

messungen berechneten. Die unterschiedlichen Temperaturen wurden gemäß der bekannten Temperaturabhängigkeit der Lage der direkten Absorptionskante durch eine Verschiebung der Abszissen in 8 b und 8 d berücksichtigt. Ferner wurden die Photoleitungsmessungen durch Streckung der Abszissen um den Faktor  $f = \frac{46,6}{22,3}$  auf ebenfalls 46,6 kG extrapoliert. Für beide Polarisationszustände zeigt sich sehr gute Übereinstimmung in den energetischen Abständen bei den Absorptions- und Photoleitungsmessungen.

Die bei den Messungen von EDWARDS und LAZZAZZERA<sup>8</sup> auftretende Nichtlinearität in der Feldabhängigkeit im Unterschied zu den hier vorliegenden Ergebnissen könnte möglicherweise darin begründet sein, daß jene Messungen mit unpolarisiertem Licht durchgeführt wurden, und außerdem mit der Orientierung  $\mathbf{S} \perp \mathbf{B}$ . Somit stellen die Spektren die Summe dreier Komponenten dar, nämlich des  $\pi$ -Spektrums des linear polarisierten Lichtes mit

$\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$  sowie des  $\sigma_L$ - und des  $\sigma_R$ -Spektrums der Orientierung  $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ . Diese drei Spektren weisen erhebliche Unterschiede in der spektralen Lage der Magneto-Niveaus auf. Die mit unpolarisiertem Licht gemessene Resultierende kann möglicherweise bei verschiedenen Magnetfeldstärken mit unterschiedlichem Gewicht durch die drei genannten Komponenten geprägt werden, so daß bei kleineren Feldstärken die Modulation einer anderen Komponente überwiegt als bei höheren Feldstärken.

### Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die neuartigen Spektren der oszillierenden Magneto-Photoleitung von Germanium bei der herrschenden Unsicherheit über die Zuordnung der oszillierenden Magneto-Absorption zu Übergängen in Exzitonen-Niveaus oder in LANDAU-Niveaus zugunsten letzterer gedeutet werden müssen.

## Elektroden mit Isoporen für Brennstoffzellen

H. THIELE und A. WIECHEN \*

Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 22 a, 1571—1574 [1967]; eingegangen am 27. April 1967)

An isoporous diffusion electrode with the characteristics of the well known cylindrical pore model is described. This ideal diffusion electrode is manufactured by metalizing highly crosslinked ionotropic alginate capillary membranes. Silver in dispersed form, reduced by formaldehyde, was found to be a suitable electrochemical catalyst for the oxygen cathode. Current-voltage curves show the performance of the electrodes. In 7 n. KOH at 50 °C at a potential of — 500 mV versus the reversible oxygen potential, current densities up to 150 mA/cm<sup>2</sup> have been obtained in continuous operation. During a run of about 5000 hours no decrease in performance was observed. The operation pressure of this diffusion electrode, about 50 Torr, is remarkably low.

Die Entwicklung von Diffusionselektroden für Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen bis etwa 80 °C ging in den letzten Jahrzehnten bezüglich des Elektrodenmaterials durchaus verschiedene Wege. JUSTI und Mitarbeiter<sup>1</sup> schufen unter Verwendung von RANEY-Nickel und RANEY-Silber ihre DSK-Elektroden. BACON<sup>2</sup> verwendete ein mit Lithium imprägniertes Nickel-Sintergerüst. KORDSCH<sup>3</sup> hingegen verbessert in Fortsetzung seiner früheren Arbei-

ten leistungsfähige Kohleelektroden. Diese Namen und Arbeiten stehen für viele andere. Im wesentlichen handelt es sich bei den späteren Untersuchungen und Entwicklungen meist um Verbesserungen der im Prinzip schon vorhandenen Gasdiffusions-elektroden. Alle bisher bekannten Elektroden sind Preß- und Sinterkörper, d. h. sie sind mehr oder weniger heteroporös. Die Kapillaren solcher Elektroden sind außerdem oft vielfach gewunden, so

\* Jetzt: Institut für Kernchemie der Universität Köln.

<sup>1</sup> E. W. JUSTI u. A. W. WINSEL, Kalte Verbrennung, Fuel Cells, Wiesbaden 1962. — H. M. DITTMANN, E. W. JUSTI u. A. W. WINSEL, in G. J. YOUNG, Fuel Cells, Vol. II, New York 1963.

<sup>2</sup> F. T. BACON, in G. J. YOUNG, Fuel Cells, Vol. I, New York 1960. — F. T. BACON, Ind. Eng. Chem. 4, 301 [1952].

