

Elektrokatalyse der Sauerstoffkathode durch Metall-Phthalocyanine und -Dibenzotetraazaannulene

F. Beck, W. Dammert, J. Heiss, H. Hiller und R. Polster

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 67 Ludwigshafen/Rhein

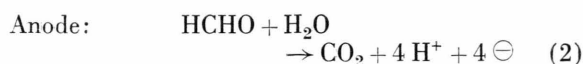
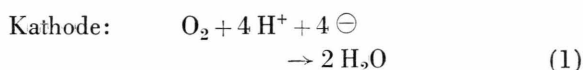
(Z. Naturforsch. **28 a**, 1009–1021 [1973]; eingegangen am 20. Februar 1973)

Electrocatalysis of Oxygen cathode by Metal-Phthalocyanine and -Dibenzotetraazaannulene

Electrocatalytic activities of metal-phthalocyanines (Me-Pc) and -dibenzotetraazaannulenes (Me-TAA) for oxygen reduction have been measured by standardized dispersion electrode in 4.5-n. H_2SO_4 . The most active chelates are Fe-Pc and Co-TAA. Normally substitution of the ringsystem leads to a strong decrease in activity. Exceptions are $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$ with Me-Pc, $-\text{Cl}$ with Me-TAA. In alkaline media, the Co-chelates are especially active. Electrocatalytic activity and catalase effect are not correlated. A mechanism is given, which is called "redox-catalysis". In a chemical step, the electrocatalyst is oxydized by the oxygen to the cation, which is reduced in an electrochemical follow up step. This gives a satisfactory explanation for the complementarity of activity and stability of these electrocatalysts.

1. Einleitung

Der überwiegende Teil aller natürlichen und künstlichen Oxidationsreaktionen läuft bekanntlich unter Verbrauch des Sauerstoffs aus der Luft ab. Seit der Beobachtung von Grove an der Knallgaszelle¹ und der klaren thermodynamischen Formulierung durch Ostwald² weiß man, daß Oxidationsreaktionen auch in einer elektrochemischen Zelle durchführbar sind, wobei die freie Reaktionsenthalpie als elektrische Energie gewonnen werden kann. Hierbei läuft als kathodische Teilreaktion (1) die elektrochemische Reduktion des Sauerstoffs und als anodische Teilreaktion (2) die elektrochemische Oxidation des Brennstoffs, z. B. Formaldehyd, an getrennten Elektroden ab (formuliert für einen sauren Elektrolyten):



Justi hat diesen Vorgang treffend als „kalte Verbrennung“ bezeichnet^{3,4}. Nicht nur in Brennstoffzellen^{5,6}, sondern auch in Metall-Luftbatterien ist die Sauerstoff- bzw. Luftkathode daher von zentraler Bedeutung. Nur sie führt zu umweltneutralen Reaktionsprodukten. Andere Oxidationsmittel wie Chlor, Chlorat, Salpetersäure usw. sind zwar elektro-

chemisch einfacher umzusetzen, aber sie müßten mitgeführt werden, und ihre Reaktionsprodukte würden die Umwelt belasten.

Die technische Realisierung einer optimalen Sauerstoffkathode ist bis heute mit Problemen behaftet. Die Umsetzung des gasförmigen Substrats erfordert die Konstruktion von porösen Gasdiffusionselektroden. Sie müssen auf der Gasseite hydrophobiert sein. Obwohl das elektrochemische Verhalten der alkalischen Sauerstoffkathode günstiger ist, bevorzugt man doch saure Elektrolytlösungen [vgl. G. (1)], um eine Carbonatisierung durch CO_2 -Aufnahme aus dem Brennstoff bzw. aus der Luft zu vermeiden. Grundsätzlich ist die kathodische Reduktion des Sauerstoffs eine stark gehemmte Elektrodenreaktion. Nach Ab-

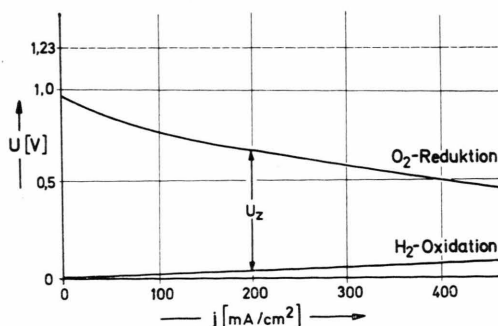


Abb. 1. Stromspannungscharakteristik einer Knallgasbrennstoffzelle. Die Zellspannung U_Z bei einer bestimmten Stromdichte j ergibt sich als Differenz zwischen Kathodenpotential (obere Kurve) und Anodenpotential (untere Kurve). Bei $p_{\text{H}} 0$ wäre das reversible Sauerstoffpotential bei $U_{\text{H}} = 1,23 \text{ V}$, das reversible Wasserstoffpotential bei $U_{\text{H}} = 0 \text{ V}$. Die kathodische Überspannung ist also die Differenz zwischen der gestrichelten Horizontalen und der oberen Kurve, die anodische Überspannung entspricht den Ordinatenwerten der unteren Kurve.

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. Beck, i. Fa. BASF/WH, D-6700 Ludwigshafen.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

bildung 1 weicht schon das Ruhepotential beträchtlich vom thermodynamischen Gleichgewichtspotential ab, und bei höheren Stromdichten kann die kathodische Überspannung mehr als die Hälfte der theoretischen Zellspannung ausmachen. Die anodische Überspannung ist meistens vergleichsweise gering.

Um die kathodische Überspannung auf ein Mindestmaß herabzudrücken, bedarf es der Elektrokatalyse. Als einzige brauchbare Elektrokatalysatoren in saurer Lösung waren bisher die Platinmetalle, insbesondere das Platin selbst, bekannt. Abgesehen von den Kosten sind hier jedoch die zur Verfügung stehenden Mengen für einen breiten Einsatz, z. B. in Elektromobilen, prohibitiv. Die gesamte jährliche Platinproduktion würde gerade ausreichen, um ein Promille der jährlichen PKW-Produktion mit Brennstoffzellen auszustatten⁷.

Tab. 1. Organische Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffkathode in saurer Lösung (* als Dikation).

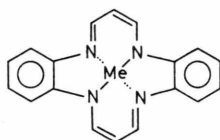
Katalysatoren-Formel	Me	n_{π}	Abk.	i_{600} (Relativwerte)	Autor
Phthalocyanine	Fe	18	Pc	1	Jasinski 1964 ⁸ Jahnke et al. 1966 ⁹
Dibenzotetraazaannulene	Co	14 *	TAA	11	Hiller et al. 1968 ¹⁰
Tetraphenylporphyrine	Co	18	TPP	10	Sandstedt et al. 1970 ¹¹
Anthrachinocyanine	Fe	18	ACC	3	Hiller et al. 1970 ¹²

Es bedeutete daher einen erheblichen Fortschritt auf diesem Gebiet, als das Co-Phthalocyanin im Alkalischen⁸ und das Fe-Phthalocyanin im Sauren⁹ als ein aktiver Elektrokatalysator für die Sauerstoffkathode erkannt wurde. Weitere, noch aktivere Vertreter wurden z. B. im Co-Dibenzotetraazaannulen¹⁰, Co-Tetraphenylporphyrin¹¹ und im Fe-Anthrachinocyanin¹² aufgefunden. Tabelle 1 gibt einen Überblick über diese Metallchelate. Es handelt sich ausnahmslos um N 4-Chelate, d. h. das Zentralatom ist über vier Stickstoffatome koordiniert. Das innere System konjugierter Doppelbindungen enthält 14- bzw. 18-Elektronen und genügt damit der Hückel-Regel. In der Tabelle sind weiterhin die verwendeten Abkürzungen, die jeweils zu den aktivsten Chelaten gehörenden Zentralatome und i_{600} in relativen Einheiten (vgl. Abschnitt 3.1) als Maß für die Aktivität aufgeführt.

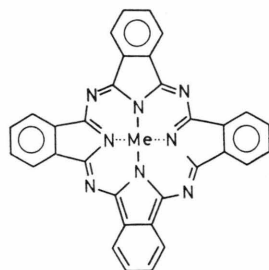
In dieser Arbeit wird über die Ergebnisse unserer Messungen an der standardisierten Dispersionselektrode berichtet. Sie geben Auskunft über die Abstufung der elektrokatalytischen Aktivitäten an der Sauerstoffkathode in der Reihe der Phthalocyanine und Tetraazaannulene. Ferner wurden ergänzende Messungen mit der Pulverelektrode und zur H_2O_2 -Zersetzung an diesen Metallchelaten durchgeführt.

