

ZUM MECHANISMUS DES KATALYTISCHEN ZERFALLES VON H_2O_2 AN Ag-ELEKTRODEN IN ALKALISCHER LÖSUNG

L.MÜLLER und P.JANIETZ

Sektion Chemie,

Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, DDR

Eingegangen am 25. Mai 1970

In Analogie zu der früher gefundenen dissoziativen Spaltung des $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ -Ions wird ein neuer Mechanismus der kathodischen Umwandlung von H_2O_2 vorgeschlagen, nach dem die aktivierende Wirkung von Ag-Sauerstoffchemisorptionsverbindungen auf die Spaltung des H_2O_2 -Moleküls bei der Adsorption zurückzuführen ist.

Die elektrochemische Reduktion von O_2 und H_2O_2 an Ag-Elektroden in alkalischer Lösung wurde in den letzten Jahren im Zusammenhange mit dem Problem des Brennstoffelementes von verschiedenen Autoren untersucht¹⁻⁶. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, daß H_2O_2 als Zwischenprodukt der O_2 -Reduktion auftritt, für dessen weitere Reduktion zu OH^- in den meisten Fällen katalytische oder chemische Mechanismen zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse herangezogen werden mußten. Die Ansichten über den Mechanismus der katalytischen Umwandlung von H_2O_2 gehen auseinander. So nehmen z.B. Hurlen⁷ und Schutajewa und Tarasewitsch⁸ an, daß es sich beim Zerfall von H_2O_2 an Ag in alkalischer Lösung um einen elektrochemischen Prozeß handelt, wie er von Gerischer für den Zerfall am Pt formuliert wurde. Koryta⁶ nimmt seinerseits an, daß es zu einer Oxydation der Ag-Oberfläche durch H_2O_2 zu AgO nach $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{AgO} + \text{H}_2\text{O}$ kommt, das dann elektrochemisch zurück zu Ag_2O reduziert wird.

Die von uns in einer früheren Arbeit gefundene dissoziative Spaltung des $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ -Ions in zwei SO_4^- Radikale bei seiner Adsorption an einer mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten Ag-Elektrode^{9,10}, und der in der Literatur beschriebene beschleunigende Einfluß von an der Ag-Oberfläche chemisorbiertem Sauerstoff auf die Geschwindigkeit des katalytischen Zerfalles von H_2O_2 ^{11,12}, ließen uns den elektrochemischen Reduktionsprozeß von H_2O_2 an Ag in alkalischer Lösung neu aufgreifen. Es sollte durch diese Messungen versucht werden, neue Aussagen über den Mechanismus der kathodischen Umwandlung von H_2O_2 zu erhalten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuche wurden an einer rotierenden Scheibenelektrode aus Silber (99,99% Ag), die mit einem dichtansitzenden Teflonmantel umgeben war, durchgeführt. Die Elektrodendurchmesser betragen für die Aufnahme der potentiodynamischen Ladekurven 1 mm, ansonsten 5 mm. Das verwendete H_2O_2 war zweifach im Vakuum destilliert. Die benötigten Konzentrationen wurden durch Verdünnen mit tridestilliertem Wasser hergestellt.

Vor Beginn jeder Meßreihe wurde die Elektrode mit Quarzpulver abgerieben, gründlich mit tridestilliertem Wasser gespült und 2 Stunden beim Potential der Wasserstoffentwicklung reduziert. Der KOH-Grundelektrolyt, aus festem KOH und tridestilliertem H_2O hergestellt, wurde jeweils 20–30 Stunden anodisch und katodisch vorpolarisiert. Vor Aufnahme jeder I/φ -Kurve wurde die Elektrode 1 Minute bei $-0,2$ V und anschließend 1 Minute bei $\varphi = 1,0$ V gehalten. Alle Potentiale beziehen sich auf die reversible H_2 -Elektrode in der gleichen Lösung.

Bei Verwendung sorgfältig gereinigter Lösungen und präziser Einhaltung der Bedingungen der Elektrodenvorbehandlung konnten gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Abb. 1 zeigt den Verlauf einer potentiodynamisch aufgenommenen I/φ -Kurve der H_2O_2 -Reduktion in 0,1M-KOH-Lösung. Der Strom geht bei einem Potential von 0,6 V durch ein Maximum und fällt danach ab. Bei 0,25 V beginnt er wieder anzuzunehmen.

