

Die kathodische Reduktion von Ozon in alkalischen Elektrolyten

Von

Christoph Fabjan*

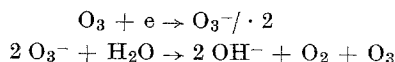
Aus dem Institut für Technische Elektrochemie der
Technischen Hochschule Wien, Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Dezember 1974;
in endgültiger Form am 10. Februar 1975)

The Cathodic Reduction of Ozone in Alkaline Electrolytes

The cathodic reduction of ozone according to the overall reaction $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$ was studied on bright platinum electrodes in KOH electrolytes. The rest potentials deviate from the theoretical values by — 300 to — 350 mV. They are determined by a mixed potential mechanism involving anodic evolution of O_2 and cathodic reduction of O_3 as half reactions. Steady-state polarization measurements were carried out. Extrapolation of Tafel-lines to zero overvoltage and the determination of the charge transfer resistance give current densities at the rest potential, which are analogous to exchange current densities. A single electron transfer reaction is found to be the rate controlling step, which is occurring twice for the reduction of one molecule of ozone. A cathodic reaction order of approximately zero is evaluated with respect to OH^- -ion concentration. The reaction mechanism is proposed according to



which is consistent with experimental data.

Über die elektrochemischen Eigenschaften von Ozon wird in der Literatur nur wenig berichtet¹. Untersuchungen an der Ozonelektrode haben sich in den meisten Fällen auf Messungen der Potentiale an Elektrodenmaterialien, wie Platin, Iridium etc., in verschiedenen Elek-

* Herrn Prof. Dr. *Richard Kieffer* zu seinem 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

trolyten beschränkt, während die Kinetik und der Mechanismus der Reaktion bisher nicht Gegenstand entsprechender Untersuchungen waren²⁻⁵.

Das aus thermodynamischen Daten berechenbare Normalpotential beträgt in alkalischer Lösung ($a_{\text{OH}^-} = 1$) gemäß einer Elektrodenbruttoreaktion $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{OH}^- + 1,24 \text{ V}$. Für das Elektrodenpotential dieser Reaktion gilt nach der *Nernstschen* Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{O}_3}^{1/2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{OH}^-}}.$$

Unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten

$$\left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_p = -1,31 \text{ mV grad}^{-1}$$

erhält man bei 0 °C +1,266 Volt. (In saurem Elektrolyten liegt der Wert für die Elektrodenreaktion $\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bei +2,076 V.) Die Ozonelektrode kann als Gaselektrode oder genauer als Redoxelektrode bezeichnet werden. In der elektrochemischen Spannungsreihe existieren nur wenige Systeme, wie z. B. die Fluorelektrode oder atomarer Sauerstoff/Wasser, deren Oxidationspotentiale mit +2,87 bzw. +2,4 V das der Ozonelektrode übertreffen. Einem reversiblen Reaktionsablauf an der Ozonelektrode stehen infolgedessen grundsätzliche Schwierigkeiten gegenüber: einerseits verursachen die stark positiven Potentiale Korrosion, d. h. anodische Auflösung der meisten Elektrodenmaterialien, andererseits kann im betreffenden Potentialbereich auch eine Reaktion des wäßrigen Elektrolyten erfolgen. Diese Vorgänge führen in allen Fällen zur Ausbildung von Mischpotentialen, die vom theoretischen Wert der Ozonelektrode abweichen.

Die Eigenschaften von Ozon

Das Ozonmolekül weist eine wesentlich geringere Stabilität als Sauerstoff auf. In der Gasphase wird aber bei Abwesenheit von Katalysatoren unter Normalbedingungen kein merklicher Zerfall beobachtet¹.

Während Ozon in sauren Elektrolyten ausreichende Beständigkeit aufweist, tritt in alkalischer Lösung ein durch OH-Ionen katalysierter Zerfall auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dabei mit steigendem pH-Wert zu⁶. Dieser homogene Zerfall erlaubt die Durchführung elektrochemischer Messungen mit ausreichender Genauigkeit grundsätzlich nur im schwach alkalischen Bereich bis zu einem

pH-Wert von ungefähr 10,5. Bei höherer OH^- -Konzentration sinkt der Partialdruck des Ozons beim Einleiten des Reaktionsgasgemisches in den Elektrolyten so beträchtlich, daß ausreichende Verläßlichkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate nicht mehr gewährleistet sind. In konzentrierter Alkalihydroxidlösung wird Ozon augenblicklich zerstört, Literaturangaben über eine zunehmende Beständigkeit von Ozon in konzentrierten Laugen sind nicht zutreffend.

Der Mechanismus des homogenen Zerfalls ist nicht vollständig geklärt, die Resultate verschiedener Untersuchungen weichen voneinander ab. Wesentlich ist der katalytische Effekt der Hydroxylionen⁶⁻⁸. Beim Einleiten reiner O_2/O_3 -Gemische in alkal. oder neutrale Lösungen ändert sich deren pH-Wert nicht. Eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. eine Erhöhung der Beständigkeit von Ozon, kann durch eine Senkung der Arbeitstemp. erreicht werden.

Die hohe Reaktionsfähigkeit des Ozons könnte theoretisch die Bildung radikalischer Produkte bei einer Reaktion mit dem wäbr. Elektrolyten verursachen^{6, 9}. Hinweise auf solche Nebenreaktionen wurden im Rahmen der Untersuchungen an der Ozonelektrode nicht gefunden. Die Löslichkeit von Ozon in wäbr. Elektrolyten übertrifft diejenige von Sauerstoff etwa um das Zehnfache, der geringe Gehalt von 1—5 Vol% im Reaktionsgemisch läßt trotzdem nur geringe Konzentrationen zu¹⁰.

