Über die Rolle der Porosität in der modernen Batterietechnik

Autor(en): **Euler, K.J.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins : gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins (SEV) und des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE)**

Band (Jahr): **61 (1970)**

Heft 22

PDF erstellt am: **29.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-915994

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Über die Rolle der Porosität in der modernen Batterietechnik

Von *K. J. Euler*, Hannover

1096-1102

621.355:539.217.1

Einige für die stromerzeugenden Vorgänge in den positiven Platten von Bleiakkumulatoren, Stahlakkumulatoren und Trokkenelementen wesentliche Fragen der Porenstruktur werden angesprochen. Beim Entladen von PbO_2-Platten entstehen Pfropfen von $PbSO_4$ an den Porenmündungen. Die räumliche Verteilung der elektrochemischen Vorgänge ändert sich während des Ladens und Entladens langsam. Polyporöse Systeme, aufgebaut aus selbst noch zerklüfteten, unregelmässig oder kugelförmig gebauten Partikeln findet man als positive Elektroden in Trockenzellen. Sie lassen sich durch Zeitkonstanten charakterisieren und zeigen viele interessante Besonderheiten. Wenn es gelingt, ihre Porenstruktur in bestimmter Weise ortsabhängig zu machen, lassen sich auch dicke Elektroden gleichmässig entladen.

L'article soulève quelques questions essentielles, relatives à la structure des pores et liées aux phénomènes de génération de courant dans les plaques positives des accumulateurs au plomb, à l'acier et les piles sèches. Des bouchons de $PbSO_4$ se forment aux orifices des pores lors de la décharge de plaques de PbO_2. La répartition spatiale des phénomènes électrochimiques se modifie lentement durant la charge et la décharge. Des systèmes polyporeux, constitués par des particules crevassées à structure irrégulière ou sphérique, sont utilisés comme électrodes positives dans les piles sèches. Ils peuvent être caractérisés par des constantes de temps et présentent de nombreuses particularités intéressantes. Si l'on réussit de rendre leur structure poreuse dépendante de leur emplacement, on pourra décharger régulièrement même des électrodes épaisses.

1. Allgemeines

In den elektrochemischen Stromquellen sollen die stromliefernden Vorgänge möglichst ungehindert vor sich gehen. Meist handelt es sich dabei um Redoxvorgänge. Sie laufen nur mit begrenzter Geschwindigkeit ab, deshalb ist der Massenumsatz pro Zeit- und Flächeneinheit eng begrenzt. Will man trotzdem den Elektroden eine hohe elektrische Leistung entnehmen, so muss man die Stromquelle mit einer möglichst grossen, arbeitenden Elektrode ausstatten. Ihre Oberfläche ist tatsächlich 10^4 bis 10^7fach grösser als ihre geometrische Fläche. Sie liegt im Inneren der Elektrode und wird durch die Wände des Porensystems gebildet. Ihre Grösse ist für die Güte der Elektrode entscheidend und muss sorgfältig überwacht werden.

Die arbeitende Oberfläche der Elektrode kann man mit verschiedenen Verfahren ermitteln. Zum Beispiel lässt sich die Gasadsorption messen und über die Voraussetzung monoatomarer Bedeckung die dem Gas ausgesetzte Oberfläche berechnen. Dabei ergeben sich Werte von 1 bis 1000 m^2/g, die aber grösser sind als die elektrochemische wirksame Oberfläche. Ähnlich hohe Werte liefert die Salol-Methode. In manchen Fällen kann man nach einem von *Berndt* [4][1]) ausgearbeiteten Verfahren die wirksame Oberfläche elektrochemisch aus der Oberflächenkapazität direkt messen. Auch die Adsorption von Wasser kann Einblick in die Verhältnisse liefern.

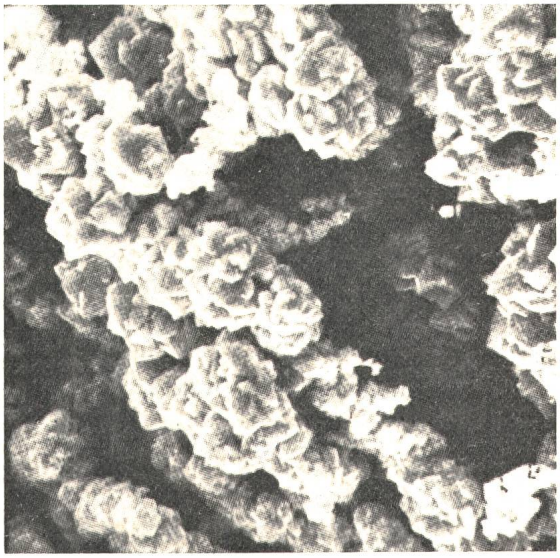


Fig. 1
β-Bleidioxid aus der positiven Platte eines Bleiakkumulators nach *Sterr* und *Voss* [5]
Aufgenommen mit einem Stereoscan-Elektronenmikroskop; Breite des Ausschnittes 17 µm

