

**Die kathodische Sauerstoffreduktion an pyrolytisch
abgeschiedenem Kohlenstoff in peroxidhaltigen
alkalischen Elektrolyten**

Von

Ch. Fabjan*

Institut für Technische Elektrochemie, Technische Universität Wien,
Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Mai 1976)

*The Cathodic Reduction of Oxygen at Pyrolytic Carbon in
Alkaline Peroxide Stabilized Electrolytes*

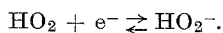
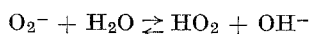
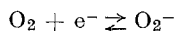
The kinetics of the system O_2/HO_2^- , OH^- were studied at pyrolytic carbon in alkaline electrolytes. The rest potentials are close to the reversible values. They decrease by 30 mV when the HO_2^- -concentration is increased by a factor 10.

Cathodic *Tafel* lines display *b*-values between 70 and 95 mV. The exchange current densities are evaluated by extrapolation of *Tafel* lines to zero overvoltage and from the charge transfer resistance.

Two different succeeding charge transfer reactions occur in course of the overall process, the first of which is the rate-determining step. A cathodic reaction order of zero is obtained with respect to HO_2^- .

The *b* values of anodic *Tafel* lines are between 60 and 80 mV, the corresponding reaction order concerning the HO_2^- concentration is found to be + 0.5.

The kinetic studies prove the reversibility of the system O_2/HO_2^- , OH^- at carbon electrodes. The reaction mechanism is:



* Herrn Prof. Dr. H. Grubitsch zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.

Einleitung

Die kathodische Reduktion des molekularen Sauerstoffes führt in alkalischen Elektrolyten entsprechend der Bruttoreaktion: $O_2 + H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$ an Kohlematerialien zu Peroxid bzw. Perhydroxylanion. Die Reversibilität der Sauerstoffelektrode in peroxidhaltigen Lösungen war an diesem Substrat von *Berl*¹ entdeckt worden.

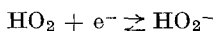
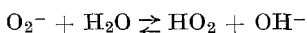
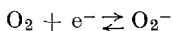
Wegen der großen Bedeutung der Sauerstoffreduktion für die elektrochemische Energiedirektumwandlung (Brennstoffzellen) folgten in jüngerer Zeit verschiedene andere Untersuchungen, die zu einem übereinstimmenden Ergebnis kamen²⁻¹⁰.

Trotzdem fehlten bis vor kurzem systematische Studien zur Ermittlung der elektrodenkinetischen Parameter wie Austauschstromdichten, *Tafel*parameter und insbesondere der Reaktionsordnungen wegen der berichteten mangelhaften Reproduzierbarkeit der Werte — besonders in peroxidfreien Elektrolyten — und des Einflusses der komplizierten Geometrie poröser Elektroden an Kohlematerialien.

Messungen an Elektroden aus pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff mit relativ hoher geometrischer Oberfläche erlauben die Bestimmung solcher Daten in vorteilhafter Weise.

Zum Mechanismus der Sauerstoffelektrode an Kohle

In alkalischen Elektrolyten wird heute allgemein folgender Reaktionsmechanismus angenommen^{11, 12}:



Die Aufnahme des ersten Elektrons stellt unter Bildung des instabilen O_2^- -Ions den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, während die zweite Durchtrittsreaktion schnell verläuft¹¹⁻¹³.

Als mögliche Folgereaktion des gebildeten Peroxid- bzw. Perhydroxylanions kommen der heterogene Zerfall am Elektrokatalysator und die durch OH^- -Ionen katalysierte homogene Zersetzung in Frage. Im allgemeinen ist die katalytische Aktivität von Kohlesubstraten für den Peroxidzerfall gering¹². Im Verlauf kathodischer Messungen soll die Anreicherung von Peroxid im Elektrolyten die Aufnahme reproduzierbarer stationärer Stromspannungskennlinien verhindern¹².

Die elektrochemische Reduktion des Peroxids nach $HO_2^- + H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons 3 OH^-$ ist mit hohen Reaktionshemmungen verbunden und spielt im fraglichen Potentialbereich keine merkliche Rolle¹¹.

In peroxidhaltigen Elektrolyten wird für das System O_2/HO_2^- , OH^- eine wesentlich höhere Reversibilität beobachtet als an der Sauerstoffelektrode in peroxidfreien Lösungen¹².