Die Erzeugung des Ozons erfolgte nach der Methode der stillen Entladung im Hochspannungswechselfeld in einem Laborozonisator. Das Gerät lieferte beim Einsatz von reinem O_2 und einem Gasdurchsatz von 2 l/Stde. ein Gasgemisch, das maximal etwa 6 Vol% O_3 enthielt.

Versuchsapparatur und Meßmethodik

Die Messungen erfolgten in einer üblichen elektrochemischen Zelle, wobei alle Verbindungen aus Glasschliffen oder Teflon bestanden. Trotzdem enthielt das Reaktionsgas auch nach sorgfältiger Reinigung des eingesetzten Flaschensauerstoffes immer Spuren von CO_2 , deren Ursprung nicht einwandfrei festgestellt werden konnte. Wahrscheinlich ruft die Oxidation geringer Reste organischer Verunreinigungen an den Verbindungen und Klebestellen der Entladungsröhren durch Ozon das Auftreten der minimalen CO_2 -Anteile hervor. Die Messungen in schwach alkalischen, ungepufferten Lösungen werden durch die Anwesenheit von CO_2 beträchtlich erschwert, da mit einer kontinuierlichen Bildung von Carbonat bzw. Bicarbonat gerechnet werden muß und dementsprechend die pH-Werte in stärker saures Gebiet verschoben werden.

Eine Entfernung der störenden CO_2 -Spuren konnte durch Einschaltung eines mit verd. eisgekühlter $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung gefüllten Absorptionsgefäßes vor die Meßzelle erreicht werden. Allerdings muß dadurch ein zusätzlicher Verlust an O_3 infolge des in alkalischem Medium ablaufenden Zerfalls in Kauf genommen werden.

Die elektrochemische Reaktion wurde an blanken zylindrischen Platinstäben von 2 mm Durchmesser und einer freien geometrischen Oberfläche von etwa 1,85 cm² studiert. Die angegebenen Werte der Stromstärke be-

ziehen sich in allen Fällen auf diese Fläche. Als Bezugs elektrode kam die gesätt. Kalomelektrode (*GKE*) zum Einsatz, als Gegenelektrode diente ein Platinstab. Alle Versuche wurden bei 0 °C durchgeführt, um die Zerfallsgeschwindigkeit von O₃ in alkal. Medium zu verringern. Die Elektrolyte bestanden aus 0,25*M*-K₂SO₄-Lösungen von annähernd konstanter Ionenstärke, wobei der gewünschte pH durch Zugabe von KOH eingestellt wurde. Sämtliche Lösungen wurden aus p. A. Reagentien und bidestilliertem Wasser bereitet.

Obwohl eingeschleppte CO₂-Spuren — wie bereits erwähnt — zu einer Verschiebung des pH-Wertes der ungepufferten Lösungen führen, wurde auf den Einsatz anorganischer Puffer verzichtet; die voneinander abweichende Elektrolytzusammensetzung solcher Lösungen kann Doppelschichteffekte hervorrufen und damit zu Fehlresultaten führen.

Eine Reaktion der sulfathaltigen Elektrolyte mit O₃, die zur Bildung beständiger Peroxoprodukte führen könnte, wurde in keinem Fall nachgewiesen¹¹.

Die Abnahme der Ozonkonzentration im Gasgemisch infolge des homogenen Zerfalles in alkal. Lösungen hängt bei konstanter Temperatur von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, d. h. der Verweilzeit, der Höhe der Elektrolytschicht und dem pH der Lösung ab.

Die Versuchsbedingungen wurden stets so gewählt, daß der O₃-Gehalt des aus der Meßzelle entweichenden Gasstromes annähernd konstant blieb. Da die Eintauchtiefe der Elektroden relativ gering ist, kann in diesem Fall der Partialdruck des Ozons an der Elektrodenoberfläche als ungefähr konstant angenommen werden. Allerdings ließ sich der Einfluß des Partialdruckes auf die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion unter diesen Bedingungen nicht mit ausreichender Genauigkeit erfassen. Die elektrochemischen Messungen bestanden im wesentlichen in der Aufnahme stationärer galvanostatischer Stromdichte—Potentialkurven.

Die analyt. Bestimmung des O₃-Gehaltes der Gasphase erfolgte durch Absorption in alkal. KJ-Lösung und anschließende Titration des ausgeschiedenen Jods in saurem Milieu.

Die experimentellen Ergebnisse

Die Ruhepotentiale (R. P.)

Die Ruhepotentiale der Ozonelektrode liegen in alkalischem Elektrolyten an blankem Platin um etwa 300—350 mV negativer als die theoretischen Werte. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse erweist sich bei pH 7—11 als zufriedenstellend. Das stromlose Potential nimmt bei 0° im Mittel um 50—54 mV pro pH-Einheit bei wachsender Alkalität ab. Dieser Zusammenhang wird auch im sauren Bereich gefunden (Abb. 1).

Aus den bereits dargelegten Gründen führt die Untersuchung des Zusammenhanges von Partialdruck des Ozons und Ruhepotential zu keinen eindeutigen Resultaten.