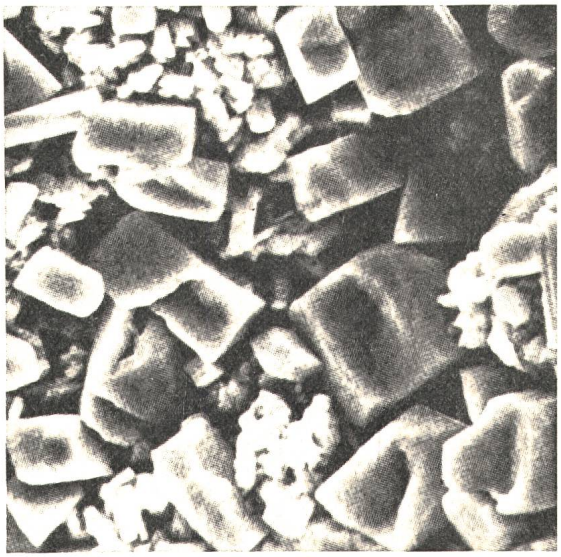


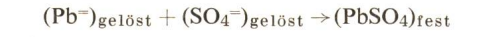
Fig. 2
Bleisulfat, aus β-PbO_2 entstanden, beim Entladen eines Akkumulators
Inneres der Platte, nach *Sterr* und *Voss* [5]; Breite des Ausschnittes 17 µm

2. Bleiakkumulatoren

Fig. 1 und Fig. 2 sind gleich stark vergrösserte Aufnahmen von β-PbO_2 und Bleisulfat, wie sie in positiven Platten von Bleiakkumulatoren vorliegen [5]. Man erkennt fast mit blossem

[1]) Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

Auge den grösseren Porenanteil beim Bleidioxid; seine blättrigen Kristallite haben eine Dichte von etwa 9,4 g/cm³. Beim Entladen entsteht daraus $PbSO_4$, dessen Dichte 6,2 g/cm³ ist. Die Poren müssen sich also wenigstens teilweise schliessen. Dabei laufen die Vorgänge über die Lösung ab. Bleisulfat ist nämlich keineswegs restlos unlöslich in Schwefelsäure. Bei 25 °C lösen sich etwa 2 mg $PbSO_4$ in Schwefelsäure mit der Dichte 1,26 g/cm³. Die Entladereaktion der PbO_2-Elektrode lässt sich etwa wie folgt formulieren:



$$PbO_2 + 4\,H^+ - 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O + (Pb^{=})_{gelöst}$$

$$(Pb^{=})_{gelöst} + (SO_4^{=})_{gelöst} \rightarrow (PbSO_4)_{fest}$$

Natürlich spielen sich diese Lösungsvorgänge in Mikro-Abständen ab; die Makrostruktur der Platte bleibt auch nach vielen Ladezyklen noch erhalten. Im mikroskopischen Bild dagegen wechselt die Anordnung und die Form der Kristallite jedes Mal.

Die Kapazität von Masseplatten aus Blei oder Bleidioxid nimmt bei hohen Entladeströmen stark ab. Früher erklärte man diese Abnahme durch eine Säureverarmung in den Poren. Dieser Effekt kann aber nicht ohne weiteres das Hochstromverhalten der Platten erklären, weil selbst nach dem Entladen mit hoher Stromstärke in den Poren analytisch noch ausreichende Mengen von Säure vorhanden sind.

Tatsächlich besteht eine funktionelle Beziehung zwischen dem Strom I und der Konzentrations-Verteilung $C(x)$ über die Tiefe x, die sich ausserdem mit der Zeit t ändert. Als Folge dieses Konzentrationsprofils tritt auf der Porenwand auch ein Potentialprofil auf, das den Strom in der Nähe des Porenmundes zusammendrängt oder, mit anderen Worten, die arbeitende Fläche verkleinert. Teilt man den Strom $I = I_1 + I_2$ in zwei Anteile auf, I_1 aus der Tiefe der Pore, I_2 in nächster Nähe des Porenmundes, so wächst während der Entladung I_2 auf Kosten von I_1. Dadurch entstehen Pfropfen aus Bleisulfat, die schliesslich die Poren verstopfen (Fig. 3).