2. Experimentelles

Bei unseren Messungen kam es uns vor allem auf auf einen relativen Vergleich der Aktivitäten an. Der Aufwand für die Präparation der Elektrode und für



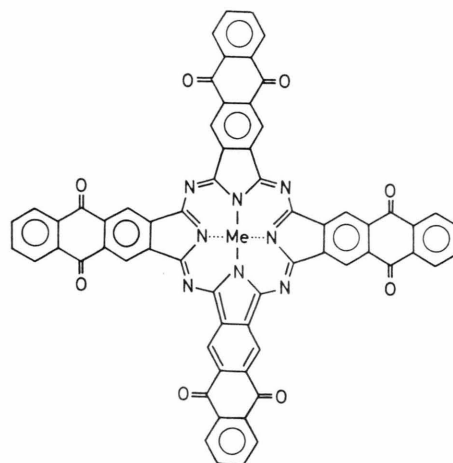
Dibenzotetra-aza-annulene



Phthalocyanine

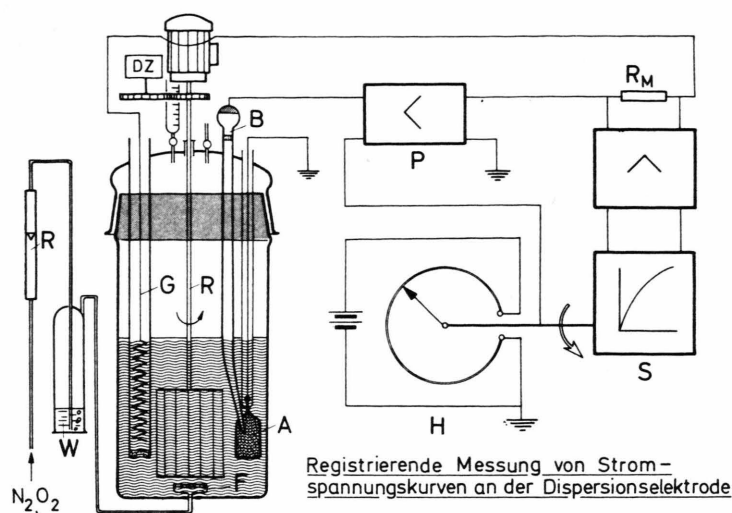


Tetraphenyl-porphyrine



Anthrachinocyanine

Abb. 2. Aufbau der Dispersionelektrode und Anordnung zur registrierenden Messung der Stromspannungskurven.
Erklärungen siehe Text.



die Messung selbst sollte dabei möglichst gering sein. Wir entschieden uns daher für die Dispersionelektrode, die schon früher für Potentialmessungen¹³⁻¹⁵ bzw. Stromspannungsmessungen^{16, 17} an anorganischen Katalysatoren eingesetzt wurde. Auch für Messungen an Phthalocyaninen⁹ wurde die Meßmethode bereits verwendet. Bei der Dispersionelektrode besteht die Arbeitselektrode in einer Dispersion leitender Teilchen in einem Elektrolyten. Durch intensive Rührung mit einem Gitterrührer R mit Drehzahlmesser DZ (vgl. Abb. 2) werden die Teilchen kontinuierlich gegen eine Auffängerelektrode A geschleudert, deren Potential gegen die Bezugselektrode B gemessen werden kann. Die Gegenelektrode G aus Platin dient zur Polarisierung des Systems und ist über eine Fritte abgetrennt. Die Auffängerelektrode bestand aus einem (einseitig) 4,5 cm² großen Netz aus Goldplatinlegierung (90/10), das auf einen Goldrahmen aufgeschweißt war. Sie muß stets senkrecht zur Strömungsrichtung eingestellt werden. Als Bezugselektrode diente die Hg-I-Sulfatelektrode in 1-n. H₂SO₄. Alle Potentiale in dieser Arbeit sind jedoch auf die Normalwasserstoffelektrode (U_H) umgerechnet.

Zur Herstellung der standardisierten Dispersionelektrode wurden 100 mg des zu untersuchenden Pigments in 100 g 97-proz. Schwefelsäure „chemisch rein“ gelöst. Vorversuche ergaben keine anderen Meßergebnisse bei Verwendung von konz. H₂SO₄ „p.a.“ der Firma Merck. In die intensiv gefärbte Lösung wurden 100 mg unverdichteter Acetogenruß der Firma Knapsack eingerührt. Der Ruß läßt sich schnell und vollständig dispergieren, da er basische Oberflächengruppen trägt. Die erhaltene Mischung wird über einen Tropftrichter unter Stickstoffspülung und Rühren in 955 ml 1,33-molare Schwefelsäure

eingetropft, die in der gläsernen Meßapparatur Abb. 2 vorgelegt war. Auf diese Weise entsteht eine Dispersion aus je 100 mg Acetogenruß und 100 mg feinverteiltem Pigment, das zumindest partiell auf dem Acetogenruß aufgefällt sein dürfte, in 1 l 4,5-n. H₂SO₄. Die relativ geringe Konzentration der Teilchen wirkt sich günstig auf eine Differenzierung bei verschiedenen Pigmenten aus¹⁸.

Zur Vorbereitung der Messung bzw. während der Messung wird N₂ bzw. O₂ über das Rotameter R und die Waschflasche W mit der Glasfritte F in feiner Verteilung durch die Dispersion geleitet (10 l/h) (Abb. 2). Die Stromspannungskurven werden im gewünschten Potentialbereich mit definierter Spannungsgeschwindigkeit gemessen: Das Helipot-Potentiometer H wird synchron mit dem Papiervorschub des Schreibers S angetrieben und liefert die Sollspannung für den Potentiostaten P. Der Strom durch die Zelle wird als Spannungsabfall über den Meßwiderstand R_M registriert.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, erwies sich die Standardisierung folgender Größen als notwendig:

Temperatur: 25 °C

Elektrolyt: 4,5-n. H₂SO₄

Pigment: 100 mg/l

Träger: 100 mg Acetogenruß/l (unverdichtet)

Auffängerelektrode: Au/Pt (90/10), A = 4,5 cm²

Gaseinleitung: 10 l/h

Drehzahl des Rührers: 500 Upm

Spannungsgeschwindigkeit: 50 mV/min

Potentialbereich: $U_H = 1,0 \dots 0,6$ Volt.

Vor der eigentlichen Messung wurde eine halbe Stunde mit Sauerstoff gespült. Alle in Tab. 2 – 5 zusammengestellten Werte sind unter diesen standardisierten Bedingungen erhalten worden.

Die für die vorliegenden Untersuchungen eingesetzten Phthalocyanine¹⁹ bzw. Tetraazaannulene²⁰ wurden nach den üblichen Synthesemethoden dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch Umfällen aus konz. Schwefelsäure, beim Co-TAA vorteilhaft auch durch Sublimation.

Bei den Messungen im Alkalischen (vgl. Abschn. 3.5) wurde die Dispersionselektrode auf die soeben beschriebene Weise hergestellt, jedoch unter Vorlage von reinem Wasser in der Meßzelle. Durch langsame Zugabe von festem KOH wurde dann die Schwefelsäure neutralisiert und eine Konzentration von 1 m KOH eingestellt. Die Meßlösung enthielt also noch K_2SO_4 . Als Bezugselektrode diente hier die Hg/HgO-Elektrode.

Die in Abschnitt 3.7 beschriebenen Ergebnisse wurden mit einer Pulverelektrode gewonnen. Eine innig zerriebene Mischung aus 10 mg Pigment und 5 mg Spektralkohle wurde zwischen zwei Goldsinterplättchen gepreßt. Die freie Fläche betrug $0,8\text{ cm}^2$. Durch die Anordnung wurde Stickstoff geleitet. Ähnliche Kurven wurden unter Verwendung von Graphitfilz als Trägerelektrode erhalten.

Zur Messung der katalytischen H_2O_2 -Zersetzung (Katalasewirkung, vgl. Abschn. 3.8) wurde eine wäßrige Lösung von 1 Gew.-Proz. reinem Wasserstoffperoxid (erhalten durch Destillation von H_3PO_4 -stabilisiertem Perhydrol) in einem Glasgefäß sorgfältig thermostatiert. Nach schneller Zugabe von 1 mg frischgefälltem Pigment (10 ml Suspension in 4,5-n. H_2SO_4 , s. o.) wurde die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung volumetrisch bestimmt, entweder mit einer Gasbürette oder bei kleinen Geschwindigkeiten mit einem wandernden Alkoholtröpfen in einer horizontalen, graduierten Glaskapillare.

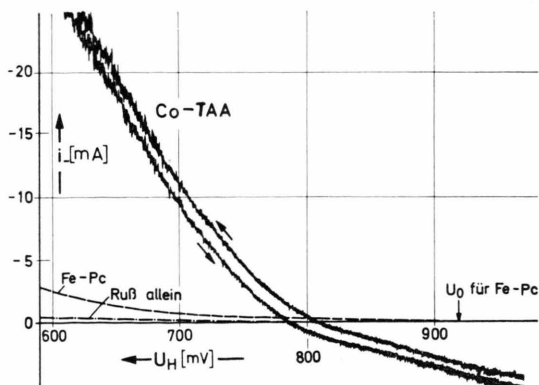


Abb. 3. Stromspannungskurven der kathodischen Reduktion von Sauerstoff an der Dispersionselektrode in 4,5-n. H_2SO_4 im Potentialbereich von $U_H = 1000$ bis 600 mV . Co-TAA auf Ruß: Originalkurve, Fe-Pc auf Ruß: — — —, Ruß allein: — · — · — · —.

