

Metallhaltige Polychloranilamide im Vergleich zu Platin und zu pyrolisiertem CoMPP als Katalysatoren zur kathodischen Sauerstoffreduktion

Doctoral Thesis

Author(s):

Allmendinger, Thomas

Publication date:

1992

Permanent link:

<https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000668549>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH Nr. 9910

**METALLHALTIGE POLYCHLORANILAMIDE IM VERGLEICH
ZU PLATIN UND ZU PYROLYSIERTEM CoTMPP ALS KATALY-
SATOREN ZUR KATHODISCHEN SAUERSTOFFREDUKTION**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

THOMAS ALLMENDINGER

Dipl. Chem. ETH

geboren am 15. August 1947

von Zürich

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Gränicher, Referent

Prof. Dr. B. Kräutler, Korreferent

Dr. O. Haas, Korreferent

Zürich 1992

Zusammenfassung

Effiziente und kostengünstige kathodische Sauerstoffkatalysatoren sind eine der Voraussetzungen für die Praxistauglichkeit von Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Es ist schon länger bekannt, dass dafür nebst Edelmetallen auch pyrolysierte Chelate auf Basis von unedlen Übergangsmetallen wie Kobalt oder Eisen in Frage kommen. In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst versucht, anhand einer Literaturdiskussion einen Überblick zu geben und die bekannten Sauerstoffkatalysatoren zu kategorisieren. Anschliessend wurden drei spezielle Varianten vertieft untersucht, und zwar Platin, pyrolysiertes Kobalt-tetrakis-methoxy-phenyl-porphyrin (CoTMPP) sowie metallhaltige Polychloranilamide (jeweils auf Aktivkohle).

Die Kategorisierung erfolgte in "reversible Katalysatoren", "Peroxidbildner" und "4e-Schritt-Katalysatoren", wobei die Reaktion bei letzteren über adsorbiertes Peroxid abläuft. Zweifelsfrei reversible Katalysatoren sind nur in alkalischem Milieu bei relativ hoher Temperatur bekannt (Beispiel Nickeloxid). Am schwierigsten ist die "4e-Schritt"-Katalyse in saurem Milieu. Die kritische Diskussion von Literaturwerten ergab, dass kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Redox-Eigenaktivität und elektrokatalytischer Aktivität besteht, wenn auch einige Fälle bekannt sind, wo beide Eigenschaften koinzidieren (z.B. bei der Peroxidbildung an Phenazinderivaten in saurem Milieu).

Die Untersuchung verschiedener Platin-Katalysatoren beschränkte sich auf käufliche Produkte. Dabei konnten die elektrochemischen Charakterisierungsmöglichkeiten dank einer verbesserten (rotierenden) Kohlepastenelektrode erweitert werden. Es stellte sich heraus, dass die massenspezifische (Doppelschicht-) Kapazität in erster Linie von der Platin- und nicht von der (Aktivkohlen)-Träger-Oberfläche abhängt. Der in saurem Elektrolyten aktivste Katalysator war durch eine hohe Kapazität sowie Hygroskopizität gekennzeichnet, wobei auch chinoide Gruppen nachweisbar waren.

Bei der Pyrolyse (850°C) von CoTMPP stellte sich heraus, dass eine leicht oxidierende Atmosphäre (z.B. Kohlendioxid) zu einer erheblichen Aktivitätssteigerung führt. Dadurch konnte die Aktivität von Platin für die kathodische Sauerstoffreduktion in Schwefelsäure nahezu erreicht werden, während sie in alkalischem Milieu sogar übertroffen wurde.

Die Synthese von Polychloranilamiden basierte auf einer Strukturidee für einen metallreichen Polychelaten. Als Edukt diente Chloranilamid, welches beim Erhitzen auf über 300°C unter HCl-Abspaltung polykondensiert. Die Reaktion wurde anhand thermovolumetrischer Messungen studiert, insbesondere in Gegenwart verschiedener Übergangsmetallsalze. Die entstandenen Polymeren wiesen bis auf einen meist verminderten Metallanteil in etwa die erwartete Zusammensetzung auf. In Gegenwart von Kobaltsalzen bei 850°C pyrolysiert, entstanden Katalysatoren, welche in Lauge sehr aktiv, aber hydrolyseanfällig waren. Bei Pyrolyse in Gegenwart von Dicyandiamid war die Aktivität auch in Schwefelsäure erheblich, wenn auch geringer als bei oxidativ pyrolysiertem CoTMPP.

Summary

Low-temperature fuel cells will solely be realizable if efficient and cheap catalysts for the cathodic oxygen reduction are available. As already known, pyrolysed chelate compounds with non-noble metals such as cobalt or iron may be used instead of noble metals. This treatise starts with a literature discussion of oxygen catalysts supposing several types. Subsequently, three species are explored more thoroughly, that is platinum, pyrolysed cobalt-tetrakis-methoxy-phenyl-porphyrine (CoTMPP) and metal containing polychloranilamides on activated carbon.

The catalyst types proposed here are "reversible catalysts", "peroxide generating catalysts" and "4e-step catalysts". The latter ones imply peroxide formation as an intermediate. Catalysts being doubtless reversible are only known for alkaline electrolytes at elevated temperatures (e.g. nickeloxide). The "4e-step" catalysis in acidic electrolytes represents the most delicate problem. The critical discussion of literature values with respect to different macrocycles lead to no clear correlations between self-redox-activity and electrocatalytic activity although some cases are known where both qualities coincidence (e.g. peroxide formation at phenazine derivatives in acidic medium).

The investigation of platinum catalysts concerned commercial available specimen only. Due to the improved (rotating) carbon paste electrode, a more precise electrochemical characterisation was possible leading to the observation that rather the platinum surface is responsible for the (double layer) capacity than the surface of the carbon support. The most active catalyst in acid was characterized by a high capacity and a high water content due to quinoide groups.

Pyrolyzing CoTMPP at 850°C, the nature of the inert gas turned out to be important whereby a weakly oxidative atmosphere (e.g. carbon dioxide) lead to an enhanced activity for the cathodic oxygen reduction similar to that one of platinum in acid and markedly superior to platinum in alkaline electrolytes.

The synthesis of poly-chloranilamides was induced by an idea of a metal-rich polychelate. Chloranilamide served as educt which condensates above 300°C generating HCl. The reaction was studied by means of thermovolumetric measurements, especially in presence of different transition metal salts. The composition of the polymers was approximately as expected, however the metal content was mostly lower. Pyrolysed at 850°C in presence of activated carbon, catalysts with high activity but poor stability in basic electrolytes were obtained. Pyrolysed together with dicyandiamide, the activity in sulfuric acid was significantly enlarged but lower than the oxidatively pyrolysed CoTMPP's one.

Key words:

fuel cells, electrocatalysis, cathodic oxygen reduction, platinum electrocatalysts, cobalt-tetrakis-methoxy-phenyl-porphyrine (CoTMPP), polychloranilamides, pyrolysed macrocycles, pyrolysed polychelates, carbon paste electrode, thermovolumetry