Das Elektrodenmaterial

Als Elektroden wurden zylindrische Stäbe ($\varnothing = 6$ mm) aus hochgereinigtem Spektralgraphit verwendet, die mit einer dichten Schicht von pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff überzogen waren (*PC*)⁹.

Die Elektrodenoberfläche weist nur geringe Rauigkeit auf und ist in struktureller Hinsicht durch ein turbostratisches Gefüge gekennzeichnet^{9, 14}.

Da dem Elektrolyten eine relativ große Elektrodenoberfläche (15 cm²) ausgesetzt ist, erfolgt die Aufnahme der Kennlinien auch bei geringer Polarisierung in einem meßtechnisch günstigen Bereich.

Das Fehlen einer porösen Struktur und die geringe Konzentration der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen, die für die elektrochemische Aktivität an der Sauerstoffelektrode verantwortlich sind, schaffen die Voraussetzungen für die einwandfreie Bestimmung der kinetischen Parameter ohne den störenden Einfluß einer spezifischen Adsorption von OH^- -Ionen⁹.

Zum experimentellen Teil

Die Versuche wurden in einer üblichen, gasdichten, elektrochemischen Meßzelle vorgenommen, wobei alle Verbindungen aus Glas oder Teflon bestanden.

Durch Verwendung von *PC*-Elektroden als Meß- und Gegenelektrode war die gleichzeitige Aufnahme kathodischer und anodischer Strom—Spannungskurven möglich. Dabei entsteht an der Kathode Peroxid durch Reduktion von Sauerstoff, während anodisch Peroxid zu Sauerstoff oxidiert wird und insgesamt die Perhydroxylionenkonzentration daher konstant bleibt.

Die Elektroden wurden mit einem konstanten, schwachen Strom von reinem Sauerstoff, Durchsatz 2 l/h, umspült. Als Bezugselektrode kam die gesättigte Mercuro-sulfatelektrode zum Einsatz (*GMSE*). Die Arbeitstemperatur betrug $20^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Als Elektrolyte wurden Lösungen von Kaliumhydroxid eingesetzt, wobei die gewünschte Perhydroxylkonzentration durch Zufügen von Wasserstoffperoxid hergestellt wurde. Da H_2O_2 als schwache Säure durch KOH nach $KOH + H_2O_2 \rightleftharpoons KHO_2 + H_2O$ neutralisiert wird, wurde stets ein solcher Überschuß an Lauge verwendet, daß der Elektrolyt freie KOH in einer Konzentration von etwa $0,1N$ - enthielt. Die

Einhaltung konstanter Ionenstärke der Lösungen erfolgte durch Zusatz von K_2SO_4 .

Der pH-Wert der Elektrolyte lag bei 13,3—13,5.

Ferner muß berücksichtigt werden, daß infolge der Hydrolyse des Perhydroxylanions nach $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$ ein Teil als undissoziiertes Wasserstoffperoxid vorliegt. Entsprechende Berechnungen zeigen, daß unter den vorliegenden Bedingungen nur bis etwa 3% des Peroxids undissoziiert bleiben und für die Auswertung der Meßergebnisse daher keine Korrekturen der eingesetzten HO_2^- -Konzentrationen erforderlich sind.

Da Peroxid in alkalischen Lösungen einem homogenen katalytischen Zerfall unterliegt, wurde der Peroxidgehalt vor und nach jeder Versuchsreihe analytisch überprüft. Die Bestimmung des Peroxids erfolgte jodometrisch durch Zufügen überschüssiger KJ-Lösung in saurem Medium und Titration des ausgeschiedenen Jods.

Es zeigte sich, daß die Zerfallsgeschwindigkeit so gering blieb, daß innerhalb der einzelnen Versuchsserien in allen Fällen mit konstanter H_2O_2 -Konzentration gerechnet werden konnte. Es wurden stationäre galvanostatische Strom(dichte)—Potentialkurven aufgenommen. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte war zufriedenstellend, die Einstellung konstanter Potentialwerte erforderte Wartezeiten von wenigen Minuten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen

Die Ruhepotentiale (RP)

Das Normalpotential der Elektrodenbruttoreaktion $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ liegt laut Angaben der Literatur bei $-0,076\text{ V}^{11,15}$. Entsprechend der *Nernstschen* Gleichung

$$E = -0,076 + \frac{2,3 RT}{2F} \log \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{HO}_2^-} \cdot a_{\text{OH}^-}}$$

ergibt sich bei konstantem pH-Wert und Sauerstoffpartialdruck eine Verschiebung des Ruhepotentials um rund 30 mV bei einer Änderung der HO_2^- -Aktivität um eine Zehnerpotenz. Dieser Zusammenhang konnte in zufriedenstellender Weise im untersuchten Konzentrationsbereich verifiziert werden (Abb. 1).