Die Ozonelektrode erweist sich unter den beschriebenen Bedingungen als stark irreversibles System, das als Mischelektrode aufgefaßt werden muß.

Die Lage der Ruhepotentiale wird daher durch den Verlauf der anodischen und kathodischen Teilstrom—Spannungskurven bestimmt, die den verschiedenen und gleichzeitig ablaufenden elektrochemischen Reaktionen zuzuordnen sind. Die Mischpotentialtheorie nach *Wagner* und *Traud*¹² erlaubt eine Deutung des gefundenen Sachverhaltes durch Diskussion der in Frage kommenden anodischen und kathodischen Teilstromreaktionen.

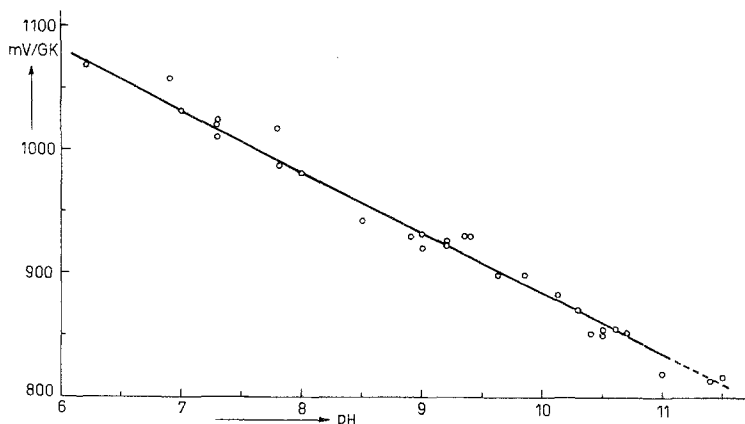


Abb. 1. Abhängigkeit der Ruhepotentiale vom pH-Wert der Elektrolyte. ~ 50 mV/pH-Einheit, $p_{\text{O}_3} = 0,015$ (1,5 Vol%), $t = 0^\circ\text{C}$

Die anodischen Teilstromreaktionen

Bei einem Elektrodenpotential von + 1,6 bis + 1,7 V gegen die Wasserstoffelektrode im gleichen Medium muß mit der Existenz eines geschlossenen elektronenleitenden Filmes von chemisorbiertem Sauerstoff an der Platinoberfläche (Pt—O) gerechnet werden.

Dabei wird Pt—O in einer potentialabhängigen Reaktion nach $\text{Pt} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Pt—O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}$ ab etwa + 0,9 V gebildet^{13, 14}. Ferner besteht die Möglichkeit des Auftretens von PtO_2 an der Elektrode.

An dieser oxidischen Deckschicht läuft die anodische Sauerstoffentwicklung trotz der hohen Überspannung dieser Reaktion bereits mit merklicher Geschwindigkeit nach der Bruttoreaktion $2 \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}$ ab.

Eine anodische Korrosionsreaktion des Elektrodenmaterials Platin kann im betreffenden pH-Bereich als Teilstromreaktion ausgeschlossen werden. Dies läßt sich an Hand thermodynamischer Berechnungen zeigen¹⁵.

Als *kathodische Teilstromreaktion* ist in dem in Frage stehenden Potentialgebiet von +1,7 bis +1,2 V gegen die Wasserstoffelektrode ausschließlich die Reduktion von Ozon nach $O_3 + H_2O + 2e \rightarrow O_2 + 2OH^-$ in Betracht zu ziehen. Das Verhalten der Mischelektrode wird damit in überwiegendem Maße durch anodische Sauerstoffab- scheidung und kathodische Ozonreduktion als Teilstromreaktionen charakterisiert.

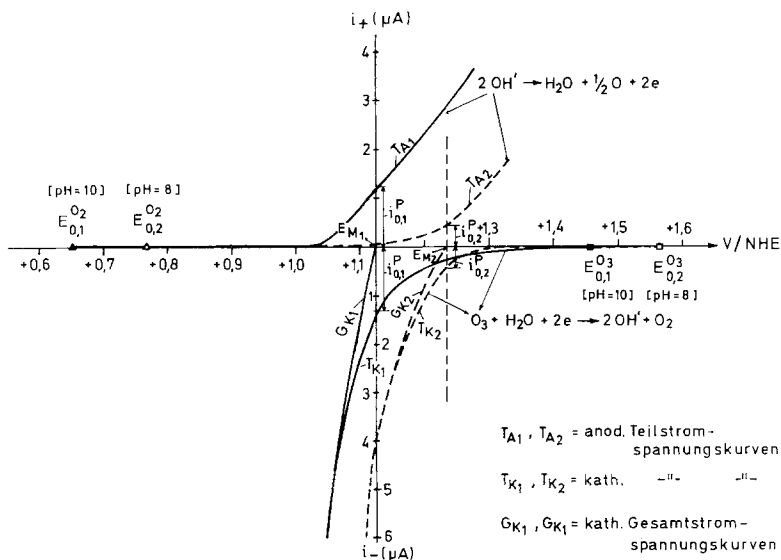


Abb. 2. Schematische Darstellung des Prinzips der Addition der Teilstromspannungskurven zur Gesamtstromspannungskurve für die Ozon-Mischelektrode

Eine Änderung des pH-Wertes des Elektrolyten um eine Einheit ruft für jede der beiden Teilstromreaktionen gemäß der *Nernstschen* Gleichung eine Verschiebung des reversiblen Potentials von etwa 54 mV bei 0 °C hervor. Die experimentell beobachtete Abhängigkeit der *R. P.* der Mischelektrode vom pH der Lösungen ist leicht verständlich, wenn vorausgesetzt wird, daß die für den Verlauf der verschiedenen Teilstromspannungskurven bestimmende Elektrodenpolarisation in ähnlicher Weise durch die Alkalität des Elektrolyten beeinflusst wird (Abb. 2).