Die Situation stellt sich also recht einfach dar: geladene Platten bestehen weitgehend aus aktiven Massen mit einem Porenvolumen von etwa 50 %. Beim Entladen verstopfen sich die Poren, und zwar umso wirksamer, je höher die Stromstärke ist. In Ruhepausen kommt es zu Ausgleichsströmen innerhalb der Platten, so dass ein Teil des Sulfates abgebaut wird. Die Potentialdifferenz reicht aber zu einem durchgreifenden Abbau nicht aus.

Beim Laden muss aber auch den tiefer gelegenen Partien der Platten Strom zugeführt werden. Dabei tritt in den Poren ein Spannungsabfall auf, der mehrere zehntel Volt betragen kann. Innen wird dann noch Bleisulfat reduziert oder oxydiert, während aussen an der Platte das Abscheidungspotential von Wasserstoff oder Sauerstoff bereits erreicht ist.

Die räumliche Verteilung der elektrochemischen Vorgänge oder mit anderen Worten der stromliefernden Zentren ändert sich also während des Entladens; ebenso treten auch beim Laden Verschiebungen ein. Die Unterschiede sind umso kleiner, je dünner die Platten sind. Dünne Platten übernehmen also den Strom gleichmässiger und werden deshalb besser ausgenutzt.

Trotzdem sind Akkumulatoren mit extrem dünnen Platten keineswegs immer ideal. Zunächst ist ihre Herstellung schwierig. Ausserdem aber kommt ein ganz entscheidender Faktor ins Spiel: das Wachstum. Den Elektrotechnikern ist bekannt, dass zum Beispiel bei Transformatoren einer Baureihe die Nennleistung etwa proportional zu $V^{1,3}$ wächst, wenn V das Volumen bedeutet. Ebenso haben auch elektrochemische Stromquellen ihre inhärenten Gesetzmässigkeiten. Gefässwände, Polbrücken, Polbolzen, Verbinder usw. bleiben annähernd gleich gross, auch die Dicke der Separatoren lässt sich nur wenig verringern. Deshalb ergibt sich für die in einem bestimmten Volumen unterzubringende Nutzkapazität ein Optimum in Bezug auf die Plattendicke. Dieses hängt natürlich von der Belastung ab: mit steigender Stromstärke wird die optimale Plattendicke kleiner. Nun steht die Batterie stets einem Kollektiv von recht unterschiedlichen Belastungsstromstärken gegenüber. Deshalb muss sich der Batteriekonstrukteur den Kompromiss, den er wählt, stets sorgfältig überlegen.

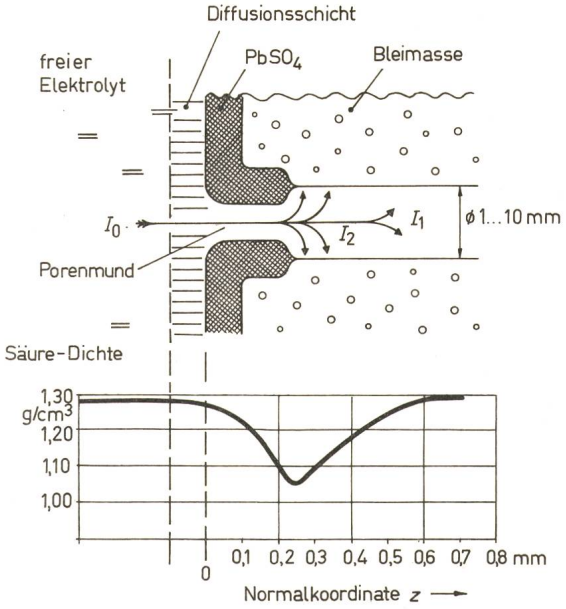


Fig. 3
Konzentration der Schwefelsäure in einer porösen Pb- oder PbO_2-Elektrode und Bildung des $PbSO_4$-Propfens
(nach Ness [17])
I_1 Tiefenanteil der Stromstärke; I_2 Oberflächenanteil der Stromstärke; I_0 Porenstärke

