

Der Einfluß der Kationen alkalischer Elektrolyte auf die Geschwindigkeit der kathodischen Sauerstoffreduktion an Platin

Von

Christoph Fabjan, Anton Lopreis und Adolf Neckel

Institut für Technische Elektrochemie, Technische Universität Wien,
Österreich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Mai 1976)

The Influence of Cations in Alkaline Electrolytes on the Rate of Oxygen Reduction at Platinum

The dependence of the rate of the oxygen reduction on the nature of cations [Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$] is studied at smooth platinum and porous carbon loaded with a platinum catalyst in alkaline solutions.

The rest potentials are shifted to more negative values from Li^+ to $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, likewise the cathodic polarization is increased with the size of the cations. A change of the potential drop within the diffuse double layer caused by increasing cation concentration with growing size of ions is of minor importance in 0.5*N* alkaline solutions. Specific adsorption of (Rb^+), Cs^+ and $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ has to be considered, which would give rise to a decrease of the rate of the electrochemical reaction.

Secondly the observed effect can be attributed to ion pairing of charged species (O_2^-) involved in the overall reaction and the cations. The stability of the hyperoxide ion is increased from $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ to Li^+ by interaction with the cations. Consequently the velocity of the rate determining charge transfer step is accelerated in this direction.

The experimental findings are in favour of the second interpretation, because the effect is not enhanced in more dilute solutions.

Einleitung

Sowohl die Kinetik als auch der bisher noch nicht vollständig geklärte Mechanismus der kathodischen Sauerstoffreduktion standen bereits im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen¹⁻⁵. Trotzdem existieren bisher nur wenige Studien über Doppelschichteffekte an

der Sauerstoffelektrode⁶. Die Geschwindigkeit der anodischen Sauerstoffabscheidung wird beispielsweise durch spezifische Ionenadsorption wesentlich beeinflusst⁷. Während viele Anionen besonders im Gebiet positiver Potentiale zu spezifischer Adsorption neigen, weisen Kationen im allgemeinen nur geringe Bereitschaft für Wechselwirkungen, die stärker als die elektrostatischen Bindungskräfte sind, mit der Elektrodenoberfläche auf. Allerdings wird mit steigender Größe der Kationen ein zunehmender Einfluß auf die Geschwindigkeit mancher Elektrodenreaktionen gefunden^{12, 16}.

In verdünnten Lösungen bewirkt der Einfluß des diffusen Anteiles der Doppelschicht (Zeta-Potential) eine charakteristische Modifizierung kinetischer Parameter.

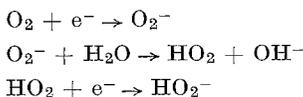
Schließlich können spezifische Wechselwirkungen zwischen Ionen und adsorbierten Species oder Ladungsträgern, die intermediär während des Ablaufes der Bruttoreaktion auftreten, beträchtliche Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit verursachen.

Die Aufklärung der Ursachen solcher Effekte ist für die Grundlagenforschung wie auch aus praktischer Sicht (Wahl geeigneter Elektrolyte für bestimmte Elektrodenreaktionen) von Bedeutung.

Die vorliegenden Studien stellen einleitende Untersuchungen zum qualitativen Verständnis dieser Zusammenhänge am Beispiel der bisher nicht behandelten Sauerstoffreduktion dar und sollen die Voraussetzung für eine quantitative Beschreibung dieser Effekte liefern.

Zum Mechanismus der kathodischen Sauerstoffreduktion

Allgemein wird angenommen, daß die Reduktion des molekularen Sauerstoffes in wäßrigen Elektrolyten bei niedriger Temperatur zu Peroxid führt bzw. über intermediär auftretende peroxidische Zwischenprodukte verläuft. Für den Mechanismus der Bruttoreaktion — $O_2 + H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$ — gilt folgendes Schema:



Es treten zwei verschiedene aufeinanderfolgende Durchtrittsreaktionen auf, deren erste den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt^{1, 5, 8, 9}. Das gebildete Perhydroxylanion kann homogen oder heterogen katalytisch zerfallen oder in einem nachfolgenden elektrochemischen Prozeß zu OH^- -Ionen reduziert werden⁸. Kürzlich konnte an Hand der Ermittlung der kathodischen Reaktionsordnung hinsichtlich des Partialdruckes von Sauerstoff gezeigt werden, daß es an

Platin im Durchtrittsbereich zu keiner Peroxidbildung kommt, sondern daß intermediär entstehendes Perhydroxylradikal oder Perhydroxylanion in einer rasch verlaufenden chemischen Reaktion zerfällt⁴.