Ferner wurde gefunden, daß die experimentell ermittelten Potentiale um etwa 30 mV positiver als die aus thermodynamischen Daten berechneten Werte liegen. Diese Tatsache steht in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Messungen anderer Autoren^{3, 16, 17}. Der theoretische Wert von $-0,076\text{ V}$ wird daher als nicht vollständig gesichert angesehen.

Das System kann auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse als ausreichend reversibel für die Ermittlung echter kinetischer Parameter (Austauschstromdichten) betrachtet werden.

Die Strom—Potentialkurven

Kathodische Messungen

In allen Fällen weisen die Kennlinien eindeutige *Tafelbereiche* auf, deren Anstieg (*b*-Wert) zwischen 70 und 95 mV liegt. Ihre Ausdehnung

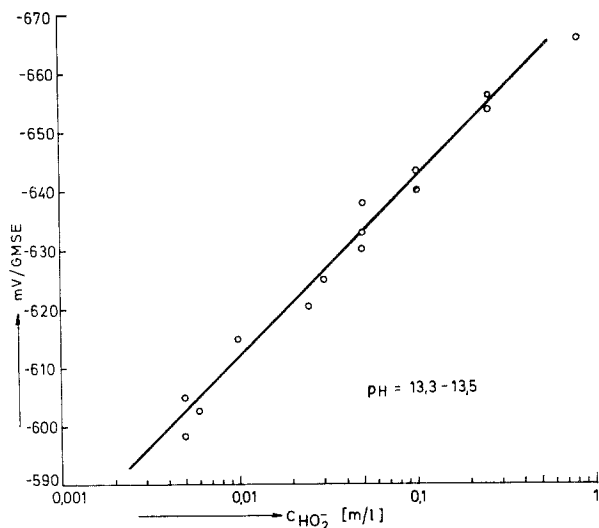


Abb. 1. Abhängigkeit der Ruhepotentiale von der Perhydroxylkonzentration

erstreckt sich über einen Bereich von mehr als einer Zehnerpotenz der Belastung (Abb. 2). Der mittlere Durchtrittsfaktor α beträgt etwa 0,3.

Aus dem Durchtrittswiderstand und durch Extrapolation der *Tafelgeraden* auf die Überspannung Null werden die Austauschstromdichten (*ATSD*, i_0) der Reaktion bestimmt. Der Zusammenhang der nach diesen beiden Methoden bestimmten i_0 beweist, daß zwei aufeinanderfolgende Durchtrittsreaktionen vorliegen, deren erste den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Aus der Abhängigkeit des Durchtrittsstromes bei konstantem Elektrodenpotential und der *ATSD* von der Konzentration des Peroxids wird die kathodische Reaktionsordnung hinsichtlich HO₂⁻ bei ungefähr konstantem pH-Wert der Elektrolyte mit Null ermittelt (Abb. 3).

Dieses Ergebnis entspricht einem Reaktionsablauf nach der angegebenen Bruttogleichung, nach der die Perhydroxylanionen an der

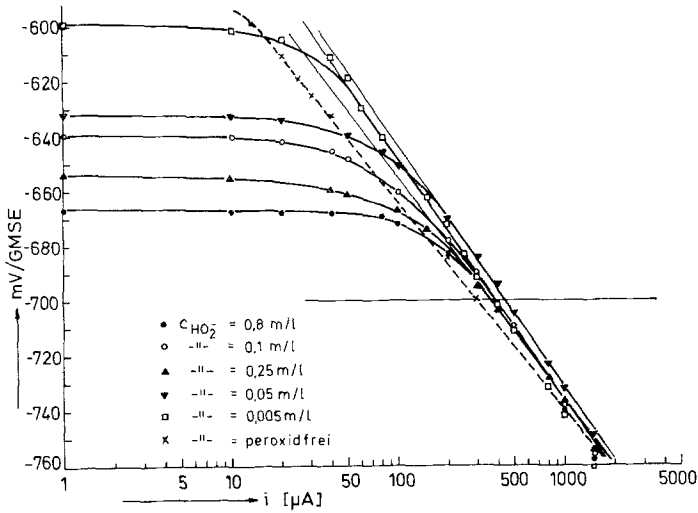


Abb. 2. Kathodische Strom-Potentialkurven bei verschiedenen Peroxyhydroxykonzentrationen (Tafelbereiche)

