

UNTERSUCHUNG VON POLYMEREN EISENPHTHALOCYANINEN ALS ELEKTROKATALYSATOREN DER SAUERSTOFFREDUKTION IN SAUREN ELEKTROLYTEN

CHR. KRETZSCHMAR und K. WIESENER

Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, 8027 Dresden (D.D.R.)

M. MUSILOVA und J. MRHA

J. Heyrovsky Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 10 (CSSR)

R. DABROWSKI

Chemisches Institut, Militärische Technische Akademie, Warschau (Polen)

(Eingegangen am 5. August 1977; durchgesehen am 28. Januar 1978)

Zusammenfassung

Polymere Eisenphthalocyanine, in reiner Form oder auf dem Trägermaterial synthetisiert, wurden in 4,5 n Schwefelsäure als Elektrokatalysatoren in Einschicht-Diffusionselektroden für die Sauerstoffreduktion getestet. Dabei zeigte sich, dass der Katalysator eine hohe Anfangsaktivität aufweist ($30 - 50 \text{ mA cm}^{-2}$ bei $U_H = 700 \text{ mV}$), die aber bei Dauerbelastung schnell absinkt. Ein starker Einfluss des Trägermaterials auf die katalytische Wirksamkeit der Phthalocyanine konnte nachgewiesen werden. Durch Zusatz von Acetylenruss zum Elektrodenmaterial wurde die Leistungsfähigkeit der Eisenphthalocyanin-Sauerstoffelektroden verbessert.

Summary

Polymeric iron phthalocyanine, in pure form or synthesised on the carrier material, has been tested in 4.5 N sulphuric acid as an electrocatalyst for the reduction of oxygen on single layer diffusion electrodes. The catalyst shows initially a high activity ($30 - 50 \text{ mA cm}^{-2}$ at $U_H = 700 \text{ mV}$), which, however, decreases rapidly on continuous discharge.

A strong influence of the carrier material on the catalytic activity of the phthalocyanine has been established. The efficiency of the iron phthalocyanine oxygen electrode was improved by the addition of acetylene black to the electrode material.

1. Einleitung

Die gegenwärtigen Einsatzmöglichkeiten von Brennstoffzellen hängen stark von der Konstruktion einer wartungsfreien, billigen und elektrochemisch aktiven sowie zeitstabilen Lufterlektrode ab. Zu den am meisten diskutierten Nachteilen der alkalischen Lufterlektrode gehört die Karbonatisierung des alkalischen Elektrolyten, die besonders im stromlosen Zustand bis zur irreversiblen Blockierung des porösen Systems der Elektrode führen kann.

Deshalb stehen die Probleme der Sauerstoffelektrode in sauren Elektrolyten im Vordergrund der Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Brennstoffzellen. Während man sich im alkalischen Medium zur Zeit hauptsächlich mit der Kinetik der Transportprozesse beschäftigt, müssen im sauren Milieu vorrangig elektrokatalytische Probleme gelöst werden. Das Kernproblem stellt dabei die Suche nach einem im Vergleich zum Platin relativ billigen Elektrokatalysator dar.

In dieser Hinsicht spielen in den letzten 10 Jahren organische N_4 -Chelate eine wichtige Rolle und man kann sie als aussichtsreichste Verbindungen für die Elektrokatalyse der Sauerstoffreduktion bezeichnen [1 - 7].

Eine schon bemerkenswerte katalytische Aktivität besitzen polymere Eisenphthalocyanine, die man mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad synthetisieren kann.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss der Auftragungsart dieses Katalysators auf die Oberfläche von zwei verschiedenen Kohleträgern zu untersuchen, indem die katalytischen Eigenschaften dieses Katalysator-trägersystems bestimmt wurden.

2. Experimentelles

Es wurden drei verschiedene Katalysatorarten getestet:

pFePC 1: Das polymere Eisenphthalocyanin pFePC 1 wurde analog zu [7] aus Pyromellitsäuredianhydrid in o-Dichlorobenzol synthetisiert.

pFePC 2: Das polymere Eisenphthalocyanin pFePC 2 wurde aus einem Gemisch von Phthalsäuredinitril und Pyromellitsäuretetranitril im Molverhältnis 2:1 hergestellt. Die Reaktion wurde in Diäthylenglykol bei 220 °C und einer Zeitdauer von 5 h durchgeführt. Die Reinigung erfolgte mit Methanol, Salzsäure und Natronlauge sowie durch ein anschliessendes Umfällen aus Schwefelsäure.