3. Alkalische Akkumulatoren

Mit Hilfe von elektrischen Modellen ist es möglich, die Verteilung der elektrochemischen Reaktion, die Stromverteilung zu ermitteln, jedenfalls näherungsweise und in bestimmten Spezialfällen. Fig. 4 zeigt das Ergebnis einer solchen Untersuchung an einer ebenen porösen Elektrode von 8 mm Dicke, die aus einer Mischung von 70 % NiOOH und 21 % Graphit gepresst war. In diesen Massen tritt ausser der elektrochemischen Überspannung (Polarisation) noch ein Körnerwiderstand auf, der berücksichtigt werden muss. Die Angaben in Fig. 4 gelten für eine Elektrode von 8 mm Dicke, die im Mittel mit 125 mA/cm³ entladen wird. (8 mm dicke Pressplatten werden in der Praxis nicht verwendet, sind hier aber gewählt worden, um die Verhältnisse deutlicher hervortreten zu lassen.) Örtlich treten erhebliche Unterschiede in der Belastung auf. Die mit «Plattendicke» bezeichnete Achse zeigt einen Querschnitt durch die Elektrode, der von der einen Fläche (*rechts* in Fig. 4) Elektronen zugeführt werden, während die andere Fläche (*links* in Fig. 4) dem Elektrolyten zugewandt ist. Die Ordinate zeigt die örtliche Belastung in mA/cm³. Man erkennt, wie sich die Belastung in Funktion der Zeit ändert, wie förm-

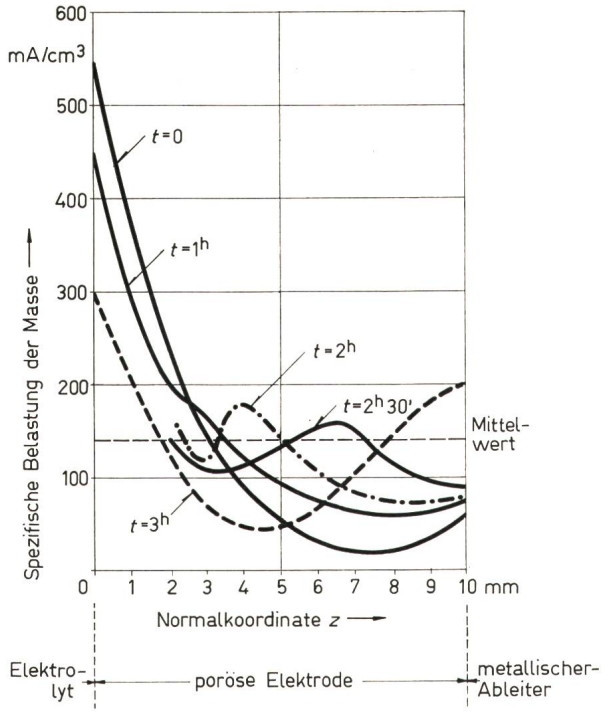


Fig. 4
Zeitliche Entwicklung der Stromverteilung in einer ebenen NiOOH-Graphit-Elektrode während einer 3-stündigen Entladung
Dicke der porösen Elektrode 10 mm, Belastung etwa 140 mA/cm³

lich eine Entladeschicht vom Elektrolyten her in die Elektrode einwandert. Man kann weiter der Fig. 4 entnehmen, dass sich die anfängliche Stromverteilung in gepressten NiOOH/Graphit-Elektroden während der Entladung nicht vollständig einebnet.

Ähnliche Untersuchungen kann man auch für Sinterelektroden durchführen, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden soll. In den Sinterelektroden ist die Stromverteilung schon am Anfang gleichmässiger als in Presselektroden. Da auch die Diffusion stärker ist als bei den Presselektroden, ebnen sich diese anfänglichen Verteilungen ausserdem noch schneller ein. Die Grenze der Einebnung dagegen wird durch die mögliche Höhe des Spannungsprofils innerhalb der Elektrode bestimmt, die in beiden Elektroden gleich sein dürfte.

4. Braunsteinelektroden in Trockenzellen

Besonders kompliziert sind die Porenformen in den positiven Elektroden von Trockenzellen. Sie werden aus Russ, Graphit und Braunstein gepresst. Synthetisch, durch Fällungsreaktionen hergestellte Braunsteinsorten sind kugelförmig, gemahlene Braunsteine unregelmässig. *J. Freundlich* [3] hat vor einiger Zeit eine einfache Porensystematik aufgestellt. Genau genommen passen die Braunsteinelektroden nicht hinein, weil Russ aus Ketten und Graphit aus Schuppen besteht.