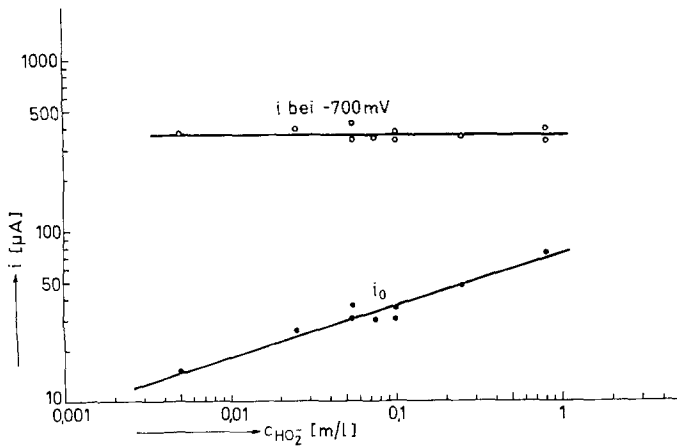


Abb. 3. Ermittlung der kathodischen Reaktionsordnung hinsichtlich $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ aus dem Durchtrittsstrom bei -700 mV/GMSE und der Austauschstromdichten

kathodischen Reaktion nicht unmittelbar beteiligt sind. Geringe Streuungen der experimentellen Werte werden auf Schwankungen der Alkalität der Elektrolyte zurückgeführt oder können durch konzentrationsabhängige Adsorption des Peroxids an der Elektrodenoberfläche und der

dadurch bedingten Modifizierung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen verursacht werden.

Die *ATSD* nehmen mit steigender Peroxidkonzentration zu, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit $c_{\text{HO}_2^-}$ an.

Nach anodischen Meßzyklen sind die kathodischen Strom—Spannungscharakteristiken nicht reproduzierbar. Im Bereich geringer Belastungen ist die Polarisierung vermindert, ferner wird der lineare Verlauf der *Tafelgeraden* beeinträchtigt. Der beobachtete Effekt weicht von dem Verhalten der Elektroden in peroxidfreien Elektrolyten ab.

Werden die Elektroden einer stärkeren kathodischen Polarisierung unterworfen, so kann keine Änderung des Verlaufes der anschließend aufgenommenen Stromspannungskurven beobachtet werden.

Messungen in peroxidfreien Elektrolyten:

Die *RP* liegen um rund 100—150 mV positiver und stellen im Gegensatz zur Peroxidelektrode Mischpotentiale dar. Die Polarisierung der kathodischen Sauerstoffreduktion ist im Vergleich zu peroxidhaltigen Lösungen erhöht, obwohl sie ebenfalls zu Perhydroxylanion als Reaktionsprodukt führt. Die *b*-Werte der *Tafelgeraden* stimmen in beiden Fällen ungefähr überein. Der Durchtrittsstrom bei —700 mV liegt niedriger als der Wert, der in peroxidhaltigen Elektrolyten gefunden wird.

Anodische Messungen

Die Durchführung anodischer Messungen ist mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Die *Tafelbereiche* sind, besonders in Lösungen geringer HO_2^- -Konzentration, weniger deutlich ausgeprägt und die Reproduzierbarkeit der Werte im Bereich der Anfangsstrom—Spannungskurve geringer.

Dementsprechend liefert die Bestimmung der Austauschstromdichten keine eindeutigen Zusammenhänge.

In der Mehrzahl der Fälle werden trotzdem die *Tafelgeraden* in zufriedenstellender Weise ermittelt. Ihr Anstieg beträgt etwa 60—80 mV/Dekade (*b*-Wert) und ist damit geringer als derjenige kathodischer Kurven (Abb. 4). Der mittlere Durchtrittsfaktor liegt bei 0,9. Die Höhe der *ATSD* weicht ebenfalls von den für die kathodische Reaktion ermittelten Daten ab, liegt aber in der gleichen Größenordnung.

