

because antimony trichloride is a complexing agent. Such reactions have been studied by Baughan and Johnson<sup>6</sup>; the equilibrium constant for perylene is about  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . But in the pCl range between 0 and 4 this equilibrium does not noticeably occur. Nevertheless, the results presented here let us expect the possibility of establishing correlations between organic solvents and antimony trichloride.

#### REFERENCES

1. Peover M. E., Case B., Hush N. S., Parsons R.: *J. Electroanal. Chem.* 10, 360 (1965).
2. Bauer D., Texier P.: *Compt. Rend.* 266 C, 602 (1968).
3. Texier P.: *Thesis*. AO 3681, Paris, France.
4. Atkinson J. R., Jones T. P., Baughan E. C.: *J. Chem. Soc.* 1964, 5808.
5. Bauer D., Beck J. P., Texier P.: *Compt. Rend.* 266 C, 1335 (1968).
6. Johnson P. V., Baughan E. C.: *J. Chem. Soc.* 2686, 1969.

---

### ELEKTROKATALYTISCHE OXYDATION UND REDUKTION VON WASSERSTOFF AN CARBIDEN, SILICIDEN UND NITRIDEN VERSCHIEDENER ÜBERGANGS-METALLE

J. HEIDEMEYER, D. BARESEL, W. GELLERT und P. SCHARNER

*Robert Bosch GmbH, Forschungsinstitut, Berlin*

Eingegangen am 22. Juni 1970

---

Für Brennstoffzellen mit sauren Elektrolyten ist die Suche nach platinmetallfreien Elektroden besonders schwierig, da diese neben der Preiswürdigkeit vier, oft schwer miteinander vereinbare Forderungen erfüllen müssen:

Hohe Säurefestigkeit, gute Leitfähigkeit, große innere Oberfläche und ausreichende katalytische Aktivität. Säurefest und elektrisch leitfähig sind viele sog. Hartstoffe, d.h. Boride, Nitride, Carbide und Silicide von Übergangselementen der 4.—6. Gruppe des Periodensystems.

Die vorliegende Arbeit hatte zwei Ziele: Erstens sollte die katalytische Aktivität für die anodische Oxydation von Brennstoffen, hier des Wasserstoffs, bestimmt werden. Zweitens wurde nach Gesetzmäßigkeiten gesucht, die eine Voraussage der katalytischen Aktivität aus der chemischen Zusammensetzung ermöglichen könnten. Als Anhaltspunkte wurden Überlegungen herangezogen, wie sie z.B. Samsonov<sup>1</sup> für die heterogene Katalyse bei Dehydrierungsreaktionen angestellt hat.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Einige der untersuchten Hartstoffe konnten im Handel bezogen werden. Der überwiegende Teil mußte selber hergestellt werden. Dabei erfolgte die Präparation auf möglichst ähnliche Weise, um große Unterschiede in der Aktivität aufgrund der Herstellungsbedingungen weitgehend zu vermeiden. Silicide und Carbide gewannen wir aus den Elementen durch Festkörperreaktion

unter Argon oder Argon/Wasserstoff zwischen 1100° und 1600°C, wobei möglichst feinteilige Pulver eingesetzt wurden. Zur Darstellung der Nitride wurden die betreffenden Metallpulver mit Ammoniak zwischen 600° und 1100°C umgesetzt. Wolframnitrid wurde aus Wolframtrioxid und Ammoniak gewonnen. Ein Teil der Molybdän-carbide stellten wir aus Molybdän oder Molybdäntrioxid und Kohlenmonoxid dar. Eines der beiden Wolframcarbide wurde aus Wolframpulver und Kohlenmonoxid präpariert. Von den Hartstoffpulvern wurden die Siebfraktionen < 60  $\mu$  sofort nach der Präparation zweimal drei Wochen lang bei 70°C in 3,3N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gehalten, um ihre Säurebeständigkeit zu testen und lösliche Bestandteile herauszulösen. Anschließend wurde röntgenographisch auf Phasenreinheit und Struktur und chemisch nach Feichtinger mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse auf ihre Gehalte an Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff analysiert. Die Kohlenstoffmenge ließ sich nach Oxydation zu CO<sub>2</sub> am besten coulometrisch bestimmen. Verunreinigungen anderer Art konnten spektralanalytisch ermittelt werden. Die inneren Oberflächen bestimmten wir durch dynamische BET-Messungen<sup>2-4</sup>. Für die Elektrodenherstellung dienten nur die derart behandelten und analysierten Pulver.

Die Elektroden bestanden aus runden Graphitfilzscheiben ( $\approx 1 \text{ cm}^2$ ), in die das Hartstoffpulver mit Azeton eingeschlämmt wurde. Nach Trocknen wurden sie in einen Teflonhalter mit Stromableitung eingespannt und Wasserstoff durch sie hindurchgeblasen. Der stationäre anodische Strom bei +350 mV (gegen eine Wasserstoff-Elektrode im gleichen Elektrolyten) wurde in einer Halbzellenmessanordnung potentiostatisch bei 70°C in 3,3N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessen und um den Korrosionsstrom, der bei Durchdrücken von Stickstoff gemessen wurde, korrigiert. Der Sauerstoffreduktionsstrom war in den meisten Fällen vernachlässigbar klein (s.w.u.)

Eventuelle Oberflächenoxide wurden, soweit möglich, durch einstündiges Anlegen eines ausreichend negativen Potentials reduziert, wodurch sich häufig eine Erhöhung des anodischen Stromes ergab. Im Anschluß hieran wurde ein Potential von -200 mV vorgegeben, um auch die katalytische Aktivität bei der Wasserstoffabscheidung (Reduktion) zu messen. Das Meßverfahren für die Oxydation wurde durch Messung an 10 Proben der gleichen Substanz (WC) geprüft, die auf  $\pm 40\%$  übereinstimmten, wenn die Einwaage zwischen 30 und 150 mg lag.

## ERGEBNISSE

Ausgewertet wurden nur diejenigen Präparate, die sowohl röntgenanalytisch als auch chemisch keine ins Gewicht fallenden Fremdphasen oder Sauerstoffmengen enthielten, und deren spektralanalytisch feststellbaren Verunreinigungen nicht größer als 0,1 Gew. % waren.

Maß für die katalytische Aktivität war die Stromdichte bei 350 mV in mA/g und mA/m<sup>2</sup>. Es wurden nur die Meßwerte verwendet, die — absolut gesehen — außerhalb der Meßfehlerbreite von  $\pm 1 \mu\text{A}$  lagen. Die Abb. 1 gibt diese Werte graphisch wieder. Die Abszisseneinteilung entspricht der Stellung der Metallkomponente im Periodensystem. Diese Einteilung liegt deswegen nahe, weil Hartstoffe mit verschiedenen Übergangsmetallen sich in ihrer Aktivität stärker unterscheiden als die Carbide, Silicide und Nitride desselben Metalls. Trotzdem scheinen Carbide aktiver zu sein als Nitride und diese wiederum aktiver als Silicide. Ein Einfluß des stöchiometrischen Verhältnisses der beiden Komponenten ist nicht klar erkennbar. Die Nichtmetallkomponente ist jedoch unerläßlich, wie Vergleichsmessungen an Molybdän- und Wolframpulver zeigten, deren katalytische Aktivität um mehrere Größenordnungen geringer ist als die des Hartstoffs.

Bezieht man die Stromdichte nicht auf die Menge in g, sondern auf die innere Oberfläche (m<sup>2</sup>/g), so ergibt sich eine etwas stärkere Streuung, jedoch die gleiche Tendenz. Stromdichtangaben kleiner als 0,01 mA/g sind nicht ausreichend sicher, da in diesem Bereich Schwankungen des Korrosionsstroms, Reste von Sauerstoff im Elektrolyten und die Aktivität des Graphitfilzes eine Rolle spielen könnten.

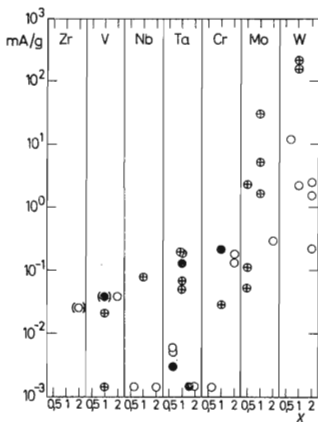
Aus der Abb. 1 erkennt man eine starke Zunahme der Aktivität über 5 Größenordnungen,

wenn man die Carbide der Übergangsmetalle der 4. Gruppe mit denen der 6. Gruppe vergleicht. Geringer ist die Steigerung bei den entsprechenden Siliciden und Nitriden.