3. Ergebnisse

3.1. Allgemeiner Verlauf der Stromspannungskurven

In Abb. 3 ist eine Original-Stromspannungskurve im Potentialbereich von $U_H = 1,0$ bis $0,6\text{ Volt}$ für Co-TAA wiedergegeben. Die Kurve verläuft relativ steil durch das Ruhepotential, das bei $U_H = 0,8\text{ V}$ liegt. Auffallend sind die beträchtlichen anodischen Ströme bei positiveren Potentialen. Monomeres Eisenphthalocyanin als Elektrokatalysator (gestrichelte Kurve) führt zwar zu einem positiveren Ruhepotential, aber die Stromspannungskurve verläuft so flach, daß bei Potentialen unterhalb $0,8\text{ V}$ sich viel kleinere Ströme einstellen als beim Co-TAA. Bei $U_H = 0,6\text{ V}$ liefert Co-TAA einen etwa zehnmal höheren Strom als FePc. Dehnt man die Polarisation auf negativere Potentiale (bis $U_H = -0,2\text{ V}$) aus, so erhält man die in Abb. 4 zusammengestellten Kurven. Neben den bereits in Abb. 3 dargestellten Beispielen sind weiterhin die Kurven für FePc ohne Ruß, für den Ruß allein und für die Auffängerelektrode ohne Dispersion dargestellt. Bei negativeren Potentialen wird ein Grenzstrom beobachtet, der unabhängig vom System bei 60 mA liegt. Daraus folgt, daß es sich um einen Diffusionsgrenzstrom für Sauerstoff an der Auffängerelektrode handelt. Bei $U_H = -0,1\text{ V}$ steigt der Strom erneut an infolge

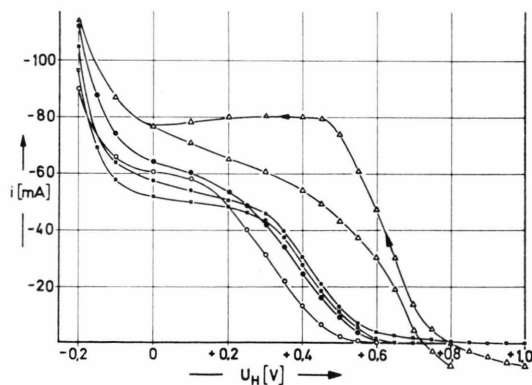


Abb. 4. Stromspannungskurven der kathodischen Reduktion von Sauerstoff an der Dispersionselektrode in 4,5-n. H_2SO_4 im Potentialbereich von $U_H = +1000$ bis -200 mV .

- — ○ 4,5-n. H_2SO_4 ohne Dispersion,
- — ● Ruß allein,
- △ — △ Co-TAA (Hin- und Rückkurve) auf Ruß,
- — ■ monomeres Fe-Pc auf Ruß,
- — □ monomeres Fe-Pc ohne Ruß.

Wasserstoffabscheidung. Die Kurve für Co-TAA weist eine breite Hysterese auf. In Abb. 3 ist sie nicht so ausgeprägt, da das Umkehrpotential bei $+0,6\text{ V}$ liegt. Die Hinkurve bei Co-TAA mündet in

einen erhöhten Grenzstrom, da die Reduktion des Chelats überlagert ist. Abbildung 4 zeigt ferner, daß Fe-Pc ohne Ruß inaktiver ist als Fe-Pc mit Ruß. Um eine objektive Aussage über die Aktivität der Elektrokatalysatoren zu machen, muß man nach Abb. 4 die Ströme im Potentialbereich oberhalb von 0,6 V miteinander vergleichen. $U_H = 0,6$ V wäre durchaus ein für die Praxis der Sauerstoffkathode noch interessantes Potential.

Tab. 2. Ruhepotentiale und Stromspannungswerte für die kathodische Reduktion von Sauerstoff an pigmentkatalysierten Dispersionselektroden bei 25 °C: Phthalocyanine (100 mg Pigment + 100 mg Acetogenruß/l 4,5-n. H_2SO_4), Au/Pt (90/10)-Auffängerelektrode, $A = 4,5$ cm².

Phthalocyanin	Ruhepotential U_H [mV]	Kathodischer Strom [mA] bei		
		$U_H = 800$ mV	$U_H = 700$ mV	$U_H = 600$ mV
monomeres Fe-Pc	920	0,18	0,6	2,4
polymeres Fe-Pc	955	0,68	2,4	3,9
perchloriertes (Cl ₁₆) Fe-Pc	910	0	0,1	0,3
Tetraphenyl-Fe-Pc	700	—	0	0,2
monomeres Co-Pc	880	—	0,12	0,32
polymeres Co-Pc	780	—	0,01	0,25
polymeres CoPc ^a	770	—	0,02	0,18
monomeres Ni-Pc	800	—	0,05	0,2
monomeres Cu-Pc	860	—	0,05	0,1
Bis(diäthylamino- methyl)-Cu-Pc	855	—	0,01	0,1
Acetogenruß allein	800	—	0,025	0,20

^a Bei der Synthese auf Acetogenruß aufgefällt.

3.2. Aktivität von Phthalocyaninen und Tetraazaannulenen mit verschiedenen Zentralatomen

In Tab. 2 sind die Ruhepotentiale und einige charakteristische Stromspannungswerte für die mit Phthalocyaninen katalysierte Sauerstoff-Dispersions-elektrode in 4,5-n. H_2SO_4 zusammengestellt. Bei den monomeren Phthalocyaninen nimmt die Aktivität, die man am besten durch den i_{600} -Wert (stationärer Strom bei $U_H = 600$ mV) kennzeichnet, in der Reihenfolge

$$Fe-Pc \gg Co-Pc > Ni-Pc > Cu-Pc$$

ab. Dies stimmt überein mit den Befunden von Jahnke und Schönborn^{9, 21}. CuPc zeigt sogar einen i_{600} -Wert, der kleiner ist als beim Ruß allein. Diese Inhibierung ist auch schon an phthalocyaninimprägnierten Goldelektroden beobachtet worden^{22, 23}. Das Ruhepotential beim FePc liegt außergewöhnlich positiv. Metallfreies Phthalocyanin ist praktisch inaktiv^{9, 21}. In Abb. 5 ist der Stromspannungsverlauf

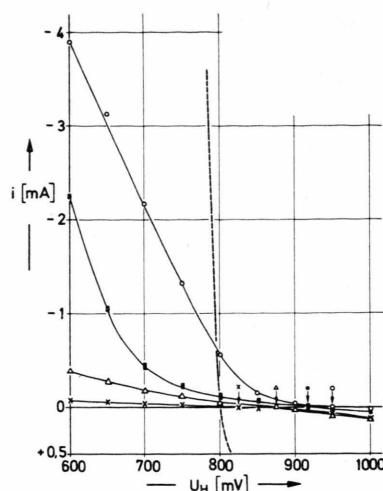


Abb. 5. Stromspannungskurven der kathodischen Reduktion von Sauerstoff an der Dispersionselektrode in 4,5-n. H_2SO_4 im Potentialbereich von $U_H = 1000$ bis 600 mV.

— — — Co-TAA,
 ○ — ○ polymeres Fe-Pc
 ■ — ■ monomeres Fe-Pc
 △ — △ monomeres Co-Pc
 × — × monomeres Cu-Pc
 } jeweils auf Acetogenruß.
 Ruhepotentiale sind mit Pfeilen markiert.

in der Phthalocyaninreihe wiedergegeben. Die Kurven sind Mittelwerte aus zwei Parallelmessungen. Zum Vergleich ist polymeres Fe-Pc und Co-TAA mit eingetragen. Im Gegensatz zum Co-TAA verläuft die Stromspannungskurve bei den Phthalocyaninen relativ flach durch das Ruhepotential.

Bei den Tetraazaannulenen, die in Tab. 3 zusammengestellt sind, ergibt sich folgende Abstufung der Aktivitäten:

$$Co-TAA \gg Mn-TAA > Fe-TAA > Ni-TAA \\ > Cu-TAA > VO-TAA.$$

Die Ruhepotentiale liegen um $U_H = 0,8$ V, wobei Fe-TAA am positivsten ist. Aus Tab. 3 geht weiterhin hervor, daß beim Co-TAA deutlich geringere Aktivitäten gemessen werden, wenn man das Rohprodukt aus der Synthese einsetzt und wenn man bei der Synthese direkt auf Acetogenruß ausfällt.

Diese Effekte dürften auf die weiter unten zu besprechende Sauerstoffaufnahme des Chelats unter Bildung eines Polymers zurückzuführen sein. Fe-TAA zeigt eine vergleichsweise geringe Aktivität, die unabhängig davon ist, ob das Zentralatom von der Präparation her in zwei- oder dreiwertigem Zustand vorliegt.

Tab. 3. Ruhepotentiale und Stromspannungswerte für die kathodische Reduktion von Sauerstoff an pigmentkatalysierten Dispersionelektroden bei 25 °C: **Tetraazaannulene** (100 mg Pigment + 100 mg Acetogenruß/l 4,5-n. H₂SO₄), Au/Pt (90/10)-Auffängerelektrode, $A = 4,5 \text{ cm}^2$.

