

## *Einige allgemeine Betrachtungen zum Problem der elektrochemischen und katalytischen Reaktivität von Manganoxiden*

Von J. BRENET

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Université de Strasbourg (France)

*Professor Walter Feitknecht gewidmet*

### Summary

The studies carried out during the last years in the laboratory of the author have shown how the problem of reactivity of manganese oxides can now be tackled. Particularly the relationships between electrochemical and catalytic properties and physical properties of the oxides have been investigated. The influence of ions of variable valencies has been studied in consideration of the presence of acidic OH-groups.

These investigations have led to technical processes by which a product known as "phylodine" is manufactured. Finally a general basic notion of active oxides is formulated.

Das Problem der elektrochemischen und katalytischen Reaktivität von Braunstein bleibt stets aktuell für alle Untersuchungen auf dem Gebiete der elektrochemischen Energieumwandlungszellen, in welchen diese Mangan-dioxide die Kathode bilden.

Die seit über dreißig Jahren von FEITKNECHT und seinen Mitarbeitern fortgesetzten, bedeutenden Arbeiten bilden einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Fragen nach Struktur und Bildungsmechanismen von mehreren Braunsteinvarietäten.

FEITKNECHT und Mitarbeiter<sup>1</sup> haben als erste gezeigt, daß die chemische Reduktion der Gamma-Dioxide sehr

ähnlich verläuft wie die rein kathodische Reduktion. Die Autoren haben bei dieser chemischen Reduktion das Eintreten einer Gitter-Dehnung des  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> bewiesen, wie wir es bereits bei einer kathodischen Reduktion getan hatten<sup>2</sup>. Diese Ergebnisse wurden seither von zahlreichen Autoren vollauf bestätigt, manchmal sogar unter experimentellen Bedingungen, welche von denen FEITKNECHTS oder den unsrigen abwichen. Dies scheint uns zu bestätigen, daß die Mechanismen in allen Fällen die gleichen sind: sie entsprechen einem Elektronen-Durchtritt in der festen Phase, wie er seither auch für die Reduktion anderer Oxide, wie derjenigen von Nickel und Blei, angenommen wird. Diese Fälle der Reduktion können wir somit als eigentliche elektrochemische Reduktionen betrachten<sup>3</sup>.

Aber auch nach Abklärung der Reaktionsmechanismen bleibt die Frage nach der Reaktivität. Die Untersuchung der Reaktivität setzt nämlich eine kinetische Untersuchung der Reduktion voraus. Diese Kinetik ist aber von wesentlicher Bedeutung, wenn man die Umsetzung der größtmöglichen chemischen Energie per

Zeiteinheit in allen Typen elektrochemischer Zellen erreichen will. Ferner sollen die entsprechenden Reaktionen während einer beliebig großen Zeitspanne ablaufen.

Die seit mehr als zwanzig Jahren von uns durchgeführten Untersuchungen befassen sich mit dieser allgemeinen Problemstellung: Im wesentlichen beruhen sie auf einigen grundlegenden Gedanken, die wir bereits mehrmals zum Ausdruck gebracht haben<sup>2, 4</sup>:

- a) Zwischen der elektrochemischen Reaktivität der Mangandioxide und ihrer katalytischen Aktivität besteht immer ein enger Zusammenhang.
- b) Die Eigenschaften der Oxide müssen im Lichte unserer Kenntnisse des festen Zustandes betrachtet werden, hauptsächlich jener über aktive Körper, Halbleiter und nicht-stöchiometrische Festkörper.
- c) Der Elektronenaustausch erfolgt in der festen Phase, da eine Reduktion der  $Mn^{IV}$ -Ionen zu  $Mn^{III}$  und  $Mn^{II}$  vorliegt. Die Reaktivität hängt von den physiko-chemischen Eigenschaften des Festkörpers und von den im Festkörper selbst ablaufenden Umwandlungen ab.
- d) Diese Austauschvorgänge sind notwendigerweise mit bestimmten Eigenschaften der aktiven Körper verknüpft, daher ist das Problem ziemlich verwickelt. Von diesen Eigenschaften und Größen seien die folgenden erwähnt: das Fermi-Niveau der Oberflächenelektronen, das innere elektrische Potential  $\varphi$ , das Oberflächenpotential  $\chi$  und dadurch die Austrittsarbeit  $\Phi$ , die elektrochemisch aktive Fläche und ihre Zusammenhänge mit der durch physikalische Adsorption gemessenen Fläche, der Diffusionskoeffizient des Wasserstoff-Ions im Festkörper, die elektrische Leitfähigkeit, die Halbleiterfähigkeit, die magnetischen Eigenschaften, der Austauschstrom  $i_0$ , der wirkliche und der scheinbare Durchtrittskoeffizient, die Durchtrittsschicht und die Diffusionsschicht in der Umgebung eines jeden reagierenden Bereichs des Festkörpers.
- e) Es ergibt sich, daß eine Untersuchung der Phasengrenze zwischen fester Phase und Lösung nötig ist, die jedoch leider nicht wie bei einer kompakten Elektrode durchgeführt werden kann.
- f) Schließlich wird man ganz logischerweise dazu veranlaßt, einerseits die Beziehungen zwischen elektrochemischer und katalytischer Reaktivität zu studieren und andererseits nach der Möglichkeit allgemeiner Verfahren zu suchen, die es erlauben würden, diesen Oxiden eine so hohe Reaktivität wie möglich zu verleihen.