pFePC 3: Das polymere Eisenphthalocyanin pFePC 3 wurde in Anwesenheit von Aktivkohle Norit NK oder P 33 aus einem Gemisch Phthalsäuredinitril und Pyromellitsäuretetranitril im Molverhältnis 2:1 synthetisiert. Die Reaktion wurde in zugeschmolzenen Glasröhrchen bei einer Temperatur von 200 - 250 °C durchgeführt. Der Katalysatorgehalt auf der Aktivkohle betrug maximal 10%, konnte jedoch nicht exakt bestimmt werden.

Die reinen Katalysatoren pFePC 1 und pFePC 2 wurden aus Schwefelsäure auf die Aktivkohle ausgefällt. Dazu wurden ebenso die zwei ver-

TABELLE 1

Übersicht der getesteten Elektroden

Bezeichnung	Elektrodenart	Katalysator	Elektrodenmaterial
1	A	pFePC 1 auf Norit NK ausgefällt	dem Katalysator wurden 15% Teflon in Form von 60%iger Teflondispersion zugesetzt
2	A	pFePC 1 auf P 33 ausgefällt	
3	A	pFePC 2 auf P 33 ausgefällt	
4	A	pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert	
5	A	pFePC 3 auf P 33 synthetisiert	
6	B	pFePC 2 auf Norit NK ausgefällt	dem Katalysator wurden 10% Teflon in Form einer 60%igen Teflondispersion zugesetzt
7	B	pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert	
8	B	pFePC 3 auf P 33 synthetisiert	
9	B	pFePC 2 auf Norit NK ausgefällt	etwa 5 Teilen eines Elektrodenmaterials analog 6 - 8 wurde
10	B	pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert	1 Teil Acetylenruss zugesetzt
11	B	pFePC 3 auf P 33 synthetisiert	
12	B	pFePC 2 auf Norit NK ausgefällt	3,1 Teile des Katalysators wurden mit 1 Teil von teflonisiertem Acetylenruss (35% Teflon) gemischt
13	B	pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert	
14	B	pFePC 3 auf P 33 synthetisiert	

schiedenen Aktivkohlen Norit NK und P 33 verwendet. Eine Übersicht der getesteten Elektrodenmaterialien gibt die Tabelle 1. Die elektrochemische Aktivität wurde an zwei verschiedenen Elektrodenarten gemessen.

Elektroden A

Jeweils 1,8 g des Elektrodenmaterials (72% Aktivkohle, 13% pFePC, 15% PTFE) wurden mit einem Druck von $3,5 \text{ t cm}^{-2}$ zu Einsicht-Diffusions-Elektroden mit einem Durchmesser von 27 mm verpresst. Der Sauerstoffüberdruck betrug bei den elektrochemischen Messungen 160 mm Hg-Säule.

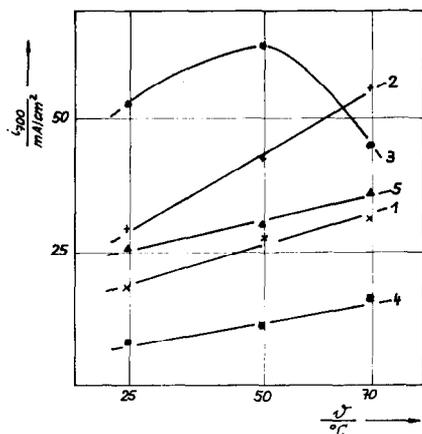


Abb. 1. Belastbarkeiten von Eisenphthalocyanin-Sauerstoffelektroden (Elektroden A) bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Aktivkohlen und Präparationstechniken in 4,5 n Schwefelsäure (1: pFePC 1 auf Norit NK ausgefällt, 2: pFePC 1 auf P 33 ausgefällt, 3: pFePC 2 auf P 33 ausgefällt, 4: pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert, 5: pFePC 3 auf P 33 synthetisiert).

