

H₂O₂-Zerfall in Gegenwart von Polyeisenphthalocyaninen

Ludwik Kreja

Institut für Chemie, N. Kopernikus Universität, PL 87-100 Toruń, Polen

(Eingegangen 17. Oktober 1985. Angenommen 27 Januar 1986)

The Decomposition of H₂O₂ in the Presence of Iron-polyphthalocyanines

The kinetics of the H₂O₂ decomposition in acidic medium and the electrochemical activity of different iron-polyphthalocyanine catalysts for the O₂ reduction in fuel cells were studied. It was found that the reaction order of the H₂O₂ decomposition depends on the initial concentration. For lower concentrations a first order and for the higher ones a second order relationship was found. The change of the reaction order with the increase of H₂O₂ concentration can be explained by a varying cover of the catalyst surface. Catalytic and electrochemical activities of iron-polyphthalocyanine depend on the conditions of the synthesis.

(*Keywords: Fuel cells; Hydrogen peroxide decomposition; Iron polyphthalocyanine*)

Einleitung

Die Polyeisenphthalocyanine von Metallen, hauptsächlich Polyeisenphthalocyanine (*pPcFe*), sind in der Sauerstoffreduktion sehr aktiv [1, 2]. Deswegen betrachtet man sie als einen Katalysator für Brennstoffzellen. Das Zwischenprodukt in der Sauerstoffreduktion im sauren Medium ist Wasserstoffperoxid. Beim Vorkommen von Wasserstoffperoxid in der Kathodenbrennstoffzelle nimmt das Potential der Kathode ab und deswegen ist es dort unerwünscht [3]. Aus diesem Grund sollte der Katalysator für die Sauerstoffreduktion in einem solchen Fall (*pPcFe*) gleichzeitig ein aktiver Katalysator für den Wasserstoffperoxidzerfall sein. Im Zusammenhang damit entsteht der Bedarf, die katalytischen Eigenschaften von *pPcFe* in der Reaktion des H₂O₂-Zerfalls kennenzulernen. Bisherige Untersuchungen des Wasserstoffperoxidzerfalls wurden an *pPcFe* durchgeführt, die bei einem stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 der Substrate synthetisiert werden. Wie sich aus den Untersuchungen ergibt, besitzen die synthetisierten *pPcFe* für andere Substratverhältnisse als 1 : 1

andere elektrochemische Eigenschaften [4, 5]. Offenbar ist die katalytische Aktivität für den H_2O_2 -Zerfall auch vom Substratverhältnis während der *pPcFe*-Synthese abhängig.

Nach *Meier* und Mitarb. [6] ist die Reaktionsordnung des H_2O_2 -Zerfalls in Gegenwart von *pPcFe* eine Reaktion 2. Ordnung, in Gegenwart von Eisenphthalocyaninen eine Reaktion 1. Ordnung. *Tarasevith* und *Zakharkin* [7, 8] sind der Meinung, daß die Reaktionsordnung des H_2O_2 -Zerfalls von den Reaktionsbedingungen abhängt, wobei sie als Reaktionsbedingungen den polarisierten oder nichtpolarisierten Zustand verstehen. Sie lehnen *Meiers* Vorschlag, daß dies vom Zentral-Ion der *PcMe* abhängig ist, ab. *Tarasevith* und *Zakharkin* schlagen zusätzlich vor, daß bei stromlosen Bedingungen, nämlich während des H_2O_2 -Zerfalls auf rein chemischem Weg, die Reaktion nach der 2. Ordnung verläuft. Im Gegensatz dazu stellt im polarisiertem Zustande (wenn eine Spannung angelegt wird) der H_2O_2 -Zerfall eine Reaktion 1. Ordnung dar.

Roginski [9] stellte fest, daß bei niedrigen H_2O_2 -Konzentrationen der H_2O_2 -Zerfall nach einer Ordnung $1 > n > 0$ verläuft und mit dem Anwachsen der H_2O_2 -Konzentration sich der 0. Ordnung nähert. Aus den früheren Untersuchungen des Autors [4, 5] ergibt sich, daß in zahlreichen Fällen der H_2O_2 -Zerfall in Gegenwart von *PcMe* wie auch in Gegenwart von *pPcMe* bei Fe, Co, Ni, Mg und Cu nach 1. Ordnung verläuft, aber nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich.