#### Die Untersuchung der Reaktivität eines Braunsteins

Eine solche Studie muß zwei Aspekte berücksichtigen, einen elektrochemischen und einen chemischen.

Was die elektrochemische Seite anbetrifft, haben wir mit BALEWSKI<sup>5</sup> nach einem Verfahren gesucht, das er-

möglichen würde, bei gleichbleibendem Strom den Potentialbereich zu bestimmen, in welchem das Dioxid das Maximum seiner Kapazität per Masseneinheit abgeben kann.

Mit einem solchen Verfahren wird es möglich, zwei Dioxide miteinander zu vergleichen. Ferner wird angestrebt, das Verhältnis von zwei Oxiden in einer Mischung so zu bestimmen, daß die Leistungsfähigkeit der Mischung größer ist als diejenige der reinen Komponenten.

In dieser Hinsicht konnten wir die besondere Rolle des Diffusionskoeffizienten des  $H^+$ -Ions im Festkörper feststellen, in Übereinstimmung mit bereits früher von mehreren Autoren vertretenen Anschauungen<sup>4, 6, 7, 8</sup>.

In chemischer Hinsicht haben wir die Rolle der sauren OH-Gruppen untersucht, deren Vorhandensein bei den hochreaktiven Oxiden heute nicht mehr bezweifelt wird. Diese Gruppen, deren Bestehen wir im Hinblick auf die Ähnlichkeit mit den hochreaktiven Zinkoxiden schon im Jahre 1949 vermutet hatten<sup>9</sup> und deren Rolle wir in der Folge mehrmals näher bestimmen konnten<sup>11, 12</sup>, sind seither von GLEMSER und Mitarbeiter<sup>10</sup> durch Ultrarot-Spektroskopie experimentell erwiesen worden. Sie spielen eine wesentliche Rolle in der Anfangsphase der Reaktivität der Dioxide<sup>11</sup>.

Dies leitete uns zu einer neuen Methode, die für die Erfassung der aktiven Gruppen von Aktivkohlen ausgearbeitet wurde<sup>13</sup>. Mit LE TRAN<sup>14, 15</sup> konnten wir auch ihre Rolle im Reaktionsmechanismus ermitteln. Gegenüber anderen Methoden (CAHOON, DROTSCHMANN) hat die unsrige den Vorteil, die Substanz nicht zu zerstören. Sie beruht auf den Vorgängen an der aktiven Oberfläche, deren Größe nicht in einem einfachen Zusammenhang steht zu der mit der klassischen BET-Methode gemessenen Fläche.

Wir konnten die Vorgänge noch näher bestimmen, als wir zum erstenmal die Möglichkeit hatten, in den aktiven Dioxiden das molekulare Konstitutionswasser von dem von der Zerstörung eben dieser sauren OH-Gruppen herrührenden Wasser zu unterscheiden<sup>16</sup>.

Es ergab sich so die Möglichkeit, wenigstens eine Größenordnung für das Verhältnis zwischen der Anzahl der OH-Gruppen und der Anzahl der Konstitutionswassermolekeln anzugeben.

Aus dieser zweifachen Serie Arbeiten ging hervor, daß die BET-Fläche ungefähr 10mal größer ist als die reaktive Fläche. Ebenso sind die Oberflächen-OH-Gruppen um 20- bis 30mal weniger zahlreich als die gesamten im Oxid vorhandenen OH-Gruppen.

Diese Untersuchungen ermöglichen es jetzt, die Entwicklung der Frage der Reaktivität von Braunstein unter ziemlich neuen Gesichtswinkeln zu betrachten.

In der Tat müssen – und können – den unsrigen ähnliche Untersuchungen angestellt und parallel auf den Gebieten des Paramagnetismus<sup>17, 18, 19</sup>, des Thermomagnetismus<sup>20</sup> und der Halbleitfähigkeit durchgeführt werden<sup>21, 22</sup>. Ebenso müßten die Veränderungen der BET-Fläche und der reaktiven Fläche bei teilweisen

chemischen oder elektrochemischen Reduktionen im einzelnen untersucht werden. Nach unseren ersten Ergebnissen<sup>24</sup> haben wir allerdings nicht den Eindruck, daß die Reduktion sich merklich auf die BET-Fläche auswirkt.

Auch die Entstehungsbedingungen dieser aktiven Oxide müssen im Zusammenhang mit den auf chemischem und elektrochemischem Wege bestimmten Reaktivitäten festgelegt werden.