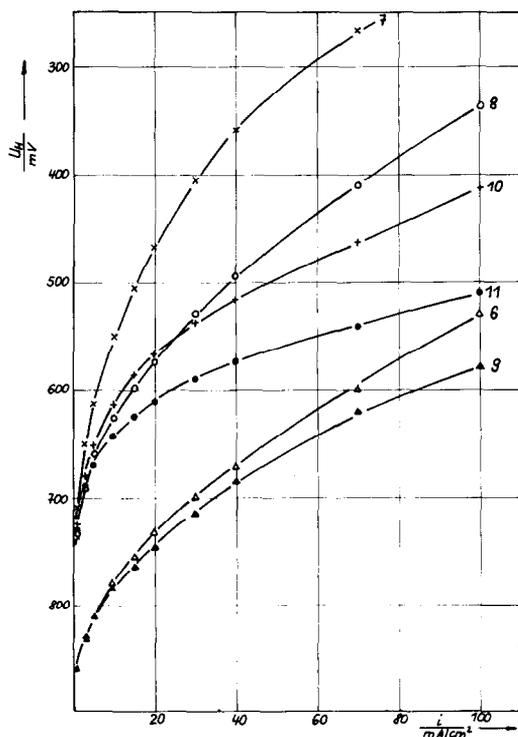


Abb. 2. Polarisationskurven von Eisenphthalocyanin-Sauerstoffelektroden (Elektroden B) für verschiedene Katalysatorträgermaterialien und Präparationstechniken in 4,5 n Schwefelsäure bei 25 °C (6,9: pFePC 2 auf Norit NK ausgefällt; 7, 10: pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert; 8, 11: pFePC 3 auf P 33 synthetisiert; 6, 7, 8: ohne Russzusatz; 9, 10, 11: mit Acetylenruss).

Elektroden B

Je 0,5 g des Elektrodenmaterials (63% Aktivkohle, 27% pFePC 2, 10% PTFE) wurden mit einem Goldnetz als Stromkollektor bei einem Druck von $0,43 \text{ t cm}^{-2}$ zu Einsicht-Diffusions-Elektroden mit einem Durchmesser von 31 mm verpresst. Für die elektrochemischen Untersuchungen war ein Sauerstoffüberdruck von 100 mm H_2O -Säule notwendig. Mit den Elektroden A wurden galvanostatische Stromdichte-Potentialkurven bei 25, 50 und 70°C aufgenommen und danach das Zeitverhalten bei 50°C und 20 mA cm^{-2} untersucht. Von den Elektroden B wurde nur das Stromdichte-Potentialverhalten bei 25°C studiert. Alle Messungen wurden in Halbzellenanordnungen durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde Platin und als Bezugselektrode $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ verwendet. Die angegebenen Messergebnisse sind jeweils Mittelwerte aus mindestens drei Parallelmessungen, die Potentiale beziehen sich auf eine reversible Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten.

Von den Elektroden B wurde in einigen Fällen der Elektrolytgehalt nach den elektrochemischen Messungen bestimmt. Dazu wurde die Gewichts-differenz zwischen der trockenen, elektrochemisch unbehandelten und der elektrochemisch behandelten Elektrode herangezogen.

An einigen Katalysatorproben wurde der Wasserstoffperoxidzerfall durch volumetrische Sauerstoffbestimmung untersucht. Der Katalysator befand sich dabei in einer Schüttelente mit 4,5 n Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind die Belastbarkeiten i_{700} bei einem Potential von $U_{\text{H}} = 700 \text{ mV}$ für die Elektroden A in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die entsprechenden Polarisationskurven der Elektroden B zeigt die Abb. 2.

Die höchste katalytische Wirksamkeit besitzt in jedem Fall das polymere Eisenphthalocyanin 2, wenn es aus Schwefelsäure auf der Aktivkohle ausgefällt wurde (Abb. 1, Kurve 2, Abb. 2, Kurve 6). Einen Hinweis für die hohe Aktivität erhält man aus der BET-Oberfläche (Tabelle 2) und dem Wasserstoffperoxidzerfall an diesem Katalysator (Abb. 3).

TABELLE 2

BET-Oberfläche verschiedener Katalysatorträgermaterialien

Katalysatorträgermaterial	BET-Oberfläche ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
P 33	1 100
pFePC 2 auf P 33 ausgefällt	1 180
pFePC 3 auf P 33 synthetisiert	635
Norit NK	635
pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert	158

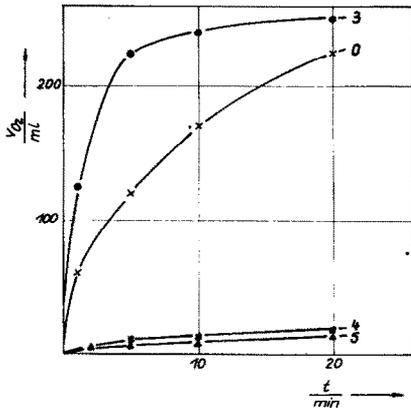


Abb. 3. Volumetrische Sauerstoffmessung beim Wasserstoffperoxidzerfall an verschiedenen Katalysatorträgermaterialien in 4,5 n Schwefelsäure bei 25 °C (0: 10 mg pFePC 2, 3: 10 mg pFePC 2 auf P 33 ausgefällt, 4: pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert, 5: pFePC 3 auf P 33 synthetisiert).

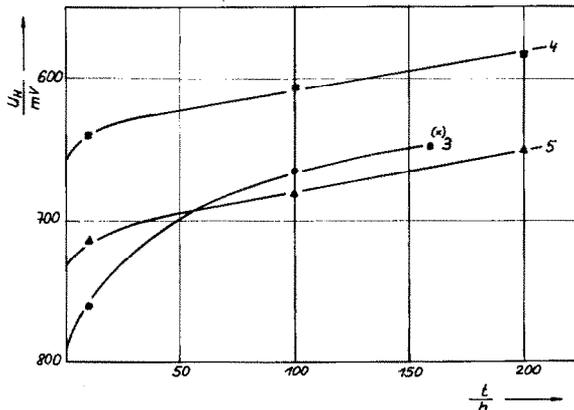


Abb. 4. Galvanostatisches Dauerverhalten verschiedener Eisenphthalocyanin-Sauerstoffelektroden (Elektroden A) bei 50 °C und 20 mA cm⁻² (3: pFePC 2 auf P 33 ausgefällt, bei 160 Stunden Elektroden mechanisch zerstört, 4: pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert, 5: pFePC 3 auf P 33 synthetisiert).

Der Katalysator liegt offensichtlich in extrem feiner Form auf der Aktivkohle P 33 vor, da die BET-Oberfläche im Vergleich zur reinen Aktivkohle praktisch unverändert ist. Die Geschwindigkeit der heterogenen Wasserstoffperoxidzeretzung liegt bei dem auf der Kohle ausgefällten Katalysator auch höher als beim reinen Phthalocyanin (Abb. 3).

Zum anderen besitzt dieser Katalysator ein anomales Temperaturverhalten (Abb. 1, Kurve 3), was auf einen starken Aktivitätsverlust besonders bei erhöhter Temperatur zurückzuführen ist, wie auch Dauerbelastungen (Abb. 4, Kurve 3) bestätigen.

Wie von Berezin und Shormanova [8] gezeigt wurde, unterliegen die Phthalocyanine in saurer Lösung einer hydrolytischen Zersetzung, die durch erhöhte Temperatur beschleunigt wird. Ebenso beschleunigend kann sich die schon erwähnte extrem feine Verteilung des Katalysators auf dem Kohleträger auswirken, so dass der normale Aktivitätsanstieg mit Erhöhung der Temperatur durch die Hydrolyse des Katalysators überkompensiert wird. Für ein Herauslösen des Katalysators spricht auch die beobachtete mechanische Zerstörung der Elektroden nach relativ kurzer Dauerbelastung (Abb. 4, Kurve 3).

Zur Frage der Präparationstechnik des Katalysators lässt sich feststellen, dass durch die Synthese des polymeren Eisenphthalocyanins in Anwesenheit von Aktivkohle seine katalytische Wirksamkeit nicht erhöht werden kann (Abb. 1, Kurve 3 und 5; Abb. 2, Kurve 6 und 7). Die Messungen der heterogenen Wasserstoffperoxidzerersetzung (Abb. 3) liefern dazu übereinstimmende Ergebnisse.

Aus der Abb. 4 geht hervor, dass nach ca. 50 h die Aktivität der nach beiden Präparationstechniken hergestellten Sauerstoffelektroden gleich ist. Der Potentialabfall von rund $0,3 \text{ mV h}^{-1}$ (zwischen 100 und 160 bzw. 200 h) ist in jedem Fall für eine praktische Anwendung zu hoch.