<sup>3</sup> K. KORDSCH, Öster. Chemiker-Z. 52, 125 [1951]. — K. KORDSCH u. F. MARTINOLA, Monatsh. Chem. 84, 39 [1953]. — K. KORDSCH, in G. J. YOUNG, Fuel Cells, Vol. I, New York 1960. — K. KORDSCH, Ind. Eng. Chem. 52, 296 [1960].



daß die Diffusionswege lang werden. Man hat zwar versucht, durch Fraktionieren der Metallpulver eine bessere Homoporosität zu erzielen, ist aber auch damit der idealen Gasdiffusionselektrode mit gleichmäßigen, kreisrunden und geraden Kapillaren nur wenig näher gekommen. Die angewandten Sortierungsverfahren haben ihre Grenzen, und zudem bringt der Preß- und Sintervorgang eine nicht zu vermeidende Unregelmäßigkeit in das Elektrodenmaterial hinein.

Eine Struktur, welche der als ideal für Gasdiffusionselektroden geforderten entspricht, wurde von THIELE und Mitarbeitern<sup>4-8</sup> aufgefunden und untersucht. Ionotrope Kapillargele entstehen als dritte Strukturfolge beim Eindiffundieren von Gegenionen in das Sol eines unverzweigten Polyelektrolyten durch partielle Entladung und Dehydratation. Da insbesondere mit Alginatsolen sehr gleichmäßige Kapillarstrukturen erhalten wurden, sei der Vorgang der Bildung ionotroper Kapillargele kurz an diesem Beispiel beschrieben.

Läßt man — in weiten Grenzen — beliebige mehrwertige Kationen in Natriumalginatsol eindiffundieren, indem man das Sol an Lösungen von Salzen der betreffenden Kationen angrenzen läßt, so werden die Fadenmoleküle mehr oder weniger senkrecht zur Diffusionsrichtung ausgerichtet. Dieser Orientierung folgt die Verknüpfung durch die mehrwertigen Metallionen, was einer Gelbildung gleichkommt. Die Gelbildung verläuft unter teilweiser Entladung und Dehydratation des Polyelektrolyten. Erfolgt die Diffusion und damit die Dehydratisierung rasch genug, so bestimmt das freiwerdende Wasser die mikroskopische Struktur des entstehenden Gels. Überschichtet man ein 1-proz. Natriumalginatsol mit einer 1-n. Kupfernitratlösung, so entsteht zunächst eine dichtere Primärmembran von Kupferalginat, durch die weitere Gegenionen in das Sol diffundieren. Dadurch wird die Gelzone weiter vorgeschoben. Auf die Primärmembran folgt die Zone der tropfigen Entmischung. Hier entmischt sich das bei der Gelbildung freiwerdende Wasser so rasch, daß es sich in zahlreichen kleinen Tröpfchen abscheidet. Mit dem weiteren Gelwachstum werden aus diesen Tröpfchen winzige Wassersäulen, die so dem Gel die

Form zahlreicher dünner Kapillaren aufprägen. In der Kapillarzone eines solchen Kupferalginatgels findet man pro cm<sup>2</sup> etwa 100 000 gerade, runde, gleich große Kapillaren, deren Durchmesser bei 25  $\mu$  liegt. Da sich beim Fortschreiten des Gelwachstums die durch partielle Dehydratation freiwerdende Menge an Wasser vergrößert, nimmt die Weite der Poren von der Elektrolytseite zur Solseite mit 1–2 Grad Neigung zu. Die Kapillaren des Gels sind also leicht konisch. Damit läßt sich in einem solchen Kapillarsystem ein stabiles Dreiphasengleichgewicht einstellen, eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung als Diffusionselektrode. Nachfolgend wird beschrieben, wie sich diese ideale Kapillarstruktur aus den mechanisch nicht sehr stabilen ionotropen Gelen auf Diffusionselektroden übertragen läßt.

### I. Funktionsweise poröser Elektroden

Zum Verständnis des Aufbaus der isoporösen Diffusionselektroden betrachten wir eine zylindrische Pore vom Radius  $r$ . Im stationären Zustand wird die ganze, in eine Längeneinheit des Porenhaltes pro Zeiteinheit eindiffundierende Menge Reaktionspartner (Aktivität  $a$ , Wertigkeit  $n_e$ , Diffusionskoeffizient  $D$ ) umgesetzt, wobei ein Elektronenstrom der Stromdichte  $i$  durch die Wand der Pore abfließt. Es gilt also nach dem zweiten Fick'schen Gesetz

$$d^2a/dx^2 = (2/n_e F r D) i$$

( $F$  = FARADAYSche Konstante).