Die Wahl der Elektrodenmaterialien

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen^{10, 11} zeigte sich, daß die kathodische Reduktion des Sauerstoffes in vorteilhafter Weise an porösem Kohlematerial studiert wird, das mit fein verteiltem Katalysator beladen ist. Trotz der komplizierten Geometrie der Gasdiffusions-elektroden konnten im Durchtrittsbereich die kinetischen Parameter in einwandfreier Weise — wie an glatten Metalloberflächen — ermittelt werden.

Während an blanken Platinelektroden im Bereich sehr kleiner Stromdichten gemessen werden muß, die Reproduzierbarkeit der Daten durch geringe Spuren von Verunreinigungen beeinträchtigt wird, und die Meßwerte beträchtlich vom Carbonatgehalt der Elektrolyte beeinflusst werden, wird bei Verwendung poröser Elektroden die Belastbarkeit sowie die Verlässlichkeit der Resultate wesentlich verbessert. Außerdem scheint der störende Einfluß der Carbonationen-adsorption und der Verunreinigungen weitgehend ausgeschaltet zu sein. Das elektrochemische Verhalten entspricht dem einer platinieren Platinelektrode von großer Oberfläche. Obwohl Kohle elektrochemische Aktivität für die Sauerstoffreduktion aufweist, kann ein direkter Einfluß des Trägermaterials nicht beobachtet werden, d. h. die Reduktion des Sauerstoffes läuft überwiegend an den katalytisch aktiven Platinkristalliten ab.

Experimenteller Teil

Die Messungen erfolgten an einer blanken zylindrischen Platinelektrode (Länge = 35 mm, Durchmesser = 2 mm) in einer üblichen gasdichten elektrochemischen Schliffmeßzelle. Die Untersuchungen an den platinieren porösen Kohlelektroden (geometrische Oberfläche = 3,14 cm²) wurden in einer Plexiglaszelle durchgeführt, in welche die Kohlescheiben gasdicht eingeschraubt werden konnten. Die Stromzufuhr bzw. der Kontakt für die Potentialableitung bestand aus korrosionsfesten Stahlfedern. Als Gegenelektrode diente im ersten Fall ein Platinstab, bei der Untersuchung der platinieren Kohlelektrode wurde ein Nickelblech verwendet.

Die Platinelektrode wurde bei den Messungen von einem schwachen Sauerstoffstrom umspült. Der Gasdiffusionselektrode wurde das Reaktionsgas mit konstantem Überdruck von 0,2 atm zugeführt. Die Arbeitstemperatur betrug 20 °C ± 0,5°.

Die Aktivierung der porösen Elektroden erfolgte durch Imprägnieren mit H₂PtCl₆-Lösung und anschließende 2stdg. Behandlung in einer Wasserstoffatmosphäre bei 600 °C.

Als Elektrolyte wurden 0,5*N*-LiOH, -NaOH, -KOH, -RbOH, CsOH und $-(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ und Lösungen von geringerer Konzentration verwendet. Voraussetzung für den Einsatz war möglichst hohe Reinheit der Präparate, insbesondere Freiheit von Halogenidionen und geringer Carbonatgehalt.

Die Ermittlung des Carbonatgehaltes erfolgte nach der Methode von *Warder*¹¹ auf maßanalytischem Wege; die Bestimmung des pH-Wertes mittels Glas- und Wasserstoffelektrode vor und nach jeder Versuchsserie.

Es wurden stationäre galvanostatische Stromdichte—Potentialkurven aufgenommen. Vor der Einstellung der Ruhepotentiale wurden die Elektroden bis zur Wasserstoffentwicklung polarisiert. Die Erzielung stationärer Potentialwerte erforderte Wartezeiten von 1—5 Min. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war insbesondere an den platinieren Kohlelektroden sehr gut, während am blanken Platin weniger zuverlässige Daten erhalten wurden.