Angaben über Braunsteinsorten

Tabelle I

Bezeichnung	Porentiefe µm	Rel. Porenvolumen %	Mittlerer Porendurchmesser Å	Anzahl der Poren pro Korn	Mittlerer Korndurchmesser µm
Synthetischer α-Braunstein	3	15	23	$6{,}9 \cdot 10^6$	4
Kaukasischer Naturbraunstein	15	15	200	$4{,}5 \cdot 10^6$	25
Elektrolytisch hergestellter Braunstein	2	30	53	$8{,}2 \cdot 10^5$	3
Chemisch gefällter Braunstein	1,5	25	40	$5{,}8 \cdot 10^5$	2

Zeitkonstanten von Braunsteinpulvern

Tabelle II

Bezeichnung	τ_1 s	τ_2 s	τ_3 s
Synthetischer α-Braunstein	$8{,}1 \cdot 10^{-6}$	2,5	200
Kaukasischer Naturbraunstein	$5{,}3 \cdot 10^{-6}$	2,5	200
Elektrolytisch hergestellter Braunstein	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	2,5	150
Chemisch gefällter Braunstein	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	2,5	50

Tatsächlich kommen aber noch zwei Komplikationen hinzu. In Wirklichkeit sind nämlich die Körner selbst auch noch von Poren durchzogen. Für die einzelnen Braunsteinsorten lassen sich bestimmte Zahlen angeben, die einen Anhalt für die Anzahl der Poren pro Korn und für die Porenweite geben. Tabelle I enthält solche Zahlen.

Die Poren sind teilweise so eng, dass die Einwanderung von zum Beispiel Hydronium-Ionen bereits behindert sein dürfte. Auch für diese Poren im Korn kann man elektrische Modellvorstellungen entwickeln, die ausser dem Widerstand jetzt auch die Grenzschichtkapazität C enthalten müssen (Fig. 5). Da sich solche Kondensatorketten erst aufladen müssen, erhält man für das Eindringen des Stromes eine endliche Zeitkonstante. Eine eingehende Analyse zeigt, dass sogar mindestens zwei verschiedene Zeitkonstanten auftreten:

τ_1 Zeitkonstante beim Einschalten eines Stromes, der aus einem äusseren Stromkreis mit niedrigem Widerstand stammt, und

τ_2 Zeitkonstante für das Abklingen einer aufgedrückten Spannung, wenn der Stromkreis unterbrochen wird.

Tabelle II gibt solche Daten an, zusammen mit einer dritten, langsamen Zeitkonstante τ_3, die wahrscheinlich auf eine Diffusion im Festkörpergitter zurückzuführen ist. In einem synthetischen Braunstein, der kristallographisch α-Braunstein war, trat noch eine vierte Zeitkonstante τ_4 von etwa 10 s auf, die auf die Wanderung von Ionen in Kanälen im Kristallgitter zurückzuführen ist. Die grosse Breite der Zeitkonstanten zwischen 10^{-6} und 10^3 s lässt es als wahrscheinlich erscheinen, dass sowohl das Wechselstromverhalten der positiven Elektroden in Trok-

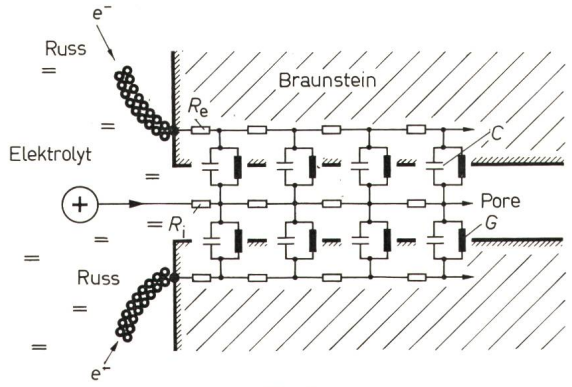


Fig. 5
Schematische Darstellung einer Pore in einem Braunsteinkorn, rechts elektrische Nachbildung
R_e Elektronenwiderstand; R_i Ionenwiderstand; G elektrochemische Polarisation bzw. Elektrodenergiebigkeit; C Grenzschichtkapazität

kenbatterien als auch die Entladekurven durch die Poren innerhalb der Körner beeinflusst werden.

Die Zeitkonstante τ_1 bezieht sich nur auf ein Kettenglied der elektrischen Nachbildung (Fig. 5). Sie bestimmt den Spannungsanstieg unter der Voraussetzung, dass nur das der Mündung nächste Stück der Pore vorhanden wäre. Die gesamte Pore lässt sich ganz grob dadurch versinnbildlichen, dass man die gesamte Kapazität, also 10 C in der Mitte der Widerstandsketten, also bei 5 ($R_- + R_i$) anbringt. Dann ergibt sich eine 50mal grössere Zeitkonstante. Dieser Wert ist aber nur als grobe Annahme zu werten.