Die stationären Stromdichte—Potentialkurven

Während an Hand des Studiums der Ruhepotentiale Rückschlüsse auf die potentialbestimmende Reaktion gezogen werden können,

liefern stationäre Messungen Aufschluß über wichtige kinetische Parameter, die Aussagen über den Mechanismus der Bruttoreaktion erlauben.

Dabei werden im allgemeinen nur die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge der Bruttoreaktion ermittelt, rasch ablaufende Prozesse können nicht erfaßt und intermediär auftretende Produkte von kurzer Lebensdauer nicht eindeutig identifiziert werden. Die Aufnahme der Strom—Spannungskennlinien erfolgt sinnvoll nur in einem pH-Bereich von 7 bis etwa 10,5. Bei höheren OH^- -Konzentrationen verläuft der

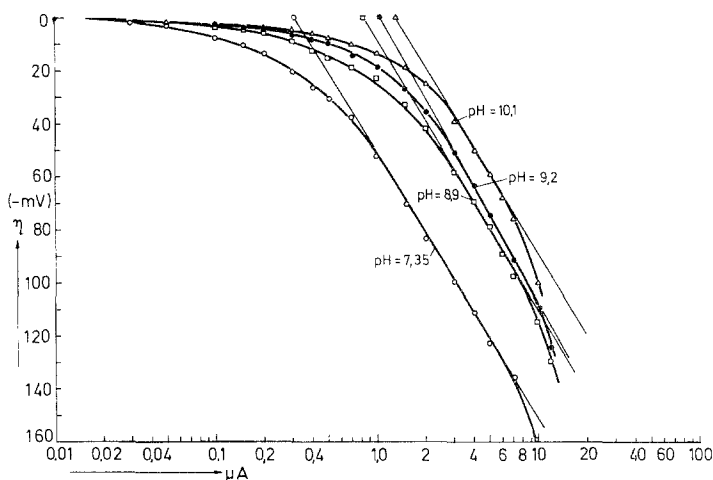


Abb. 3. Tafelbereiche der Strom—Spannungskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert der Elektrolyte; $p_{\text{O}_3} = 0,015$, $t = 0^\circ\text{C}$

homogene Ozonzerfall mit beträchtlicher Geschwindigkeit, so daß schon bei relativ geringer Belastung mit verstärkt auftretender Konzentrationspolarisation gerechnet werden muß. Eine merkliche Beeinträchtigung der Messungen im sehr schwach alkalischen Gebiet infolge einer Zunahme des pH-Wertes im Elektrodenfilm bzw. an der Doppelschicht bei höherer kathodischer Stromdichte konnte nicht beobachtet werden.

Die Stromdichte—Potentialkurven waren in ausreichendem Maße reproduzierbar, wenn die Bedingung der Konstanz des pH-Wertes des Elektrolyten erfüllt war (Abb. 4).

Bei der kathodischen Reduktion von Ozon treten in allen Fällen charakteristische Tafelbereiche auf, die sich ungefähr über eine Zehnerpotenz der Belastung erstrecken. Ihre Neigung (b -Wert) liegt zwischen 100 und 120 mV (pro Dekade). Der Durchtrittsfaktor α beträgt dementsprechend etwa 0,5 (Abb. 3).

Während besonders in stärker sauren Elektrolyten gut ausgeprägte Diffusionsgrenzströme beobachtet werden können, sind diese in schwach alkalischen Lösungen weniger deutlich ausgebildet. Analog zu den Ergebnissen in sauren Elektrolyten kann geschlossen werden, daß im Tafelbereich nur Durchtrittspolarisation wirksam wird, d. h. der Ladungsaustausch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt²². Unter den beschriebenen Bedingungen geht an der Elektrode ausschließlich die Reduktion von Ozon im Gemisch

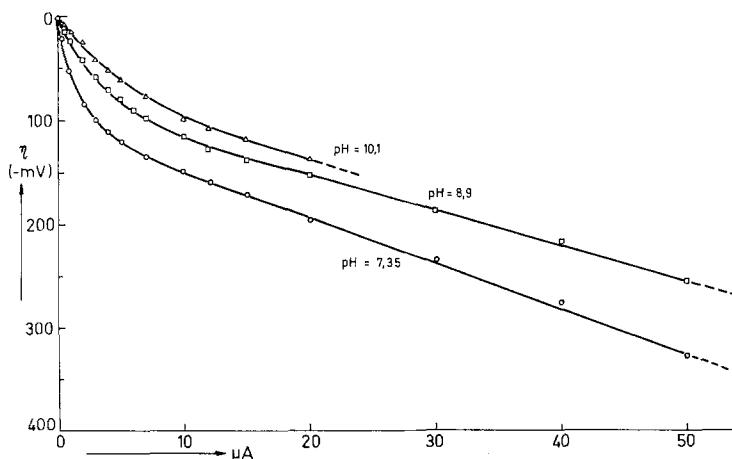


Abb. 4. Stromspannungs(polarisations)kurven in verschiedenen Lösungen
 $p_{\text{O}_3} = 0,015$, $t = 0^\circ\text{C}$

O_2/O_3 vor sich. Die elektrochemische Reduktion des Sauerstoffes setzt bei wesentlich höherer kathodischer Polarisation ein.