Tetraazaannulene	Ruhepotential U_H [mV]	Kathodischer Strom [mA] bei	
		$U_H = 700 \text{ mV}$	$U_H = 600 \text{ mV}$
VO-TAA	700	0	0,1
Mn-TAA	805	1,2	8,2
Mn-TAA (polymer, C-N)	805	0,25	1,4
Fe-TAA	860	0,7	2,9
Fe-TAA (polymer, C-N)	805	0,1	0,6
Co-TAA (sublimiert)	800	15,4	28
Co-TAA (roh)	810	10,8	25,5
Co-TAA, aufgefällt bei Synth. ^a	800	10,5	19,6
Co-TAA (polymer, C-N)	770	0	0,25
Co-TAA (polymer, -O-)	800	7,5	18,5
Co-TAA (polymer, -O-, in situ) ^b	800	4	13
Co-TAA (polymer, -O-, in situ) ^c	805	2,2	7,5
Ni-TAA	750	0,25	1,2
Cu-TAA	730	0,2	0,5
Acetogenruß allein	800	0,025	0,20

^a Bei der Synthese direkt auf Acetogenruß aufgefällt.

^b In konz. H₂SO₄ 2 Stunden mit Luft begast.

^c In konz. H₂SO₄ 2 Stunden mit Sauerstoff begast.

3.3. Aktivität von polymeren Phthalocyaninen und Tetraazaannulenen

In den Tab. 2 und 3 sind auch einige Beispiele für polymere Phthalocyanine und Tetraazaannulene aufgenommen. Man erkennt, daß die Aktivität des polymeren Eisenphthalocyanins höher ist als die des monomeren FePc

$$\text{polymeres Fe-Pc} > \text{monomeres Fe-Pc.}$$

Das polymere Fe-Pc wird hergestellt aus Pyromellithsäureanhydrid (oder Pyromellithonitril) und dürfte nur dimer bis tetramer sein. Das heißt aber, daß an der Peripherie des Moleküls viele Carboxyl- bzw. Carbonamid-Gruppen angeordnet sind, was die gute Löslichkeit des Polymeren erklärt. Die erhöhte Aktivität ist dann wahrscheinlich weniger ein Effekt des Polymerisationsgrades als vielmehr ein Substitutionseffekt (vgl. Abschnitt 3.4).

Bei allen anderen polymeren Metallchelaten, die wir untersucht haben, nämlich bei den Polymeren des Co-Pc, Co-TAA, Mn-TAA und Fe-TAA war hingegen die Aktivität des polymeren Chelats mehr oder weniger abgefallen gegenüber dem Monomeren

$$\text{polymeres Chelat} < \text{monomeres Chelat.}$$

Auch beim direkten Ausfällen des polymeren Co-Pc bei der Synthese auf Acetogenruß erhält man einen inaktiven Elektrokatalysator. Die polymeren Tetraazaannulene waren durch Verknüpfung über den Benzolring hergestellt und erwiesen sich als nahezu inaktiv (vgl. Tabelle 3). Co-TAA, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunoranger Farbe löst (in verdünnter Schwefelsäure bildet sich ein dunkelgrünes Kolloid), nimmt hier schnell und irreversibel Sauerstoff auf, wobei ein schwarzes Produkt ausfällt. Es besteht wahrscheinlich aus Chelaten, die über Sauerstoffbrücken am Zentralatom verknüpft sind²⁰. Diese Polymere sind in Tab. 3 als „polymer, -O-“ gekennzeichnet. Sie sind etwas weniger aktiv als das sublimierte Co-TAA, unabhängig davon, ob das präparativ hergestellte -O-Polymere bei der Bereitung der Dispersionelektrode in konz. H₂SO₄ redispergiert wird, oder ob hierbei durch Einleiten von Sauerstoff in die Lösung des Co-TAA in konz. H₂SO₄ das Produkt „in situ“ hergestellt wird (Tabelle 3). Auch der Aktivitätsabfall beim rohen Co-TAA bzw. beim auf Acetogenruß bei der Synthese aufgefällten Co-TAA (Tab. 3) ist vermutlich auf Anteile an -O-Polymeren zurückzuführen.

3.4. Aktivität von substituierten Phthalocyaninen und Tetraazaannulenen

In Tab. 2 sind die Ergebnisse an einigen substituierten Phthalocyaninen mit enthalten. Perchloriertes Fe-Pc (16 Cl pro Molekül) ist praktisch inaktiv. Auch Jahnke und Schönborn fanden, daß die an sich schon geringe Aktivität von Cu-Pc beim Übergang zu Tetrachlor-Cu-Pc und perchloriertem Cu-Pc noch weiter abnimmt^{9, 21}. Auch eine Einführung von durchschnittlich zwei Diäthylaminomethylgruppen an den Benzolkernen des Cu-Pc bringt keine Verbesserung der geringen elektrokatalytischen Aktivität. Mononitro-Fe-Pc ist etwa gleichaktiv wie unsubstituiertes Fe-Pc, das Tetranitroderivat ist jedoch bereits wesentlich inaktiver²⁴. Im vorangegangenen Abschnitt wurde darauf hingewiesen, daß das sogen. polymere Fe-Pc, das aktiver ist als das Monomere, vermutlich ein mit Carboxylgruppen substituiertes oligomeres Fe-Pc ist.

Die vorliegenden Befunde deuten darauf hin, daß bei den Phthalocyaninen elektronenliefernde Substituenten am Benzolring wie -Cl oder -CH₂-N< sich ungünstig, elektronenziehende Substituenten wie -COOH oder -NO₂ sich jedoch neutral bis positiv

auf die Aktivität des Katalysators auswirken²⁵. Polymeres Co-Pc scheint eine Ausnahme zu sein, jedoch wurde hier im Alkalischen (vgl. Abschnitt 3.5) tatsächlich eine Aktivitätssteigerung gegenüber dem Monomeren festgestellt.

Tab. 4. Ruhepotentiale und Stromspannungswerte für die kathodische Reduktion von Sauerstoff an pigmentkatalysierten Dispersionelektroden bei 25 °C. Substituierte Tetraazaannulene des Cobalts (100 mg Pigment + 100 mg Acetogenruß/l 4,5-n. H₂SO₄), Au/Pt(90/10)-Auffängerelektrode, *A* = 4,5 cm².

Substitution Co-TAA	Ruhepotential U_H [mV]	Kathodischer Strom [mA] bei	
		U_H - 700 mV	U_H - 600 mV
Unsubstituiertes Co-TAA	800	15,4	28
4,4'-Dimethyl-Co-TAA	810	0,2	8,9
7,7'-Dimethyl-Co-TAA	800	0,35	2,0
8,8'-Dimethyl-Co-TAA	800	0,3	1,5
4,4',5,5'-Tetramethyl-Co-TAA	780	0,2	3,6
4,4',8,8'-Tetramethyl-Co-TAA	815	0,45	7,3
4,4',5,5',8,8'-Hexamethyl-Co-TAA	805	0,45	4,0
7,7'-Diphenyl-Co-TAA	800	0,1	0,3
4,4'-Dichlor-Co-TAA	810	11,2	25,8
4,4'-Dichlor-8,8'-dimethyl-Co-TAA	800	0,4	2,6
3,3',4,4',5,5',6,6'-Octobrom-Co-TAA	810	0,16	1,3
3,3',4,4',5,5',6,6'-Octobrom-8,8'-dimethyl-Co-TAA	800	0,16	2,8
4,4'-Dicarboxy-Co-TAA	774	0,1	1,4
4,4'-Dicarboxamido-Co-TAA	805	0,25	1,4
4,4'-Disulfonamido-Co-TAA	790	0,1	1,0
4,4'-Di-N-(p-Chlorphenyl)-Carboxamido-Co-TAA	795	0,1	0,9

In Tab. 4 sind die Ergebnisse an substituierten Co-TAA-Chelaten zusammengestellt. Die Numerierung der Positionen ist in Abb. 10 festgehalten. Man erkennt, daß sowohl elektronenliefernde (– Cl, – Br, – CH₃, – C₆H₅) als auch elektronenziehende (– COOH, – CONH₂, – SO₂NH₂) Substituenten in den untersuchten Fällen die Aktivität herabsetzen. 7,7'-Diphenyl-Co-TAA hat nach Tab. 4 nur noch 1% der Aktivität des Grundkörpers. Andererseits ist die Aktivität des 4,4'-Dichlor-Co-TAA nur geringfügig erniedrigt gegenüber Co-TAA. Nur bei diesem chlorierten Co-TAA ging die Stromspannungskurve einigermaßen steil durch das Ruhepotential, und bei positiveren Potentialen wurde wie in Abb. 3 ein anodischer Strom gemessen. Von den drei untersuchten Dimethyl-Co-TAA-Verbindungen ist das in meso-Stellung substituierte 8,8'-Dimethyl-Co-TAA am in-

aktivsten. Überhaupt ist die Stellung der eingeführten Gruppen offenbar von großer Bedeutung. Interessant ist auch der Befund, daß das 4,4',5,5'-Tetramethyl-Fe-TAA praktisch dieselbe Aktivität aufweist wie das Fe-TAA selbst (vgl. Tab. 3), während eine analoge Substitution beim Co-TAA eine Erniedrigung der Aktivität um eine Zehnerpotenz (*i*₆₀₀) nach sich zieht (vgl. Tabelle 4).