Da bei der Reduktion von Sauerstoff zwei verschiedene aufeinanderfolgende Durchtrittsreaktionen auftreten, wird bei der anodischen Gegenreaktion primär die reduktionsseitige Durchtrittsreaktion erfaßt, deren charakteristische kinetische Parameter von denen des ersten kathodischen Teilschrittes verschieden sind. Die anodische Reaktionsordnung in bezug auf die HO_2^- -Ionenkonzentration wird mit guter Genauigkeit

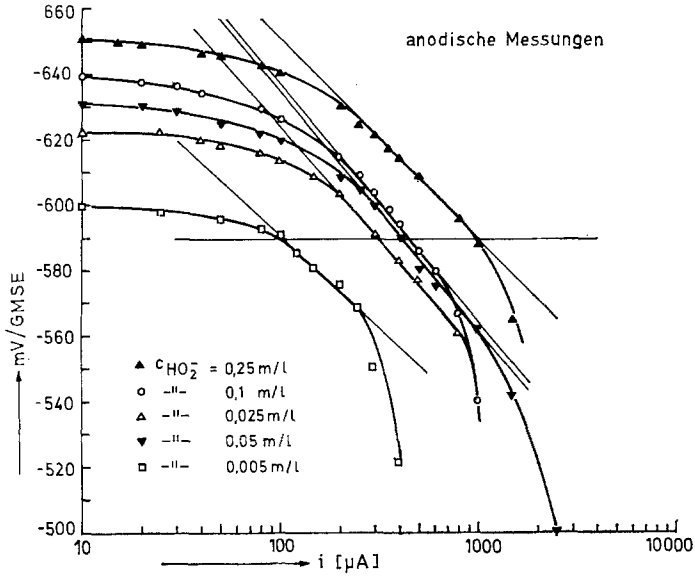


Abb. 4. Anodische Strom—Potentialkurven bei verschiedenen Perhydroxylkonzentrationen (*Tafelbereiche*)

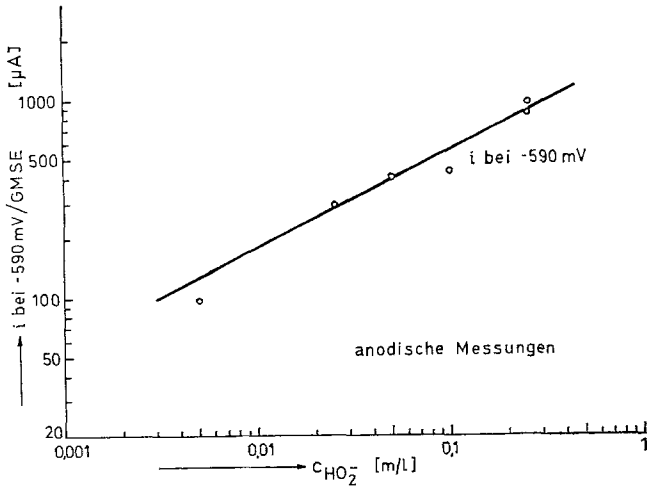


Abb. 5. Ermittlung der anodischen Reaktionsordnung hinsichtlich $c_{\text{HO}_2^-}$ aus dem Durchtrittsström bei -590 mV/GMSE

mit $+0,5$ ermittelt (Abb. 5). Im Gebiet geringer Peroxidkonzentration kann die bereits bei relativ niedriger Belastung beobachtete Abweichung vom linearen Verlauf der Kennlinien auf Konzentrationspolarisation zurückgeführt werden.