Es zeigte sich, daß der qualitative Verlauf der Stromdichte—Potentialkurven durch den homogenen Ozonzerfall im Elektrolyten nicht beeinflusst wird. Es konnten keine Hinweise auf eine der elektrochemischen Reaktion vorgelagerte homogene Reaktionshemmung gefunden werden. Das elektrochemische Verhalten der Elektrode entspricht bei Zunahme der Alkalität des Elektrolyten dem einer Ozon-elektrode von vermindertem Partialdruck. Während des homogenen Zerfalls von Ozon gelangen keine elektrochemisch wirksamen Reaktionsprodukte an die Elektrode.

Durch Extrapolation der Tafelgeraden auf die Polarisation Null und aus dem Anstieg der linearen Anfangsstromspannungskurve werden Stromdichten ermittelt, die formal Austauschstromdichten ($ATSD$)

entsprechen, tatsächlich aber Korrosionsstromdichten am Ruhepotential der Mischelektrode darstellen. Im Zuge der vorliegenden Ausführungen sollen diese als Pseudo-*ATSD* bzw. Pseudo-Austauschströme bezeichnet werden.

Die Werte der Pseudo-*ATSD* (i_0^P), die nach beiden erwähnten Methoden bestimmt wurden, weisen in allen Fällen eine gute Übereinstimmung auf. Dieses Resultat entspricht einem Zusammenhang, der für das Vorliegen von nur einer einzigen Durchtrittsreaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt charakteristisch ist. Da die Ozonelektrode eine Mischelektrode darstellt, kann der experimentell gefundene Zusammenhang nur unter bestimmten Voraussetzungen zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion herangezogen werden. Der Verlauf der Anfangs-Strom—Spannungskurve wird von den beiden voneinander verschiedenen Teilstromreaktionen bestimmt, während im Tafelbereich nur die kathodische Reduktion von Ozon maßgebend ist und der Einfluß der anodischen Reaktion vernachlässigbar bleibt. Die Strom—Spannungskurve wird bei Vorliegen von ausschließlicher Durchtrittsüberspannung im Bereich geringer kathodischer Polarisierung durch die Beziehung

$$i = i_0^P \left[e^{\frac{\alpha_{an} \cdot F}{RT} \eta_D} - e^{-\frac{(1 - \alpha_{ka}) \cdot F}{RT} \eta_D} \right]$$

beschrieben.

Der Einfluß der zu den kathodischen und anodischen Teilstromreaktionen gehörigen Rückreaktionen kann infolge der beträchtlichen Abweichung der *R. P.* (300—350 mV) von den thermodynamischen Gleichgewichtswerten der entsprechenden Systeme vernachlässigt werden.

$$\left(\frac{di}{d\eta} \right)_{\eta \rightarrow 0} = i_0^P \left[\frac{\alpha_{an} \cdot F}{RT} + \frac{(1 - \alpha_{ka}) F}{RT} \right] = \frac{1}{R_D}$$

Die Differentiation dieser Gleichung

$$\left(\frac{di}{d\eta} \right)_{\eta \rightarrow 0}$$

liefert obigen Ausdruck, und nach Bildung des Reziprokwertes den Durchtrittswiderstand R_D , der bei Betrachtung einer reversibel verlaufenden Reaktion infolge der Identität der α -Werte vom Durchtrittsfaktor unabhängig ist.

Ein analoges Resultat für die Ozonmischelektrode ergibt sich nur dann, wenn beide, der anodischen wie auch der kathodischen Teilstromreaktion zugeordneten α -Werte (α_{an} und α_{ka}) numerisch gleich sind. Diese Voraussetzung trifft sowohl für die kathodische

Ozonreduktion wie auch für die anodische Sauerstoffabscheidung zu. In beiden Fällen ist die Durchtrittsreaktion gehemmt und die aus der Neigung der Tafelgeraden berechneten α -Werte liegen nahe bei $0,5^{16-18}$. Die Bedingung der Übereinstimmung der Durchtrittsfaktoren ist damit in ausreichendem Maße erfüllt.

Durch Extrapolation der Tafelgeraden auf die reversiblen Ruhepotentiale werden echte *ATSD* erhalten, deren Größe bei einigen

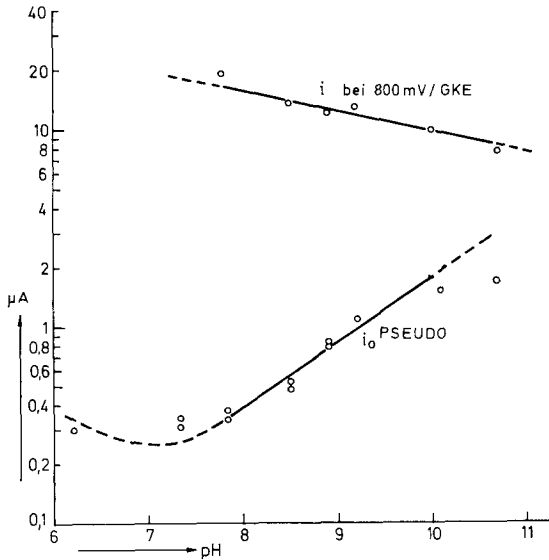


Abb. 5. Abhängigkeit des Durchtrittsstromes bei $+800 \text{ mV/GKE}$ und der Pseudo-*ATSD* vom pH-Wert der Elektrolyte $p_{\text{O}_3} = 0,015$, $t = 0^\circ \text{C}$