Wie man weiß<sup>25, 26, 27</sup>, ist es durchaus möglich, die Darstellungsweise so abzuändern, daß die Reaktivitäten beeinflusst werden. Dies ist der Fall bei den technisch unter dem Namen «Philodyne» bekannten Produkten, die wir vor etwa fünfzehn Jahren entwickelt haben. Diese Oxide können in sehr reinem Zustand untersucht werden, so daß die Einwirkungen der in technischen Produkten normalerweise vorhandenen Verunreinigungen ausgeschaltet sind. Dadurch wird es möglich, für die einzelnen Faktoren – Struktur, Oxydationsgrad, physikochemische und elektrochemische Daten und besonders Austauschstrom  $i_0$  – eines jeden Dioxids die Einwirkung auf die elektrochemische und die katalytische Reaktivität ins Auge zu fassen<sup>28</sup>.

#### Die Mechanismen der Reduktion von aktiven Oxiden

Will man sich die Zusammenhänge zwischen den erwähnten physiko-chemischen Eigenschaften und der Reaktivität erklären, so scheint es unumgänglich, die Mechanismen der Reduktion an sich näher zu betrachten.

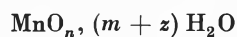
Zu diesem Zweck benutzen wir die allgemeine Schreibweise für die Manganoxide, die wir anfänglich mit BALEWSKI<sup>29</sup> für die Dioxide angenommen hatten.

Sie werden folgendermaßen formuliert:



worin  $n$  als mittlerer Oxydationsgrad,  $z$  als Hydroxylyationsgrad und  $m$  als Hydratationsgrad bezeichnet wird.

Diese Formulierung läßt sich auch zusammengefaßt schreiben als:

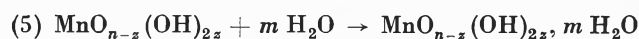
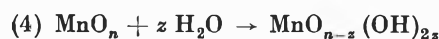
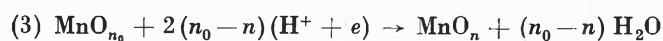
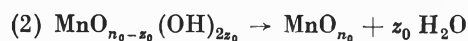
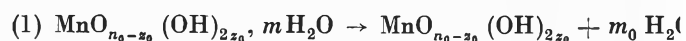


Diese letztere Ausdrucksweise hat den Nachteil, das Vorhandensein der für die Eigenschaften dieser Stoffe so wichtigen sauren OH-Gruppen nicht hervorzuheben; wir ziehen deshalb die erste Formulierung vor.

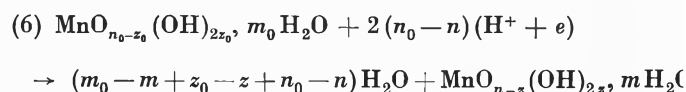
Schon seit langem hatten wir festgestellt<sup>30</sup>, daß die Reduktionsmechanismen von der  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Struktur abhängen. Zudem ist es unseres Erachtens ziemlich heikel, die Reduktion z.B. in den Kathoden von elektrochemischen Zellen vom Typ «Leclanché» in einer einzigen Gleichung zu formulieren. Man muß nämlich neben einer Gleichgewichtsreaktion des Oxids auch den kinetischen Aspekt seiner Veränderung mit in Betracht ziehen.

Nichtsdestoweniger scheint es uns möglich, durch die von uns angenommene allgemeine Formulierung Reaktionen zu schreiben, die auch hinter dem kinetischen Aspekt betrachtet werden können.

Wir haben also folgende Serie vorgeschlagen<sup>30</sup>:



Daraus folgt die Gesamtreaktion:



Hieraus ersieht man die Bedeutung der beiden Ausdrücke

$$(7) \quad f = n_0 - n - (z - z_0) \quad \text{und}$$

$$(8) \quad g = f + m_0 - m.$$

Die Reduktion erfolgt natürlich bei

$$n_0 > n.$$

Praktisch jedoch wissen wir, daß ein hochreaktives Oxid bedingt ist durch:

$$z_0 \text{ [Ausgangshydroxylyationsgrad]} \neq 0 \\ n_0 \text{ [mittlerer Oxydationsgrad]} \text{ annähernd} = 2$$

Eine weitere notwendige Voraussetzung ist das Bestehen einer Beziehung vom Typ  $g$  zwischen den Anfangs- und den Endwerten der Variablen.

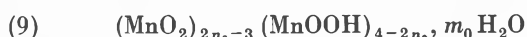
Zudem besteht, wie GABANO-LAURENT<sup>31</sup> und wir selbst<sup>30</sup> es gezeigt haben, notwendigerweise eine lineare Beziehung zwischen  $z + m$  und  $n$ . Da wir seit kurzem  $z$  und  $m$  unterscheiden können<sup>16, 32</sup>, folgt daraus eine lineare Beziehung zwischen  $z_0$  und  $n_0$ , wobei  $n_0$  wenig kleiner ist als 2.