Die longitudinale Diffusion in der Pore bedingt — vorausgesetzt, daß die katalytische Aktivität hinreichend groß ist — die Geschwindigkeit des Umsatzes. Deshalb sollte man die Poren möglichst kurz machen. Da das katalytische Problem für die in Frage kommenden Fälle zufriedenstellend gelöst ist, bedeutet das für die Praxis, daß die Elektroden möglichst dünn sein sollten. Die Dreiphasengrenze wäre möglichst in der Nähe der Mündung der Poren zum Elektrolytraum einzustellen. Hier hätte man auch den elektrochemischen Katalysator anzubringen. Die Reaktionsprodukte würden bei solchen Elektroden rasch durch Diffusion und Konvektion aus den Poren herausgelangen. Damit wäre das

<sup>4</sup> H. THIELE u. G. ANDERSEN, Kolloid-Z. **140**, 76 [1955].

<sup>5</sup> H. THIELE u. L. LANGMAACK, Z. Phys. Chem. Leipzig **206**, 394 [1956].

<sup>6</sup> H. THIELE u. E. SCHACHT, Z. Phys. Chem. Leipzig **208**, 42 [1957]; Kolloid-Z. **161**, 120 [1958].

<sup>7</sup> H. THIELE u. H. AFFELDT, Kolloid-Z. **156**, 14 [1958].

<sup>8</sup> H. THIELE u. K. HALLICH, Z. Naturforsch. **13b**, 580 [1958]; Kolloid-Z. **163**, 115 [1959].



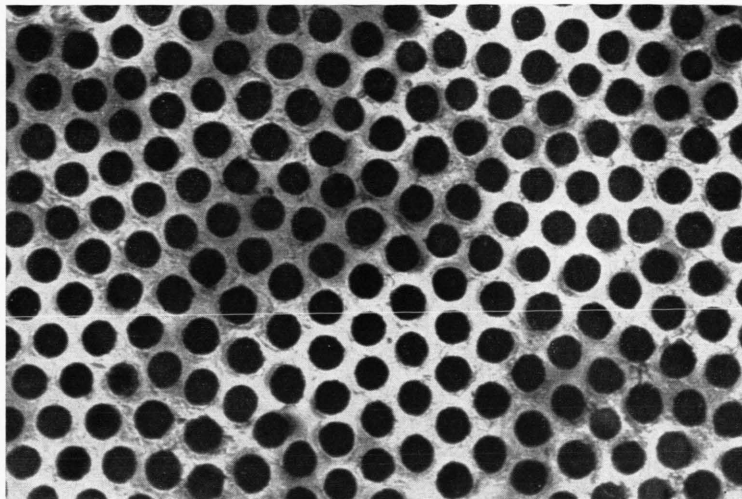


Abb. 1. Hochvernetzte Kapillarmembran im Auflicht, Vergr. 150  $\times$ .

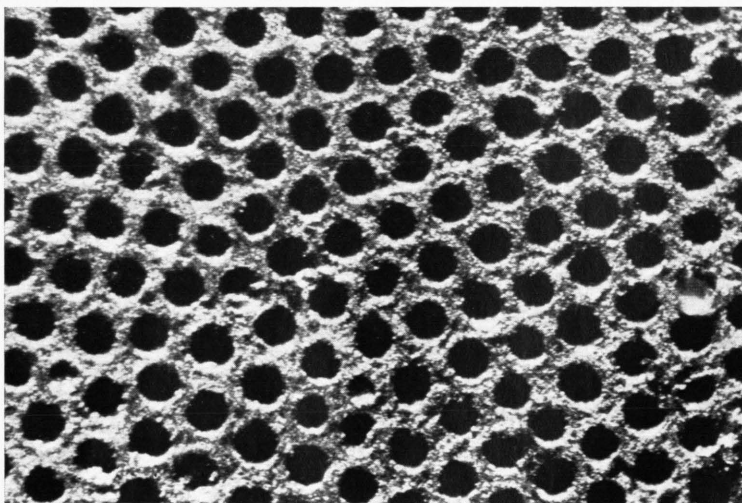


Abb. 3. Isoporenmembran, metallisiert, im Auflicht, Vergr. 150  $\times$ .