Die einzelnen Körner einer aktiven Masse enthalten selbst kein Leitmittel, also weder Graphit noch Russ oder Metallflitter. Sie bestehen aber aus den arbeitenden chemischen Verbindungen, zum Beispiel MnO_2, NiOOH, PbO_2, sämtlich elektronische Halbleiter. Die Elektronen können also in die Körner eindringen; durch die Poren der Körner ist auch die Zufuhr von Ionen möglich.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Körner schalenförmig von aussen nach innen verbraucht werden oder gleichmässig über ihr ganzes Volumen. Auch diese Frage ist von *Euler* und *Horn* [1] mathematisch untersucht worden.

Damit man zu einer einfachen Behandlung kommt, sei vorausgesetzt, dass:

a) Die Vielzahl der Körner einer aktiven Masse sich durch homogene Kugeln mit einheitlichem Radius kennzeichnen lässt;
b) Die Oberfläche der Kugeln gleichmässig mit einem dichten Netz von Anschlusspunkten überzogen ist, die abwechselnd Ionen und Elektroden zu- bzw. abführen.

Unter diesen Voraussetzungen findet man im Innern der Kugeln praktisch nur radiale Stromfäden mit vernachlässigbaren tangentialen Komponenten, so dass dann elektrische Modelle für die Stromverteilung aufgestellt werden können.

Für diese Analyse sind drei Parameter entscheidend: der Korndurchmesser d, die Summe der beiden spezifischen Widerstände und ein Parameter c für die Ergiebigkeit der Elektrodenreaktion. Dieser wird als Leitwert angegeben und liegt in der Praxis zwischen 0,3 und 3 $\Omega^{-1}cm^{-3}$.

Fig. 6 zeigt das Ergebnis. In einem doppelt logarithmischen Koordinatensystem sind auf die Ordinate der Korndurchmesser d und auf die Abscisse die Summe der spezifischen Ionen- und Elektronenwiderstände ($\varrho^+ + \varrho^-$) aufgetragen. Die diagonale Gerade teilt das gesamte Feld in zwei Gebiete auf: links unten findet man eine gleichmässige, rechts oben eine ungleichmässige Verteilung des Stromes.

Die in Batterien verwendeten Braunsteinsorten haben zwar jede für sich eine recht gut reproduzierbare Korngrösse, unterscheiden sich aber beträchtlich voneinander. Auch für die Entladeprodukte, die aus dem Braunstein in der Zelle entstehen, lassen sich keine einheitlichen Korngrössen angeben, ebensowenig für geladene und entladene Nickelmassen. Deshalb sind für diese Stoffe grössere schraffierte Gebiete eingezeichnet. Die in Batterien verwendeten Braunsteinsorten und die geladene Nickelmasse (NiOOH) liegen im Gebiet gleichmässiger Entladung. Dagegen fallen ein Teil der Entladeprodukte von Braunstein und das zu $Ni(OH)_2$ entladene NiOOH in das Gebiet ungleichmässiger Stromverteilung.

Das Diagramm in Fig. 6 lässt sich ohne weiteres auch auf andere als die hier betrachteten Elektrodensubstanzen anwenden, wenn die zugehörigen Werte bekannt sind. Schätzungen zeigen, dass zum Beispiel PbO_2-Körner dank ihrer relativ

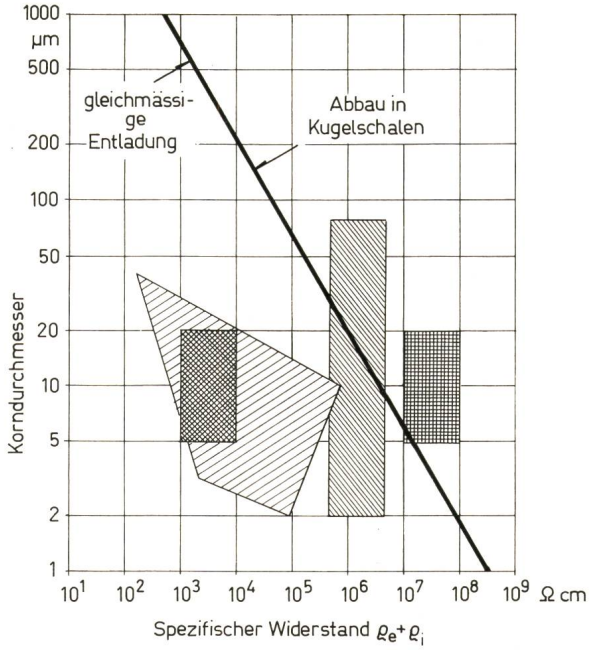


Fig. 6
Kritischer Korndurchmesser d in Abhängigkeit von der Summe der beiden spezifischen Widerstände