Besteht aber eine Beziehung zwischen  $z$  und  $n$ , so kommen wir zu einer Formulierung vom gleichen Typ wie die von VETTER<sup>33</sup> oder die analoge von BROUILLET und Mitarbeitern<sup>34</sup>.

Da im allgemeinen, wie LARAGNE<sup>32</sup> experimentell nachgewiesen hat,

$$z = 2 - n,$$

haben wir mit COEFFIER gezeigt<sup>3</sup>, daß die VETTERSche Formulierung sich für das Dioxid in seinem unreduzierten Ausgangsstadium wie folgt schreiben läßt:

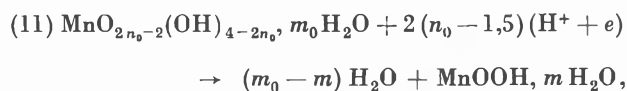


Für  $\gamma$ -artige Dioxide können wir Gitterdehnung beobachten, sofern  $n$  größer ist als 1,5. Bei Untersuchungen verschiedener Eigenschaften durch GABANO<sup>19</sup> zeigte sich, daß bei Werten nahe von 1,7 für  $n$  gewisse Diskontinuitäten erscheinen. LARAGNE<sup>23</sup> hat vor kurzem diese Werte bestätigen können. Die Gitterdehnung der aktiven Dioxide vom Typ  $\gamma$  entspräche dem Fall, in dem  $n$  diese Diskontinuitätswerte übersteigt.

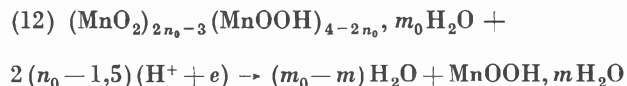
Erreicht man für  $n$  den Endwert von 1,5, so wird aus der Beziehung (5), gemäß  $z = 2 - n$ :



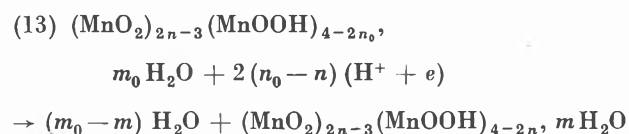
Aus der Gesamtreaktion (6) ergibt sich dann, wenn  $n = 1,5$ :



was sich, gemäß der Formulierung von COEFFIER-BRENET, wie folgt schreiben läßt:



Wenn die Reduktion bei einem von 1,5 verschiedenen  $n$ -Wert stillsteht, so ergibt sich:



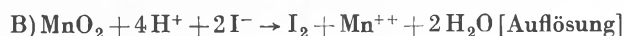
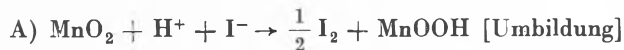
#### Diskussion dieser Ergebnisse

Mit dieser Formulierung der Reduktionsmechanismen entsteht eine Schwierigkeit:

In der Beziehung (12) erscheint, als feste Lösung im Dioxid, die Gruppe  $(\text{MnOOH})_{4-2n_0}$ , die anscheinend dem Vorhandensein der sauren OH-Gruppen auf dem aktiven Oxid entspricht.

Nun hat kürzlich LARAGNE<sup>23</sup> in seiner Arbeit über die Reduktion von  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  in Anwesenheit von Essigsäure im wasserfreien System KI-DMF festgestellt, daß die Zahl der sich bildenden MnOOH-Gruppen ein Maximum erreicht und danach wieder abnimmt.

Dieses Maximum läßt sich erklären durch die Betrachtung der beiden symbolischen Reaktionen:



Das bedeutet nach unserer Meinung, daß die Form von MnOOH, die durch die Reduktion von  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen entsteht, wirklich verschieden ist von der Form von MnOOH, die im aktiven Dioxid schon existiert.

Die  $(\text{MnO}_2)_{2n_0-3}$ -Gruppen des aktiven Dioxids werden demnach gemäß den beiden Schemen A und B reduziert.

Das Maximum der Kurve läßt sich ganz gut durch den Antagonismus der Reaktionen A und B erklären. Bei Vorherrschen von A befindet man sich auf dem aufsteigenden Kurventeil, und wenn B überwiegt, befindet man sich auf dem absteigenden Teil.

Übrigens beobachtete man bei einem nicht reaktiven Braunstein wie  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  kein Ausscheiden von Iod. Hingegen kann man  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in der Lösung quantitativ bestimmen.

Durch Analyse verfolgt man die Variation von  $n_0$  bis  $n = 1,5$ . Nun aber liegt das Maximum der Kurve nahe beim Werte von 1,7 für  $n$ . Solange also  $n$  von  $n_0$  bis etwa 1,7 variiert, verbleiben genügend reduzierbare  $\text{MnO}_2$ -Gruppen, um die Reaktionen der Typen A und B in Gang zu halten.

Ist  $n$  kleiner als etwa 1,7, so sind die  $\text{MnO}_2$ -Gruppen größtenteils in ein Suboxid einbezogen, das sich  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - oder gar  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -ähnlichen Oxiden nähert.

