

Waterstof elektrode met twee grensvlakken : reactie

Citation for published version (APA):

Barendrecht, E., & Visscher, W. (1980). Waterstof elektrode met twee grensvlakken : reactie. *Chemisch Magazine*, (April), 206.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1980

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Waterstof elektrode met twee grensvlakken

Enkele tientallen jaren lang is er op grote schaal intensief gewerkt aan brandstofcellen. Ook aan de waterstof-zuurstofcel. Deze cel is aantrekkelijk omdat de brandstoffen vrij gemakkelijk te krijgen zijn; dit geldt niet alleen voor waterstof maar meer nog voor zuurstof, die bijna overal als luchtzuurstof beschikbaar is. Bovendien is het reactieproduct van deze cel het milieuvriendelijke water.

Tot toepassing op grote schaal van de H_2/O_2 -cel is het echter niet gekomen. Oorzaak hiervan zou wel eens kunnen zijn dat men bij het ontwerpen van gaselectroden er haast altijd vanuit is gegaan (en misschien nog gaat) dat zo'n elektrode per definitie volgens het 3-fasensysteem moet werken. Hierbij zijn de 3 fasen:

- 1°. gas (de brandstoffen in het geval van een H_2/O_2 -cel);
- 2°. vaste stof (het poreuze electrode-lichaam waaraan de oxydatie resp. de reductie van de gasvormige brandstoffen plaatsvindt; deze elektrode moet bovendien elektronen-geleidend zijn);
- 3°. vloeistof (de electroliet).

Bekend is echter, dat electroden, werkende volgens het 3-fasensysteem, met hieraan onverbreekelijk verbonden drie fasengrensvlakken, matige prestaties leveren qua belastbaarheid (het vermogen).

Men kan zich afvragen of dit niet inherent is aan het 3-fasensysteem als men bedenkt wat zich af moet spelen in de poriën van de elektrode om de elektronenoverdracht mogelijk te maken voor reductie resp. oxydatie van de brandstoffen. Het geeft te denken dat zelfs zo'n uitstekende katalysator als Pt ook maar matig belastbare electroden geeft.

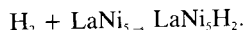
Daarom rijst de vraag of er een ander, een-

voudiger, systeem mogelijk is voor het construeren van gaselectroden. Deze vraag kan bevestigend worden beantwoord waar het betreft de H_2 -elektrode.

De komst van materialen die in staat zijn waterstofgas in grote hoeveelheden gemakkelijk op te nemen bij lage temperatuur en druk heeft het mogelijk gemaakt een waterstofelektrode te maken die werkt met maar twee grensvlakken.

Genoemde waterstofgas opnemende materialen zijn intermetallische verbindingen van o.a. het type $LaNi_5$. Met H_2 ontstaat een vast hydride dat goed elektronen-geleidend is.

Het eerste grensvlak wordt gevormd aan het oppervlak van de intermetallische elektrode in contact met het waterstofgas. Hier wordt het H_2 -gas opgenomen:

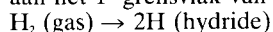


Het tweede grensvlak bevindt zich aan het oppervlak van het gevormde hydride in contact met de electroliet:

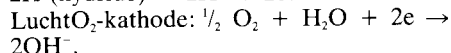
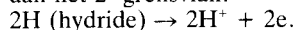


De schematische werking van de twee-grensvlakkelektrode (lucht O_2 -kathode als tegenelektrode) is in de figuur geschetst. Electrode-reacties H_2/O_2 -cel met I.M.-anode:

aan het 1° grensvlak van de i.m.-anode:



aan het 2° grensvlak:



Overall cel-reactie. $2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O$.

De I.M. twee-grensvlakkelektrode is

goed belastbaar omdat het waterstofgas door de intermetallische verbinding wordt opgenomen in de zeer reactieve *atomaire* vorm (katalytische werking van de i.m.-verbinding). Aan het 3-fasengrensvlak echter bevindt het gas zich in de electrochemisch vrij inerte moleculaire vorm, hetgeen oorzaak kan zijn voor de lage belastbaarheid.

De twee-grensvlakkelektrode is niet poreus, zodat de – altijd weer moeilijke – hydrofobering achterwege kan blijven.

Vergeleken bij gangbare katalysatoren – zoals Pt – zijn de meeste intermetallische verbindingen die voor dit doel in aanmerking komen goedkoop.