Polarisationsverhalten weiter verbessert. Um aber die Dreiphasengrenze bei allen Poren einer Elektrode in unmittelbarer Nähe der Oberfläche einstellen zu können, bedarf es eines isokapillaren, schwach konischen Porensystems.

Nach diesen Überlegungen wären aus ionotropen Kapillargelen widerstandsfähige Porenmembranen herzustellen, diese – ohne die Poren zu verschließen – leitend zu metallisieren, und auf die Metallschicht ein Katalysator für die jeweilige elektrochemische Reaktion aufzubringen. Tatsächlich sind wir auf diesem Wege zu leistungsfähigen, dünnen und damit auch leichten Sauerstoffkathoden für stark alkalische Elektrolyte gelangt. Damit erhält man gleichzeitig einen höheren elektrochemischen Umsatz pro Volumeneinheit.

## II. Präparation der Elektroden

Zur Darstellung der ionotropen Kapillargele wurde 1,5-proz. Natriumalginate mit 0,75-n. Kupfernitratlösung überschichtet. Das Kapillargel wächst bei Raumtemperatur in etwa 5 Std. auf 1 cm Dicke an. Aus dieser Gelschicht schneidet man mit einem Gelmikrotom mit schwingendem Messer 0,5–1 mm dicke Membranen. Diese werden durch mehrfache Behandlung mit wasserfreiem Aceton entwässert und das Aceton durch Imbibieren mit Benzol verdrängt. Danach werden die Membranen mit einer 50-proz. Lösung von Hexan-1,6-diisozyanat in Benzol getränkt und 12 Std. zwischen Filterpapier und Glasscheiben bei 70 °C gehalten. Jetzt sind die Fadenmoleküle über die OH-Gruppen der Mannuronsäureringe des Alginates gerade so stark vernetzt, daß man die Kupferionen noch mit 1-n. HCl gegen H<sup>+</sup>-Ionen austauschen kann. Diese isoporösen Membranen in der H-Form werden wiederum entwässert, mit der Diisozyanatlösung getränkt und nun durch längeres Erhitzen extrem vernetzt. Diese hochvernetzten isoporösen Membranen sind gegen 7-n. KOH bis 60 °C lange Zeit beständig. Beim Herstellen der Porenmembranen traten technologische Probleme auf, die weitgehend als gelöst anzusehen sind. Im Laboratorium wurden Kapillarscheiben bis zu 15 cm Durchmesser hergestellt. Im halbtechnischen Maßstab gelang es, genügend große Membranen zu produzieren. Abb. 1 \* ist die Mikrophotographie einer hochvernetzten Kapillarmembran.

Abb. 2 stellt die aus der Auswertung von 10 Mikrophotographien verschiedener Membranen gewonnene charakteristisch enge Verteilung der Porendurchmesser dieser Membranen dar.

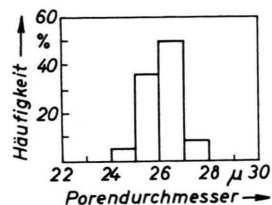


Abb. 2. Verteilung der Porendurchmesser.

Das Metallisieren der isoporösen Membranen muß so erfolgen, daß das Isoporensystem erhalten bleibt, das heißt, daß die Poren weder verschlossen noch in ihrem Querschnitt unregelmäßig verändert werden. Eine gleichmäßige konische Verengung der Kapillaren bei der Oberflächenmetallisierung beeinträchtigt dagegen nicht die Funktion des isokapillaren Systems und kann sogar erwünscht sein. Man muß eine Methode finden, das Metall nur auf den Stegen abzuscheiden. Geeignet wären autokatalytische Metallisierungsverfahren, insbesondere die stromlose Abscheidung von Nickel aus alkalischen Bädern. Nickel hat sich als Elektrodenmaterial für alkalische Elektrolyte bewährt.