Das kann aber unseres Erachtens nur dann der Fall sein, wenn die anfänglichen sauren OH-Gruppen zum größten Teil neutralisiert sind.

Das Vorhandensein von sauren OH-Gruppen ist aber verbunden mit der Gegenwart von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen. Im Laufe der Reduktion werden wohl  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen zu  $\text{Mn}^{3+}$  reduziert, wobei  $\text{O}^{--}$ -Ionen entstehen, die dann in OH übergehen. Diese OH-Gruppen mögen auch noch einen gewissen sauren Charakter besitzen, jedoch bilden sie sich mehr und mehr im Innern der Masse, da die Reduktion von  $\text{Mn}^{4+}$  zu  $\text{Mn}^{3+}$  sich ja in der festen Phase vollzieht. Deshalb sind diese OH-Gruppen immer weniger zugänglich für die Oberflächenreaktionen.

Gemäß (12) bildet sich MnOOH vom Typ Manganit. Vom rein formellen Gesichtspunkt aus gesehen, ist der chemische Symbolismus annehmbar, doch vermag er nicht die  $(\text{MnOOH})_{4-2n_0}$ -Gruppe des unreduzierten Dioxids von der durch die Reduktion gebildeten  $(\text{MnOOH})_{4-2n}$ -Gruppe zu unterscheiden. Mehrere Autoren<sup>8</sup> vertreten – unserer Meinung nach mit Recht – die Ansicht, daß die  $\text{MnOOH}_{4-2n}$ -Gruppe zuerst dem Groutit-Struktursystem nahe kommt, zumindest solange  $n$  nicht zu sehr von seinem Ausgangswert  $n_0$  abweicht. Es dürfte bekannt sein, daß wir die Groutit-Struktur bereits bei den Reduktionsprodukten nachgewiesen haben<sup>37</sup>, was auch von LAURENT und seinen Mitarbeitern<sup>31</sup> bestätigt wurde. Aber die Groutit-Struktur ist weniger stabil als die Manganit-Struktur. Wenn

die Reduktion weit genug fortschreitet, ist zu erwarten, daß die MnOOH-Gruppen sich mehr und mehr der Manganit-Struktur nähern, da man ja letzten Endes Manganit erhält.

Experimentell ist es nun erwiesen, daß Manganit keinen sauren Charakter aufweist und daher kein Ionen-Austauschvermögen besitzt.

Man kann auch annehmen, daß im Ausgangsprodukt die  $(\text{MnOOH})_{4-2n_0}$ -Gruppen durch eine Art Epitaxie in der Ramsdellit-artigen  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ -Struktur stabilisiert sind. Bei der Reduktion bilden sich dazu parallel die  $(\text{MnOOH})_{4-2n}$ -Gruppen, die zu Manganit übergehen, überwiegend im Innern und nicht an der Oberfläche, wo doch die sauren OH-Gruppen des Ausgangsproduktes an der Oberfläche liegen.

Die  $(\text{MnOOH})_{4-2n_0}$ -Gruppen des Ausgangsproduktes können auch noch weiter reduziert werden unter Bildung von  $\text{Mn}^{2+}$ . Auf jeden Fall verschwinden auch diese Gruppen vom Typus Groutit. Man kann sogar annehmen, daß die in die Lösung übergehenden  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wenigstens zum größten Teil von der Reduktion der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen der Groutit-artigen Gruppen herrühren.

Das Vorhergehende scheint gut übereinzustimmen mit den von LABAT und GABANO<sup>19</sup> beobachteten paramagnetischen Veränderungen eines Braunsteins im Laufe einer chemischen Reduktion. Auch das effektive magnetische Moment steigt plötzlich an bei ungefähr den gleichen  $n$ -Werten. Das Ansteigen der gegenseitigen Wirkungen zwischen benachbarten paramagnetischen Ionen weist auf ein Auftreten einer antiferromagnetischen Struktur hin, denn das effektive Moment steigt ebenfalls an bei gleichzeitigem Abschwächen der Reaktivität.

Demnach lägen also gleichzeitig eine plötzliche Änderung des Gitters und ein starkes Abfallen der Reaktivität vor.

Vom elektrochemischen Gesichtspunkt aus gesehen, hängt das Redox-Potential der Reaktion (13) vom pH-Wert ab, gemäß

$$(14) \quad U_h = U_{0h} - 0,06 \text{ pH},$$

worin das Normalpotential  $U_{0h}$  eine Funktion der chemischen Standard-Potentiale der Reaktionsglieder und folglich der chemischen Potentiale ist.

$$\mu_{0(\text{ox})} \text{ von } \text{MnO}_{2n_0-3} (\text{MnOOH})_{4-2n_0}, m \text{ H}_2\text{O}$$

$$\mu_{0(\text{red})} \text{ von } \text{MnO}_{2n-3} (\text{MnOOH})_{4-2n}, m \text{ H}_2\text{O}$$

sowie des Ausdrucks  $m_0 - m$  seinerseits abhängig vom Hydratationszustand des Ausgangs-Dioxids und des reduzierten Endproduktes.