Während bei den Phthalocyaninen die Substitution an den Benzolringen sich in einer Erhöhung oder Herabsetzung der Elektronendichte am Zentralatom auswirkt, scheint es bei den Tetraazaannulenen mehr auf eine Veränderung der Elektronendichte im Ringsystem selbst anzukommen. Die Ergebnisse zeigen weiter, daß sterische Faktoren eine Rolle spielen. Die Substituenten dürfen z. B. nicht der Einstellung einer planaren Anordnung der Atome im aromatischen Dikation (Abb. 10) im Wege stehen.

3.5. Messungen in alkalischen Elektrolyten

An reinen Metallkathoden und an Kohle ist die Überspannung an der Sauerstoffkathode in alkalischen Lösungen gewöhnlich kleiner als im sauren Elektrolyten²⁶. Diese Tendenz ist auch an den chelat-katalysierten Sauerstoffkathoden zu beobachten. In Tab. 5 sind die Überspannungen an der Dispersionelektrode in 4,5-n. H₂SO₄ und in 1-n. KOH einander gegenübergestellt für drei herausgegriffene Stromstärken. Man erkennt, daß die Co-Chelate besonders aktiv sind, insbesondere das polymere Co-Pc und das polymere Co-TAA. Gegenüber der sauren Lösung ist die Überspannung teilweise auf weniger als 50% erniedrigt.

Tab. 5. Vergleich der Überspannungen η_{O_2} einiger chelatkatalysierter Sauerstoffkathoden (Standard-Dispersionelektrode) in 4,5-n. H₂SO₄ (A) und in 1-n. KOH (B).

Pigment	Elektrolyt	$HU_{rev} - HU_0^a$	η_{O_2} [mV] bei einer Stromstärke von		
			1 mA	2 mA	5 mA
Co-TAA	A	460	470	485	510
	B	275	320	335	360
Co-TAA (polymer, -O-)	A	460	490	510	540
	B	282	330	340	355
Co-Pc	A	380	670	700	740
	B	280	350	370	400
Co-Pc (polymer)	A	480	690	720	770
	B	214	300	330	380
Fe-Pc (polymer)	A	340	490	550	730
	B	215	300	340	480

^a Abstand des Ruhepotentials vom reversiblen Sauerstoffpotential.

Schon Jasinski⁸ hat die hohe Aktivität des Co-Pc im Alkalischen festgestellt. Derselbe Autor hat auch beobachtet, daß monomeres Fe-Pc in alkalischer Lösung hydrolysiert wird. Beim polymeren Fe-Pc konnten wir keine Abnahme der Aktivität beobachten. In schwach alkalischer Lösung ist Fe-Pc auch im Langzeitversuch beständig²⁷. Wie auch ein Vergleich der Stromspannungswerte mit den Ruhepotentialen der Tab. 5 lehrt, verläuft die Stromspannungskurve bei den TAA-Chelaten im Alkalischen relativ flacher als im Säuren, bei den Pc-Chelaten ist es gerade umgekehrt.

3.6. Langzeitverhalten

Für tagelange Versuche dürfte die Dispersions-elektrode kaum geeignet sein, da die Teilchen zu sehr mechanisch beansprucht werden. Orientierende Versuche zum elektrochemischen Verhalten über einige Stunden sind jedoch durchführbar. Abbildung 6 zeigt den Stromzeitverlauf bei $U_H = 600$ mV im Falle

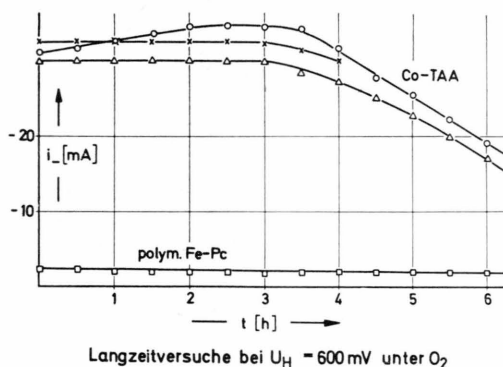
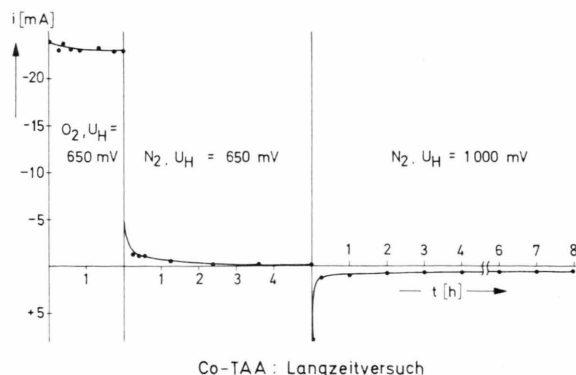


Abb. 6. Stromzeitverlauf von mit Co-TAA bzw. Fe-Pc katalysierten Sauerstoff-Dispersionskathoden bei $U_H = 600$ mV.

einer mit Co-TAA bzw. polym. Fe-Pc katalysierten O_2 -Kathode, die kontinuierlich mit O_2 begast wurde. Man erkennt beim polym. Fe-Pc einen kontinuierlichen, langsamen Abfall. Beim Co-TAA setzt nach 3–4 Stunden ein ausgeprägter Abfall ein. Die periodisch aufgenommene Stromspannungskurve läßt beim Co-TAA erkennen, daß der kathodische Ast der Stromspannungskurve zurückgeht, während der anodische Ast (zwischen $U_H = 0,8$ und 1 Volt) unverändert bleibt. Umgekehrt ändert sich beim Rühren unter Sauerstoff im stromlosen Zustand, d. h. beim Ruhepotential, der kathodische Ast der Stromspannungskurve innerhalb von 8 Stunden praktisch nicht, während der anodische Ast systematisch kleiner wird. Behandelt man schließlich nach Abb. 7 die



Co-TAA : Langzeitversuch

Abb. 7. Stromzeitverlauf der mit Co-TAA katalysierten Dispersions-elektrode unter Sauerstoff bei $U_H = 650$ mV bzw. unter Stickstoff bei $U_H = 650$ mV und bei $U_H = 1000$ mV.

Co-TAA-Sauerstoffelektrode reduktiv vor, indem man 2 Stunden lang bei $U_H = 650$ mV polarisiert, und spült dann mit Stickstoff, so geht der kathodische Strom schnell auf sehr kleine Werte zurück. Polarisiert man nun in das Anodische ($U_H = 1000$ mV), so beobachtet man wieder den anodischen Grenzstrom, der nur langsam abnimmt. Nach 8 Stunden wären von den vorgelegten 100 mg Co-TAA etwa 1/3 zum Dikation (vgl. Abschnitt 4) aufoxidiert. Warum der Oxidationsstrom so stark begrenzt ist, bleibt unklar. Die anodischen Ströme (an einer Platin-Auffängerelektrode) übersteigen nicht 10 mA bis zum Einsetzen der Sauerstoffabscheidung.

3.7. Messung mit der Pulverelektrode

Einige ergänzende Messungen wurden mit der Pulverelektrodenanordnung unter Stickstoff durchgeführt. Abbildung 8 gibt die Ergebnisse an Fe-Pc

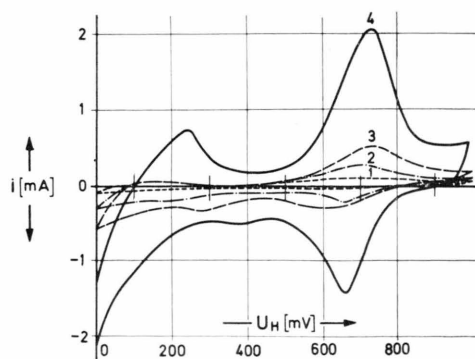


Abb. 8. Cyclische Stromspannungskurven an einer Fe-Pc-Pulverelektrode bei verschiedenen pH-Werten unter Stickstoff. Spannungsgeschwindigkeit 200 mV/min.

- (1) — — — — pH 3,
- (2) — · — · — pH 2,
- (3) — — — — pH 1,
- (4) — — — — pH -0,4 (4,5-n. H_2SO_4).

bei verschiedenen p_{H} -Werten beim cyclischen Durchlaufen des Potentialbereichs von $U_{\text{H}} = 0 - 1000$ mV wieder. Man erkennt einen anodischen peak bei $+730$ mV und einen kathodischen peak bei 660 mV. Die peak-Höhe nimmt mit zunehmendem p_{H} -Wert schnell ab. Bei $p_{\text{H}} 7$ bzw. 14 ist sie so klein, daß sie nicht mehr ausgewertet werden kann. Dies deutet darauf hin, daß die elektrochemischen Vorgänge über das gelöste Substrat ablaufen. Die Löslichkeit nimmt mit abnehmender Säurekonzentration drastisch ab. In $4,5\text{-}n. \text{H}_2\text{SO}_4$ ist sie an sich schon winzig. Extrapoliert man die für Cu-Pc in konz. H_2SO_4 gemessenen Werte²⁸ (es besteht ein halblogarithmischer Zusammenhang in diesem Konzentrationsbereich zwischen Molarität der Schwefelsäure und Löslichkeit des CuPc) auf die hier vorliegenden Schwefelsäurekonzentrationen, so ergibt sich eine Sättigungskonzentration von $\sim 10^{-9}$ Mol/l in $4,5\text{-}n. \text{H}_2\text{SO}_4$. Die Strommengen unter der Kurve 4 zeigen, daß selbst in $4,5\text{-}n. \text{H}_2\text{SO}_4$ nur 7% der eingesetzten 10 mg Fe-Pc über eine Einelektronenreaktion umgesetzt worden sind.