Braunstein; NiOOH;
Entladeprodukte von Braunstein; grünes Ni $(OH)_2$

Die schraffierten Gebiete bedeuten Klassen von Elektrodenwirkstoffen. Gleichmässige oder ungleichmässige Verteilung in den Körnern ergibt sich je nachdem, ob der Stoff links unten oder rechts oben von der diagonalen Geraden liegt

guten Elektronenleitfähigkeit von rund 0,1 S/cm selbst bei Korngrössen von über 0,1 mm noch gleichmässig entladen werden. Allerdings lassen sich über den Einfluss des bei ihrer Entladung entstehenden Bleisulfates nur schlecht Voraussagen machen. Bei Silberoxid, das selbst gut leitet, entsteht bei der Entladung im alkalischen Elektrolyten Silber, das sowohl gut leitet als auch eine höhere Dichte hat. Dadurch schrumpft das Korn, und es entstehen laufend neue Kanäle für die Ionen. Auch bei Silberoxid dürften deshalb grobe Körner gut entladbar sein. Anders liegen dagegen nach den bisherigen Beobachtungen die Verhältnisse bei Quecksilberoxid. Das nicht entladene Korn hat nur eine geringe Elektronenleitfähigkeit (10^{-8} bis 10^{-9} $\Omega^{-1}cm^{-1}$), die sich erst bei der Entladung durch die Bildung von feindispersem, metallischem Quecksilber erhöht. Auch hier steigt der Ionenleitwert durch Schrumpfrisse bei der Entladung an. Die nicht entladenen Körner liegen aber schon bei mässiger Grösse im Gebiet rechts der diagonalen Geraden, werden also schichtenweise von aussen nach innen abgebaut. Will man die ungleichmässige Belastung vermeiden, so muss man Körner aus HgO mit sehr kleinem Radius anwenden.

5. Elektroden mit ortsabhängiger Porosität

Lange Zeit glaubte man, dass die Struktur der porösen Elektroden von Batterien und Akkumulatoren homogen ist. Erst in der letzten Zeit hat sich herausgestellt, dass einige Beobachtungen an technischen Elektroden nur so gedeutet werden können, dass die Porosität und damit die Ionenleitfähigkeit an verschiedenen Stellen der Elektrode nicht gleich gross ist und insbesondere systematisch davon abhängt, wie tief unter der Elektrodenoberfläche die betrachtete Stelle liegt [8]. Dadurch hat sich ein ungeheuer weites Feld für die wissenschaft-

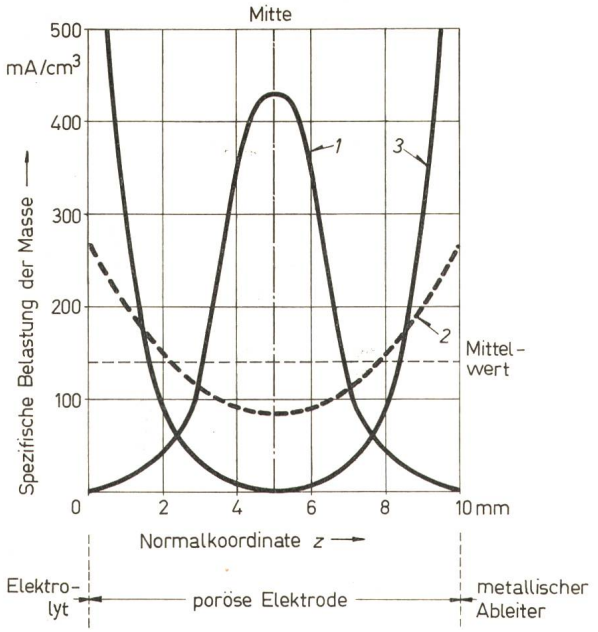


Fig. 7
Anomale (Kurve 1) und normale (Kurve 2 und 3) Verteilung der elektrochemischen Reaktion über die Dicke einer eindimensionalen arbeitenden Elektrode

Kurve	$a_0 = b_0$ Ω cm	$a_1 = b_1$ cm	c Ω^{-1} cm^{-3}
1	7,8	6,9	10
2	7,8	0	1
3	7,8	0	10

liche Forschung aufgetan. Fig. 7 zeigt eines der ersten Resultate. Wieder ist als besonders einfaches Beispiel eine flache Elektrode gewählt worden, deren Dicke diesmal mit 10 mm angesetzt ist. Auch der Parameter für die Ergiebigkeit der Elektrode ist mit $c = 10\ \Omega^{-1}\text{cm}^3$ so angesetzt, dass die Effekte möglichst deutlich in Erscheinung treten. Die Legende zu Fig. 7 enthält die Angaben für die Dickenabhängigkeit der beiden spezifischen Widerstände von Elektronen und Ionen $\varrho_- = a_0 \exp(a/x_1)$ und $\varrho_i = b_0 \exp[b_1/(1 - x)]$.