Plewka [10] wie auch *Shirai* und Mitarb. [11] stellten fest, daß die H_2O_2 -Reaktionsordnung des Zerfalls in Gegenwart von verschiedenen *pPcMe* deutlich von der Konzentration abhängt, was mit der Feststellung von *Roginski* übereinstimmt.

Der Zweck dieser Arbeit ist es, nachzuweisen, daß die Kinetik und Aktivität von *pPcFe* im H_2O_2 -Zerfall, sowie in der Sauerstoffreduktion von den Reaktionsbedingungen und den Synthesebedingungen von *pPcFe* abhängt.

Experimenteller Teil

Synthese von Poly Eisenphthalocyanine (pPcFe)

Polyeisenphthalocyanin wurden nach der modifizierten Methode von *Drinkard* und *Bailar* [12] synthetisiert. Die Modifikation beruhte darauf, daß die Synthese in Ammoniakatmosphäre durchgeführt wurde. Zu dieser Synthese wurden Piromellitdianhydrid (*PMDA*) und FeCl_2 im Molverhältnis 4:1 (4 *PMDA*: 1 FeCl_2) in Gegenwart von Harnstoff verwendet. Die Synthese wurde bei einer Temperatur von 570 K 2 Stunden lang durchgeführt. Das Rohprodukt wurde gemahlen und einige Male in Salzsäure (1:4) von unreaktiertem *PMDA*, FeCl_2 , sowie von anderen Reaktionsprodukten gereinigt. Die Endstufe der Reinigung bestand in der Auflösung in konzentrierter H_2SO_4 und anschließendem mehrfachen Ausfällen von *pPcFe* in Wasser mit Eis (273 K). Die Reinigung wurde so lang fortgesetzt bis drei nacheinander durchgeführte Elementaranalysen das gleiche Ergebnis zeigten.

Die Synthese von *pPcFe* wurde in NH_3 -Atmosphäre durchgeführt, da bei diesen Bedingungen die Ausbeute am höchsten ist. In der Tabelle 1 sind einige Daten von *pPcFe*, die in verschiedener Atmosphäre synthetisiert wurden, angegeben.

Es wurden auch bei verschiedenem Überschuß von FeCl₂, im Verhältnis zu der stöchiometrischen Menge an *PMDA*, Polyisophthalocyanine synthetisiert. Auf diesem Weg synthetisierte *pPcFe*-Katalysatoren besitzen verschiedene physikochemische Eigenschaften [4, 5], im Vergleich zu *pPcFe*, die bei stöchiometrischen Mengen 4 *PMDA* : 1 FeCl₂ [13] hergestellt wurden. Polymerisationsgrade die nach einigen Methoden bestimmt wurden sind in der Tabelle 2 dargestellt. Tabelle 3 enthält einige Eigenschaften von *pPcFe*.

Die Oberfläche der untersuchten Katalysatoren ändert sich im Bereich von 18 bis 25 m²/g. Die Oberfläche hatte praktisch keinen Einfluß auf die katalytische Aktivität der untersuchten Katalysatoren.

H₂O₂-Zerfall

Es wurde der H₂O₂-Zerfall im Konzentrationsbereich von 5 bis 100 mmol/dm³ bei einer Temperatur von 298 K durchgeführt. Die Menge des zersetzten H₂O₂ wurde nach der manganometrischen Methode in Minutenabständen kontrolliert. Die Reaktionsbedingungen wurde so gewählt, daß die Reaktion im kinetischen Bereich blieb. Der H₂O₂-Zerfall wurde in 2 M/dm³ H₂SO₄ durchgeführt, d. h. zu Bedingungen, wie sie in ähnlicher Weise in den Brennstoffzellen existieren. Die *k*-Werte wurden im Verhältnis zur Einheit der Oberfläche berechnet.