Ähnliche Verhältnisse herrschen beim Co-TAA, wie Abb. 9 zeigt. Auch hier gehen die flach verlaufenden peaks praktisch auf Null zurück, wenn man bei höheren p_{H} -Werten arbeitet. Die Kurve ist offenbar unter diesen Bedingungen stark verzerrt, denn an der Dispersionelektrode (gestrichelt) wird ein wesentlich definierteres cyclisches Voltammogramm erhalten. Man erhält in $4,5\text{-}n. \text{H}_2\text{SO}_4$ einen anodischen peak bei $+640$ mV und einen kathodischen peak bei $+520$ mV.

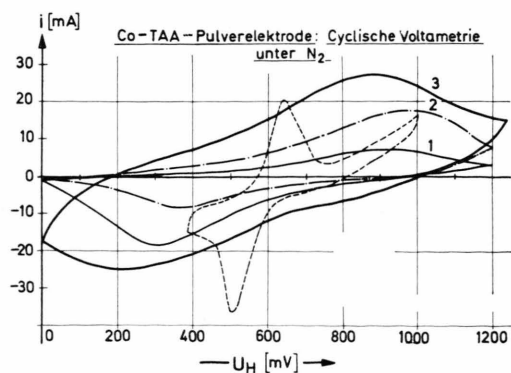


Abb. 9. Cyclische Stromspannungskurven an einer Co-TAA-Elektrode bei verschiedenen p_{H} -Werten unter Stickstoff. Spannungsgeschwindigkeit 200 mV/min .

- (1) $p_{\text{H}} 3$
 (2) $p_{\text{H}} 2$
 (3) $p_{\text{H}} -0,4$ } Pulverelektrode,
 — — — $p_{\text{H}} -0,4$, Dispersionelektrode.

3.8. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid

Bei der Messung der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxids (Katalasewirkung der Metallchelate) unter den in Abschnitt 2 genannten Bedingungen wurde in allen Fällen eine zeitliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Da die Versuchsbedingungen so gewählt waren, daß die Konzentration des Wasserstoffperoxids während der Messung praktisch konstant blieb ($1 \text{ g H}_2\text{O}_2$ pro $110 \text{ ml } 0,4\text{-}m. \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 0,27$ molar an H_2O_2), war dies ein Zeichen für die oxidative Zerstörung der Chelatoberfläche. Durch Zugabe einer neuen Portion der Chelatsuspension ließ sich dann auch die Zersetzungskurve reproduzieren.

Tab. 6. Aktivität einiger Metallchelate bei der katalysierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid bzw. bei der Elektrokatalyse der Sauerstoffkathode unter den in Abschnitt 2 genannten Bedingungen.

Metallchelat	$\left(\frac{\Delta V_{\text{O}_2}}{\Delta t}\right)_0$ [ml/min]	i_{600} [mA]	Verhältnis beider Werte
Fe-Pc	30 *	2,4	0,08
polym. Fe-Pc	0,5	3,9	7,8
Co-TAA	0,3	28	94
Co-Pc	0,05 *	0,3	6
Cu-Pc	0,02	0,1	5
Ni-Pc	0,01	0,2	20

* Verwendet man 1 mg des im Achatmörser feinzerriebenen Chelats, so geht die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 auf $0,4$ (FePc) bzw. $0,02$ (Co-Pc) zurück.

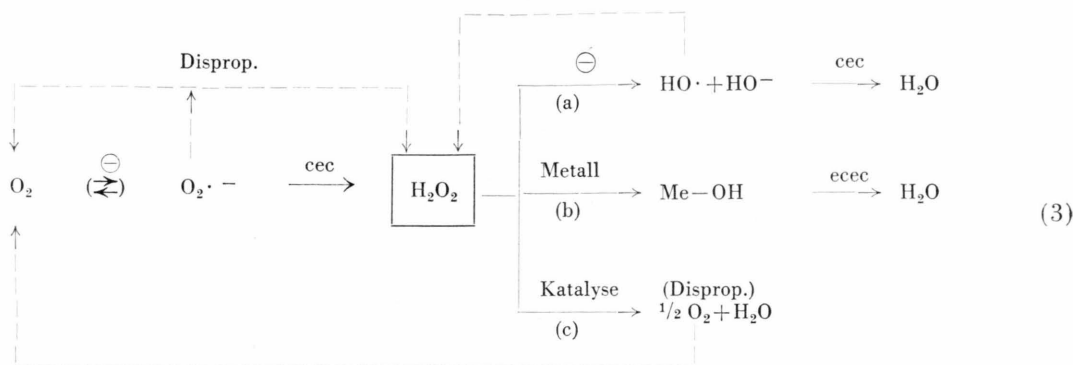
In Tab. 6 sind die gemessenen Anfangswerte der Zersetzungsgeschwindigkeiten bei 25°C den i_{600} -Werten bei der Elektrokatalyse gegenübergestellt. Es ergibt sich der interessante Befund, daß keine Parallelität zwischen beiden Größen besteht. Fe-Pc zeigt eine sehr intensive Katalasewirkung, wie schon von Cook^{28a} festgestellt worden ist. Bei polymerem Fe-Pc bzw. Co-TAA ist die Katalasewirkung um zwei Zehnerpotenzen geringer, obwohl sie als Elektrokatalysator an der Sauerstoffkathode aktiver sind.

4. Diskussion

Die kathodische Reduktion von Sauerstoff verläuft bei niedrigen p_{H} -Werten nach der in der Einleitung formulierten Bruttoreaktion [Gl. (1)] und besteht in einer Folge von vier Elektronendurchtrittsreaktionen (e) und vier Protonierungsschritten (c)^{5, 26, 29, 30}. Im allgemeinen wird die Stufe des Wasserstoffperoxids durchlaufen, wie schon von Haber³¹ nachge-

wiesen worden ist. Das H_2O_2 kann z. B. experimentell an der Ring-Scheiben-Elektrode nachgewiesen werden³². Wenn auch unter speziellen Bedingungen die direkte Vierelektronenreduktion als Parallelpfad

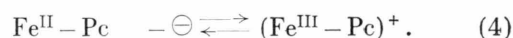
eine Rolle spielt³³, so kann doch davon ausgegangen werden, daß das Wasserstoffperoxid ein zentrales Zwischenprodukt der elektrochemischen Sauerstoffreduktion darstellt [Gl. (3)]:



Nach Gl. (3) wird also im Primärschritt vom O_2 -Molekül ein Elektron aufgenommen unter Bildung des Sauerstoffradikalanions³⁴. Diese Reaktion ist im Alkalischen reversibel, im Säuren jedoch irreversibel, da sie von einer schnellen Protonierung (Bildung des HO_2^{\cdot} -Radikals) gefolgt wird. Da die Folgereaktionen bis zum H_2O_2 schnell sind, ist also im Alkalischen das Gleichgewicht bis zum H_2O_2 eingestellt³⁵. Die Weiterreduktion des H_2O_2 nach Gl. (3 a) ist außerordentlich gehemmt, weil sie die Spaltung einer chemischen Bindung ($\text{O}-\text{O}$) involviert. Die Überspannung für diese Reduktion ist größer als 1 Volt, da das thermodynamische Standardpotential für das Gleichgewicht $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ bei $U_{\text{H}} = 1,74 \text{ V}$ liegt. Die entstehenden HO^{\cdot} -Radikale sind sehr reaktiv und greifen u. a. auf das H_2O_2 selbst zurück, ein Vorgang, der auch bei der chemischen Reduktion mit Fe^{++} -Ionen eine wichtige Rolle spielt (Haber-Weiss-Mechanismus)^{36, 37}. An Metallelektroden führt die Reduktion des H_2O_2 über chemisorptiv gebildete OH -Radikale, die die Elektrode belegen³⁸, d. h. die elektrochemische Reduktion besteht in diesem Fall in einer Spaltung der $\text{Me}-\text{OH}$ (bzw. $\text{Me}=\text{O}$)-Bindung [Gl. (3 b)]. Außerdem gibt es die Möglichkeit des katalytischen Zerfalls [Gl. (3 c)], der eine Disproportionierung zu Sauerstoff und Wasser bedeutet und als Überlagerung zweier elektrochemischer Teilreaktionen verstanden werden muß³⁹. Auch das primäre $\text{O}_2^{\cdot -}$ -Radikalanion kann disproportionieren. Stoffe mit guter Katalasewirkung sind daher im allgemeinen auch gute Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffkathode, jedoch gehen beide Wirkungen keineswegs parallel, wie die Ergebnisse in Abschnitt 3.8

zeigen. Hieraus folgt, daß auch der Primärschritt entsprechend zu beschleunigen ist.