Die Kenntnis von  $\mu_{0(\text{ox})}$  und  $\mu_{0(\text{red})}$  wäre also vorauszusetzen. Nun können diese beiden Größen mittels thermodynamischer Betrachtungen<sup>35</sup> berechnet werden. Aus-

gangspunkt bilden die theoretischen Darlegungen von VETTER<sup>33</sup> über die Metalloxide.

Vom kinetischen Gesichtspunkt müßte die zeitliche Variation von  $n$  z. B. bei gleichbleibender Stromstärke verfolgt werden. Dieses bedeutende Gebiet scheint bisher noch nicht erforscht worden zu sein. Wir haben jetzt in dieser Richtung Versuche unternommen. Wir hoffen, durch diese Untersuchungen u. a. zu dem Austauschstrom  $i_0$  des Dioxids zu gelangen. Darauf wären wir dann in der Lage, uns mit der Reversibilität der Elektrode sowie mit dem Durchtrittskoeffizienten der Substanz zu befassen. Die Kenntnis dieser Größen ist nämlich wichtig, wenn wir die eigentliche absolute Reaktivität errechnen wollen, können wir doch diese Reaktivität mit dem Austauschstrom und dadurch mit der Geschwindigkeitskonstante in Verbindung bringen.

Desgleichen können wir über den Durchtrittskoeffizienten zu den anderen Größen gelangen wie Fermi-Niveau der Oberfläche, also auch zum elektrischen Innenpotential und zum elektrischen Oberflächenpotential, zur Austrittsarbeit, mit Hilfe ähnlicher Betrachtungen wie die weiter oben erörterten.

Gleichzeitig können wir die Größen ermitteln, die mit dem Diffusionskoeffizienten der Wasserstoff-Ionen im Festkörper verknüpft sind. Deshalb glauben wir, daß es neben den Arbeiten von J. J. COLEMAN<sup>6</sup>, von BROUILLET und Mitarbeiter<sup>8</sup>, von GABANO und Mitarbeiter<sup>3</sup> wichtig wäre, den absoluten Wert dieses Koeffizienten theoretisch zu berechnen, wie wir es jetzt auch unternommen haben<sup>23, 36</sup>.

#### Das Problem der elektrochemischen und katalytischen Reaktivität

Die Mechanismen der Reduktion scheinen uns eng verknüpft zu sein gerade mit denjenigen, durch die eine Steigerung der anfänglichen Reaktivität hervorgerufen wird.

Die hohe Reaktivität wurde aber hauptsächlich mit sehr empirischen Mitteln erreicht<sup>25, 26, 27</sup>.

Wir denken, daß es heute möglich wäre, sich auf besser begründete Betrachtungen zu stützen.

Wir müssen dabei folgende Ziele anstreben:

- dem Produkt einen protonisch sauren Charakter verleihen,
- ein so hohes positives Potential wie möglich erreichen,
- also ein hohes Oxydationsvermögen verleihen.

Diese Leitgedanken können entweder durch chemische oder durch elektrochemische Methoden in die Praxis umgesetzt werden.

Es scheint uns aber viel wichtiger, danach zu trachten, diese Reaktivität mit den besonderen Eigenschaften des Festkörpers in Verbindung zu bringen. In diesem Sinne haben wir versucht, von uns früher formulierte Ansichten bezüglich der aktiven Zustände des Festkörpers genauer zu begründen.

Gestützt auf die theoretischen Studien von GOODENOUGH<sup>38</sup> über  $\text{TiO}_2$ , haben wir das Energiediagramm für  $\beta\text{-MnO}_2$  aufgestellt<sup>30</sup>. Es basiert auf der Theorie des Kristallfeldes. Allerdings muß man dabei die bandenförmige Erweiterung des  $e_g$ -Niveaus berücksichtigen, womit der Beweglichkeit der Träger Rechnung getragen wird.

Es ist klar, daß dieses Schema nur angenähert ist; aber für  $\gamma\text{-MnO}_2$  ist es unzutreffend, weil man ja alle Liganden –  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  – in Betracht ziehen und auch die Anwesenheit von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen sowie die Lücken an  $\text{Mn}^{4+}$ <sup>39, 40</sup> berücksichtigen müßte.

Übrigens darf man auch nicht vergessen, daß es sich bei den elektrochemischen Vorgängen um Phasengrenzerscheinungen handelt. Deshalb müssen nicht nur die räumlichen Strukturen, sondern vor allem auch die Oberflächenstrukturen untersucht werden. Dabei kommen uns besonders die bekannten Daten über die Vorgänge der heterogenen Katalyse zunutze.

Um die Überspannungen am Oxid zu erniedrigen und dadurch die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen zu erhöhen, muß man auf das Fermi-Niveau der Oberfläche des Festkörpers einwirken können.