Sensibilisiert werden die Membranen für die Nickelabscheidung mit einer Lösung von 1 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 4 ml konz. HCl, 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und einer Lösung von 250 mg  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 10 ml konz. HCl mit 1000 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Die entstandenen Palladiumkeime katalysieren die Abscheidung einer feinverteilten, schwarzen Nickelschicht aus einem Bad, das neben 12,5 g  $\text{NiCl}_2$  vom Ni Gehalt 24% 25 g Citronensäure  $\cdot \text{H}_2\text{O}$ , 16 g NaOH und 50 mg  $\text{NaBH}_4$  auf 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Ein gut leitender, glänzender Nickelfilm wird dann aus einem Bad der Zusammensetzung 10 g Ni-Sulfamat, 25 ml konz.  $\text{NH}_3$ , 50 mg  $\text{NaBH}_4$  und 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  aufgebracht. Der Gehalt an Natriumborant muß bei beiden Bädern ständig ergänzt werden, da das abgeschiedene Nickel auch die Zersetzung des  $\text{NaBH}_4$  katalysiert. Alle Arbeitsgänge dieser stromlosen Metallisierung wurden bei Raumtemperatur ausgeführt. Die Nickelschicht haftet fest und kann elektrolytisch verstärkt werden. Zum elektrolytischen Vernickeln nehmen wir ein herkömmliches WARTSches Bad aus 175 g Nickelsulfat, 85 g Nickelchlorid, 20 g Borsäure, 2 g Ammoniumpersulfat auf 1 Liter  $\text{H}_2\text{O}$ .

\* Abb. 1 und 3 auf Tafel S. 1572 b.

Abb. 3 zeigt eine nach dem beschriebenen Verfahren metallisierte Isoporenmembran. Die Metallschicht ist insgesamt  $50\ \mu$  stark.

Als guter Katalysator für die Sauerstoffreduktion erwies sich Silber, welches durch Reduktion mit Formalin abgeschieden wurde. Hierzu spannten wir die metallisierte Porenmembran in einem Ultrafiltertrichter, aus dem die Siebplatte herausgenommen war. Während der Silberabscheidung wurde Stickstoff mit mäßigem Überdruck von unten durch die Kapillaren gepreßt, um die Poren freizuhalten. Für die Versilberung diente ammoniakalische Silbernitratlösung aus 6 g  $\text{AgNO}_3$  in 6 ml konz.  $\text{NH}_3$  mit 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und eine verdünnte Formalinlösung aus 6,5 ml Formalin 40-proz. und 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche waren je 1 ml der beiden Lösungen erforderlich. Um genügend Silber niederzuschlagen, wurde die Behandlung mehrfach wiederholt. Das so auf den Stegen abgeschiedene Silber hat eine große innere Oberfläche, haftet aber noch genügend auf der Unterlage.

### III. Strom-Spannungs-Kurven

Gasdiffusionselektroden für technischen Einsatz in Brennstoffzellen müssen folgenden Anforderungen genügen:

1. Die Elektrode sollte bei einer Überspannung von ca. 500 mV gegen das reversible Potential mindestens eine Stromdichte von  $50 - 100\ \text{mA/cm}^2$  erreichen.
2. Die Lebensdauer muß im kontinuierlichen Betrieb bei der entsprechenden Arbeitstemperatur und Betriebsstromdichte mindestens 5000 Stunden betragen.
3. Der Betriebsdruck sollte möglichst niedrig liegen, da von ihm der Aufwand für die Zellenkonstruktion weitgehend bestimmt wird.
4. Für spezielle Anwendungen wird ein möglichst geringes Gewicht der Elektroden bei hoher Energiedichte verlangt.

Die beschriebenen Sauerstoffkathoden genügen diesen Anforderungen.

Drei stationäre Strom-Spannungs-Kurven einer typischen isoporösen Sauerstoffkathode in 7-n. KOH sind in Abb. 4 wiedergegeben.

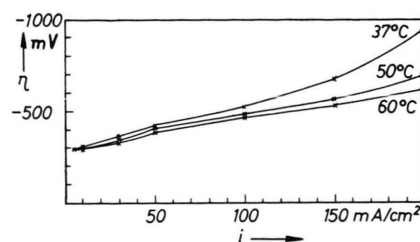


Abb. 4. Strom-Spannungs-Kurven.

Die Überspannung ist gegen das reversible Sauerstoffpotential in 7-n. KOH aufgetragen. Bei  $37^\circ\text{C}$  bzw.  $50^\circ\text{C}$  und  $-500\ \text{mV}$  wird eine Stromdichte von  $100\ \text{mA/cm}^2$  bzw.  $150\ \text{mA/cm}^2$  erreicht.

In potentiostatischer Schaltung konnten Sauerstoffkathoden über 5000 Stunden bei Temperaturen von  $35 - 40^\circ\text{C}$  mit Stromdichten von 100 und  $150\ \text{mA/cm}^2$  belastet werden, ohne daß die Belastbarkeit abnahm. Der Arbeitsdruck liegt bei nur  $50 - 60\ \text{Torr}$ , was allen bisherigen Porenmembranen gegenüber auch für Brennstoffzellen in Raumflugkörpern, einen erheblichen Vorteil bedeutet.