

EINFLUSS DER AKTIVSCHICHTZUSAMMENSETZUNG AUF DIE KATALYTISCHE WIRKSAMKEIT VON ZWEISCHICHTDIFFUSIONS-ELEKTRODEN FÜR DIE REDUKTION VON SAUERSTOFF IN SAUREM ELEKTROLYTEN

CHR. KRETZSCHMAR und K. WIESENER

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

A. KAISHEVA und I. ILIEV

Zentrallabor für elektrochemische Stromquellen, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia 30 (Bulgarien)

(Eingegangen am 19. September 1977; durchgesehen am 28. Januar 1978)

Zusammenfassung

Es wird eine Doppelschichtelektrode für die Sauerstoffreduktion in sauren Elektrolyten beschrieben. Als Bindemittel wurde in der Aktivschicht hydrophobierter Russ oder Teflon eingesetzt und beide Aktivschichtarten werden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften miteinander verglichen. Ausserdem wurde der Bindemittel- und Katalysatorgehalt sowie die Schichtdicke variiert. Die höchste Aktivität zeigte die Aktivschicht 2, in der Teflonsuspension als Bindemittel verwendet wurde. Mit ihr konnten bei Zimmertemperatur in 4,5 n Schwefelsäure bei einem Potential von $U_H = 700$ mV mit Luft eine Belastung von 20 mA cm^{-2} und mit Sauerstoff von 30 mA cm^{-2} erhalten werden.

Summary

A two layer electrode for oxygen reduction in acid electrolytes is described. Hydrophobic black or Teflon were used as the binder and both types of active layer were compared with each other with respect to their electrochemical properties. The amounts of binder material and catalyst were also varied as well as the layer thickness. The highest activity was shown by the type 2 active layer in which Teflon suspension was used as the binder material. With this layer in 4.5 N sulphuric acid electrolyte at a potential of $U_H = 700$ mV, a loading of 20 mA cm^{-2} could be maintained with air and 30 mA cm^{-2} with oxygen, at room temperature.

1. Einleitung

Von Iliev *et al.* [1] wurde eine Zweischichtdiffusions-Sauerstoff- bzw. Luftpotelektrode für alkalische Elektrolyte entwickelt. Die Arbeitsweise dieser Elektroden wurde von Mrha *et al.* [2] in schwefelsaurer Lösung untersucht. Sie konnten nachweisen, dass das von Kretzschmar und Wiesener [3] synthetisierte polymere Eisenphthalocyanin die katalytische Wirksamkeit dieser Elektroden wesentlich erhöht. Die vorliegende Arbeit berichtet über den Einfluss verschiedener Aktivschichten auf die Leistung von Zweischichtdiffusionselektroden mit Eisenphthalocyaninkatalysatoren für die kathodische Sauerstoffreduktion in saurer Lösung.

2. Experimentelles

Die verwendeten Doppelschichtelektroden bestanden aus einer Aktivschicht und einer hydrophoben Sperrschicht, in die als Stromkollektor und zur mechanischen Stabilisierung ein verbleites Kupfernetz eingebaut war.

Die Gasschicht der Elektroden wurde aus einem porösen, hydrophoben Material (Acetylenruss, hydrophobiert mit 35% Teflon — XC-35) hergestellt. Die Schichtdicke betrug 100 mg cm^{-2} [1, 4]. Die Aktivschicht besteht aus Aktivmaterial, auf Aktivkohle ausgefälltem polymerem Eisenphthalocyanin und Bindemittel. Es wurden zwei verschiedene Aktivschichtarten untersucht: Aktivschicht 1 (AS 1), bei der hydrophobierter Acetylenruss (XC-35) als Bindemittel verwendet wurde, und Aktivschicht 2 (AS 2), bei der Teflondispersion als Bindemittel verwendet wurde. In beiden Fällen wurden Bindemittelgehalt, Katalysatormenge sowie Aktivschichtdicke variiert.

Die Elektroden wurden mit einem Druck von 200 kp cm^{-2} bei einer Temperatur von $200 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ gepresst. Diese Presstemperatur war ausreichend, um eine genügende Stabilität der Elektroden zu gewährleisten, und zum anderen aber auch nicht zu hoch, um den Katalysator unter dem Einfluss von Sauerstoff, Druck und Temperatur nicht zu zerstören. Die elektrochemische Testung erfolgte in Halbzellen, es wurden jeweils drei Parallelmessungen durchgeführt. Als Elektrolyt diente 4.5 n Schwefelsäure und als Bezugs-elektrode eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/4,5 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ -Elektrode; die angegebenen Potentiale sind auf eine Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten bezogen. Es wurden galvanostatische Stromdichte-Potential-Kurven mit Luft (Normaldruck) und Sauerstoff ($1 - 2 \text{ cm}$ Wassersäule Überdruck) bei Zimmertemperatur aufgenommen und anschliessend das galvanostatische Zeitverhalten der Elektroden bei 5 mA cm^{-2} mit Luft getestet. Den Widerstand der Aktivschichten bestimmten wir mit Hilfe der Vierspitzenmethode [5].

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Einfluss von Bindemittelgehalt auf die katalytische Aktivität

Bei beiden Aktivschichten wurde der Bindemittelgehalt (XC-35 bzw. Teflon) unter Verwendung eines Aktivmaterials, das 15% polymeres Eisen-

TABELLE 1

Stabilität von Zweischichtelektroden bei verändertem Bindemittelgehalt

Aktivschicht 1		Aktivschicht 2	
XC-35 (mg cm ⁻²)	Stabilität	Teflon (mg cm ⁻²)	Stabilität
14,2	instabil	6,8	wenig stabil
21,1	instabil	10,2	wenig stabil
28,3	wenig stabil	12,8	wenig stabil
35,4	stabil	17,0	stabil

phthalocyanin enthielt, variiert. Die Aktivschichtmenge betrug jeweils 85 mg cm⁻². Dabei wurden hinsichtlich der Stabilität die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse erhalten.

Bei den Elektroden der Aktivschicht 1 ist die mechanische Instabilität darauf zurückzuführen, dass die Aktivschicht aufgrund eines zu geringen Bindemittelgehaltes nicht pressbar war. Die Aktivschicht 2 war mit Teflongehalten von 6,8 bis 12,8 mg cm⁻² gut verpressbar, jedoch war wegen des unterschiedlichen Bindemittels in der Sperr- und Aktivschicht der Kontakt zwischen beiden unzureichend.

Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb für die Aktivschicht 1 35,4 mg cm⁻² XC-35 und für die Aktivschicht 2 17,0 mg cm⁻² Teflon verwendet.

3.2. Veränderung der Katalysatorkonzentration

Der Katalysatorgehalt des Aktivmaterials wurde in beiden Aktivschichten zwischen 10 und 20% bei konstanter Aktivschichtmenge von 85 mg cm⁻² variiert. Abb. 1 zeigt den spezifischen Widerstand der Aktivschichten in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Während bei der Aktivschicht 1 der spezifische Widerstand relativ niedrig und unabhängig von der Katalysatorkonzentration ist, ist er bei der Aktivschicht 2 wesentlich grösser und steigt linear mit der Katalysatorkonzentration an. Hier zeigt sich der grosse Vorteil von hydrophobiertem Acetylenruss XC-35 als Bindemittel, er übernimmt aufgrund seiner guten Leitfähigkeit den gesamten Stromtransport in der Aktivschicht und man kann die Katalysatorkonzentration erhöhen, ohne dass grössere Ohmsche Spannungsabfälle auftreten. Wie stark näherungsweise die Ohmschen Spannungsabfälle in der Aktivschicht 2 bei einer durchschnittlichen Aktivschichtdicke von 1,5 mm und einer Stromdichte von 20 mA cm⁻² ansteigen können, kann ebenfalls der Abb. 1 entnommen werden.

Die Belastbarkeiten bei einem Potential von $U_H = 700$ mV sind für beide Aktivschichten in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration in Abb. 2 dargestellt. Trotz des hohen spezifischen Widerstandes zeigt die Aktivschicht 2 vor allem für reinen Sauerstoff wesentlich bessere Belastbar-

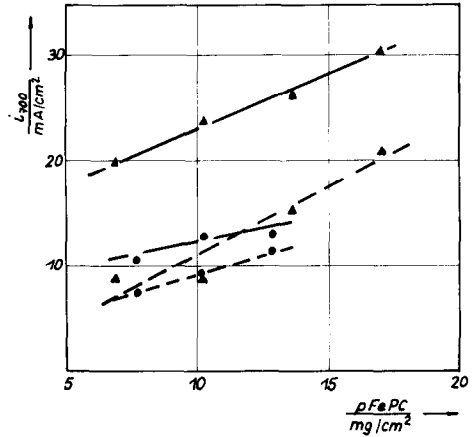
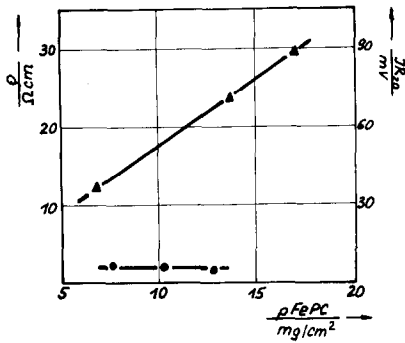


Abb. 1. Spezifischer Widerstand (und Ohmscher Spannungsabfall bei $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$) in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration (● — AS 1, ▲ — AS 2).

Abb. 2. Belastbarkeit bei $U_H = 700 \text{ mV}$ in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration mit Luft bzw. Sauerstoff als Reaktant (Zimmertemperatur, 4,5 n H_2SO_4 , ● — AS 1, ▲ — AS 2, - - Luft, — Sauerstoff).

TABELLE 2

Galvanostatisches Dauerverhalten bei 5 mA cm^{-2} mit Luft in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration

Aktivschicht 1				Aktivschicht 2			
m_{pFePC} (mg cm^{-2})	U_H (mV)			m_{pFePC} (mg cm^{-2})	U_H (mV)		
	10 h	50 h	100 h		10 h	50 h	100 h
7.7	667	647	636	6.8	713	702	693
10.2	685	674	661	13.6	736	704	694
12.8	672	656	641	17.0	765	718	696

keiten. Der Katalysatorgehalt der Aktivschicht 1 war nicht so hoch wie in der Aktivschicht 2, da rund 40% der Aktivschicht aus hydrophobiertem Russ bestand, während die Aktivschicht 2 nur 20% Teflon enthielt. Das Verhältnis zwischen Katalysator und Aktivkohle im Aktivmaterial wurde bis maximal 1:3 verändert. Die Ergebnisse einiger Dauerversuche sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Am Beispiel der Aktivschicht 2 zeigt sich deutlich, dass bei einer Belastungsdauer von 10 h Potentialunterschiede für die verschiedenen Katalysatorkonzentrationen auftreten, wie sie auch die Anfangsstromdichte-Potentialkurven (Abb. 2) widerspiegeln. Im Gegensatz dazu wurde aber nach 100 h für alle Elektroden etwa das gleiche Potential gemessen. Daraus kann man ableiten, dass anfangs die Katalysatormenge für die elektro-

chemische Aktivität ausschlaggebend ist, während nach ca. 100 Stunden offensichtlich nur die Andiffusion des Sauerstoffs für die Belastbarkeit der Elektrode bestimmend ist.

3.3. Veränderung der Aktivschichtdicke

Die Aktivschichtdicke wurde bei konstantem Bindemittelgehalt und gleicher Katalysatorkonzentration zwischen 55 und 100 mg cm^{-2} variiert. Die entsprechenden Belastbarkeiten bei einem Potential von $U_H = 700 \text{ mV}$ sind in Abb. 3 für Luft und Sauerstoff dargestellt. Die Aktivschicht 2 zeigt auch hier deutlich bessere Ergebnisse als die Aktivschicht 1. (So sind die Belastbarkeiten der Aktivschicht 2 mit Luft vergleichbar mit den Belastbarkeiten der Aktivschicht 1 mit Sauerstoff.) Die Ergebnisse der Dauerbelastung mit Luft sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Eine Vergrößerung der Aktivschichtdicke bis 100 mg cm^{-2} bringt in jedem Fall eine Verbesserung des Dauerverhaltens und der Potentialabfall ist für alle Elektroden annähernd gleich.

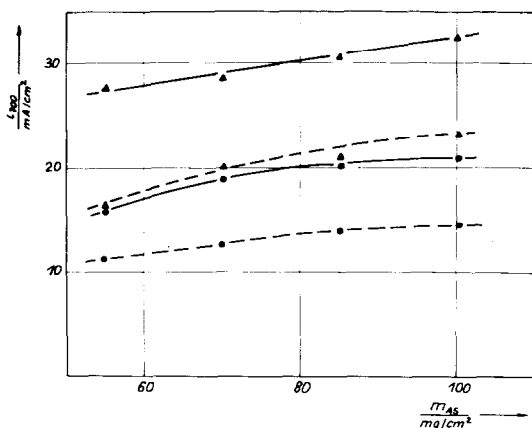


Abb. 3. Belastbarkeiten bei $U_H = 700 \text{ mV}$ in Abhängigkeit von der Aktivschichtdicke mit Luft bzw. Sauerstoff als Reaktant (Zimmertemperatur, $4,5 \text{ n H}_2\text{SO}_4$, ● — AS 1, ▲ — As 2, — — Luft, — Sauerstoff).

TABELLE 3

Galvanostatisches Zeitverhalten bei 5 mA cm^{-2} mit Luft in Abhängigkeit von der Aktivschichtdicke

m_{AS} (mg cm^{-2})	U_H (mV)					
	Aktivschicht 1			Aktivschicht 2		
	10 h	50 h	100 h	10 h	50 h	100 h
55	643	592	576	678	619	605
70	662	619	600	727	652	635
85	673	632	619	765	718	696
100	689	643	630	781	690	660

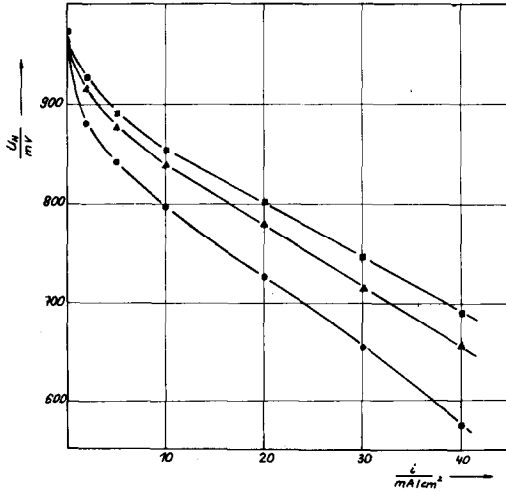


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit von Zweischielektroden mit polymerem Eisenphthalocyanin mit Luft als Reaktant (AS 2, $17,0 \text{ mg cm}^{-2}$ pFePC, $17,0 \text{ mg cm}^{-2}$ Teflon $4,5 \text{ n H}_2\text{SO}_4$, ● — 25°C , ▲ — 50°C , ■ — 70°C).

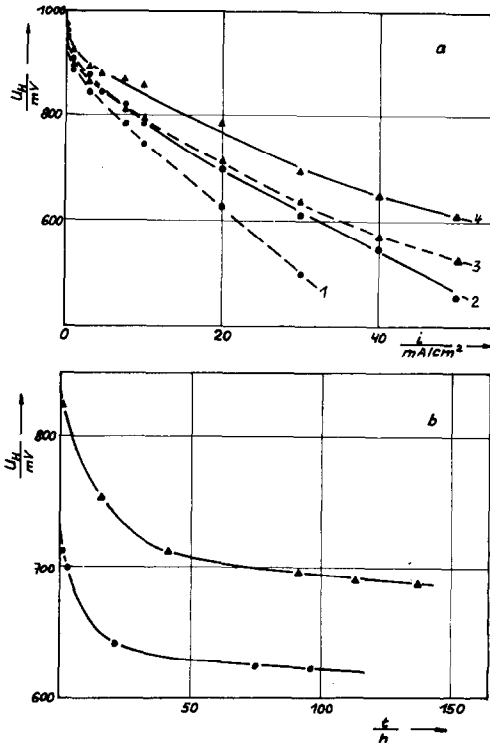


Abb. 5. (a) Stromdichte-Potential-Kurven; (b) Potential-Zeit-Kurven ($i = 5 \text{ mA cm}^{-2}$, Luft) der Aktivschicht 1 ($12,7 \text{ mg cm}^{-2}$ pFePC, $35,4 \text{ mg cm}^{-2}$ XC-35) und der Aktivschicht 2 ($17,0 \text{ mg cm}^{-2}$ pFePC, $17,0 \text{ mg cm}^{-2}$ Teflon) mit einer Aktivschichtdicke von 85 mg cm^{-2} (Zimmertemperatur, $4,5 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ ● — AS 1, ▲ — AS 2, — — Luft, — — O_2).

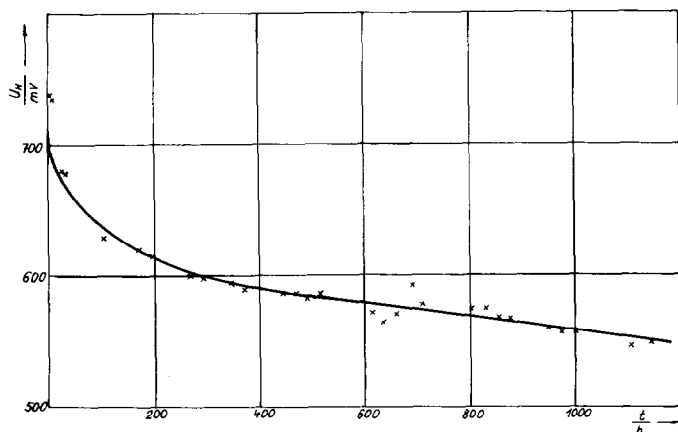


Abb. 6. Potential-Zeit-Kurve ($i = 5 \text{ mA cm}^{-2}$, Luft) der Aktivschicht 2 (15 mg cm^{-2} pFePC, $18,0 \text{ mg cm}^{-2}$ Teflon) mit einer Aktivschichtdicke von 90 mg cm^{-2} (Zimmer-temperatur, $4,5 \text{ n H}_2\text{SO}_4$).

3.4. Temperaturabhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit

Mit Elektroden der Aktivschicht 2 mit einer Katalysatormenge von 17 mg cm^{-2} pFePC und mit 17 mg cm^{-2} Teflon bei einer Aktivschichtdicke von 85 mg cm^{-2} wurden für Luft bei verschiedenen Temperaturen Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen (Abb. 4). Dabei kann die Belastbarkeit bei konstantem Potential wesentlich gesteigert werden. Wie jedoch von Kretzschmar [3] gezeigt wurde, ist die Stabilität dieser Eisenphthalocyanine bei 70°C für einen praktischen Einsatz unzureichend.

3.5. Zusammenfassung

In Abb. 5(a) sind Stromdichte-Potential-Kurven bei Zimmertemperatur für die jeweils katalytisch aktivsten Elektroden beider Aktivschichten (85 mg cm^{-2}) dargestellt. Die Aktivschicht 2 zeigt dabei das bessere elektrochemische Verhalten, so können mit ihr bei einem Potential von $U_H = 700 \text{ mV}$ für Luft Belastbarkeiten von 20 mA cm^{-2} und für Sauerstoff von 30 mA cm^{-2} erreicht werden. Auch im Zeitverhalten (Abb. 5(b)) liegt das Potential bei gleicher Belastung um 100 mV höher als bei der Aktivschicht 1. Lebensdaueruntersuchungen der Elektroden mit der Aktivschicht 2 über ca. 1000 h zeigen, dass ein relativ grosser Potentialabfall in den ersten 200 h zu beobachten ist, während das Potential dann bis 1000 h nur wenig abfällt (Abb. 6). Nachteile der Aktivschicht 2 bestehen jedoch darin, dass bei Erhöhung des Katalysatorgehaltes neben der katalytischen Wirksamkeit auch der Ohmsche Spannungsabfall stark ansteigt. Zum anderen muss eine relativ hohe Teflonkonzentration verwendet werden, um eine möglichst gute Haftung zwischen Aktivschicht und Gasschicht zu gewährleisten. Die Aktivschicht 1 zeichnet sich dagegen durch einen geringen spezifischen Widerstand aus, der unabhängig von der Katalysatorkonzentration ist. Da jedoch das Eisenphthalocyanin nur in Verbindung mit Aktivkohle katalytisch wirksam

ist, muss das Verhältnis zwischen beiden Komponenten optimal sein [3]. Daraus folgt, dass in der Aktivschicht 1 aufgrund der relativ grossen Menge an hydrophobiertem Acetylenruss (42% hydrophobierter Russ, 58% Aktivkohle + Katalysator) der Katalysatorgehalt nicht so hoch liegen kann wie in der Aktivschicht 2 (20% Teflon, 80% Aktivmaterial).

Dank

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. R. Haberjahn für die Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Literatur

- 1 I. Iliev, S. Gamburgzev, A. Kaisheva, E. Vakanova, J. Muchovski und E. Budevski, *Izv. Otd. Khim. Nauki, Bulg. Acad. Nauk*, 7 (1974) 223.
- 2 J. Mrha, I. Iliev, A. Kaisheva, S. Gamburgzev und M. Musilova, *J. Power Sources*, 1 (1976) 47.
- 3 Chr. Kretzschmar und K. Wiesener, *Z. Phys. Chemie, (Leipzig)*, 257 (1976) 39.
- 4 A. Kaisheva, S. Gamburgzev und I. Iliev, *Int. Conference "Electrochemical Power Sources"*, Prag, 8. - 11. September 1975, *Contributed Papers*, S. 274.
- 5 K. Wollschläger, *Dissertation*, TU Dresden, 1968.