Für beide Präparationstechniken (Synthese des Katalysators auf der Kohle bzw. sein Ausfällen auf die Kohle) zeigt sich, dass die Aktivkohle P 33 besser als Trägermaterial für Eisenphthalocyaninkatalysatoren geeignet ist als Norit NK (Abb. 1, Kurve 1 und 2 sowie 4 und 5; Abb. 2, Kurve 7 und 8). Das kann seine Ursache u.a. in der unterschiedlichen BET-Oberfläche haben (Tabelle 2).

Bemerkenswerte Resultate wurden bei den Elektroden B mit Zusatz von Acetylenruss erhalten (Abb. 2, Kurven 9, 10, 11). Die elektrochemische Aktivität konnte bei allen Elektroden dadurch erhöht werden. Dabei war die Steigerung um so höher, je niedriger die Aktivität der Elektroden ohne Russ war. Die entsprechenden Untersuchungen haben gezeigt, dass der Aktivitätsanstieg auf die Herabsetzung des spezifischen Widerstandes der festen Elektrodenkörper (Vierspitzenmethode) zurückzuführen ist, sowie auf eine Erhöhung der Elektrolytmenge in der Elektrode, was gleichbedeutend mit einem sinkenden Elektrolytwiderstand ist. Durch den Russzusatz ist der spezifische Widerstand der festen Elektrode um eine Größenordnung gesunken und die Elektrolytmenge in der Elektrode nach der elektrochemischen Behandlung gestiegen (Tabelle 3).

TABELLE 3

Aufgenommene Elektrolytmenge von den Elektroden B mit und ohne Zusatz von Russ

Katalysatorträgermaterial	Elektrolytmenge (g/Elektrode)	
	mit Russzusatz	ohne Russzusatz
pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert	0,316	0,207
pFePC 3 auf P 33 synthetisiert	0,472	0,385

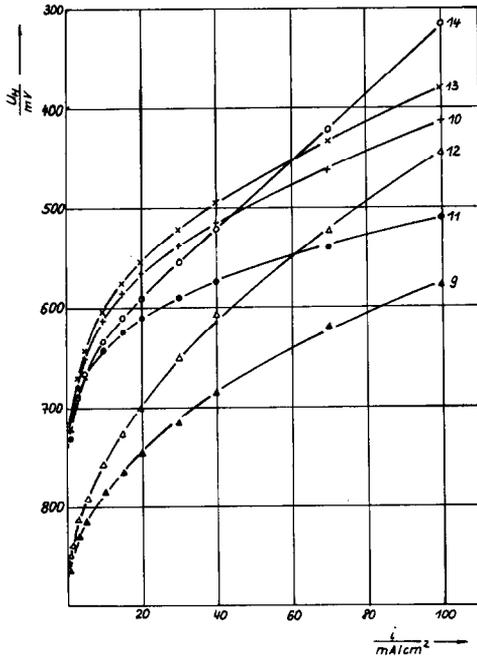


Abb. 5. Polarisationskurven von Eisenphthalocyanin-Sauerstoffelektroden (Elektroden B) für verschiedene Katalysatorträgermaterialien und Präparationstechniken in 4,5 n Schwefelsäure bei 25 °C (9, 12: pFePC 2 auf Norit NK ausgefällt; 10, 13: pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert; 11, 14: pFePC 3 auf P 33 synthetisiert; 9, 10, 11: mit Acetylenruss; 12, 13, 14: mit teflonisiertem Acetylenruss).

Ein Vergleich der Ohmschen Spannungsabfälle, die mit Hilfe der Unterbrechermethode bestimmt wurden, zeigt, dass bei Elektroden mit Russzusatz der Spannungsabfall nur etwa 30% gegenüber dem bei Elektroden ohne Russ beträgt.

Bei Anwesenheit von Aktivkohle P 33 ist der Elektrolytgehalt in der Elektrode etwa doppelt so hoch wie bei Verwendung der Aktivkohle Norit NK (Tabelle 3). Das ist u.a. auf eine sehr entwickelte, mikroporöse Struktur des Trägers P 33 zurückzuführen (Tabelle 2). Deshalb ist auch der Einfluss des Russzusatzes auf die aufgenommene Elektrolytmenge unterschiedlich. Den Ursachen für den positiven Einfluss der Russzugabe auf die Elektrolytmenge wurde nicht weiter nachgegangen. In der Abb. 5 sind Polarisationskurven von Elektroden dargestellt, denen teflonisierter Acetylenruss [9] (Kurven 12, 13, 14) anstelle von Teflondispersion und Russ (Kurven 9, 10, 11) zugesetzt wurde. In jedem Fall ist die katalytische Aktivität der Elektroden mit teflonisiertem Russ schlechter als die der mit reinem Acetylenruss. Bei den Elektroden aus dem Katalysatorträgermaterial pFePC 3 auf Norit NK synthetisiert erhöhen beide Zusätze die elektrochemische Aktivität der Elektroden (Abb. 2 Kurve 7, Abb. 5 Kurven 10 und 13). Dagegen wirkt sich bei den anderen Katalysatorträgermaterialien (pFePC 2 auf Norit NK ausgefällt, pFePC 3 auf P 33 synthetisiert)