Reaktionsordnung

Die Reaktionsordnung wurde nach der Linearität der Funktionen $\lg c = f(t)$ oder $1/c = f(t)$ entsprechend der 1. Ordnung oder 2. Ordnung geprüft und festgestellt. In Abb. 1 bis 3 sind die Abhängigkeiten $\lg c$ und $1/c$ als Funktionen der Zeit für die Zeit von 10 min dargestellt (für größere Zeiten als 10 min verläuft der H₂O₂-Zerfall nach entsprechender Ordnungszahl und *k*-Werten wie in den ersten 10 min).

Elektrochemische Aktivität

Die elektrochemische Aktivität der Katalysatoren wurde untersucht, nachdem sie vorher auf einem Träger in der gewünschten Menge aufgetragen und darauf unter Druck von 10⁸ N/m² bei einer Temperatur von 383 K in der Form einschichtiger, gasdiffuser, zylindrischer Elektroden von einer geometrischen Oberfläche von 2 cm² und einer Dicke von ungefähr 1 mm gepreßt worden waren. Als Bindemittel wurde Polyethylen in einer Menge von 15% verwendet. Die Messung der Aktivität erfolgte unter einem Sauerstoffdruck von 10⁵ N/m² mittels der galvanostatischen Methode in einer früher beschriebenen Weise [16]. Die Werte der Potentiale wurden im Verhältnis zur dynamischen Wasserstoff-Elektrode gemessen, die in die gleiche Lösung getaucht wurde.

ESR-Messungen wurden in einer früheren Arbeit beschrieben [4].

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1—3 sind die Abhängigkeiten $\lg c = f(t)$ und $1/c = f(t)$ für 3 verschiedene Katalysatoren, die bei verschiedenem Substratverhältnis hergestellt wurden, dargestellt.

Aus den dargestellten Daten wird ersichtlich, daß mit zunehmender H₂O₂-Konzentration die Reaktionsordnung 1, zwischen 1 und 2, oder 2

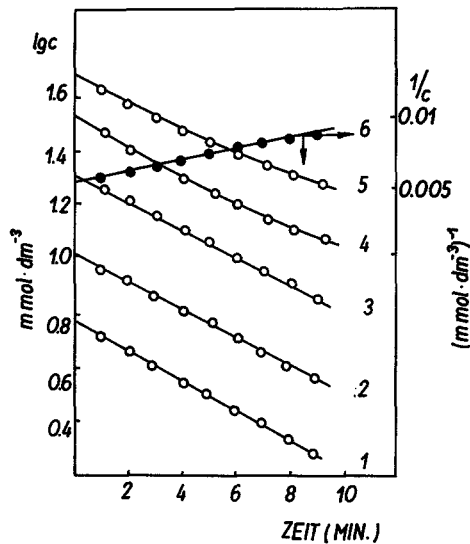


Abb. 1. Die Abhängigkeiten von $\lg c$ und $1/c$ von der Zeit für Poly Eisenphthalocyanine (synthetisiert bei einem Substratverhältnis 10 FeCl_2 : 4 PMDA); Temperatur 298 K. 1 5.2 mmol/dm^3 ; 2 21 mmol/dm^3 ; 3 30 mmol/dm^3 ; 4 50 mmol/dm^3 ; 5 76 mmol/dm^3 ; 6 95 mmol/dm^3