nA liegt. Vorausgesetzt wird bei dieser Annahme, daß beim thermodynamischen Gleichgewichtspotential dieselbe Durchtrittsreaktion wie bei einer kathodischen Polarisation von einigen hundert mV als geschwindigkeitsbestimmender Schritt abläuft. Die Werte der Pseudo-*ATSD* nehmen mit wachsender OH^- -Konzentration zu; dieses wichtige Ergebnis zeigt, daß die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reduktion von Ozon gegen den Neutralpunkt, d. h. mit sinkendem pH des Elektrolyten abnimmt (Abb. 5 und 6).

Da Untersuchungen in sauren Elektrolyten ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Wasserstoffionenkonzentration beweisen²², kann geschlossen werden, daß beim Übergang von sauren in alkalische Elektrolyte ein Wechsel des Reaktionsmechanismus erfolgt. Die Werte der *ATSD* erreichen dabei in der Gegend des Neutralpunktes ein Minimum.

Aus dem Durchtrittsstrom läßt sich bei konstantem Elektrodenpotential (d. h. Aktivierungsenergie) die kathodische Reaktionsordnung hinsichtlich der Hydroxylionenkonzentration ermitteln, für die ein Wert nahe bei 0 gefunden wird. Die Berechnung der elektrochemischen *R. O.* aus dem Zusammenhang von Pseudo-*ATSD* und OH^- -Konzentration liefert ein Resultat, das bei $-0,2$ liegt. Die kathodische Reaktionsordnung hinsichtlich der OH^- -Konzentration wird daher mit Null angenommen. Die geringe Abweichung in negativer Richtung

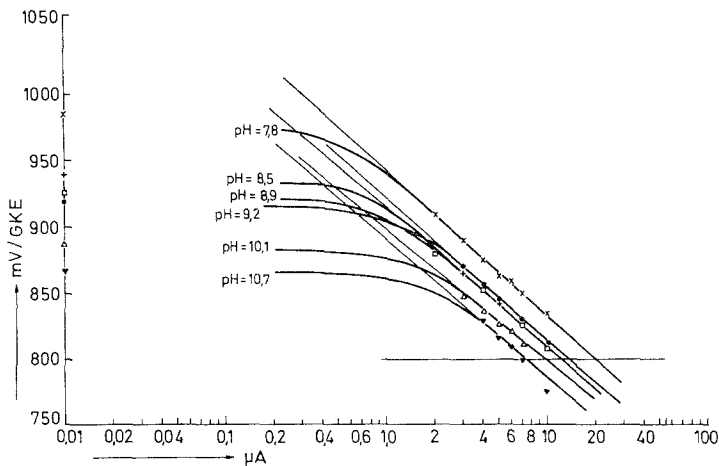


Abb. 6. Tafelbereiche der Strom—Spannungskurven zur Bestimmung der kathodischen Reaktionsordnung.
Schnitt bei $+ 800 \text{ mV/GKE}$ $p_{\text{O}_3} = 0,015$, $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

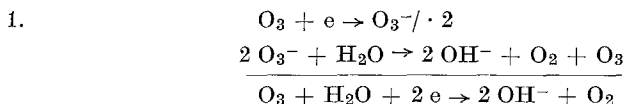
kann auf die Verringerung des O_3 -Partialdruckes an der Elektrode zurückgeführt werden, die durch anwachsende Zerfallsgeschwindigkeit mit steigender Alkalität der Lösungen verursacht wird. Die experimentell gefundene *R. O.* beweist, daß — entsprechend der eingangs formulierten Bruttoreaktion $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$ — die Hydroxylionen nicht unmittelbar an der elektrochemischen Reaktion beteiligt sind. (Dies entspricht den Erwartungen, da die Hydroxylionen nicht unter den oxidierten Substanzen der Bruttoreaktion aufscheinen.) Aus der Beziehung $z_0 - z_R = \frac{\nu \cdot z}{n}$ (s. Anhang)¹⁹ kann eine entsprechende *R. O.* hinsichtlich der OH^- -Ionen, die experimentell nicht zugänglich ist, mit $+ 1$ ermittelt werden.

Die Ermittlung der kathodischen Reaktionsordnung bezüglich des Partialdruckes von O_3 konnte im Rahmen der beschriebenen Versuche nicht durchgeführt werden, da infolge des homogenen Zerfalls

von O_3 in alkalischem Medium keine exakte Einstellung des Partialdruckes von O_3 möglich ist.

An Hand der vorliegenden experimentellen Ergebnisse kann der Mechanismus der kathodischen Reduktion von O_3 in alkalischen Elektrolyten diskutiert werden:

Aus den b -Werten der Tafelgeraden (100—120 mV) und der Übereinstimmung der Pseudo-*ATSD*, die aus dem Anstieg der Anfangsstrom—Spannungskurven und durch Extrapolation der Tafelgeraden ermittelt wurden, folgt, daß bei der Reduktion von O_3 nur *eine* Durchtrittsreaktion abläuft, die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Bruttoreaktion darstellt. Da bei der Reaktion pro Molekül O_3 zwei Ladungen ausgetauscht werden, können folgende Reaktionsmechanismen in Betracht gezogen werden:

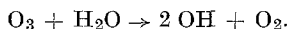


Das primär gebildete Ozonidion zerfällt in einer sehr rasch verlaufenden nachgelagerten Reaktion mit Wasser in die Endprodukte Hydroxylionen und Sauerstoff bei Rückbildung der Ausgangssubstanz Ozon. Für den Zerfall des in wäßrigem Medium unbeständigen²⁰ Ozonidions O_3^- kann ein Reaktionsablauf nach



vorgeschlagen werden.

2. Dem Ladungsdurchtritt kann eine sehr schnell verlaufende chemische Reaktion vorausgehen, wobei die an der Doppelschicht adsorbierten Wassermoleküle mit Ozon unter Bildung von OH-Radikalen reagieren:



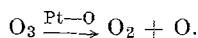
Die elektrochemische Reaktion besteht in der Aufnahme des Elektrons durch das OH-Radikal:



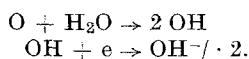
Wie bei den Untersuchungen in saurem Milieu²² lassen die Strom—Spannungskurven keinen Einfluß von Reaktionspolarisation erkennen; bei Vorliegen einer vorgelagerten chemischen Reaktion muß deren Geschwindigkeit wesentlich höher als die der anderen Teilschritte liegen. Ferner soll darauf hingewiesen werden, daß während der als anodische Teilstromreaktion gleichzeitig an anderen Reaktionszentren

der Elektrodenoberfläche ablaufenden Sauerstoffentwicklung das Auftreten von OH-Radikalen angenommen wird.

3. Als schnell verlaufende vorgelagerte Reaktion kommt schließlich der heterogene Zerfall von Ozon am katalytisch aktiven Elektrodensubstrat Platin in Frage



Der intermediär entstehende atomare Sauerstoff leitet dann die elektrochemische Reaktion ein:



Der Reaktionsweg führt über eine zweite, dem Ladungsaustausch vorgelagerte Reaktion unter Bildung von OH-Radikalen.

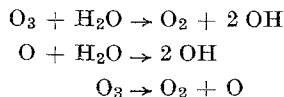
Die Formulierung des Reaktionsmechanismus unter Einbeziehung des heterogenen Zerfalls von Ozon ist ferner durch die Annahme der Bildung von PtO₂ nach Pt—O + O₃ → PtO₂ + O₂ und dessen anschließender elektrochemischer Reduktion denkbar.

In allen Fällen stellt nur eine Durchtrittsreaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang der Bruttoreaktion dar.

Die Kenntnis der kathodischen und anodischen Reaktionsordnungen aller an der Bruttoreaktion beteiligten Substanzen erlaubt eine eindeutige Bestimmung der Species, die unmittelbar am Ladungsaustausch teilnehmen²¹. Da nur die Reaktionsordnung hinsichtlich der OH⁻-Konzentration experimentell zugänglich ist, können an Hand dieses Resultates keine endgültigen Aussagen über den tatsächlichen Reaktionsmechanismus getroffen werden. Das Vorliegen von nur *einer* Durchtrittsreaktion und die Ergebnisse der Untersuchungen in sauren Elektrolyten²² lassen jedoch den Schluß zu, daß die Ozonelektrode auch im alkalischen Milieu ein kompliziertes Reaktionssystem darstellt, an dem chemische Gleichgewichte mit intermediär auftretenden Reaktionsprodukten beteiligt sind.

Die Annahme weiterer Zwischenprodukte bei der Formulierung des Reaktionsmechanismus führt zu Bruttogleichungen, die von der Reaktion $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{O}_2$ als potentialbestimmendem Vorgang abweichen. Auf Grund der experimentellen Daten muß die Gültigkeit dieser Gleichung als bewiesen angesehen werden.

Thermodynamische Berechnungen zeigen, daß unter den drei in Frage stehenden Reaktionen



der Ablauf der ersten bei den angeführten Versuchsbedingungen am wenigsten begünstigt erscheint; in keinem Fall liegt das entsprechende Gleichgewicht auf der Seite der radikalischen Produkte. Eine sehr rasche Einstellung des Gleichgewichtes am katalytisch aktiven Elektrodensubstrat Platin ist allerdings nicht auszuschließen. Da bei 0 °C auch die Existenz von Reaktionspolarisation nicht nachzuweisen ist und weder eine merkliche Reaktion von O₃ mit dem wäßrigen Elektrolyten noch ein deutlicher Zerfall von O₃ an Platin beobachtet werden konnte, stützen die experimentellen Tatsachen die Annahme des an erster Stelle beschriebenen Reaktionsweges.

Frau Dipl.-Ing. I. Zelsacher möchte ich für ihre wertvolle Mithilfe bei der experimentellen Durchführung der Untersuchungen meinen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

1. Die Ruhepotentiale der Ozonelektrode liegen in alkalischen KOH-Elektrolyten an blankem Platin bei 0 °C um 300—350 mV negativer als die reversiblen Gleichgewichtswerte und stellen Mischpotentiale dar. Bei einer Zunahme des pH-Wertes vermindern sich diese im Durchschnitt um 50—54 mV/pH-Einheit. An der Mischlektrode geht als anodische Teilstromreaktion die Abscheidung von Sauerstoff vor sich, während der kathodische Vorgang durch die Reduktion von Ozon gegeben ist.

2. Die stationären, galvanostatischen Stromdichte—Potentialkurven weisen eindeutige Tafelbereiche auf, die auf eine Hemmung der Durchtrittsreaktion zurückzuführen sind. Die *b*-Werte liegen bei 100—120 mV.

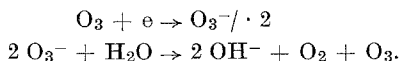
3. Die aus dem Anstieg der Anfangs-Strom—Spannungskurve und durch Extrapolation der Tafelgeraden auf die Polarisation Null ermittelten Pseudo-Austauschstromdichten stimmen überein und entsprechen einem Zusammenhang, der für das Auftreten von nur *einer* Durchtrittsreaktion bei der Reduktion von Ozon charakteristisch ist.

4. Die Polarisation hängt in definierter Weise von der Hydroxylionenkonzentration der Elektrolyte ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit (d. h. die *ATSD*) nimmt mit steigender Alkalität der Lösungen zu und ist im Neutralbereich am geringsten.

5. Die kathodische Reaktionsordnung hinsichtlich der Hydroxylionenkonzentration liegt bei Null.

6. Die Analyse der experimentellen Ergebnisse läßt die Formulierung des Mechanismus der Bruttoreaktion zu, wobei folgendem Reak-

tionsweg für die elektrochemische Reduktion von Ozon die höchste Wahrscheinlichkeit zugemessen wird:



Das beim Ladungsaustausch primär gebildete Ozonidion zerfällt in rasch ablaufender nachgelagerter Reaktion mit Wasser.

Anhang

Zur Ermittlung elektrochemischer Reaktionsordnungen

1. Aus der Konzentrationsabhängigkeit des Durchtrittsstromes (Tafelbereich)

$$\frac{\partial \log i_+}{\partial \log c} = z_r \quad (\text{anodisch}) \quad c = \text{z. B.: } c_{\text{OH}^-}$$

$$\frac{\partial \log i_-}{\partial \log c} = z_0 \quad (\text{kathodisch})$$

2. Aus der Konzentrationsabhängigkeit von i_0

$$\frac{\partial \log i_0}{\partial \log c} = z_r + \alpha \nu \cdot \frac{z}{n} = z_0 - (1 - \alpha) \nu \cdot \frac{z}{n}$$

$$z_0 - z_r = \frac{\nu \cdot z}{n}$$

$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{O}_2$ $z = 1, n = 2, \nu = -2$ hinsichtlich c_{OH^-}

i_+	anodische Teilstromdichte
i_-	kathodische Teilstromdichte
i_0	Austauschstromdichte bzw. Pseudo- <i>ATSD</i>
α	Durchtrittsfaktor
z	Durchtrittswertigkeit
n	Elektrodenreaktionswertigkeit
ν	stöchiometrischer Faktor
z_r	anodische Reaktionsordnung
z_0	kathodische Reaktionsordnung

Literatur

- ¹ W. Vielstich, in: Fuel Cells, S. 383—385. Wiley-Interscience. 1970.
- ² E. Briner und A. Yalda, Helv. Chim. Acta **25**, 1188 (1942).
- ³ E. Briner, Bull. Soc. chim. France **5**, 1/17 (1948).
- ⁴ L. D. Burke und T. O. O'Meara, El. chim. Acta **17**, 2385 (1972).
- ⁵ X. Thiesse, Bull. Soc. chim. France [5] **7**, 495 (1940).
- ⁶ W. Stumm, Helv. Chim. Acta **37**, 773 (1954).

- ⁷ *M. G. Alder* und *G. R. Hill*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 1884 (1950).
- ⁸ *J. Weiss*, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 668 (1935).
- ⁹ *T. C. Manley* und *S. J. Niegowski*, *Ozone, Encyclopedia of Chem. Technology* **14**, 410 (1967).
- ¹⁰ *F. L. Evans*, *Ozone in Water and Wastewater Treatment*, S. 124, 125, 146. Ann Arbor Science Publ. Inc. 1972.
- ¹¹ *L. I. Kaštanov* und *O. N. Olešćuk*, *J. obšč. Khim.* **6**, 1112 (1936); **7**, 839 (1937).
- ¹² *C. Wagner* und *W. Traud*, *Z. Elektrochem.* **44**, 391 (1938).
- ¹³ *J. O'M. Bockris*, *A. Damjanovic* und *J. McHardy*, *Troisièmes Journées Internationales d'Étude des Piles à Combustibles*, S. 15. Brüssel. 1969.
- ¹⁴ *J. P. Hoare*, *The Electrochemistry of Oxygen*, S. 13/72. Wiley. 1968.
- ¹⁵ *M. Pourbaix*, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, S. 379/383. Gauthier-Villars & Cie. 1963.
- ¹⁶ *J. P. Hoare*, siehe Lit. ¹⁴, S. 81/112.
- ¹⁷ *K. J. Vetter*, *Elektrochemische Kinetik*, S. 500/513. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961.
- ¹⁸ *J. O'M. Bockris* und *S. Srinivasan*, *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, S. 442. McGraw-Hill. 1969.
- ¹⁹ *K. J. Vetter*, siehe Lit. ¹⁷, S. 354/355.
- ²⁰ *T. C. Manley* und *S. J. Niegowski*, siehe Lit. ⁹.
- ²¹ *K. J. Vetter*, siehe Lit. ¹⁷, S. 342.
- ²² *Ch. Fabjan*, zur Veröffentlichung eingereicht.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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