Wir haben bereits erörtert, daß es sich bei der Reduktion des Oxids vor allem um eine Reduktion der  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen in fester Phase handelt.

Wenn wir von den Elektronentheorien der Katalyse und besonders von den Ansichten WOLKENSTEINS ausgehen, wird uns klar, daß es von Vorteil ist, ein Sinken des Fermi-Niveaus der Oberfläche herbeizuführen. Das kann z. B. durch gezielte Verunreinigungen geschehen. Die OH-Gruppen können wahrscheinlich diese Rolle übernehmen, denn sie haben ja die Gegenwart von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen an der Oberfläche zur Folge.

*Nun ist es bekannt, daß die aktiven Oxide weniger leitfähig sind als ein fast inaktives  $\beta\text{-MnO}_2$ . Das läßt sich durchaus erklären durch die Gegenwart von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen in den  $\beta$ -Dioxyden. Die Verminderung der Leitfähigkeit durch die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen muß aber von einem Sinken des Oberflächen-Fermi-Niveaus begleitet sein.*

LANÇON<sup>21</sup> hat in unserem Laboratorium Versuche über die Halbleitfähigkeit von  $\beta$ -Braunstein mit Zusätzen von  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  und  $\text{Fe}^{+++}$  durchgeführt. Diese Versuche haben bewiesen, daß die Leitfähigkeit abnimmt, was für Halbleiter des  $n$ -Typs bei «dopierenden» Zusätzen charakteristisch ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den Regeln von HAUFFE überein. Da die Aktivierungsenergie höher ist und bei annähernd 0,5 eV liegt, entspricht das einer Senkung des Fermi-Niveaus. Dieses letztere nähert sich also dem Valenzband.

Hinzu kommt noch, daß das Einführen von  $\text{Mn}^{3+}$  als Verunreinigung die Diffusionsgeschwindigkeit in der festen Phase steigert, was die Bedeutung dieser Ionen im Oxid erkennen läßt.

Aus all diesen Bemerkungen geht hervor, daß für eine gesteigerte Reaktivität gleichzeitig zwei Bedingungen erfüllt sein müssen:

- Ein aktives Oxid muß notwendigerweise saure OH-Gruppen aufweisen. Das ist zwar notwendige Voraussetzung, genügt aber noch nicht, wie bereits früher gezeigt wurde<sup>41</sup>.
- Eine weitere Voraussetzung besteht darin, daß diese OH-Gruppen die Gegenwart von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen mit sich bringen. Diese haben die Verminderung der Leitfähigkeit zur Folge, senken das Fermi-Niveau und spielen die Rolle von Akzeptoren. Diesen Ionen entsprechen viel zahlreichere Akzeptorenniveaus.

Wenn wir uns darauf beschränken, Ionen mit einer Wertigkeit kleiner als 4 einzuführen, ohne die entsprechenden sauren OH-Gruppen, so beobachten wir keine besondere Reaktivität.

Eine theoretische Erklärung für diese Feststellung haben wir vorläufig noch nicht.

Bei einer Einführung von Ionen mit einer kleineren Wertigkeit als 4 in das Kristallgitter, unter gleichzeitiger Bildung von sauren OH-Gruppen, können wir allgemein eine gesteigerte Reaktivität erwarten.

Einige unserer früheren Ergebnisse, die bisher nicht veröffentlicht wurden<sup>41</sup>, scheinen dies zu bestätigen, aber wir müßten diese Untersuchungen wieder aufgreifen, da sie damals auf zu elementarer Basis durchgeführt wurden.

Wir glauben also, daß man diese Betrachtungen bei der Entwicklung von verbesserten Aktivierungsverfahren berücksichtigen sollte. Natürlich können wir nicht im voraus entscheiden, welche Ionen sich am günstigsten auswirken werden. Man kann z. B. an  $\text{Li}^+$  denken, das auch bei Nickeloxiden wirksam ist.

Andere Ionen, wie  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  usw., können ebenfalls in Betracht gezogen werden. Wir haben bisher ihre Einwirkung auf die Struktur bei der Thermolyse von Mangan-Nitrat untersucht<sup>42</sup>. Auch bei den Methoden durch Disproportionierung von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in sauren Medien hatten wir früher schon Versuche unternommen, die aber nicht sehr ausgedehnt waren und die wir jetzt von neuem aufgegriffen haben, um die Mechanismen der Dismutationen und die Kinetik dieser Reaktionen zu studieren<sup>43, 44</sup>.

Wir glauben, daß einige der hier wiedergegebenen theoretischen Betrachtungen sich auch auf andere Substanzen als Braunstein anwenden lassen. Sie sollten es erlauben, neue Wege zu finden für die Verbesserung der elektrochemischen Energie-Umwandlungszellen, deren Elektroden aus solchen Stoffen bestehen oder in welchen diese Substanzen als Oxydations- oder Reduktionskatalysatoren wirken.