Beide Widerstände ändern sich also gegenläufig. Das Resultat ist überraschend. Während sonst (Kurve 1 in Fig. 7) die Plattenoberfläche besonders hoch belastet ist, kann man durch ortsabhängige Leitfähigkeit bzw. Porosität die Entladung ins Innere der Platte zwingen. Ob sich diese Erscheinung technisch ausnutzen lässt, oder ob sie sich überhaupt willkürlich herbeiführen lässt, steht noch keineswegs fest. Wahrscheinlich wird man versuchen müssen, den kontinuierlichen, exponentiellen Verlauf der spezifischen Widerstände dadurch anzunähern, dass man zwei oder drei Elektrodenschichten übereinander anordnet. Technisch ist das ohne weiteres möglich, wie dies durch die mehrschichtigen Elektroden von Brennstoffzellen [6] nachgewiesen wurde. Solche Elektroden sind auch in anderer Beziehung ähnlich wie die Elektroden in Trockenzellen: sie enthalten in einem Skelett von Elektronen- und Ionenleitern Katalysatorkörner, die ihrerseits ein Skelett von feinsten Nickel-Lamellen bilden, also wie die Braunsteinkörner feinste Poren haben. Auch hier ist die Frage, ob sich fruchtbare Analogien zwischen beiden Elektrodenarten ergeben, nicht einmal angeschnitten worden.

6. Zusammenfassung

Um die Oberfläche elektrochemischer, arbeitender Elektroden für die Stromlieferung geeignet zu machen, muss man sie zerklüften oder die Elektrode porös machen. Dadurch entstehen miteinander verwobene Geflechte von Elektronen- und Ionenleitern. In diesem bikonduktiven Netzwerk sitzen die Körner der aktiven Masse, also die elektrochemisch wirksamen Substanzen. In einigen Fällen bilden sie zugleich den Elektronenleiter. Mechanisch stellt sich die Elektrode als Haufwerk mehr oder weniger fest miteinander verbundener Körner dar, zwischen denen sich Poren befinden. Man kann also von einer Porenstruktur sprechen, die sich auch durch entsprechende Kenngrössen oder Kennfunktionen charakterisieren lässt. Da auch die Körner selbst eine eigene Porosität haben, die fast bis in atomare Dimensionen herunter reicht, ist praktisch jede poröse elektrochemische Elektrode biporös, das heisst, sie enthält feinporöse Bezirke eingebettet in ein grobporöses Gerüst.

Aus diesen Vorstellungen folgen bestimmte elektrische Eigenschaften, die ihrerseits wiederum eine rationale Beschreibung der räumlich verteilten Elektrodenreaktion sind.

Literatur

[1] *J. Euler* und *L. Horn:* Stromverteilung im Innern der Einzelkörner poröser Elektroden. ETZ-A 81(1960)16, S. 566...569.
[2] *J. Euler:* Porendimensionen und Oberflächenkapazität von Braunstein. Electrochimica Acta 4(1961)1, S. 27...41.
[3] *J. Freundlich:* Kennzeichnung von Elektroden und Elektrodenmaterialien mit Hilfe der Porengrössenverteilung und der inneren Oberfläche. Electrochimica Acta 6(1962)–, S. 35...50.
[4] *D. Berndt:* Die arbeitende Elektrodenoberfläche. In: Aktuelle Batterieforschung. Frankfurt/Main, Varta AG, 1966, S. 12...16.
[5] *G. Sterr* und *E. Voss:* Stereoscan-Aufnahmen. In: Aktuelle Batterieforschung. Frankfurt/Main, Varta AG, 1966, S. 101...123.
[6] *A. Winsel:* Doppelskelett-Elektroden. In: Aktuelle Batterieforschung. Frankfurt/Main, Varta AG, 1966, S. 124...137.
[7] *P. Ness:* Gegenwärtiger Stand der Forschungsarbeiten an positiven Elektroden in Bleiakkumulatoren. Electrochimica Acta 12(1967)2, S. 161...178.
[8] *J. Euler:* Anomale Verteilung im Innern von elektrochemischen Zweiphasenelektroden. Naturwissenschaften 56(1969)6, S. 326...327.

Adresse des Autors:
PD, Dr.-Ing. *K. Joachim Euler,* Varta AG, Zentralverwaltung, Postfach 6129, D–3000 Hannover 1.