Als Ursache der experimentellen Schwierigkeiten bei der Durchführung anodischer Messungen kann die Bildung von Oberflächengruppen-

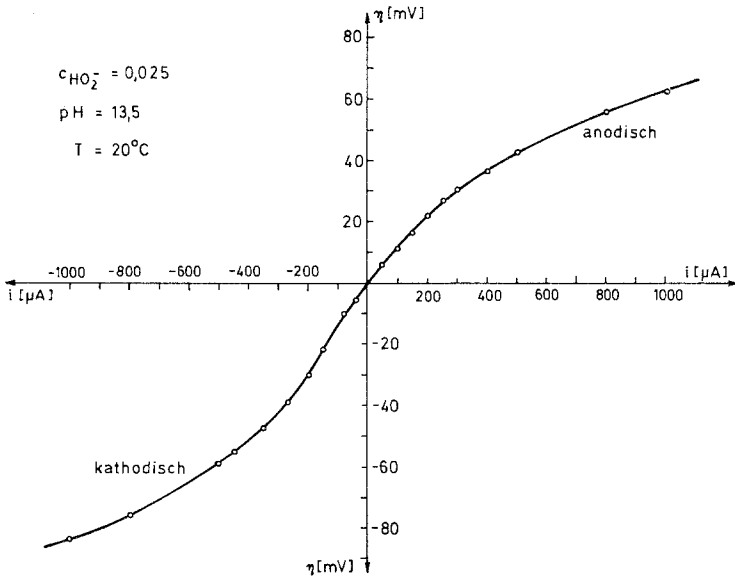


Abb. 6. Anodische und kathodische Strom—Polarisationskurve am Sauerstoff/Peroxid-Elektrodensystem

pen angenommen werden, die durch die Einwirkung von Peroxid in spezifischer Weise modifiziert werden.

Bei kathodischen Polarisationszyklen, die nach anodischer Belastung aufgenommen werden, wird erst nach einigen Messungen eine Kennlinie erhalten, die mit der ursprünglichen kathodischen Strom—Spannungskurve identisch ist.

Aussagen über die Natur und die elektrochemischen Reaktionen dieser Oberflächengruppen können an Hand der beschriebenen Messungen nicht getroffen werden. Im untersuchten Potentialbereich verursachen sie keine irreversible Veränderung des Verhaltens der Elektroden.

Diskussion der Ergebnisse

Das System O_2/HO_2^- , OH^- zeigt aus elektrodenkinetischer Sicht gute Reversibilität. Die Ruhepotentiale liegen nahe den theoretischen

Gleichgewichtswerten und die Polarisierung der anodischen und kathodischen Teilreaktionen entspricht einander größenordnungsmäßig (Abb. 6). Die Reaktionsgeschwindigkeit übertrifft die an der Sauerstoffelektrode in peroxidfreien Elektrolyten beträchtlich.

Die Untersuchung der kathodischen Reaktion beweist das Vorliegen von zwei verschiedenen Durchtrittsreaktionen, deren erste — oxidationsseitige — den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die anodischen Messungen erfassen als erste Durchtrittsreaktion den reduktionsseitigen Ladungsaustausch.

Die anodischen und kathodischen *Tafelgeraden* weisen bei der Extrapolation auf das reversible Potential keinen gemeinsamen Schnittpunkt auf, die für die beiden Reaktionen charakteristischen Durchtrittsfaktoren ergänzen sich nicht zu eins. Auch dieses Ergebnis zeigt, daß bei der Bruttoreaktion mehr als eine Durchtrittsreaktion abläuft¹⁸.

Die Reaktionsordnungen von 0 und + 0,5 hinsichtlich $c_{\text{HO}_2^-}$ für den kathodischen bzw. anodischen Reaktionsablauf stehen im Einklang mit der Bruttoreaktion $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$. Dies kann auch an Hand der Beziehung $z_k^0 - z_a^r = \frac{\nu z}{n}$ durch Einsetzen der experimentell bestimmten Werte bewiesen werden¹⁹.

z_k^0	kathodische Reaktionsordnung
z_a^r	anodische Reaktionsordnung
ν	stöchiometrischer Koeffizient (— 1 bezüglich HO_2^-)
z	Durchtrittswertigkeit
n	Elektrodenreaktionswertigkeit

Die bei anodischen Messungen besonders im Bereich geringer Peroxidkonzentrationen beobachtete Abweichung vom linearen Verlauf der *Tafelgeraden* kann auf Konzentrationspolarisation zurückgeführt werden, die durch Diffusion der HO_2^- -Ionen an die Elektrode als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt verursacht wird. Eine Untersuchung anodischer Grenzströme wurde nicht durchgeführt.

Bei der kathodischen Sauerstoffreduktion werden an den Elektroden Diffusionsgrenzströme beobachtet, aus deren Höhe abgeschätzt werden kann, daß der Einfluß von Konzentrationspolarisation im Durchtrittsbereich vernachlässigbar ist.⁹ Da im Rahmen der beschriebenen Versuche der Sauerstoffpartialdruck konstant gehalten wurde, bleibt bei annähernd gleicher Ionenstärke der Elektrolyte die Höhe der kathodischen Grenzströme unverändert.