#### Literatur

1. W. FEITKNECHT, H. R. OSWALD und U. FEITKNECHT-STEINMANN, *Helv. Chim. Act.* 43 (1960) VIII, 239.
2. J. BRENET, Réunion du CITCE, Madrid 1956, C. R. CITCE, Ed. Butterworth, Londres 1957.
3. G. COEFFIER und J. BRENET, *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 2835.
4. J. P. BRENET, Réunion CITCE, Amsterdam 1958, *Electrochim. Acta* 1 (1959) 231.

5. L. BALEWSKI und J. BRENET, *Electrochem. Techn.* 5 (1967) 527.
6. J. J. COLEMAN, *J. Trans. Electrochem. Soc.* 90 (1946) 545.
7. A. B. SCOTT, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 941.
8. P. BROUILLET, A. GRUND, F. JOLAS und R. MELLET, 3<sup>e</sup> Symposium Batteries, Brighton 1964, Ed. Pergamon Press, 1965.
9. J. BRENET und A. HERAUD, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 228 (1959) 1487.
10. O. GLEMSEMER und H. MAISIECK, *Naturwiss.* 44 (1957) 614.
11. J. BRENET und A. M. BRIOT, *Rev. Gén. Electr.* 61 (1952) 405.
12. J. BRENET und A. M. BRIOT, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 232 (1951) 521.
13. R. VIGNAUD und J. BRENET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 257 (1963) 3362.
14. K. LE TRAN und J. BRENET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 261 (1967) 1517.
15. K. LE TRAN, *J. Chim. Physique* 64 (1967) 6, 922.
16. J. BRENET, P. CHARTIER, M. T. DOTT, M. GROSS, K. LE TRAN und K. TRAORE, CITCE 1967, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 2167.
17. J. AMIEL, J. BRENET und G. RODIER *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 227 (1948) 60.
18. S. GHOSH und J. BRENET, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67 (1963) 723.
19. J. LABAT und J. P. GABANO, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 264 (1967) 164.
20. J. BRENET, J. P. GABANO und L. SEIGNEURIN, *C. R. IUPAC, Paris* 1957, Ed. Sedes, Paris 1958.
21. J. BRENET und R. DECLERCK, Symposium "Reactions of Solids", Madrid 1956, Ed. Madrid 1958.
22. P. LANÇON, J. P. CHEVILLOT und J. BRENET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 258 (1964) 644.
23. J. J. LARAGNE, These Doctorat 3<sup>e</sup> cycle, Strasbourg 1968.
24. Ref.<sup>32</sup>.
25. J. BRENET, Plis cachetés déposés (non publiés) à l'Académie des Sciences, Paris, n° 13 408 (janvier 1955) et n° 12 847 (11 juni 1951).
26. J. BRENET, Brevet français n° 1525 333 (1967).
27. Piles Wonder (Invention: J. BRENET), Brevet français, n° 1 306 706 (1961).
28. J. BRENET, 4<sup>e</sup> Symposium Batteries, Brighton 1964, Ed. Pergamon Press, 1965.
29. L. BALEWSKI, J. BRENET, G. COEFFIER und P. LANÇON, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 260 (1965) 106.
30. J. BRENET, *Power Sources Symposium, Brighton 1966, Batteries*, Ed. Collins, 1967.
31. J. P. GABANO, M. MORIGNAT, E. FIALDES, B. EMERY und J. F. LAURENT, *Z. physik. Chem. N. F.* 46 (1965) 5.
32. J. J. LARANGE und J. BRENET, *Bull. Soc. Chim. France* 9 (1968) 3499.
33. K. J. VETTER und N. JAEGER, CITCE Moscou 1963, *Electrochim. Acta* 4 (1966) 401.
34. P. BROUILLET, A. GRUND, F. JOLAS und M. MILLET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 257 (1963) 3390.
35. J. P. GABANO, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 264 (1967) 262.
36. J. J. LARAGNE und J. BRENET, Assemblée générale de la Société de Chimie de France, mai 1968, *Bull. Soc. Chim. France*, sous presse.
37. J. BRENET und A. M. MOUSSARD, Congrès "Reactions of Solids", Gotteborg 1952, Ed. Gotteborg, 1954.
38. J. B. GOODENOUGH, *Bull. Soc. Chim. France* 4 (1965) 1200.
39. J. BRENET, *C. R. Acad. Sci.* 231 (1950) 543.
40. J. BRENET, A. GRUND und A. M. MOUSSARD, CITCE, Stockholm 1953, *Rev. Gén. Electr.* 64 (1955) 513.
41. Pli cacheté n° 13342, déposé à l'Académie des Sciences, Paris (non publié), le 21 juin 1954. J. BRENET und A. GRUND, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 242 (1956) 2343.
42. J. BRENET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 247 (1958) 783.
43. H. PUROL, A. NOWACKI und J. BRENET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 267 (1968) 429.
44. J. BRENET, H. PUROL und A. NOWACKI, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 267 (1968) 1749.