Die elektrochemische Doppelschicht an Platin in alkalischen Elektrolyten

Im Bereich der an der Sauerstoffelektrode auftretenden positiven Potentiale ist neben der Anlagerung orientierter Wasserdipolschichten an der Elektrode insbesondere mit Adsorption von Hydroxylionen zu rechnen. Diese sind mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einem beträchtlichen Anteil am Aufbau der inneren *Helmholtz*-schicht beteiligt. Der Potentialverlauf in der starren Doppelschicht wird durch die spezifische Anionenadsorption in negativer Richtung verschoben. Obwohl das Zeta-Potential in 0,5*N*-Lösungen nur geringe Werte annimmt, kann es infolge der von den Anionen ausgehenden elektrostatischen Kräfte zu einer Anreicherung von Kationen im Bereich der äußeren *Helmholtz*-schicht, d. h. dem diffusen Teil der Doppelschicht, gegenüber dem Inneren des Elektrolyten kommen.

Ferner ist der Anteil an chemisorbiertem Sauerstoff zu berücksichtigen, der bei den betreffenden Potentialen einen Teil der Elektrodenoberfläche unter Bildung von Pt—O bedeckt^{1, 3}, wobei dieser Film als Dipolschicht wirksam wird¹².

Schließlich beeinflusst die Adsorption des molekularen Sauerstoffes und der während der Reaktion auftretenden Zwischenprodukte O_2^- , HO_2 und HO_2^- den Ablauf der Bruttoreaktion.

Die Versuchsergebnisse

Die Ruhepotentiale (RP)

Während an blanken Platinelektroden die *RP* an der Sauerstoffelektrode infolge der hohen Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen und gegen geringfügige Änderungen des Zustandes der Elektrodenoberfläche nur mangelhaft reproduzierbar bleiben, kann an platinieren Kohlelektroden die Abhängigkeit der *RP* vom Elektrolyttyp in eindeutiger Weise ermittelt werden. Es wird mit zunehmender Größe der Kationen eine Verschiebung der *RP* zu negativeren Werten beobachtet (Abb. 4).

Da die RP an Platin als Mischpotentiale aufzufassen sind^{1, 4, 9}, wird deren Verschiebung, entsprechend der Theorie nach *Wagner* und *Traud*¹³, durch eine Änderung des Verlaufes einer oder beider Strom—Spannungskurven der Teilreaktionen an der Mischelektrode verursacht.

Die RP an der plattinierten Kohlelektrode liegen 100—200 mV positiver als die an blankem Platin gefundenen Werte und etwa 100 bis 150 mV negativer als die Gleichgewichtspotentiale. Da die Negativierung der RP zu der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. der Erhöhung der Polarisation der kathodischen Sauerstoffreduktion, parallel verläuft, wird angenommen, daß die kathodische Teilstromreaktion an der Mischelektrode in überwiegendem Maße durch den Charakter des Kations des alkalischen Elektrolyten beeinflusst wird¹⁴.

Die Strom—Spannungskurven

In allen Fällen weisen die Strom—Spannungskennlinien *Tafel*-bereiche auf, deren Anstieg (b -Wert) an blankem Platin 50 bis 80 mV pro Dekade beträgt, während im Falle der plattinierten Kohlelektrode ein b -Wert von etwa 60 mV gefunden wird (Abb. 1, 2).

Die aus dem Anstieg der Anfangsstromspannungskurven und durch Extrapolation der Tafelgeraden auf die Polarisation Null ermittelten (Pseudo) Austauschstromdichten ($ATSD$, i_0) stimmen entsprechend einem Zusammenhang überein, der für das Vorliegen zweier verschiedener aufeinanderfolgender Durchtrittsreaktionen charakteristisch ist, wobei deren erste den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt^{4, 5}.

Mit steigender Ordnungszahl der Alkalikationen nimmt die Geschwindigkeit der kathodischen Sauerstoffreduktion in 0,5*N*-Hydroxidlösungen ab. Dies geht sowohl aus dem Verlauf der Strom—Potentialkurven wie auch aus der Polarisation bei konstanter Belastung hervor (Abb. 1, 2).

Die auf das gleiche Elektrodenpotential bezogenen Durchtrittsströme bzw. die Pseudo- $ATSD$ vermindern sich von LiOH bis zu $(CH_3)_4NOH$ um ungefähr eine Zehnerpotenz (Abb. 3, 5).

An glatten Platinelektroden bewirkt steigender Carbonatgehalt der Elektrode eine Zunahme der kathodischen Polarisation (Abb. 6). Dieser Effekt wird mit der spezifischen Adsorption der Carbonationen erklärt, welche durch Blockierung aktiver Zentren und Modifizierung des Potentialverlaufes in der Doppelschicht den Ablauf der elektrochemischen Reaktion hemmt.

An beiden Elektroden wird eine grundsätzliche qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse beobachtet.

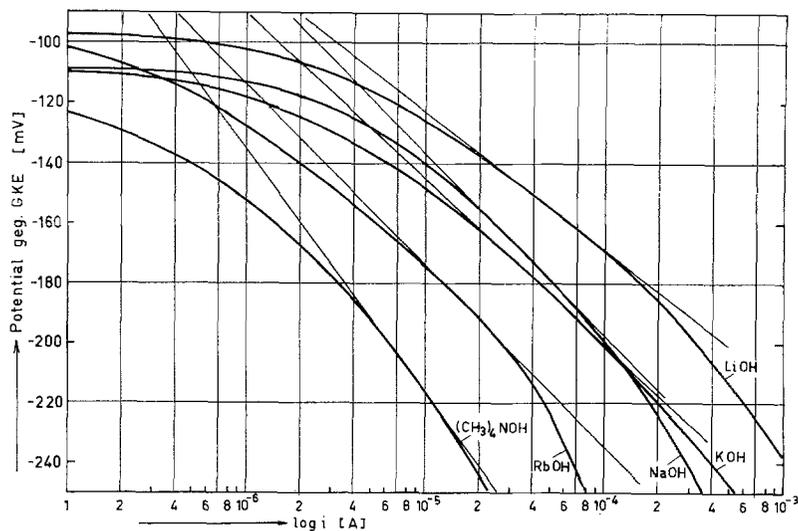


Abb. 1. Strom—Spannungskurven an blankem Platin in 0,5N-Elektrolyten (*Tafelbereiche*)

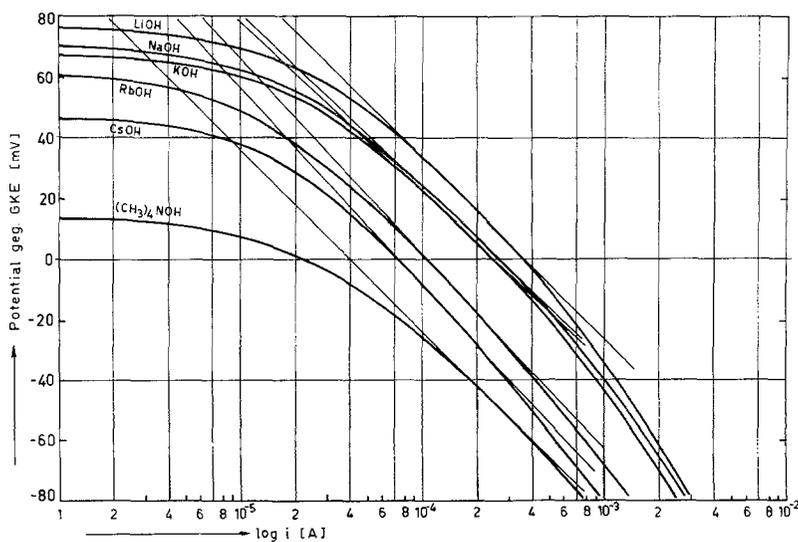


Abb. 2. Strom—Spannungskurven an platinieren Kohlelektroden in 0,5N-Elektrolyten (*Tafelbereiche*)

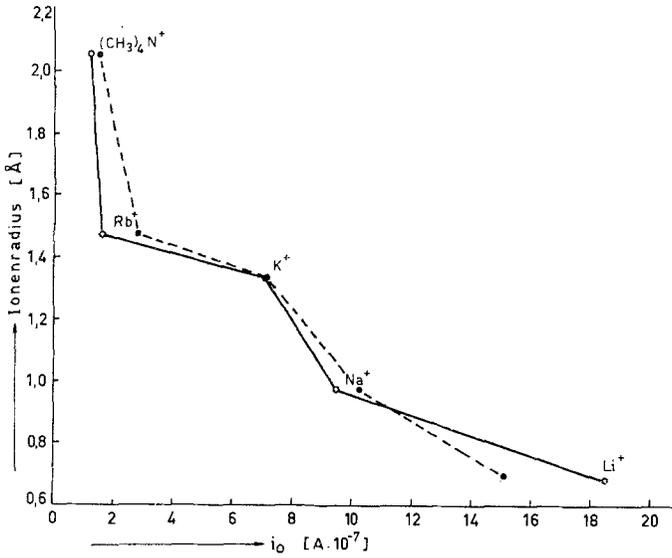


Abb. 3. Abhängigkeit der aus dem Durchtrittswiderstand ermittelten und durch Extrapolation der *Tafelgeraden* auf -100 mV/GKE bestimmten *Pseudo-ATSD* vom Ionenradius an blankem Platin