P. A. Boter

W. Visscher en E. Barendrecht Chem. Weekblad Magazine Jan. 1980. pag. 29 - 31.

E. Barendrecht *ibid.* pag. 32 - 34

K. H. J. Buschow. *ibid.* pag. 39

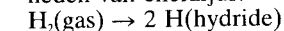
Reactie

Wij willen in het kort ingaan op de argumenten van de heer Boter, neerkomend op een pleidooi voor een waterstof-zuurstof brandstofcel, waarbij de waterstofelektrode werkt met slechts twee grensvlakken.

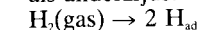
In de eerste plaats merken wij op dat de zogeduide 'matige prestaties' van het 3-fasen systeem toch niet zo matig zijn als wordt gesuggereerd: stroomdichtheden van 1000 tot 1500 A per m^2 zijn over langere tijden gerealiseerd. Bovendien zijn de prestaties van het twee-grensvlakken systeem – over langere tijden – (nog?) niet bekend.

In de tweede plaats moet worden opgemerkt dat, gezien de vereiste geometrie, het vermogen dat een celeenheid kan leveren niet uitsluitend, juist: bij uitsluiting, bepaald wordt door de elektrode die de laagste prestaties levert; en dat is in dit geval de kathode waaraan, noodzakelijkerwijze volgens het driefasensysteem, zuurstof wordt gereduceerd!

Tenslotte willen we nog twee opmerkingen kwijt. De suggestie dat, werkend met een metaalhydride de reactiviteit (vanwege de atomaire vorm) groter zou zijn dan een driefasengrensvlak (waterstofgas in een 'vrij inerte moleculaire vorm'), is op zijn minst voor bestrijding vatbaar. Het gaat bij elk kinetisch proces om de vraag naar de snelheidsbepalende stap. Zolang geen uitsluitel kan worden gegeven over de snelheden van enerzijds:



als anderzijds:

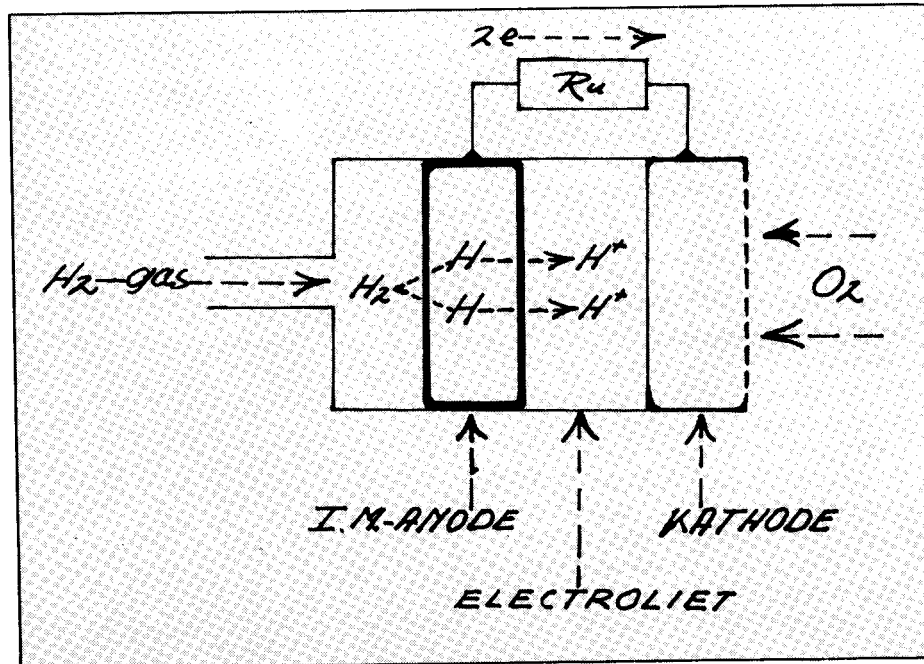


is een discussie op basis van vermoedens weinig effectief.

Een tweede aantekening geldt het niet-poreus zijn van het twee-fasen grensvlak. Bij opname van waterstof gaat het systeem zwellen. Voorts, en die vraag is niet onbelangrijk, hoe snel diffundeert waterstof in en uit het systeem? Anders gezegd: hoe snelheidsbepalend is dit diffusieproces?

Uiteraard beweren wij niet dat het twee-fasen systeem een onmogelijkheid is; wel, dat het toch ook zijn specifieke moeilijkheden kent.

E. Barendrecht en W. Visscher.



BRANDSTOFCEL met een twee-fasen-intermetallische waterstofelektrode.