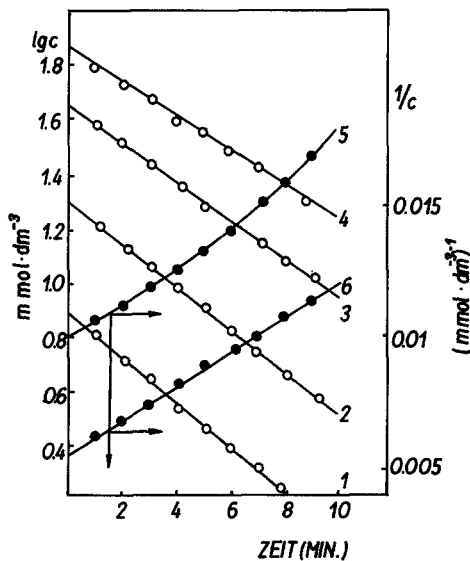


Abb. 2. Die Abhängigkeiten von $\lg c$ und $1/c$ von der Zeit für Poly Eisenphthalocyanine (bei einem Substratverhältnis FeCl_2 : 4 PMDA synthetisiert); Temperatur 298 K. 1 8 mmol/dm^3 ; 2 20 mmol/dm^3 ; 3 45 mmol/dm^3 ; 4 70 mmol/dm^3 ; 5 100 mmol/dm^3 ; 6 210 mmol/dm^3

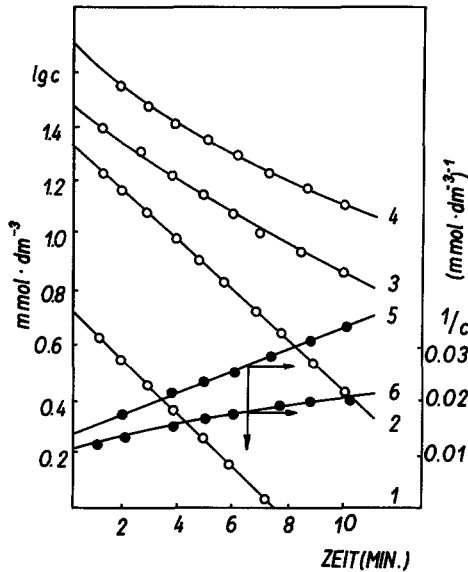


Abb. 3. Die Abhängigkeiten von $\lg c$ und $1/c$ von der Zeit für Polyeisenphthalocyanine (bei einem Substratverhältnis 6 FeCl₂ : 4 PMDA synthetisiert); Temperatur 298 K. 1 5.2 mmol/dm³; 2 21 mmol/dm³; 3 30 mmol/dm³; 4 50 mmol/dm³; 5 76 mmol/dm³; 6 95 mmol/dm³

von der Konzentration und Katalysatorart abhängig ist. Änderungen in der gleichen Richtung beobachtet man bei allen 6 in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 3 dargestellt.

In der Abb. 4 sind die Abhängigkeiten von ΔH , elektrochemischer Aktivität in der Sauerstoffreduktion und die katalytische Aktivität in der H₂O₂-Zerfallsreaktion gegen das Substratverhältnis, das während der Synthese angewandt wurde, dargestellt.

Wie es aus der Tabelle 3 und Abb. 4 ersichtlich ist, gibt es deutliche Zusammenhänge zwischen der quantitativen Zusammensetzung von Synthesesubstraten und den Eigenschaften des erhaltenen *pPcFe*. Wie aus einer früher veröffentlichten Arbeit [4] und aus den in dieser Arbeit präsentierten Daten folgt, kann man annehmen, daß die katalytischen und elektrochemischen Aktivitäten nicht nur von der Zahl der paramagnetischen Zentren, sondern auch von der Wechselwirkung zwischen den letzten abhängen.

Bei der Abb. 4 ist auch die Abhängigkeit der H₂O₂-Konzentration vom Substratverhältnis dargestellt, bei welcher die Zerfallsreaktion nach der 2. Ordnung abläuft.

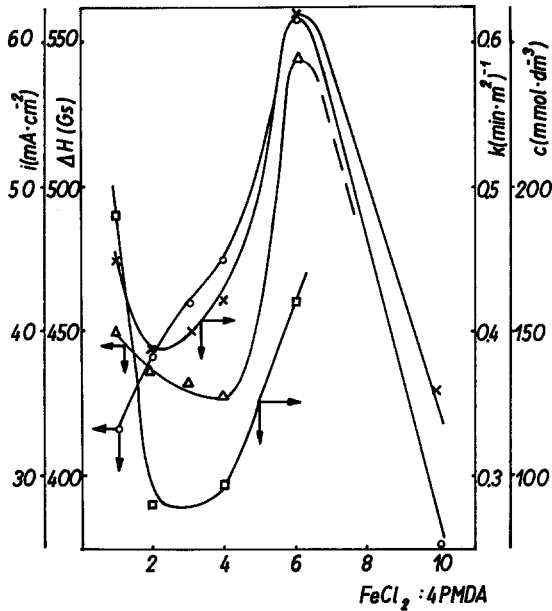


Abb. 4. Die Abhängigkeiten der elektrochemischen Aktivität (i) für die O_2 -Reduktion, von (ΔH) des ESR-Signals, der katalytischen Aktivität (k) beim H_2O_2 -Zerfall und der Konzentration (c), bei welcher der H_2O_2 -Zerfall nach 2. Ordnung verläuft, von dem Substratverhältnis von $FeCl_2:4PMDA$

Tabelle 1. *Elementare Analyse, Ausbeute und Polymerisationsgrad von pPcFe für Substratverhältnis 4 PMDA : 6 $FeCl_2$ in verschiedenen Atmosphären*

Atmo- sphäre	Aus- beute %	n^*	Elementaranalyse			
			C (Ber. 51.20) Gef.	N (Ber. 15.95) Gef.	Fe (Ber. 7.90) Gef.	H (Ber. 2.06) Gef.
Luft	35	4	49.84	15.14	6.60	2.42
CO_2	50	4—5	49.72	15.06	6.40	2.32
N_2	50	6	49.02	15.20	6.50	2.28
Ar	50	6	49.95	15.65	6.48	2.18
NH_3	65—70	7—8	49.69	16.02	6.50	2.20

* Polymerisationsgrad, nach Titration der Endgruppen bestimmt

Da die Kurven in Abb. 4 parallel sind, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Oberflächenbelegung, bei welcher die Reaktion nach der 2. Ordnung verläuft, eine Funktion der Wechselwirkung zwischen paramagnetischen Zentren ist.

Tabelle 2. Polymerisationsgrad von *pPcFe* für verschiedene Substratverhältnisse (in Ar Atmosphäre)

FeCl ₂ :4 <i>PMDA</i>	Polymerisationsgrade		
	VIS [14]	<i>Eley</i> [15]	Endgruppen
1:1	5	4—5	4
2:1	5—6	5—6	5
3:1	6	6	5
4:1	6—7	7	7
6:1	8	8	7
10:1	7—8	7	6—7

Tabelle 3. Ausgewählte Eigenschaften von untersuchten Poly Eisenphthalocyanin-Katalysatoren (synthetisiert in NH₃ Atmosphäre)

FeCl ₂ :4 <i>PMDA</i>	C/Fe	H	<i>n</i> [a]	<i>k</i> [b]	Ae [c]
—	—	Gs	—	(min · m ²) ⁻¹	mA · cm ⁻²
1:1	11.7	450	5	0.45	33
2:1	10.3	439	6	0.38	38
3:1	9.8	433	6	0.40	42
4:1	8.9	428	6—7	0.42	45
6:1	8.0	541	8	0.63	63
10:1	8.1	—	7	0.36	25

^a Nach VIS-Methode bestimmt

^b Für Bedingungen: C_{H₂O₂}—20 mmol/dm³, Temperatur 298 K

^c Für Bedingungen: 318 K, *p*O₂—10⁵ N/m², 8.5 mg *pPcFe*/cm², Potential—900 mV

Aus den Daten, die in der Tabelle 3 zusammengestellt sind, sowie aus Abb. 4 folgt, daß am aktivsten im H₂O₂-Zerfall sowie in der Sauerstoffreduktion *pPcFe* ist, das ausgehend von einem Substratverhältnis 6:1 (6 FeCl₂:4 *PMDA*) synthetisiert wurde. Aus den experimentellen Daten folgt, daß sich mit zunehmendem Gehalt an FeCl₂ in den Ausgangssubstraten der C/Fe-Werte ändert. Hohe Werte von C/Fe für *pPcFe*, die für das Substratenverhältnis 1:1 synthetisiert wurden, sind ein Hinweis dafür, daß nicht alle Wasserstoffatome im Pyrrolysystem durch Eisenatome ersetzt wurden, die nach *Alt* und *Binder* [17, 18] die Aktivstellen in *pPcFe* bilden. Die C/Fe-Werte bleiben konstant vom Substratverhältnis 6:1 ausgehend, was einem Fe-Gehalt von rund 6.5% entspricht.

Das in dieser Arbeit untersuchte System ist heterogen. Die Bruttoreaktion des H₂O₂-Zerfalls verläuft nach folgender Gleichung:



Aus diesem Grund kann man annehmen, daß der H_2O_2 -Zerfall zwischen 2 H_2O_2 Molekülen verläuft, und dementsprechend kann man die experimentellen Daten dieser Arbeit nach dem *Rideal-Eley*-Mechanismus interpretieren.

Wir analysierten den Mechanismus von *Rideal-Eley* (*R-E*), laut dem die Reaktion zwischen 2 Molekülen verläuft, wobei sich ein Molekül im adsorbierten Zustand befindet. Diesen Mechanismus kann man mit der Geschwindigkeitsgleichung

$$v = kc\theta = k \frac{bc^2}{1 + bc} \quad (2)$$

beschrieben, wobei θ die relative Belegungsdichte der Oberfläche mit dem Adsorbat ist.

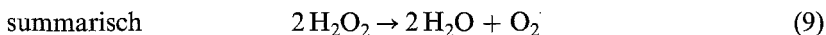
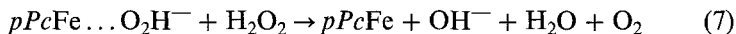
Abhängig von den Reaktionsbedingungen verläuft die Reaktion 1 nach 2. Ordnung, wenn $bc \ll 1$, und nach 1. Ordnung, wenn $bc \gg 1$ ist, d. h. daß die Reaktionsordnung von der Belegungsdichte abhängt (Abb. 1). Die nach dem Mechanismus von *R-E* sich ergebenden Reaktionsordnungen stimmen mit den beobachteten experimentellen Daten überein.

Berücksichtigt man die experimentellen Reaktionsordnungen, kann man

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ und } v_2 = k_2 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (3), (4)$$

schreiben, entsprechend einer kleinen (3) bzw. hohen (4) Belegungsdichte.

Nach *Waldmeier* und *Sigel* [19, 20] kann man für den H_2O_2 -Zerfall an *pPcFe*-Katalysatoren folgende Schritte vorschlagen:



Die Geschwindigkeit des H_2O_2 -Zerfalls kann in Übereinstimmung mit Gl. (7) durch

$$V_1 = k'_1 [pPcFe \dots \text{O}_2\text{H}^-] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (10)$$

beschrieben werden.

Die Konzentration an Übergangskomplex $pPcFe \dots \text{O}_2\text{H}^-$ kann man aus der *Langmuir*-isotherme bestimmen,

$$[pPcFe \dots \text{O}_2\text{H}^-] = \frac{mb [\text{O}_2\text{H}^-]}{1 + b[\text{O}_2\text{H}^-]} \quad (11)$$

und schließlich erhalten wir:

$$V_1 = k_1'' [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (12)$$

Aus Gl. (12) folgt, daß bei großen relativen Konzentrationen vom Übergangskomplex $pPcFe \dots \text{O}_2\text{H}^-$ oder bei Anwesenheit von Katalysator mit einer kleinen relativen Zahl von Aktivstellen die Reaktion des H₂O₂-Zerfalls nach 1. Ordnung verläuft (Gl. 12). Bei geringer relativer Belegungsdichte oder bei einer großen Zahl von Aktivstellen ist die Konzentration vom Übergangskomplex proportional zu der Konzentration von O_2H^- und deswegen kann für die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion geschrieben werden:

$$V_2 = k_2' [\text{O}_2\text{H}^-] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (13)$$

oder schließlich

$$V_2 = k_2'' \frac{1}{[\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (14)$$

Aus Gl. (14) folgt, daß die Geschwindigkeit des H₂O₂-Zerfalls in diesem Fall vom pH -Wert der Reaktionslösung abhängt und nach 2. Ordnung verläuft.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des H₂O₂-Zerfalls vom pH -Wert ist für unterschiedliche Katalysatoren verschieden und nicht linear. Lineare Abhängigkeit beobachtet man, wie das aus *Meiers* Arbeit folgt [6], für $pPcFe$, die auf der Oberfläche des Trägers verteilt wurden.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Reaktionsordnung für einen $pPcFe$ Katalysator mit bestimmten Eigenschaften von der H₂O₂-Anfangskonzentration (Belegungsdichte) abhängt, d. h. von den Reaktionsbedingungen. Im allgemeinen kann festgestellt werden, daß die Reaktionsordnung von allen Faktoren abhängt, die einen Einfluß auf die Belegungsdichte der Oberfläche des Substrats haben.

Aus den in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungsergebnissen ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Substrate bei der Synthese von $pPcFe$ und den katalytischen und elektrochemischen Eigenschaften von $pPcFe$ einerseits, sowie zwischen ihren katalytischen und elektrochemischen Eigenschaften andererseits.

Die Eigenschaften von $pPcFe$ kann man ändern, indem man die Synthesebedingungen ändert.

Wie aus den hier präsentierten Daten ersichtlich wird, eignen sich besonders Polyeisenphthalocyanine, die bei Substratverhältnis 6:1 (6 FeCl₂: 4 *PMDA*) synthetisiert wurden, als Katalysatoren für die O₂-Reduktion in Brennstoffzellen.

Literatur

- [1] *Meier H, Tschirwitz U, Zimmerhackl E, Albrecht W, Zeitler G* (1977) *J Phys Chem* 81: 712
- [2] *Kretzschmar Chr, Wiesener K, Musilova M, Mrha J, Bqbrovski R* (1977) *J Power Sour* 2: 351
- [3] *Vielstich W* (1968) *Topliwnyje elementy*. Izd Mir Moskva, S 138
- [4] *Kreja L, Rozploch F* (1984) *Angew Makromol Chem* 121: 151
- [5] *Kreja L, Plewka A* (1982) *Angew Makromol Chem* 102: 45
- [6] *Meier H, Zimmerhackl E, Albrecht W, Tschirwitz U* (1972) *Katalyse an Phthalocyaninen*. In: *Kropf H, Steinbach F* (Hrsg) *Symposium am 10 Mai 1972 in Hamburg*, S 104
- [7] *Tarasevith M, Zakharkin G* (1977) *React Kinet Catal Lett* 6: 77
- [8] *Zakharkin G, Tarasevith M* (1975) *Elektrokhimja* 11: 1019
- [9] *Roginski S, Berlin A* (1963) *Kinet Katal* 4: 431
- [10] *Plewka A* (1980) *Dissertation*, UMK Toruń
- [11] *Shirai H, Maruyama A, Takamo J, Kobayashi K* (1980) *Makromol Chem* 181: 565
- [12] *Drinkard W, Bailar JC* (1959) *J Am Chem Soc* 81: 4795
- [13] *Kreja L, Plewka A* *Patentschrift PRL Nr 120256*
- [14] *Berezin B, Szljapova S* (1973) *Vysokomol Soed* 15A: 1675
- [15] *Eley DD, Prafft GD* (1955) *Trans Faraday Soc* 51: 1529
- [16] *Kreja L, Plewka A* (1982) *Electrochim Acta* 27: 251
- [17] *Alt H, Binder H, Sandstede G* (1971) *J Electroanal Chem* 14: 31
- [18] *Alt H, Binder H, Sandstede G* (1973) *J Catal* 28: 8
- [19] *Waldmeir P, Siegel H* (1971) *Inorg Chim Acta* 5: 659
- [20] *Waldmeir P, Siegel H* (1972) *Z Naturforsch [B]* 27: 95