



Doctoral Thesis

## Stofftransportphänomene an Elektroden mit instationärer Gasentwicklung

**Author(s):**

Dold, Richard Johannes

**Publication Date:**

1984

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000343089> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7584

STOFFTRANSPORTPHAENOMENE AN ELEKTRODEN MIT INSTATIONAERER  
GASENTWICKLUNG

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines Doktors der technischen  
Wissenschaften

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Dold Richard Johannes

Dipl. Chem. ETH

geboren am 12. Juli 1954

von Erlenbach (ZH) und Zürich

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. J. R. Bourne, Referent

Dr. O. Dossenbach, Korreferent

## 7. Zusammenfassung und Abstract

Das Ziel der Arbeit bestand darin, Stofftransportphänomene, verursacht durch eine instationäre Gasentwicklung an einer Wasserstoffelektrode, zu untersuchen.

Das Blasenleben wurde mit einer High speed Kamera und fotografischen Methoden studiert. Die Stofftransportmessungen konnten simultan zu den Filmaufnahmen an einer in die Kathode eingebauten Mikroelektrode durchgeführt werden. Die Stofftransportgeschwindigkeit wurde durch Messung des Grenzstromes einer Indikatorreaktion an der Mikroelektrode während der Wasserstoffproduktion ermittelt. Auf diese Art war eine wirklichkeitsgetreue Messung des Stofftransports direkt an der Elektrode möglich.

Es zeigte sich, dass die Blasengrösse einen wesentlichen Einfluss auf die Zeitverhältnisse der Stofftransportgeschwindigkeiten ausübte. So lösten sich bei hohen mittleren Stromdichten grosse Blasen kurz nach Pulsende ab und verursachten infolge ihrer raschen Aufstiegsgeschwindigkeiten ein frühes Maximum der Stofftransportgeschwindigkeit nach dem Pulsende. Kleine Pulszeiten ergaben kleine Blasen, welche infolge der langsamen Blasen- geschwindigkeit ähnliche Verhältnisse wie bei der Gleichstromelektrolyse verursachten.

Es wurde ein "Makropenetrationsmodell" entwickelt, welches die mittlere Stofftransportgeschwindigkeit während der Puls und der Totzeit beschreibt.

Im Modell gelten während der Pulszeit Stofftransportverhältnisse wie bei Gleichstrom. Die Auselektrolysierung des Indikatorions im Grenzschichtelektrolyten während der Totzeit wird mit einer Nernst'sche Approximation durch ein  $\sqrt{t}$  -Gesetz beschrieben und geht von den Stofftransportverhältnissen während der Pulszeit aus. Man kann von einer Makroanalogie des Penetrationsmodells von Ibl<sup>32)</sup> sprechen, da sich hier nicht einzelne Blasen, sondern viele Blasen

miteinander ablösen und sich die Diffusionsschicht diffusionskontrolliert ausdehnt.

Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass sich die mittleren Stofftransportgeschwindigkeiten mit diesem Modell gut beschreiben lassen.

Ein Messwertvergleich ergab Übereinstimmung mit den Messresultaten anderer Autoren und dem Mikrokonvektionsmodell von Vogt<sup>35,36</sup>), obwohl sich diese auf Gleichstrombedingungen beziehen. Diese Übereinstimmung lässt daher den Schluss zu, dass die mit pulsförmiger Gasentwicklung erzeugbaren Stofftransportgeschwindigkeiten im Bereiche der Gleichstrom-Gasrührung liegt.

Das momentane Maximum der Stofftransportgeschwindigkeit während dem Strompuls, welches den Stofftransport bei Gleichstrom übertrifft, wurde während der Totzeit wieder kompensiert. Dieses Verhalten ermöglicht im betrachteten Bereich also keine Verbesserung der mittleren Stofftransportgeschwindigkeit gegenüber der Gleichstrom Wasserstoffentwicklung.

### Abstract

The influence of hydrogen bubbles generated by electrolysis with pulsating current on the mass transport phenomena at an electrode has been investigated.

The behaviour of the gas bubbles was studied with a high speed camera and photographic methods. The mass transfer rate could be measured simultaneously by recording the limiting current of an indicator reaction at a microelectrode embedded in the gas evolving electrode.

The effect of the pulse parameters (current density, pulse duration, off-time) on mean mass transfer rates was studied.

The experimental results showed good agreement with a model developed to describe the unsteady mass transport.

The model assumes that during the pulse a similiar relation between the rates of gas evolution and of mass transfer holds as for direct current. During the off-time between pulses the mass transfer rate decreases according to a diffusion controlled process.

This model is a macro-analogy of the penetration model used by Ibl<sup>32)</sup> to describe mass transport at gas evolving electrodes.

Good agreement was also obtained with the results of other authors and with the "microconvection" model of Vogt<sup>35,36)</sup>, although they refer to direct current electrolyses.

This shows that there is no difference in the turbulence produced by pulsating gas evolution and by direct current gas evolution. The instantaneous maximum of the mass transfer rate which exceeds that when using direct current, was compensated during the off-time. So there is no noticeable increase in the mean mass transfer rate of pulsating gas evolution compared to direct current gas evolution.