teflonisierter Acetylenruss negativ und reiner Russ positiv auf die katalytische Wirksamkeit aus. Genaue Aussagen über die Wirkung beider Zusätze können noch nicht getroffen werden.

4. Zusammenfassung

Die erhaltenen Resultate haben gezeigt, dass bei der Sauerstoffelektrode in saurer Lösung neben der katalytischen Aktivität des entsprechenden Katalysators auch die Art des Trägers sowie die Präparationstechnik des Katalysators auf den Träger und die gesamte Struktur der Elektrode eine wesentliche Rolle spielen.

Die Messungen mit beiden Elektrodenarten haben bewiesen, dass die katalytische Wirksamkeit von polymeren Eisenphthalocyaninen stark vom Trägermaterial abhängt. Die Synthese von polymerem Eisenphthalocyanin (aus 34% Pyromellitsäuretetrinitril und 66% Phthalonitril) in Anwesenheit des Trägermaterials brachte nicht die erhoffte höhere katalytische Wirksamkeit und bessere Zeitstabilität des Katalysators. Ein Nachteil dieser Methode besteht in der Unkontrollierbarkeit der Katalysatormenge auf dem Träger. Ausserdem kann sich auch die Struktur des Komplexes durch die Anwesenheit der Aktivkohle während der Synthese verändern und es können sich metallfreie polymere Phthalocyanine bilden.

Für beide Elektrodenarten ist das Ausfällen des Phthalocyanins auf der Kohle die bessere Präparationstechnik. Jedoch konnte an Hand der Elektroden A nachgewiesen werden, dass diese anfänglich gute Aktivität bei höherer Temperatur schnell verloren geht.

Bei den Elektroden B, die im Gegensatz zu den Elektroden A mit niedrigerem Sauerstoffüberdruck arbeiten, spielen auch Strukturprobleme eine grössere Rolle. Dabei hat sich besonders gezeigt, dass vor allem die Art, mit der die Teflonteilchen auf die Oberfläche der Katalysatorträgermischung aufgetragen werden, einen grossen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Elektroden hat.

Es ist bekannt, dass der Teflonbinder in Verbindung mit dem Dispersionsstabilisator eine negative Oberflächenladung besitzt, so dass für die Bindung und Verteilung der Komponenten die Oberflächenladung der übrigen Bestandteile entscheidend ist. Es gibt Anzeichen dafür, dass der Oberflächenladung der einzelnen Festkörper (Teflon, Katalysator, Aktivkohle und Russ) in diesem Zusammenhang eine wichtige Funktion zukommt.

Literatur

- 1 H. Jahnke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72 (1968) 1053.
- 2 R. Larsson und J. Mrha, Electrochim. Acta, 18 (1973) 391.
- 3 L. Y. Johansson, J. Mrha und R. Larsson, Electrochim. Acta, 18 (1973) 255.
- 4 M. Musilová, J. Mrha und J. Jindra, J. Appl. Electrochem., 3 (1973) 213.

- 5 Chr. Kretzschmar und K. Wiesener, Elektrochemische Stromquellen, Intern. Konferenz, Prag, 1975, S. 144.
- 6 J. Mrha, I. Iliev, A. Kaisheva, S. Gamburgzev und M. Musilová, J. Power Sources, 1 (1976) 47.
- 7 Chr. Kretzschmar und K. Wiesener, Z. Phys. Chem., (Leipzig), 257 (1976) 39.
- 8 B. D. Berezin und L. G. Shormanova, Vysokomol. Soedin., Ser. B, 10 (1968) 784.
- 9 I. Iliev, S. Gamburgzev, A. Kaisheva, E. Vakanova, J. Muchovski und E. Budevski, Izv. Otd. Khim. Nauki, Bulg. Akad. Nauk, 7 (1974) 223.