. Khim. **13**, 163 [1939].

⁸ YU. A. MAZITOV, K. I. ROSENTHAL u. V. I. VESELOVSKI, Zh. Fiz. Khim. **38**, 449 [1964].

Über Ladungsübertragung bei Stößen langsamer H^- -Ionen mit O_2

R. FISCHER, H. NEUERT, KAREN PEUCKERT-KRAUS
und D. VOGT

I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg

(Z. Naturforsch. **21 a**, 501—502 [1966]; eingegangen am 12. März 1966)

Die Stöße langsamer H^- -Ionen mit O_2 sind schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Während sich MUSCHLITZ und Mitarbeiter¹ vor allem mit dem Problem der elastischen und unelastischen Streuung von H^- -Ionen in O_2 befaßten, beobachteten WOBSCHELL und Mitarbeiter² kürzlich die Entstehung von O_2^- -Ionen in O_2 , die sie auf Ladungsübertragung bei Stößen von H^- -Ionen mit O_2 -Molekülen zurückführen konnten. Die H^- -Ionen waren durch Dissoziation von H_2O bei Stößen von Elektronen mit Elektronenresonanz-einfang entstanden, entsprechend $e + H_2O \rightarrow H^- + OH$; dieser Vorgang war früher schon von BUCHEL'NIKOVA³ und von SCHULZ⁴ studiert worden; die maximale H^- -Intensität wurde bei einer Elektronenenergie von $(6,5 \pm 0,1)$ eV gefunden. Die Schwierigkeit der Interpretation der Beobachtungen von WOBSCHELL und Mit-

arb. liegt darin, daß die Elektronenaffinität von O_2 nicht genau bekannt ist. Damit der genannte Prozeß stattfinden kann, muß nämlich sein $EA(H) \leq EA(O_2)$ (EA = Elektronenaffinität), worauf allgemein HENGLEIN und MUCCINI hingewiesen haben⁵. Der von zahlreichen Autoren für $EA(H)$ angenommene Wert liegt bei 0,8 eV (siehe z. B. ⁶); für $EA(O_2)$ wird von PHELPS und PACK⁷ ein Wert von 0,44 eV als zuverlässigster Wert angesehen. BRANSCOMB und Mitarbeiter⁸ halten jedoch den aus thermodynamischen Überlegungen⁹ hervorgehenden Wert von 0,9 eV für wahrscheinlicher. Unter Zugrundelegung eines Wertes für $EA(O_2)$, der kleiner ist als $EA(H)$, führen WOBSCHELL und Mitarbeiter das Auftreten des Ladungsübertragungsvorgangs darauf zurück, daß die dem H^- -Ion bei der Entstehung aus H_2O zur Verfügung gestellte kinetische Energie die Energiebilanz ausfüllt, wie dies bei Stößen positiver Ionen beobachtet worden ist¹⁰.

Wir haben hierzu die folgenden Untersuchungen gemacht: H^- -Ionen wurden aus H_2O oder aus NH_3 ebenfalls durch Elektronenstoß gebildet. Mit einem Massenspektrometer wurde die Entstehung von H^- -Ionen bei Veränderung der Elektronenenergie in kleinen Schritten (Energiebreite etwa 60 mV) mit Hilfe der RPD-Methode sorgfältig ausgemessen und gleichzeitig die

¹ C. E. BAKER, J. M. MCGUIRE u. E. E. MUSCHLITZ, J. Chem. Phys. **37**, 2571 [1962].

² D. WOBSCHELL, J. R. GRAHAM u. D. P. MALONE, J. Chem. Phys. **42**, 3955 [1965].

³ I. S. BUCHEL'NIKOVA, Soviet Phys.—JETP **35**, 783 [1959].

⁴ G. J. SCHULZ, J. Chem. Phys. **33**, 1661 [1960].

⁵ A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, J. Chem. Phys. **31**, 1426 [1959].

⁶ V. L. KHOSTENKO u. V. M. DUKELSKII, Soviet Phys.—JETP **10**, 465 [1960].

⁷ A. V. PHELPS u. J. L. PACK, Phys. Rev. Letters **6**, 111 [1961].

⁸ D. S. BUSCH, S. J. SMITH u. L. M. BRANSCOMB, Phys. Rev. **112**, 171 [1958].

⁹ H. O. PRITCHARD, Chem. Rev. **52**, 529 [1953].

¹⁰ W. B. MAYER II, J. Chem. Phys. **42**, 1790 [1965].