Der Zusammenhang der kinetischen Parameter stimmt mit den bei der O_2 -Reduktion in peroxidfreien Elektrolyten gefundenen Resultaten überein. Dieses Ergebnis zeigt, daß an der Mischelektrode der gleiche Reaktionsmechanismus wie am reversiblen Elektrodensystem vorliegt⁹.

In peroxidfreien Elektrolyten ist die Reduktion des molekularen Sauerstoffes stärker gehemmt als in peroxidhaltigen Lösungen¹² (Abb. 2), obwohl die Reaktion in beiden Fällen zur Peroxidbildung führt. Mit steigender Peroxidkonzentration tritt eine Negativierung des *R_P* und eine Erhöhung der Reversibilität des Systems ein. Dies kann auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Peroxidkonzentration zurückgeführt werden.

Bei anodischer Reaktionsrichtung wird der Effekt einer Verminderung der Elektrodenpolarisation durch den Peroxidgehalt der Lösungen in wesentlich verstärktem Maß beobachtet^{20, 21}.

Die anodische Sauerstoffentwicklung aus peroxidfreien alkalischen Elektrolyten verläuft über die Entladung der OH⁻-Ionen und stellt eine andere Elektrodenreaktion dar als die anodische Oxidation des Perhydroxylanions.

Da in früheren Arbeiten^{9, 10} die kathodischen Reaktionsordnungen hinsichtlich des Partialdruckes von Sauerstoff mit + 0,5 und in bezug auf die Konzentration der OH⁻-Ionen mit Null ermittelt wurden, kann der Mechanismus der Sauerstoffreduktion an Kohlematerialien in alkalischen Elektrolyten — entsprechend dem dargestellten Schema — an Hand elektrodenkinetischer Untersuchungen als vollständig geklärt angesehen werden.

Literatur

- ¹ *W. G. Berl*, Trans. Electrochem. Soc. **83**, 253 (1943).
- ² *M. O. Davies, M. Clark, E. Yeager* und *F. Hovorka*, J. Electrochem. Soc. **106**, 56 (1969).
- ³ *E. Yeager, P. Krouse* und *K. V. Rao*, Electrochim. Acta **9**, 1057 (1964).
- ⁴ *E. Yeager* und *A. Kozawa*, ASTIA Rept. No. AD 429248 (1964).
- ⁵ *E. Yeager*, Ing. Vetenskaps Akad. Medd. **134**, 89 (1963).
- ⁶ *R. Weisz* und *S. Jaffe*, Trans. Electrochem. Soc. **93**, 128 (1948).
- ⁷ *K. Kordesch* und *F. Martinola*, Mh. Chem. **84**, 39 (1953).
- ⁸ *I. Morcos* und *E. Yeager*, Electrochim. Acta **15**, 953 (1970).
- ⁹ *Ch. Fabjan*, Chemie-Ing.-Techn. **46**, 917 (1974).
- ¹⁰ *Ch. Fabjan*, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **80**, 560 (1976).
- ¹¹ *W. Vielstich*, Fuel Cells, S. 119—154. Wiley-Interscience. 1970.
- ¹² *J. P. Hoare*, The Electrochemistry of Oxygen, S. 307—356. Wiley-Interscience. 1968.
- ¹³ *K. H. Hamann*, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **71**, 612 (1967).
- ¹⁴ *J. Pappis* und *S. L. Blum*, J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 592 (1961).
- ¹⁵ *J. P. Hoare*, siehe ¹², S. 64/65.
- ¹⁶ *V. S. Bagotskii* und *D. L. Motov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **71**, 501 (1950).
- ¹⁷ *I. E. Yablakova* und *V. S. Bagotskii*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **85**, 599 (1952).

- ¹⁸ *K. J. Vetter*, Elektrochemische Kinetik, S. 129—133. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1961.
- ¹⁹ *K. J. Vetter*, siehe ¹⁸, S. 336—344.
- ²⁰ *Ch. Fabjan*, Chemie-Ing. Tech., im Druck.
- ²¹ *J. P. Hoare*, siehe ¹², S. 134—142.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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