Während es demnach verständlich ist, an welcher Stelle der Reaktionsfolge (3) der Elektrokatalysator eingreifen muß, bleibt zunächst die Frage offen, auf welche Weise er dies tut. Aus voltammetrischen Messungen der *Oxidationspotentiale* der Me^{II} -Chelate in konzentrierter Schwefelsäure⁴⁰ folgt nun, daß sie bei den aktivsten Vertretern vergleichsweise positiv liegen, aber noch unterhalb des Sauerstoffpotentials. Entsprechende Befunde ergeben sich bei den Phthalocyaninen in aprotischen Lösungsmitteln^{41, 42}. Beim Eisenphthalocyanin handelt es sich hierbei um die Bildung des Fe-III-Chelats in einer Einelektronenreaktion:



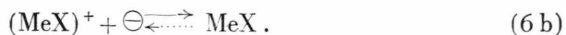
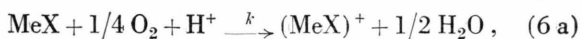
Beim Co-TAA bleibt hingegen die Wertigkeit des Zentralions erhalten, das Ringsystem wird in einer Zweielektronenreaktion aufoxidiert.



Hierbei entsteht nach Abb. 10 ein vollaromatisches System mit 14 π -Elektronen, das der Hückel-Regel genügt.

Diese Ergebnisse legen einen Mechanismus nahe, den wir als „*Redoxkatalyse*“ bezeichnet haben. In einem chemischen Teilschritt (6 a) oxidiert der Sauerstoff (oder eines der Zwischenprodukte auf dem Reduktionsweg) das Metallchelate zum Kation. Es folgt die elektrochemische Teilreaktion (6 b), nämlich die kathodische Reduktion des Kations zum

Ausgangszustand:



Im stationären Zustand sind die Geschwindigkeiten beider Teilreaktionen gleich groß. Bei einem *aktiven* Elektrokatalysator ist die Geschwindigkeitskonstante k für den Schritt (6a) groß, und es genügt bereits eine kleine Konzentration an der reduzierten Form MeX, um die erforderliche Reaktionsgeschwindigkeit einzustellen. Andererseits ist dann die stationäre Konzentration an oxidierten Form $(\text{MeX})^+$ hoch, was sich in einer positiveren Potentiallage für die elektrochemische Reaktion (6b) bemerkbar macht. Aus thermodynamischen Gründen muß das Redoxpotential des Systems $\text{MeX}/(\text{MeX})^+$ etwas negativer als das Sauerstoffpotential liegen. Obwohl es sich bei (6b) um eine einfache Umladungsreaktion handelt, führt die enge Kopplung der beiden Teilreaktionen doch insgesamt zu einer Abhängigkeit der Stromspannungskurve vom p_{H} -Wert und vom Sauerstoffpartialdruck⁴². Dies erklärt die Aktivität der Redoxkatalysatoren sowohl im sauren als auch im alkalischen Gebiet (vgl. Abschnitt 3.5).

Mit obigem Reaktionsmodell wird das in Abschnitt 3.6 berichtete Langzeitverhalten des Co-TAA verständlich. An der arbeitenden Sauerstoffkathode stellt sich eine konstante Konzentration an Co-TAA und $(\text{Co-TAA})^{++}$ ein, so daß der anodische Ast der Stromspannungskurve, der Reaktion (5) entspricht, unverändert bleibt. Beim Ruhepotential oxidiert jedoch der Sauerstoff das Co-TAA laufend weiter, so daß der anodische Strom entsprechend abnimmt. Das Ruhepotential ist als Mischpotential der beiden elektrochemischen Teilprozesse (1) und (5) aufzufassen.

Die unter Sauerstoffausschluß aufgenommenen cyclischen Stromspannungskurve der Abb. 8 und 9 entsprechen den Redoxvorgängen (4) und (5), wobei die Elektronenzahl aus den in Abschnitt 3.7 angeführten Gründen nicht aus diesen Messungen direkt entnommen werden kann. Oxidations- und Reduktionspeak liegen beim Fe-Pc 60 mV auseinander, was auf *Reversibilität* von Gl. (4) hindeutet. Der entsprechende Potentialabstand ist bei Co-TAA viel größer, so daß in diesem Fall die Reduktion des Dikations nach Gl. (6b) *elektrochemisch* gehemmt ist. Trotz dieser Sachlage und trotz der ungünstigen Potentiallage der Redoxreaktion bei Co-TAA gegenüber Fe-Pc (vgl. Abb. 8 und 9) verläuft die

Stromspannungskurve der Sauerstoffreduktion bei Co-TAA wesentlich steiler als bei Fe-Pc (vgl. Abb. 3). Daraus folgt, daß Teilschritt (6a) bei Co-TAA wesentlich ungehemmt ablaufen muß als bei Fe-Pc.

Bei den Phthalocyaninen wird die Elektronendichte am Zentralion durch das Metall selbst und durch die Art der *Substituenten* am Chelat eingestellt. Die optimale Potentiallage für den Redoxprozeß beim Fe-Pc nach Gl. (4) wird durch Substituenten mit Elektronenakzeptorwirkung ($-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$) noch verbessert, durch solche mit Donorwirkung (Halogen) jedoch verschlechtert, vgl. Abschnitte 3.2 bis 3.4. Der Einfluß der Substituenten auf die Lage des Redoxpotentials bei Metallchelaten

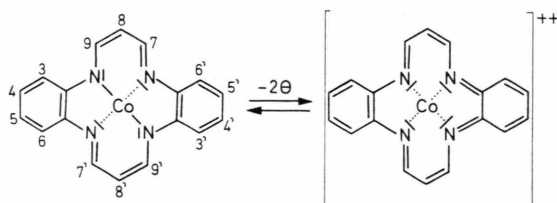


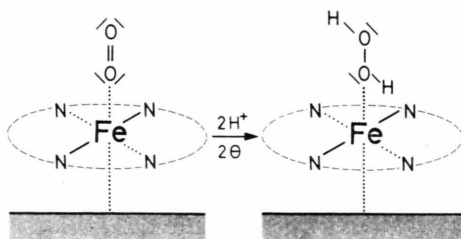
Abb. 10. Elektrochemische Oxidation des Co-Dibenzo-Tetraazaannulens zum Dikation.

ist aus vielen anderen Beispielen gut bekannt⁴³. Anders wie bei den Phthalocyaninen wird jedoch bei den Tetraazaannulenen beim Redoxprozeß nicht die Elektronendichte am Zentralion, sondern im Ringsystem selbst variiert. Die in den Abschnitten 3.2 bis 3.4 beschriebenen Einflüsse des Zentralions und der Substituenten sind deshalb schwieriger zu übersehen. Der planaren aromatischen Struktur, die im Dikation eingestellt wird, müssen sowohl die Orbitale des Zentralions als auch die sterischen Verhältnisse der Substituenten optimal angepaßt sein.

Die *Stabilität* der Elektrokatalysatoren bei Langzeitbelastung scheint gerade bei den aktivsten Vertretern besonders gering zu sein. Der in Gl. (6) formulierte Mechanismus bietet eine Deutung dieses Befundes. Bei aktiven Elektrokatalysatoren ist die stationäre Konzentration an oxidierten Form $(\text{MeX})^+$ besonders hoch. Nimmt man nun an, daß diese kationoide Form wesentlich löslicher ist als die Grundform, so würde die Instabilität in einer Ablösung des Katalysators von der Elektrode bestehen. Das Stabilitätsproblem wäre also ein Löslichkeitsproblem, das man durch chemische Modifikation des Chelats angehen könnte. Instabilität kann darüber

hinaus auch Hydrolyse des Zentralions, oxidativer Angriff auf das Ringsystem oder Rekristallisation bedeuten.

Neben seiner Rolle als Redoxpartner nach Gl. (6) spielt das Metallchelate sicherlich auch die Rolle eines sterischen Zwischenträgers für Sauerstoff und seine Reduktionsprodukte, z. B. dem H_2O_2 . Die Sechserkoordination des Fe-Pc wird eingestellt durch die vier inneren Stickstoffe des Chelatbildners, durch den Ruß und durch den Sauerstoff bzw. H_2O_2 (vgl. Abbildung 11). In diesem Zusammenhang ist die



Fe-Pc als Elektrokatalysator bei der Sauerstoffreduktion

Abb. 11. Sechserkoordination im Fe-Pc als Elektrokatalysator für die Sauerstoffreduktion: Der Ruß besetzt die 5. Koordinationsstelle, O_2 oder H_2O_2 die sechste.

starke Aktivierung des Fe-Pc durch Ruß zu erwähnen, vgl. Abbildung 4. Ruße mit basischen Oberflächengruppen sind optimal⁹. Bei Co-TAA ist der Rußeffect hingegen viel geringer. Auch bei der Zer-

setzung des Wasserstoffperoxids ist die Koordination des H_2O_2 am Zentralion des Chelats von großer Bedeutung^{40, 44}.