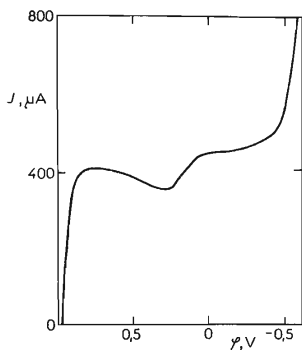


ABB. 1

Potentiodynamische J/φ -Kurve der Reduktion von H_2O_2 in 0,1M-KOH

$$\Delta\varphi = 400 \text{ mV/min}; m = 25 \text{ U/s.}$$

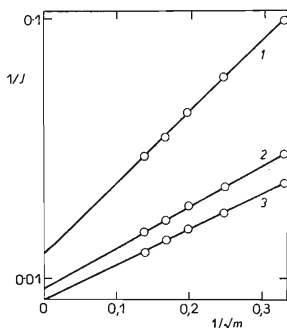


ABB. 2

Extrapolation der gemessenen Stromwerte auf unendliche Rührgeschwindigkeit $1/\sqrt{m} = 0$ zur Bestimmung des Näherungswertes des kinetischen Stroms

$$1 \quad \varphi = 950 \text{ mV}; \quad 2 \quad \varphi = 900 \text{ mV}; \quad 3 \quad \varphi = 850 \text{ mV.}$$

steigen und geht bei 0,0 V in den potentialunabhängigen Grenzstrom über, der exakt die Lewitsch-Beziehung für einen Diffusionsprozeß erfüllt. In ihrer Form gleiche I/φ -Kurven wurden auch von Koryta⁶ und Schutajewa⁸ erhalten.

Um den Stromabfall im Potentialbereich 0,6–0,25 V zu erklären, wurden potentiodynamische Ladekurven¹³ herangezogen, die zeigten, daß die Desorption des an der Ag-Oberfläche in 0,1M-KOH adsorbierten Sauerstoffes im Potentialbereich $\varphi \sim 0,7$ bis 0,2 V erfolgt, so daß die Abnahme der elektrochemischen Aktivität der Silberoberfläche, analog¹⁰ wie bei der Reduktion von $S_2O_8^{2-}$, auf die elektrochemische Reduktion der Sauerstoffchemisorptionsverbindungen am Ag zurückzuführen ist, d.h. daß der auf der Silberoberfläche adsorbierte Sauerstoff die elektrochemische Reduktion von H_2O_2 beschleunigt.

Von großem Interesse war deshalb, den Einfluß des an der Ag-Oberfläche chemisorbierten Sauerstoffes auf den Mechanismus der katodischen Umwandlung von H_2O_2 zu untersuchen, um auf diese Weise eine Erklärung für seine beschleunigende Wirkung zu finden. Aus diesem Grunde war es notwendig, die Reaktionsordnung der im ansteigenden Teil der I/φ -Kurve geschwindigkeitsbestimmenden Oberflächenreaktion zu bestimmen. Die Ströme sind in diesem Potentialbereich rührabhängig, so daß zur Untersuchung des interessierenden geschwindigkeitsbestimmenden Ober-

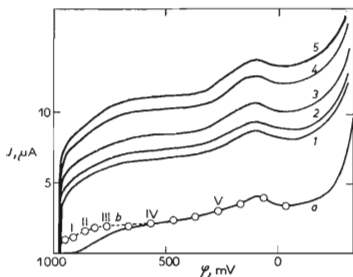


ABB. 3

Potentiodynamische Ladekurve in H_2O_2 -haltiger 0,1M-KOH für verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten der Scheibenelektrode

$c_{H_2O_2} = 1 \cdot 10^{-4} M$ - H_2O_2 , a Grundkurve in reiner 0,1M-KOH; b extrapolierte Kurve; m: 1 4 U/s; 2 5 U/s; 3 7,5 U/s; 4 10 U/s; 5 12,5 U/s.

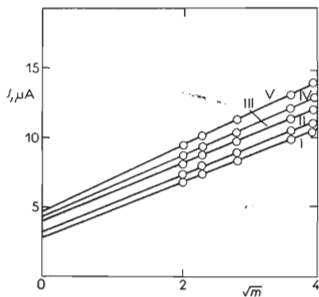


ABB. 4

Extrapolation der Ströme der potentiodynamischen Ladekurven für H_2O_2 auf $\sqrt{m} = 0$ für verschiedene konstante Potentiale

flächenprozesses der Diffusionsanteil abgetrennt werden mußte. Zu diesem Zwecke wurden die experimentell gemessenen Ströme reziprok gegen $1/\sqrt{m}$ (m = Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode) aufgetragen (Abb. 2).

Die erhaltenen Geraden gestatteten durch Extrapolation auf $1/\sqrt{m} = 0$ einen Näherungswert des kinetischen Stromes zu erhalten. (Die exakte Bestimmung des kinetischen Stromes nach dieser Methode ist nur für die Reaktionsordnung $n = 1,0$ möglich). Die Auftragung der für verschiedene konstante Potential erhaltenen Näherungswerte des kinetischen Stromes gegen das Potential in den Koordinaten $\lg I/\varphi$ ergab gute Tafelgeraden mit einem Anstieg $b = 120$ mV. Hieraus wurde geschlossen, daß die elektrochemische Durchtrittsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Oberflächenprozeß ist. Die Reaktionsordnung n für die Durchtrittsreaktion wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit der Ströme der Tafelgeraden bestimmt. Es ergab sich ein Wert von $n = 0,62$. Dieser Zahlenwert für n zeigt, daß der Durchtrittsreaktion ein Adsorptionsprozeß vorgelagert sein muß. Für den Wert von $n = 0,62$ sind in Abhängigkeit von der geltenden Adsorptionsgesetzmäßigkeit und dem Bedeckungsgrad der Ag-Elektrode mit H_2O_2 verschiedene Deutungen möglich, so daß zur weiteren Aufklärung des Mechanismus der Oberflächenreaktion die Bestimmung der Bedeckungsgrade von H_2O_2 notwendig wurde.

Zur Bestimmung der Bedeckungsgrade wandten wir ein früher von uns bereits beschriebenes Verfahren an¹⁴. Es wurden dabei potentiodynamische Kurven in H_2O_2 -haltigen KOH-Lösungen bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten der rotierenden Scheibenelektrode aufgenommen (Abb. 3). Die Potentialdurchlaufgeschwindigkeit betrug 25 mV/s. Die Auftragung der bei jeweils konstanten Potentialen gemessenen Ströme gegen \sqrt{m} ergab gut auswertbare Geraden (Abb. 4), die die potentiodynamische Ladekurve in H_2O_2 -haltiger Grundlösung durch Extrapolation auf $\sqrt{m} = 0$

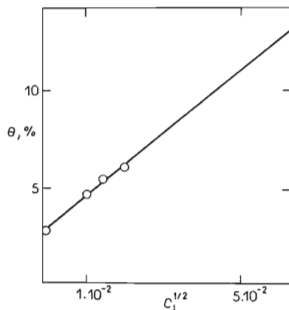


ABB. 5
Bedeckungsgrad der Silberelektrode mit H_2O_2 als Funktion der H_2O_2 -Konzentration in den Koordinaten $\theta/C_L^{0,5}$

ermitteln ließ (Abb. 3, Kurve *b*). Aus der Differenz zur gemessenen Ladekurve im reinen Grundelektrolyt (Abb. 3, Kurve *a*) erhielt man die chemisorbierte H_2O_2 Menge. Die Bedeckungsgrade der Silberelektrode wurden nach dieser Methode für verschiedene H_2O_2 Konzentrationen zwischen $8 \cdot 10^{-5}$ und $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l bestimmt.

Zur Berechnung des Bedeckungsgrades wurde davon ausgegangen, daß 1 cm^2 Ag-Oberfläche etwa $1,2 \cdot 10^{15}$ Silberatomen entspricht¹⁵, und der Rauigkeitsfaktor 3 beträgt. Diese Annahmen waren notwendig, da man im Falle von Ag-Elektroden nicht, wie bei Pt¹⁴, auf die mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckte Oberfläche beziehen konnte, weil es nicht möglich ist, aus Ladekurven an Ag die Menge des chemisorbierten Sauerstoffes exakt zu bestimmen. Außerdem wurde angenommen, daß für die Adsorption eines H_2O_2 -Moleküls 2 Ag-Atome benötigt werden.

Der so bestimmte Bedeckungsgrad von H_2O_2 betrug für eine 10^{-3} molare H_2O_2 Lösung 8%. Dieser Wert wurde aus der im Konzentrationsbereich $8 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$ mol/l gefundenen Adsorptionstherme, die in den Koordinaten $\theta/C_L^{0,5}$ eine Gerade ergab (Abb. 5), durch Extrapolation erhalten. (C_L = Konzentration des H_2O_2 in der Lösung).

Auf Grund der experimentell ermittelten kleinen Bedeckungsgrade lassen sich für die elektrochemische Durchtrittsreaktion folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten:

$$J = k \cdot \theta_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha F\phi}{RT}\right) = k' \cdot C_0^{1/x} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha F\phi}{RT}\right) \quad (1)$$

da

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}_2} = k'' \cdot C_0^{1/x} \quad (2)$$

C_0 ist die H_2O_2 -Gleichgewichtskonzentration (Für die kinetischen Ströme ist $C_0 = C_L$), x ist die Zahl der Teilchen, die sich bei der Adsorption aus dem Ausgangsmolekül bilden.

Die experimentell bestimmte Reaktionsordnung $n = 0,62$ zeigt, daß für die gefundenen kleinen Bedeckungsgrade von H_2O_2 x in Gleichung (2) nur 2 sein kann ($n = 1/x = 0,5$). Der von uns aus der Konzentrationsabhängigkeit der Näherungswerte für die kinetischen Ströme ermittelte überhöhte Wert für die Reaktionsordnung n , ist auf die Nichtanwendbarkeit des Extrapolationsverfahrens für $n \neq 1$ zurückzuführen¹⁶. Daß es sich um dissoziative Chemisorption von H_2O_2 an den mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten Stellen der Ag-Oberfläche handelt, d.h. $x = 2$ ist, zeigt auch bereits die experimentell bestimmte Adsorptionsisotherme, die den für diese Bedeckungsgrade geforderten linearen Verlauf in den Koordinaten $\theta/C_L^{0,5}$ ergab (Abb. 5), wie das nach Gl. (2) für $x = 2$ der Fall sein muß.

Die Kenntnisse der Bedeckungsgrade für H_2O_2 ermöglicht es, die aus der Auftragung $(1/J)/(1/\sqrt{m})$ extrapolierten Näherungswerte des kinetischen Stromes zu korrigieren.

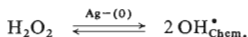
In einer früheren Arbeit konnten wir zeigen¹⁶, daß man auch für $n \neq 1$ und Umdrehungsgeschwindigkeiten kleiner $\sqrt{m_0}$ (m_0 = Umdrehungsgeschwindigkeit, bei der der Diffusionsgrenzstrom gleich dem kinetischen Strom ist) gute Geraden bei der $(1/I)/(1/\sqrt{m})$ Auftragung erhält, die die Ordinate jedoch nicht beim wirklichen reziproken kinetischen Strom ($1/I_{\text{kin}}$) schneiden, so daß man in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad Korrekturen an den extrapolierten Stromwerten anbringen muß. Für $\Theta = 0,08$ ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) und $\Theta = 0,12$ ($3 \cdot 10^{-3}$ mol/l) betragen diese Korrekturfaktoren, mit denen der extrapolierte Näherungswert des kinetischen Stromes multipliziert werden muß, unter Zugrundelegung, daß $x = 2$ ist, für $\Theta = 0,08$ gleich $0,72$ ($\gamma = \Theta/(1 - \Theta) = 0,087$) und für $\Theta = 0,12$ ($\gamma = 0,14$) gleich $0,68$. Berücksichtigt man diese Korrekturfaktoren bei der Berechnung der Reaktionsordnung aus der Konzentrationsabhängigkeit der kinetischen Ströme dann ergibt sich für n ein Wert von $0,54$ der dem theoretisch zu erwartenden von $n = 0,50$ sehr nahe kommt.

Die Bestimmung der Reaktionsordnung im Minimum der I/φ Kurve bei $\varphi \sim 0,2$ V, d.h. an einer sauerstofffreien Silberelektrodenoberfläche, wurde von uns nach einer von Lewitsch angegebenen Methode aus I/\sqrt{m} Abhängigkeiten durchgeführt¹⁷. Der Wert für n ergibt sich aus

$$n = \lg(I_1/I_2) : \lg \frac{1 - (I_1/I_{D1})}{1 - (I_2/I_{D2})}, \quad (3)$$

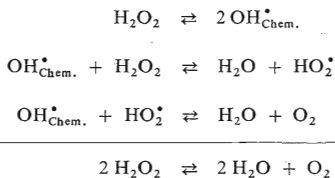
wobei I_1 und I_2 die für verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten gemessenen Ströme sind, I_{D1} und I_{D2} die dazugehörigen Diffusionsgrenzströme. Der mit Hilfe dieser Beziehung berechnete Wert betrug $n = 1,02$, so daß sich nach Gleichung (2) für x ein Wert von 1 ergibt, d.h. an einer sauerstofffreien Ag-Oberfläche wird keine dissoziative Chemisorption von H_2O_2 beobachtet.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen ist, daß die aktivierende Wirkung von Ag-Sauerstoffchemisorptionsverbindungen auf die Spaltung des H_2O_2 -Moleküls bei der Adsorption zurückzuführen ist. In Analogie¹⁰ zum $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ kann man annehmen, daß es hierbei zur Bildung zweier chemisorbierter OH^* -Radikale nach



kommt, d.h. an einer sauerstoffbedeckten Ag-Elektrode wird die bei der katodischen Umwandlung zu sprengende O—O-Bindung bereits in einem der Durchtrittsreaktion vorgelagerten heterogen-katalytischen Prozeß gespalten. Die durch dissoziative Chemisorption gebildeten OH^* -Radikale können nun entweder elektrochemisch reduziert werden oder mit einem weiteren aus der Lösung herandiffundierenden H_2O_2 -Molekül reagieren und auf diese Weise den katalytischen Zerfall von H_2O_2 auslösen, wie es von uns bereits im Falle des katalytischen Zerfalles von H_2O_2 an Pt

diskutiert wurde^{17,18}. Schutajewa⁸, die ausführlich die Frage des katalytischen Zerfalles von H_2O_2 an Ag in alkalischer Lösung mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode mit Ring untersuchte, konnte zeigen, daß beim stationären Potential der Ag-Elektrode in H_2O_2 -haltiger KOH-Lösung, das zur Oberfläche diffundierende H_2O_2 fast vollständig katalytisch zersetzt wird. Das bedeutet, daß die bei der dissoziativen Chemisorption gebildeten OH^\bullet -Radikale mit weiteren zur Oberfläche diffundierenden H_2O_2 -Molekülen reagieren, d.h. katalytischer Zerfall des H_2O_2 nach folgendem Mechanismus beobachtet wird. (Wasserstoffperoxid liegt in alkalischer Lösung als Anion HO_2^- vor, wird von uns der Einfachheit halber aber als H_2O_2 formuliert).



Die $\text{OH}_{\text{Chem.}}^\bullet$ Radikale, die sich an einer mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten Ag-Elektrode mit großer Geschwindigkeit durch dissoziative Chemisorption bilden, stellen damit den Initiator des H_2O_2 -Zerfalles dar. Die Reduktion des beim katalytischen Zerfall gebildeten Sauerstoffes ist in Nähe des stationären Potentials der eigentlich ablaufende elektrochemische Prozeß.* An einer sauerstofffreien Ag-Oberfläche ($\varphi \sim 0,2 \text{ V}$) konnte es nach unseren Messungen nicht zur Spaltung des H_2O_2 -Moleküls in 2 OH-Radikale ($n = 1$; d.h. $x = 1$), so daß auch kein Zerfall von H_2O_2 beobachtet werden sollte, wie das von Schutajewa⁸ auch experimentell bestätigt werden konnte.

LITERATUR

1. Bagotzki W. S., Nekrasov L. N., Šumilova N. A.: *Uspechi Chimii* 34, 1668 (1965).
2. Bianchi G.: *Electrochim. Acta* 4, 232 (1961).
3. Masitov Ju. A., Rosental K. J., Weselovski W. J.: *Elektrochimija* 1, 36 (1965).
4. Šutajeva G. W., Šumilova N. A., Tarasevič M. R.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 161, 151 (1965).
5. Schumilowa N. A., Schutajewa G. W., Tarasewitsch M. R.: *Electrochim. Acta* 11, 967 (1966).
6. Březina M., Koryta J., Musilová M.: diese Zeitschrift 33, 3397 (1968).
7. Hurlen T. Sandler Y. L., Pantier E. P.: *Electrochim. Acta* 11, 1463 (1966).

* Die Tatsache, daß die I/φ -Kurve der H_2O_2 -Reduktion bei etwas positiveren Potentialen liegt als die der Reduktion von gelöstem Sauerstoff, muß dieser Aussage nicht widersprechen. Es kann durchaus angenommen werden, daß der in einer vorgelagerten katalytischen Zerfallsreaktion von H_2O_2 gebildete Sauerstoff elektrochemisch leichter reduzierbar ist, als gelöster Sauerstoff.

8. Šutajewa G. W.: Private Mitteilung.
9. Gerischer R., Gerischer H.: Z. Physik. Chem. N. F. 6, 178 (1956).
10. Müller L.: Elektrochim. Acta 13, 2005 (1968), 14, 293 (1969).
11. Temkin M. J., Kulkova N. W.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 105, 1021 (1955).
12. Bliznakow G., Peschew O.: Naturwiss. 48, 551 (1961).
13. Šutajeva G. W., Šumilova N. A.: Elektrochimija 4, 99 (1968).
14. Müller L., Wetzel R., Otto H.: J. Electroanal. Chem. 24, 175 (1970).
15. Borskov G. K., Chasin A. W.: Kinetika i Kataliz 5, 956 (1964).
16. Müller L.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 241, 185 (1969).
17. Lewič W. G.: *Fiziko-chimičeskaja Hydrodynamika*. Fizmat. Izd., Moskau 1959.
18. Müller L.: J. Electroanal. Chem. 14, 193 (1967).