Für eine Reihe von Hartstoffen wurde außerdem die kathodische Stromdichte bei  $-200$  mV gemessen, um gegebenenfalls einen Zusammenhang zwischen kathodischer und anodischer Aktivität zu finden. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß diejenigen Hartstoffe, die für die Wasserstoffauflösung gut geeignet sind, auch die Wasserstoffabscheidung stark katalysieren.

#### DISKUSSION

Im Falle von Wasserstoffmessungen erscheint es sinnvoller, die Stromdichte auf die Katalysatormenge anstatt auf die BET-Oberfläche zu beziehen, da letztere bei der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs im Elektrolyten vermutlich keine große Rolle spielt. Wir vermuten, daß nur die Außenfläche der Katalysatorkörner wesentlich zum Stromfluß beiträgt. Diese sollte aber bei den verschiedenen Hartstoffen in der gleichen Größenordnung liegen, da sich die Dichten nur um den Faktor 4 unterscheiden, und die Korngrößenverteilung bei den angewendeten Herstellungsbedingungen einigermaßen ähnlich sein dürfte, auch wenn die gesamte Siebfraktion unter  $60 \mu$  verwendet wurde.



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Wasserstoffoxydation an den untersuchten Hartstoffen ist unbekannt. Untersuchungen von Böhm<sup>5</sup> deuten darauf hin, daß es bei WC die Wasserstoffadsorption ist. Aber auch, wenn die Ionisierung des Wasserstoffatoms die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, ist zu erwarten, daß sie von den Elektronenakzeptoreigenschaften des Hartstoffes abhängt.

Über derartige Eigenschaften hat Samsonov<sup>1</sup> qualitative Aussagen gemacht. Danach soll die Akzeptorkapazität des Hartstoffes zunehmen, wenn die *sd*-Hybridisierung im Metall durch den Einbau des Metalloids abnimmt. Dieser Effekt wird jedoch stark abgeschwächt, wenn die Akzeptorkapazität der *d*-Schale des Metalls ausreicht, ihrerseits mit den *sp*-Hybriden des Metalloids in Wechselwirkung zu treten. Durch diese energetisch günstigere Elektronenverteilung in der Verbindung wird die katalytische Aktivität herabgesetzt. Hierdurch wird verständlich, daß die Carbide, Nitride und Silicide derjenigen Übergangsmetalle die größte katalytische Wirksamkeit haben, bei denen die Elektronenakzeptorkapazität des isoliert betrachteten Atoms am kleinsten ist. Verstärkt wird diese Tendenz noch, wenn die ersten Ionisierungspotentiale des Metalloids ansteigen. Demnach sollte die katalytische Aktivität in der Reihenfolge zunehmen, die in der Abb. 1 zu erkennen ist.

Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit, wie sie hier für die Oxydation von Wasserstoff festgestellt wurde, haben Obolončik und Semenov-Kobzar<sup>6</sup> für die kathodische Reduktion von Wasserstoff gefunden. Diese Autoren haben für verschiedene Carbide Werte der Konstanten *a* in der Tafel-Gleichung  $\eta = a + b \log i$  verglichen und fanden, daß die Aktivität der Carbide der Übergangsmetalle der 4. Gruppe (0,83—1,02 V) geringer ist als die der 5. (0,52—0,77V) oder gar der 6. Gruppe (0,44—0,65 V).

Die Messungen werden ergänzt durch unsere Messungen bei -200 mV, welche u.a. zeigen, daß auch für verschiedene Präparate ein und derselben Verbindung (z.B. Mo<sub>2</sub>C) die katalytische Aktivität für die anodische Auflösung und die kathodische Abscheidung symbar gehen (s. Abb. 2). Diese Parallelität läßt vermuten, daß die Geschwindigkeiten beider Reaktionen entscheidend von der Adsorptionsenergie des Wasserstoffs an dem Hartstoff beeinflußt werden.

#### LITERATUR

1. Samsonov G. W.: Kinetika i Kataliz 6, 371 (1965).
2. Nelsen F. M., Eggertsen F. T.: Anal. Chem. 30, 1387 (1958).
3. Ettore L. S., Brenner N., Cieplinski E. W.: Z. Physik. Chem. 219, 17 (1962).
4. Baresel D., Gellert W.: Bosch Techn. Ber. 3, Heft 4 (1970).
5. Böhm H.: *Preprint of the Fuel Cell Symposium*. New York Sept. 1969.
6. Obolončik V. A., Semenov-Kobzar A. A.: Poroškovaja Metallurgija 9, 57 (1968).