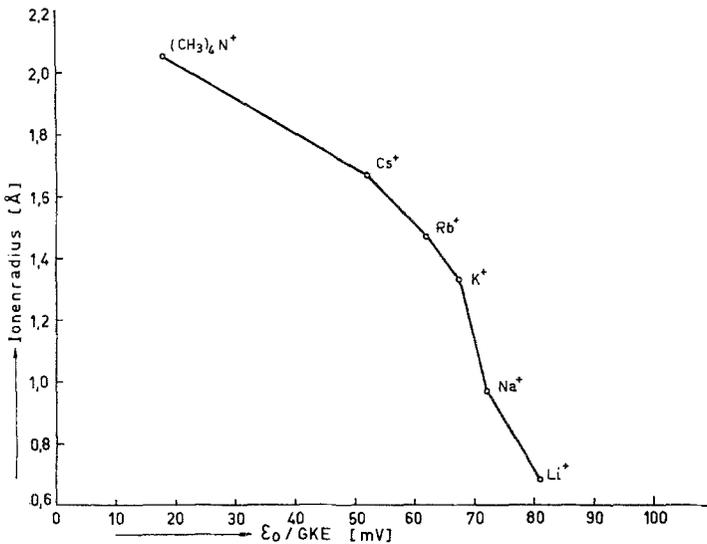


Abb. 4. Abhängigkeit des mittleren Ruhepotentials vom Ionenradius an platinieren Kohlelektroden

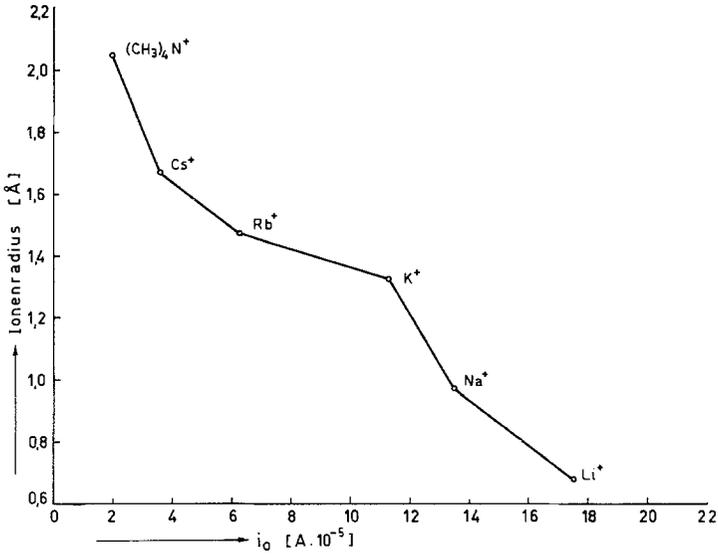


Abb. 5. Zusammenhang von Pseudo-ATSD bzw. Durchtrittsstrom bei 0 mV/GKE und Ionenradius an platinieren Kohlelektroden