In den sogenannten *Redox-Brennstoffzellen* (siehe bei Anm. 5) hat man schon versucht, die irreversible Luftkathode durch Zwischenschaltung des günstig gelegenen Redoxsystems Br_2/Br^- reversibler zu machen. In der Praxis ist aber dieses System wegen der Korrosivität der HBr und der Flüchtigkeit der Komponenten nicht brauchbar. Auch metallfreie Redoxsysteme wie Chinone sind im Prinzip brauchbar⁴⁵. Manche Vertreter wie das Chloranil wären sogar schwerlöslich genug, aber die Potentiallage ist zu negativ, und der Regenerationsschritt mit Sauerstoff ist zu langsam. Nur die Metallchelate vom Typ des Fe-Pc und des Co-TAA vereinigen in sich die erforderlichen Kriterien der positiven Potentiallage, der ausreichenden Geschwindigkeit des chemischen Regenerationsschrittes und der Schwerlöslichkeit, letzteres allerdings nur in der reduzierten Form. Diese Tatsache ist nach unseren Untersuchungen die Ursache einer gewissen Instabilität, deren Beseitigung eine wichtige Aufgabe für die Zukunft ist.

Wir danken Herrn Dr. Gäng und Herrn Dr. Pfützner für die Überlassung einiger Tetraazaannulene. Wertvolle Diskussionen konnten mit den Herren Dr. Feichtmayr, Dr. Honigmann und Dr. Horn geführt werden. Für die sorgfältige Durchführung der Messungen sind wir Herrn Böhn zu Dank verpflichtet.

- ¹ W. R. Grove, Philos. Mag. **14**, 127 [1839].
- ² W. Ostwald, Z. Elektrochem. **1**, 122 [1894].
- ³ E. Justi, Naturwiss. **48**, 537 [1961].
- ⁴ E. Justi u. A. Winsel, „Fuel Cell — Kalte Verbrennung“, Steiner, Wiesbaden 1962.
- ⁵ W. Vielstich, Brennstoffelemente, Verlag Chemie, Weinheim 1965.
- ⁶ W. Vielstich u. H. Schmidt, Chem.-Ing.-Techn. **42**, 1266 [1970].
- ⁷ H. G. Plust, VDI-Zeitschrift **109**, 285 [1967].
- ⁸ R. Jasinski, Nature London **201**, 1212 [1964]; J. Electrochem. Soc. **112**, 526 [1965].
- ⁹ H. Jahnke u. M. Schönborn, Compt. Rend. III. Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible, p. 60, Brüssel 1969.
- ¹⁰ DOS 2 046 354 (BASF 19. 9. 1970), Erf.: H. Hiller, R. Polster, F. Beck u. H. Guthke.
- ¹¹ DOS 2 049 008 (Bundesmin. f. Verteid., 6. 10. 1970), Erf.: H. Alt, H. Binder, W. Lindner u. G. Sandstedt.
- ¹² DOS 2 125 590 (BASF, 1971), Erf.: H. Hiller u. F. Beck.
- ¹³ E. Müller u. K. Schwabe, Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem. **34**, 170 [1928]; K. Schwabe, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **61**, 744 [1957].
- ¹⁴ D. V. Sokolskii, Hydrogenation in Solution, Akad. Nauk Kasakst. SSR, Alma Ata 1962.
- ¹⁵ F. Beck, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **69**, 199 [1965].
- ¹⁶ H. Gerischer, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 164 [1963]; J. Held u. H. Gerischer, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 921 [1963].
- ¹⁷ J. M. Tjurin u. A. J. Schlygin, J. Physik. Chem. (russ.) **32**, 2487 [1958].
- ¹⁸ H. Jahnke, persönliche Mitteilung 7/70.
- ¹⁹ F. Moser u. A. Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publ. Co., New York 1963.
- ²⁰ H. Hiller, P. Dimroth u. H. Pfützner, Lieb. Ann. Chem. **717**, 137 [1968].
- ²¹ H. Jahnke u. M. Schönborn, Nachr. Chem. Techn. **18**, 319 [1970].
- ²² M. Savy, P. Andro, C. Bernard u. G. Magner, Electrochim. Acta **18**, 191 [1973].
- ²³ M. Savy, P. Andro u. C. Bernard, Croatica Chem. Acta **44**, 107 [1972].
- ²⁴ Unveröffentlichte Messungen von H. Jahnke an BASF-Präparaten.
- ²⁵ Vgl. z. B. P. Sykes, Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, Verlag Chemie, 5. Aufl., Weinheim 1972.
- ²⁶ Vgl. z. B. J. P. Hoare, The Electrochemistry of Oxygen, New York 1968.
- ²⁷ M. Savy, persönliche Mitteilung.
- ²⁸ D. Horn, unveröffentlicht.
- ^{28a} A. H. Cook, J. Chem. Soc. London **1938**, 1761.
- ²⁹ Vgl. K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin 1961.

- ³⁰ D. Winkelmann, *Z. Elektrochem.* **60**, 731 [1956].
³¹ F. Haber, *Z. anorg. Allg. Chem.* **51**, 356 [1906].
³² L. Müller u. L. N. Nkrassow, *J. Electroanal. Chem.* **9**, 282 [1965].
³³ M. A. Genshaw, A. Damjanowitsch u. J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* **15**, 163, 173 [1967].
³⁴ B. Kastening u. G. Kazemifard, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **74**, 551 [1970].
³⁵ W. G. Berl, *Transact. Electrochem. Soc.* **83**, 253 [1943].
³⁶ F. Haber u. J. Weiss, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **147**, 332 [1934].
³⁷ J. Weiss, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 1547 [1935], vgl. *Adv. Catalysis* **4**, 343 [1952].
³⁸ V. S. Bagotskii, L. N. Nkrassow u. N. A. Schumilowa, *Russ. Chem. Rev.* **34**, 717 [1965].
³⁹ R. Gerischer u. H. Gerischer, *Z. Physik. Chem. (N.F.)* **6**, 178 [1956].
⁴⁰ F. Beck, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **77**, 353 [1973].
⁴¹ L. D. Rollmann u. R. T. Iwamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1455 [1968].
⁴² J. Manassen u. A. Bar-Ilan, *J. Catalysis* **17**, 86 [1970].
⁴³ A. E. Martell u. M. Calvin, *Die Chemie der Metallchelate*, Verlag Chemie, Weinheim 1958.
⁴⁴ A. Sigel, *Angew. Chem.* **81**, 161 [1969].
⁴⁵ H. Alt, H. Binder, A. Köhling u. G. Sandstede, *Electrochim. Acta* **17**, 873 [1972].

Photoreactions of Small Organic Molecules

I. Mass-Spectrometric Study of Vinylchloride, Vinylfluoride and 1,1-Difluoroethylene in the Vacuum Ultraviolet

D. Reinke, R. Kraessig, and H. Baumgärtel

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(*Z. Naturforsch.* **28 a**, 1021–1031 [1973]; received 10 February 1973)

The photoionization curves and the threshold energies for the molecules vinylchloride, vinylfluoride, 1,1-difluoroethylene and their abundant fragment ions have been measured with synchrotron radiation in the photon energy range from 10–23 eV. Appearance potentials were used to calculate heats of formation, bond energies and ionization potentials. The structure of ion efficiency curves is discussed in terms of different ionization processes.

Introduction

Photoelectron spectroscopy using resonance line radiation is a convenient technique for investigating the energy of atomic and molecular orbitals^{1,2}. To excite valence levels of organic molecules, the He(I) (21.21 eV) line is generally used. The energy of photoelectrons gives evidence of direct transitions into the ionization continuum. If an experiment with variable excitation energy and mass analysis is performed, the appearance potentials of photo-fragmentation and photoionization processes are observable^{3–5}.

From the appearance potentials, heats of formation of the ions and radicals involved in the photo-reaction may be calculated and bond-dissociation and ionization energies obtained.

To get information about the same fragments as they emerge from different molecules, we have studied vinylchloride, vinylfluoride and 1,1-difluoroethylene. Fluoroethylenes were the subject of several investigations using electron impact with

mass analysis^{6–8}. Experiments using photoionization techniques in mass spectrometry have shown that the results of electron impact experiments are often questionable.

Since LiF windows were used, earlier work on photoionization of halogen derivatives of ethylene was restricted to wavelengths greater than about 1040 Å^{9,6}. In the present work we will represent photoionization efficiency curves of parent ions and their fragments from the onset region up to about 23 eV. The experimental arrangement comprises an electron-synchrotron as light source, an vacuum-ultraviolet monochromator and a quadrupole mass analyzer.

Experimental Setup *

The characteristics of the continuous spectrum emitted by the 7.5 GeV electron accelerator DESY have been described in the literature¹⁰. The light is emitted tangentially from the electron orbit. Over a distance of about 40 m towards the monochromator the light is reflected twice (angle of incidence 83°)

Reprint requests to Dr. H. Baumgärtel, Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg, Albertstraße 21.

* The experiments were performed at the Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg.