

Elektrochemische Untersuchungen des Systems Ozon/Sauerstoff an verschiedenen Elektrodensubstraten

Von

Christoph Fabjan

Institut für Technische Elektrochemie, Technische Universität Wien,
Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 9. März 1976)

The Electrochemical Behaviour of the System O₃/O₂ at Various Electrode Substrates

The cathodic reduction of O₃ and O₂ in O₃/O₂ gas mixtures was studied at Pt—Pt/Au-alloy-, Au—Ir and Rh-electrodes in 1N-H₂SO₄.

The steady state polarization curves exhibit *Tafel*-regions with *b*-values from 110–160 mV (260–280 mV at Rh). A single electron transfer reaction is found to be the rate determining step. In a region of high cathodic polarization limiting currents are observed which are controlled by diffusion. Platinum is the only electrode material at the O₃-electrode which is stable against corrosion.

In the presence of O₃ a decrease of the cathodic polarization of + 300 to + 400 mV for the O₂ reduction is observed on Pt.

This activation of the O₂-electrode is only quasi-stationary because the reduction of the Pt—O layer, which is electrocatalytically effective, proceeds at a low rate for the potentials concerned.

The triangular voltage sweep curves show that formation and reduction of oxygen layers and the electrochemical reactions of O₃ and O₂ respectively occur independently of each other.

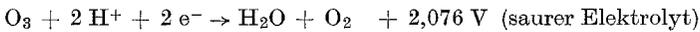
Einleitung

Während die kathodische Reduktion von Sauerstoff bereits im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen stand, wurden der Mechanismus und die Kinetik der Ozonelektrode erst in letzter Zeit ausführlich bearbeitet^{1–4}.

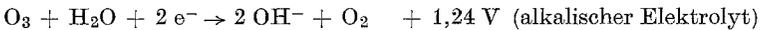
Stationäre Messungen erlauben quantitative Aussagen über die Kinetik und Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen und

die Aufklärung des Mechanismus; potentiodynamische Untersuchungsmethoden bieten die Möglichkeit der Erfassung instabiler Zwischenprodukte und nichtstationärer Vorgänge an der Elektrode. Mit der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode können bei Variation des Potentialbereiches zwischen beginnender Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung insbesondere die Bildung und der Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoffbelegungen an der Elektrodenoberfläche studiert werden^{5-8, 25}, deren Struktur und elektrokatalytische Aktivität Faktoren von wesentlicher Bedeutung für den Mechanismus und die Geschwindigkeit der im System O_3/O_2 ablaufenden Elektrodenreaktionen sind⁹⁻¹⁴.

Da die Ozonelektrode nach

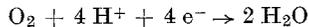


bzw.

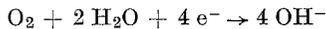


eines der höchsten Potentiale in der elektrochemischen Spannungsreihe aufweist, kommen nur Elektrodensubstrate in Betracht, die hohe Stabilität gegenüber Korrosion aufweisen.

Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Sauerstoffelektrode, deren Normalpotential bei theoretischem Reaktionsablauf nach



bzw.



bei + 1,23 V in saurem und + 0,40 V in alkalischem Elektrolyten liegt.

Allerdings wird in den meisten Fällen dieser Reaktionsweg infolge der starken kinetischen Hemmungen nicht eingeschlagen, sondern die Reduktion des Sauerstoffes führt zumindest primär zu peroxidischen Zwischenprodukten oder zu Peroxid als stabilem Reduktionsprodukt:



Versuchsapparatur und Meßmethodik

Die Versuche wurden in einer üblichen gasdichten elektrochemischen Meßzelle vorgenommen. Als Meßelektroden wurden glatte zylindrische Metall- (Pt, Au, Ir, Rh) bzw. Legierungsstäbe (Pt/Au, 61/39 At% und Pt/Au, 40/60 At%) verwendet. Die Rhodiumelektrode wurde durch kathodische Abscheidung einer dichten Rhodiumschicht auf blankem Platin aus einem schwefelsauren Rhodiumbad hergestellt. Die freie geometrische Oberfläche lag zwischen 1,85 und 2 cm². Die angegebenen Stromstärken (*i*) beziehen sich in allen Fällen stationärer Kurven auf eine geometrische Elektrodenoberfläche von ≈ 2 cm². Als Gegenelektrode wurde ebenfalls ein Platinstab eingesetzt, als Bezugslektrode diente die gesätt. Mercurousulfatelektrode (*GMSE*). Die Experimente wurden in 1N-H₂SO₄ als Elektrolyt bei einer Arbeitstemp. von 20 °C durchgeführt.

Die Einleitung des O_3/O_2 -Gemisches in die Meßzelle erfolgte bei konstantem Gasdurchsatz von 2 l/h. Die auftretenden Abweichungen vom Sollwert des O_3 -Partialdruckes von 0,1—0,3 Vol% beeinträchtigten die Genauigkeit der Meßergebnisse nur geringfügig. Die Dreieckspannungskurven wurden mittels eines elektronischen Potentiostaten der Fa. Jaisle aufgenommen, wobei die lineare, zeitliche Änderung des Potentials über einen Funktionsgenerator der Fa. Philips gesteuert wurde. Die Diagramme wurden mit einem *XY*-Schreiber oder Oszillographen registriert.

Die Aufnahme der Deckschichtdiagramme erfolgte, nachdem der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff bzw. Ozonanteil durch Spülung mit Reinstickstoff entfernt worden war.

Die Eigenschaften von Ozon und dessen Herstellung wurden in früheren Arbeiten ausführlich besprochen¹⁻⁴.

Experimenteller Teil

Die Ruhepotentiale (*RP*):

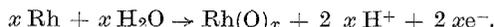
Die Ruhepotentiale der Ozonelektrode liegen an allen untersuchten Elektrodenmaterialien wesentlich negativer als die reversiblen Werte. Die Abweichung vom Gleichgewichtswert beträgt für Platin — 350 bis — 450 mV und nimmt in der Reihenfolge Platin-Goldlegierung, Gold — 500 bis — 520, Rhodium \approx — 520 und Iridium — 500 bis — 600 mV zu. Dieser experimentelle Befund kann durch die Annahme des Vorliegens von Mischelektroden gedeutet werden¹⁵.

Anodische Teilstromreaktionen:

Die Elektrodenoberfläche ist an Pt bei einem Potential von etwa + 1,6 V gegen die H_2 -Elektrode im gleichen Medium mit einem geschlossenen elektronenleitenden Film von chemisorbierten Sauerstoffatomen — Pt—O — bedeckt, während an Ir (*RP*, + 1,4 bis + 1,5 V) die Bildung eines Oxids — IrO_2 — in relativ reversibel verlaufender Reaktion angenommen wird^{10, 11, 16}.

Dreieckspannungskurven an Au zeigen ab einem Bereich von ungefähr + 1,35 V eine Belegung mit Sauerstoff, die ausschließlich auf der Bildung eines Oxids nach $2 Au + 3 H_2O \rightarrow Au_2O_3 + 6 H^+ + 6 e^-$ beruht^{11, 18}. Die Lage der *RP* an der Ozonelektrode bedingt daher die Existenz eines geschlossenen Oberflächenfilms von Au_2O_3 .

Rhodium zeigt ähnlich wie Platin eine Belegung mit chemisorbierten Sauerstoffatomen nach $Rh + H_2O \rightarrow Rh-O + 2 H^+ + 2 e^-$. Ab etwa + 1,2 V ist mit der Bildung von Rh_2O_3 zu rechnen, die möglicherweise nach einem Schema $2 Rh + 3 H_2O \rightarrow Rh_2O_3 + 6 H^+ + 6 e^-$ vor sich geht. Ferner kann durch anodische Belastung Sauerstoff bis zu einem gewissen Grad in das Metallgitter eindringen^{11, 17}.



Eine eindeutige Klärung, in welchen Potentialbereichen die verschiedenen Typen der Sauerstoffbelegung in ihrer Wirksamkeit überwiegen bzw. ineinander übergehen, ist noch nicht allgemein gelungen. Nach Erreichung eines stationären Zustandes liefern die Reaktionen, die zur Sauerstoffbelegung führen, keinen merklichen Beitrag mehr zu den anodischen Teilstromreaktionen. Als stationärer Vorgang läuft in diesem Potentialbereich

in allen Fällen überwiegend anodische Sauerstoffentwicklung nach $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$ ab.

Als kathodische Teilstromreaktion kommt an allen untersuchten Substraten ausschließlich die Reduktion von Ozon nach $\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ in Frage^{1, 2}.

Korrosion der Elektrodensubstrate

Edelmetalle sind in wäßrigen Elektrolyten nicht in allen Potentialbereichen vollständig stabil, wobei besonders nach wechselnden anodischen und kathodischen Belastungszyklen vom Potentialbereich der beginnenden H_2 - bis O_2 -Entwicklung in sauren Elektrolyten gelöste Metallanteile beobachtet wurden^{16, 20-22}.

Neben der Möglichkeit einer direkten anodischen Auflösung nach $M \rightarrow M^{x+} + x \text{e}^-$ wird besonders eine Korrosion nach einem kathodischen Reaktionsmechanismus in Erwägung gezogen: z. B. nach dem Schema $M\text{O}_x + 2 x \text{H} + y \text{e}^- \rightarrow M^{(2x-y)+} + x \text{H}_2\text{O}$.

Ferner besteht die Möglichkeit einer Auflösung der oxidischen Deckschichten im Elektrolyten oder mechanischer Korrosion durch schlecht haftende Metall- bzw. Oxidüberzüge. An der Ozonelektrode liegen die *RP* in einem Bereich, in dem anodische O_2 -Abscheidung an geschlossenen Filmen von chemisorbiertem Sauerstoff bzw. an Oxiden abläuft. Im Verlauf der kathodischen Polarisierung kann es zu einer Reduktion dieser Oxidbelegung kommen.

An blankem Pt wird keine merkliche Korrosion beobachtet, an Ir nach kathodischer Belastung im Bereich der H_2 -Belegung ein Angriff festgestellt. Da ab +0,93 V die Bildung von IrO_2 erfolgt, stützt dieser experimentelle Befund die Annahme eines überwiegend nach einem kathodischen Mechanismus ablaufenden Prozesses⁴.

Au-Elektroden korrodieren in jedem Fall nach längerer Belastungsdauer. Dabei wird das ab +1,36 V entstehende Au_2O_3 entweder im Elektrolyten gelöst oder bei Potentialen unter 1,36 V reduziert, wobei nach einigen Meßzyklen schlecht haftende Überzüge von Au bzw. Au_2O_3 auftreten können. Im Falle von Au/Pt-Legierungen verarmt die Elektrodenoberfläche nach längerer Versuchsdauer an Au. Obwohl Rh unter den beschriebenen Versuchsbedingungen keine Korrosion erleiden sollte²⁴, wurde nach hoher kathodischer Polarisierung auch in diesem Fall ein geringfügiger Angriff festgestellt.

Einwandfreie Ergebnisse werden im allgemeinen dann erzielt, wenn die kathodische Polarisierung nicht beträchtlich über den *Tafelbereich* ausgedehnt wird.

Ein Angriff auf die Elektrodensubstrate macht sich durch verminderte Reproduzierbarkeit der Messungen bemerkbar, wobei infolge der Aufrauung der Oberfläche eine Erhöhung der Belastbarkeit beobachtet wird⁴.

Die stationären Strom—Potentialkurven

An allen untersuchten Elektrodensubstraten werden in 1N-H₂SO₄ als Elektrolyt eindeutige *Tafelbereiche* beobachtet, die sich meist über mehr als eine Zehnerpotenz der Belastung erstrecken. Die *b*-Werte liegen an Platin und an Platin/Goldlegierungen zwischen 130 und 150, an Gold bei 110—130, an Iridium zwischen 120 und 160 und an Rhodium bei 260—280 mV (Abb. 1).

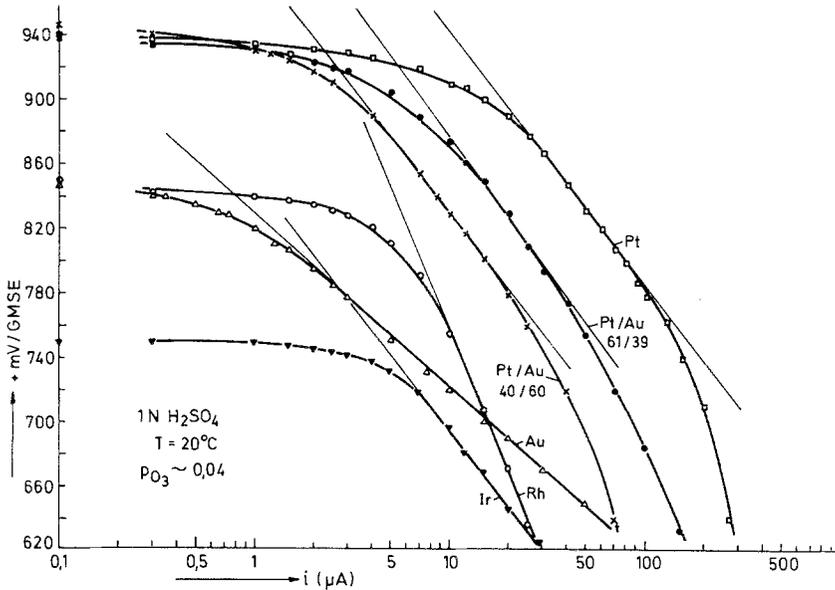


Abb. 1. Reduktion von Ozon an verschiedenen Elektrodensubstraten (*Tafelbereiche*)

Im Gebiet hoher kathodischer Polarisation (η) treten Grenzströme auf (i_{Gr}), deren Höhe bei allen Materialien, bezogen auf die Einheit der geometrischen Oberfläche, in der gleichen Größenordnung liegt (an Rh waren die i_{Gr} nur in geringem Maße ausgeprägt) (Abb. 2).

An Hand von Studien an einer rotierenden Scheibenelektrode aus Platin konnte nachgewiesen werden, daß es sich dabei um diffusionsbedingte Grenzströme der Reduktion von O₃ handelt³.

Die Untersuchungen an den anderen Elektrodenmaterialien zeigen, daß die beobachteten Grenzströme ebenfalls diffusionsbedingt sind⁴. Aus deren Höhe kann berechnet werden, daß im *Tafelbereich* der Einfluß von Diffusionspolarisation vernachlässigbar gering bleibt. Der Verlauf der Strom — Spannungskurven wird daher nur von Durchtrittspolarisation

— im Gebiet geringer kathodischer Belastung — und von Diffusionspolarisation bei hoher Überspannung bestimmt.

Durch Extrapolation der *Tafelgeraden* auf $\eta = 0$ und aus dem Anstieg der Anfangsstromspannungskurven werden Werte für die Pseudo-Austauschstromdichten (*ATSD*, i_0 , i_0^P) ermittelt, die in guter Übereinstimmung stehen. Da an allen untersuchten Elektrodenmaterialien — ausgenommen an Rh — für die anodischen und kathodischen Teilstromreaktionen die Durchtrittsfaktoren α numerisch annähernd

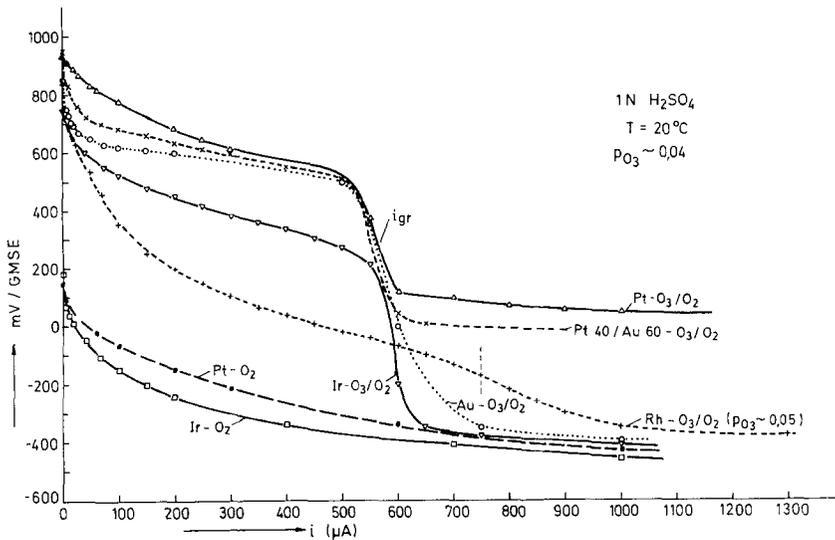


Abb. 2. Reduktion von O₃ und O₂ an verschiedenen Elektrodensubstraten. Grenzstrombereiche, „aktivierte“ Sauerstoffelektrode. Verlauf der Sauerstoffreduktion in Abwesenheit von Ozon

gleich sind^{10, 12, 17}, kann angenommen werden, daß bei der kathodischen Reduktion von O₃ nur eine Durchtrittsreaktion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt auftritt^{1, 2, 4}. Die elektrokatalytische Aktivität der untersuchten Elektrodenmaterialien nimmt in der Reihenfolge Pt, Pt/Au, Au, (Rh) und Ir ab.

Bei der Reduktion von O₃ im System O₃/O₂ spielt die Geschwindigkeit der kathodischen Elektrodenreaktion des O₂ bis in das Gebiet des Diffusionsgrenzstromes noch keine merkliche Rolle; dies gilt insbesondere für Platin als Elektrodenmaterial. Wird die kathodische Belastung über die Grenzstromdichte hinaus gesteigert, so erfolgt die Reduktion des molekularen Sauerstoffes mit zunehmender Geschwindigkeit (Abb. 2 und 3).

Die Dreiecksspannungsdiagramme zeigen die Potentialbereiche der O_3 - und O_2 -Reduktion (Abb. 3). Während im Verlauf stationärer Messungen an der O_2 -Elektrode in saurem Elektrolyten an glattem Platin die Ermittlung des Diffusionsgrenzstromes nicht einwandfrei

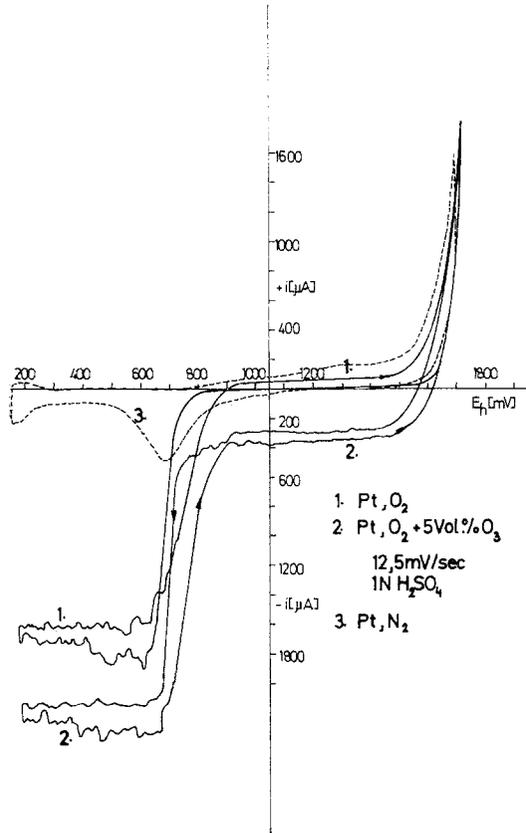


Abb. 3. Dreiecksspannungskurven an Platin, Deckschichtdiagramm (3), Potentialbereiche der O_3 - (2) und O_2 - (1) Reduktion, Grenzstromgebiete

möglich ist, da die kathodische Polarisation vorher bis in den Potentialbereich der H_2 -Entwicklung ansteigt, wird dieser mittels der potentiodynamischen Meßtechnik erfaßt.

Ein Vergleich stationärer Stromdichtepotentialkurven, die mit ozonfreiem O_2 aufgenommen wurden, mit solchen des O_3/O_2 -Systems an Pt zeigt, daß der Abschnitt der Kurven, der einer überwiegenden O_2 -Reduktion zuzuordnen ist ($i > i_{Gr}$) um 300 bis 400 mV positiver liegt als die Kennlinie, die bei Einsatz von ozonfreiem Sauerstoff zu erwarten

wäre (Abb. 2). Dieser Effekt konnte nur an Pt bzw. Pt-Legierungen als Elektrodenmaterial beobachtet werden.

An Platin wird die kathodische Reduktion des Sauerstoffes in Gegenwart von Ozon aktiviert („aktivierte Sauerstoffelektrode“).

Dieser experimentelle Befund kann durch die Annahme gedeutet werden, daß der Mechanismus der O₂-Reduktion so modifiziert wird, daß der Prozeß entsprechend dem theoretisch zu erwartenden Reaktionsweg unter dissoziativer Chemisorption des O₂-Moleküls ($O_2 \rightleftharpoons 2 O_{ads}$) abläuft. Eine Klärung des Mechanismus der aktivierten O₂-Elektrode kann an Hand der vorliegenden Resultate nicht erfolgen, da durch die Messungen ausschließlich Bereiche außerhalb der Tafelgeraden für die O₂-Reduktion erfaßt wurden.

Es ist bekannt, daß Mechanismus und Geschwindigkeit dieser Reaktion an Pt weitgehend davon abhängen, ob sie an oxidfreier oder oxidbedeckter Oberfläche vor sich geht^{9, 10, 18, 29}.

Verschiedene Untersuchungen zeigten, daß bei Auftreten einer geschlossenen, monoatomaren Deckschicht von Pt—O Sauerstoff entsprechend dem Mechanismus einer reversiblen Elektrode zu H₂O reduziert werden kann¹⁹. In allen anderen Fällen verläuft die Reaktion primär zu Peroxid bzw. über peroxidische Zwischenprodukte. Infolge der mangelnden Stabilität des Pt—O-Filmes kann der Zustand der reversiblen Sauerstoffelektrode nicht über längere Zeiträume aufrecht erhalten werden. Die kurzfristige Stabilisierung eines vollständigen Pt—O-Filmes erfordert spezielle experimentelle Maßnahmen¹⁹. Bei der kathodischen Reduktion von O₃ wird überwiegend in einem Potentialgebiet gemessen, in dem die elektrochemischen Reaktionen an einer geschlossenen Sauerstoffbelegung ablaufen. Auch im Gebiet des O₃-Grenzstromes (+ 0,9 bis + 1,0 V) ist noch mit dem Vorliegen einer Pt—O-Schicht zu rechnen.

Die Reduktion des O₂ kann daher nach einem Mechanismus ablaufen, der dem einer idealen O₂-Elektrode entspricht.

Eine Erklärung für das Verhalten der O₂-Elektrode in Gegenwart von Ozon könnte auch durch die Annahme gegeben werden, daß das O₃-Molekül oder die während der Reduktion von O₃ auftretenden instabilen, aktiven Zwischenprodukte den Ablauf der O₂-Reduktion beeinflussen. Diese Deutung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen, da an Ir, Au oder Rh keine Aktivierung der O₂-Elektrode bei Anwesenheit von O₃ beobachtet wird.

Eine eingehende Untersuchung des Verhaltens der aktivierten O₂-Elektrode an Pt zeigt, daß im betreffenden Kurvenabschnitt bei konstanter Dauerbelastung nur ein quasi-stationärer Zustand auftritt. Mit zunehmender Versuchsdauer steigt die Polarisierung langsam an und erreicht nach 5 bis 10 Stunden annähernd Werte, die den Daten einer

mit ozonfreiem O_2 aufgenommenen Kurve entsprechen. Dieser Effekt hängt mit der Instabilität der Pt—O-Schicht zusammen. Wie das Dreieckspannungsdiagramm für die Sauerstoffbelegung an Pt zeigt (Abb. 3), setzt im betreffenden Potentialbereich ein geringfügiger Abbau der Pt—O-Schicht infolge von Reduktion ein.

Dadurch nimmt die kathodische Polarisation zu, wobei die Reduk-

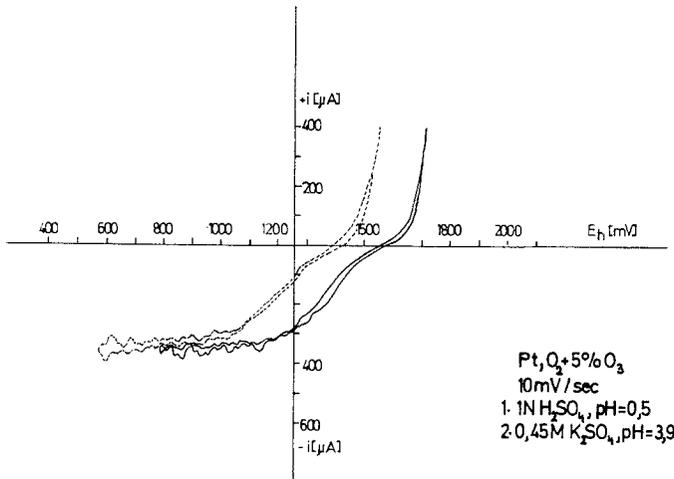


Abb. 4. Einfluß des pH-Wertes auf den Verlauf der Dreieckspannungskurven bei der Reduktion von O_3 an Platin

1. _____ 2.

tion des Pt—O in steigendem Maße fortschreitet. Schließlich wird ein stationärer Zustand erreicht, dem eine weitgehend oxidfreie Elektrodenoberfläche entspricht.

Die Voraussetzung für die Realisierung einer stationären Stromspannungskurve an der „aktivierten“ O_2 -Elektrode ist die Herstellung einer vollständigen, im betreffenden Potentialbereich beständigen Belegung der Elektrodenoberfläche mit chemisorbierten Sauerstoffatomen. Der Einsatz geeigneter Legierungen von Pt mit anderen Metallen dürfte eine aussichtsreiche Möglichkeit zur Erreichung dieses Zieles darstellen.

Die Dreieckspannungskurven

Die Aufnahme der Deckschichtdiagramme ergibt die aus der Literatur bekannten Kurven für die untersuchten Elektrodenmaterialien^{5, 11, 26–28} (Abb. 3 und 6).

Bei der Bepflügelung der Elektroden mit reinem O_2 werden die Bereiche

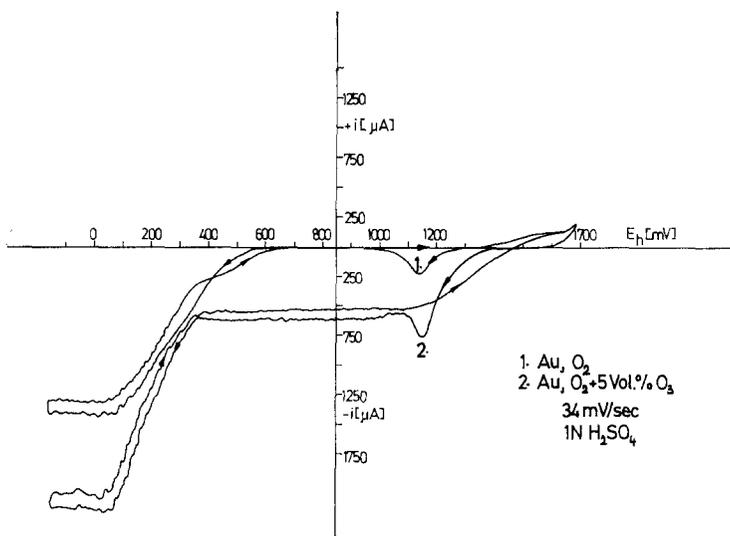


Abb. 5. Dreieckspannungskurven an Gold, Potentialbereiche der O₃- und O₂-Reduktion, Grenzstromgebiete

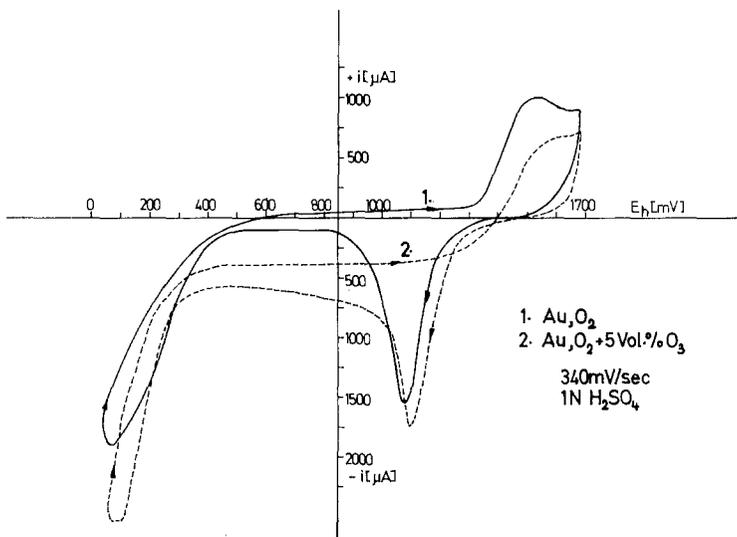


Abb. 6. Dreieckspannungskurven an Gold bei erhöhter Spannungsgeschwindigkeit, Verschiebung des Deckschichtdiagrammes in Gegenwart von O₃

der Sauerstoffreduktion und -abscheidung erfaßt, die sich mit zunehmender Spannungsgeschwindigkeit den entsprechenden Reduktions- und Oxidationspeaks überlagern (Abb. 3, 5 und 6) (Verschiebung des Deck-

schichtdiagrammes). Durchtritts- und Diffusionsbereiche können in eindeutiger Weise unterschieden werden.

Bei Einsatz eines O_3/O_2 -Gasgemisches wird an Pt vorerst im Potentialbereich von + 1,6 bis + 1,0 V ausschließlich O_3 reduziert; anschließend an das für den Grenzstrom charakteristische Potentialgebiet setzt die Reduktion des molekularen Sauerstoffes bei etwa + 0,9 V ein; der Grenzstrom der kathodischen Sauerstoffreduktion ist um den kathodischen Ozongrenzstrom vermehrt (Abb. 3, Kurve 2). Beide Reaktionen verlaufen unabhängig voneinander und getrennt von der Deckschichtbildung. Der Effekt eines neben der Durchtrittsreaktion und dem Massentransport ablaufenden Prozesses kann in keinem Fall festgestellt werden. Auch eine Erhöhung der Spannungsgeschwindigkeit liefert keine Hinweise auf die Existenz vor- oder nachgelagerter Reaktionen.

Eine Veränderung des pH-Wertes bei konstanter Ionenstärke bewirkt außer einer Negativierung der Punkte gleicher Belastung um etwa 58 mV/pH im Gebiet der O_3 -Reduktion keine wesentlichen Veränderungen des zyklisch-voltammetrischen Diagrammes (Abb. 4).

Die Untersuchungen an Au-Elektroden liefern im Prinzip analoge Resultate (Abb. 5 und 6), die kathodische Polarisierung ist im Vergleich zu den an Pt gefundenen Resultaten stark erhöht (Abb. 3).

Versuche an Pt/Au-Legierungen zeigen ein ähnliches Bild, die Deckschichtdiagramme weisen die für beide Metalle charakteristischen Peaks auf, wobei die Höhe der Strommaxima von der Zusammensetzung der Legierung abhängt. Die Korrosion des Goldes bewirkt eine zunehmende Verarmung an der Elektrodenoberfläche, so daß die Kurve schließlich in das für Pt typische Diagramm übergeht.

An Ir wird ein qualitativ ähnlicher Sachverhalt gefunden, wobei die gegenüber Platin verminderte katalytische Aktivität deutlich wird.

Die Ergebnisse der Dreieckspannungsmessungen bestätigen, daß bei der Reduktion von Ozon bzw. Sauerstoff im System O_3/O_2 an den untersuchten Elektrodensubstraten nur Durchtritts- und Diffusionspolarisation den Verlauf der Stromspannungskurven bestimmen.

Herrn Prof. Dr. A. Neckel möchte ich für viele wertvolle Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Literatur

- ¹ C. Fabjan, *Electrochim. Acta* **20**, 863 (1975).
- ² C. Fabjan, *Mh. Chem.* **106**, 513 (1975).
- ³ C. Fabjan, A study of the cathodic reduction of ozone at the rotating disc electrode in acid electrolyte. (Zur Veröffentlichung eingereicht.)

- ⁴ *C. Fabjan*, Die Reduktion von Ozon an Iridium in sauren Elektrolyten. (Zur Veröffentlichung eingereicht.)
- ⁵ *F. G. Will* und *C. A. Knorr*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 2, 258 (1960).
- ⁶ *W. Vielstich*, Z. Instr.-kunde **71**, 2, 29 (1963).
- ⁷ *W. Vielstich*, Metalloberfl. **25**, 9, 297 (1971).
- ⁸ *J. Heitbaum* und *W. Vielstich*, Angew. Chem. **86**, 756 (1974).
- ⁹ *J. O'M. Bockris*, *A. Damjanovic* und *J. McHardy*, Troisième Journées Internationales d'Étude des Piles à Combustibles, Brüssel, S. 15 (1969).
- ¹⁰ *J. O'M. Bockris* und *S. Srinivasan*, Fuel Cells: Their Electrochemistry, McGraw Hill, S. 412/468 (1969).
- ¹¹ *J. P. Hoare*, The Electrochemistry of Oxygen, S. 13/72. Wiley. 1968.
- ¹² *K. J. Vetter*, Elektrochemische Kinetik, S. 497/525. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1961.
- ¹³ *K. H. Hamann*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 612 (1967).
- ¹⁴ *W. Vielstich*, Fuel Cells, S. 119/134. Wiley-Interscience. 1970.
- ¹⁵ *C. Wagner* und *W. Traud*, Z. Elektrochem. **44**, 391 (1938).
- ¹⁶ *D. A. J. Rand* und *R. Woods*, J. Electroanal. Chem. **55**, 375 (1974).
- ¹⁷ *J. P. Hoare*¹¹, S. 81—115.
- ¹⁸ *J. P. Hoare*¹¹, S. 117—142.
- ¹⁹ *J. P. Hoare*¹¹, S. 143—151.
- ²⁰ *D. A. J. Rand* und *R. Woods*, J. Electroanal. Chem. **35**, 209 (1972).
- ²¹ *S. H. Cadle* und *S. Bruckenstein*, Anal. Chem. **46**, 16 (1974).
- ²² *D. C. Johnson*, *D. T. Napp* und *S. Bruckenstein*, Electrochim. Acta **15**, 1963 (1970).
- ²³ *M. W. Breiter*, Electrochemical Processes in Fuel Cells, S. 211—214. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1969.
- ²⁴ *M. Pourbaix*, Atlas d'Équilibres Electrochimiques. Gauthier-Villars. 1963.
- ²⁵ *R. N. Adams*, Electrochemistry at Solid Electrodes, S. 143/162. Marcel Dekker. 1969.
- ²⁶ *F. G. Will* und *C. A. Knorr*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 2, 270 (1960).
- ²⁷ *W. Vielstich*¹⁴, S. 27/33, 59/62.
- ²⁸ *M. W. Breiter*²³, S. 91/97.
- ²⁹ *A. J. Appleby*, Modern Aspects of Electrochemistry, No. 9, S. 421/478. Plenum Press. 1974.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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