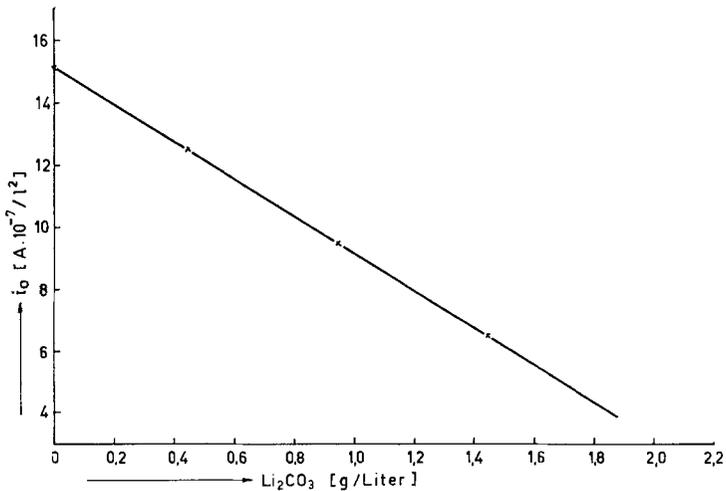


Abb. 6. Einfluß des Gehaltes von Li_2CO_3 in 0,5N-LiOH auf die Geschwindigkeit der elektrochemischen Sauerstoffreduktion (Pseudo-ATSD, Tafelgerade extrapoliert auf — 100 mV/GKE)

Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse an platinieren Kohlelektroden übertrifft diejenige an blankem Platin beträchtlich. In ähnlichem Maße wird die Anfälligkeit gegen Störungen infolge von Verunreinigungen im Elektrolyten an porösen Elektroden verringert.

Analoge Versuche in stärker verdünnten Elektrolyten zeigen, daß der Effekt mit sinkender Konzentration der Alkalihydroxide abgeschwächt wird.

Diskussion der Ergebnisse

Die Beeinflussung der Geschwindigkeit der kathodischen Sauerstoffreduktion durch den Elektrolyten bei gleicher Ionenstärke und konstantem pH-Wert kann als spezifische Wirkung der Kationen gedeutet werden, da kein merklicher Unterschied der Löslichkeit des Sauerstoffes in den verschiedenen Elektrolyten besteht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ab, gleichzeitig verschiebt sich das Ruhepotential gegen negativere Werte. Offenbar wird in überwiegenderem Maße die kathodische Teilstromreaktion der Mischelektrode beeinflusst.

Die Änderung der Polarisierung kann mit verschiedenen physikalisch-chemischen Parametern, wie beispielsweise dem Ionenradius, verknüpft werden (Abb. 3, 5).

Wird der experimentelle Befund als Doppelschichteffekt gedeutet, so ergeben sich folgende Aspekte:

Eine Positivierung des Zeta-Potentials infolge einer möglichen, vermehrten Anreicherung der Kationen in der diffusen Schicht mit steigender Ionengröße sollte nur einen Faktor von untergeordneter Bedeutung darstellen, da in 0,5*N*-Lösungen der Einfluß des Zeta-Potentials bereits gering ist.

Die spezifische Adsorption der großen, schwach solvatisierten Ionen (Rb^+), Cs^+ und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, die insbesondere an der durch die chemisorbierten Sauerstoffatome gebildeten Dipolschicht erfolgen kann¹², führt zu einer Erhöhung der Adsorptionsenergie kontaktadsorbierter Anionen und zu einer Modifizierung des Potentialverlaufes in der starren Doppelschicht. Ferner tritt eine verstärkte Blockierung aktiver Zentren der Elektrodenoberfläche ein. In beiden Fällen wird eine Hemmung der elektrochemischen Reaktion hervorgerufen. Ein analoger Zusammenhang wird für die Polarisierung der anodischen Sauerstoffentwicklung angenommen^{12, 15}.

Die Annahme einer Ionenpaarbildung zwischen Kationen und dem intermediär bei der Sauerstoffreduktion entstehenden Hyperoxidion (O_2^-) stellt einen grundsätzlich anderen Weg zur Deutung des Effektes dar.

Die Stärke dieser spezifischen Wechselwirkung nimmt von Li^+ zu $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ab. Eine Absenkung der Energieniveaus im O_2^- -Ion sollte eine Beschleunigung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes, nämlich der Aufnahme des ersten Elektrons durch das Sauerstoffmolekül, verursachen. Dies stimmt mit den experimentell ermittelten Daten überein. Da die elektrostatischen Kräfte dem Abstand der

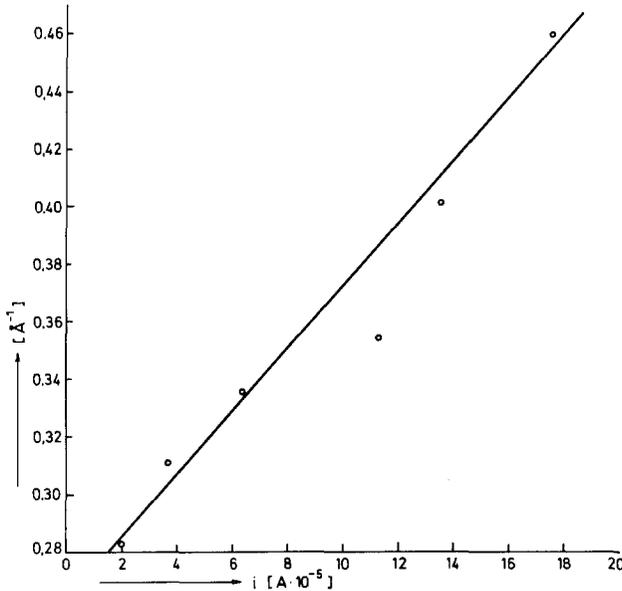


Abb. 7. Zusammenhang des reziproken Abstandes der Ladungsträger der Ionenpaare $\text{O}_2^- \dots M^+$ [$M^+ = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , in der Reihenfolge von links nach rechts] mit dem Durchtrittsstrom

Ladungsträger umgekehrt proportional sind, könnte ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit (i_0 oder i) und dem um die für das Hyperoxidion charakteristischen Gitterparameter vermehrten Ionenradius erwartet werden. Trägt man i_0 bzw. i gegen

$$\frac{1}{r_{M^+} + 1,5} [\text{Å}^{-1}]$$

auf, so wird (mit Ausnahme des K^+) ein annähernd linearer Verlauf beobachtet (Abb. 7).

Eine ähnliche Abhängigkeit spezifischer Elektrodenparameter vom Typ des Kations im Trägerelektrolyten wurde bereits in anderen Arbeiten beschrieben^{12, 16}.

Literatur

- ¹ *J. P. Hoare*, The Electrochemistry of Oxygen, S. 13—151 (1968).
- ² *K. J. Vetter*, Elektrochemische Kinetik, 497—525. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1961.
- ³ *J. O'M. Bockris* und *S. Srinivasan*, Fuel Cells: Their Electrochemistry, 412—468. McGraw-Hill. 1969.
- ⁴ *Ch. Fabjan*, Ber. Bunsenges.phys. Chem. **80**, 560 (1976).
- ⁵ *K. H. Hamann*, Ber. Bunsenges.phys. Chem. **71**, 612 (1967).
- ⁶ *P. Delahay*, Double Layer and Electrode Kinetics, 197—239. Wiley-Interscience 1965; *R. Parsons*, in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. **1**, 1465. New York: 1961; *A. N. Frumkin*, ibidem, 65—123; ibidem, Vol. **3**, 287—393 (1963); *H. H. Bauer*, Electrodes. Stuttgart: G. Thieme. 1972.
- ⁷ *L. Müller* und *I. Nekrassov*, Electrochim. Acta **9**, 1015 (1964); *J. P. Hoare*¹, 91—96, 129; *P. Delahay*⁶, 241—289; *M. Breiter*, Double Layer and Electrode Kinetics⁶, 123—139.
- ⁸ *W. Vielstich*, Fuel Cells, 119—134, Wiley-Interscience. 1970.
- ⁹ *Ch. Fabjan*, Chemie-Ing. Techn. **46**, 917 (1974).
- ¹⁰ *F. Bayer* und *Ch. Fabjan*, Troisième Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible, Brüssel, S. 230—235 (1969); *R. Hürhager*, Dipl. Arbeit, Techn. Hochsch. Wien (1968); Dissertation, Techn. Hochsch. Wien (1971).
- ¹¹ *G.-O. Müller*, Praktikum d. Quantitativen Chem. Analyse, S. 315. Hirzel. 1966.
- ¹² *A. N. Frumkin*, El. chim. Acta **5**, 265 (1961).
- ¹³ *C. Wagner* und *W. Traud*, Z. Elektrochem. **44**, 391 (1938).
- ¹⁴ *A. Lopreis*, Dipl. Arbeit, Techn. Hochsch. Wien (1973).
- ¹⁵ *P. Rüetschi* und *P. Delahay*, J. Chem. Phys. **23**, 556 (1955).
- ¹⁶ *L. Holleck* und *D. Becher*, J. electroanal. Chem. **4**, 321 (1962); *M. E. Peover* und *J. D. Davies*, ibidem **6**, 46 (1963).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Ch. Fabjan
Institut für Technische Elektrochemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich