

# Zur oszillierenden Elektrodenkinetik an der fest | fest - Phasengrenze Me | AgX

vom Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte  
Dissertation

von

Dipl.-Chem. Christian Rosenkranz

geb. am 06.06.1968 in Holzminden

Hannover 1997

*Meinen Eltern*

Referent: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. J.Janek

Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. H. Schmalzried

Tag der mündlichen Prüfung war der 05. Februar 1998

## *Danksagungen*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Jan.95 bis Dez.97 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover unter der Leitung von Priv.-Doz. Dr. J. Janek und Prof. Dr. H. Schmalzried angefertigt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Jürgen Janek danke ich für seine fürsorgliche Betreuung meiner Arbeit sowie die zahlreichen Gespräche und aufmunternden Worte.

Prof. Dr. H. Schmalzried danke ich für die freundliche Aufnahme in den Kreis der Festkörperelektrochemiker und die Anregungen und grundlegenden Ideen zu vielen Experimenten.

Darüber hinaus gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Institutes, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben, insbesondere Frau K. Majoni für die Hilfe und Unterstützung in präparativen Fragen und Herrn C. Düngefeld für die filigranen Glasarbeiten, die wichtig für das Gelingen vieler Experimente waren.

Allen Mitarbeitern im Institut danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Hervorheben möchte ich Dr. Stefan Majoni, der auch nach seiner Promotion im Institut Freude und Interesse an Diskussionen über nichtlineare Elektroden-Phänomene gezeigt hat.

Meinen Freunden und Kommilitonen Ralf Neddermann, Carl Oelker und Stefan Stössel danke ich für die leichteren Stunden in 8.5 Jahren Studium.

Meinen Eltern und meinem Bruder Florian gilt mein besonderer Dank für die fortwährende Unterstützung.

Für die Finanzierung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Land Niedersachsen.

# Zur oszillierenden Elektrodenkinetik an der fest / fest-Phasengrenze Me / AgX

Christian Rosenkranz

## Zusammenfassung

Schlagworte: elektrochemische Oszillationen, Phasengrenzen, Festkörperelektrochemie

In fluiden Elektrolyten können nichtlineare Elektrodenphänomene bei der Passivierung von Metallen durch die periodische Bildung einer Deckschicht in Form eines adsorbierten Oxidationsproduktes auf der Elektrodenoberfläche eintreten. Demgegenüber sind derartige kinetische Instabilitäten bei der anodischen Auflösung von Metallelektroden in Festelektrolyte sowohl durch den Ladungstransfer als auch durch die Relaxation von Punktdefekten und deren Einfluß auf die Morphologie der Phasengrenze geprägt.

Die anodische Auflösung von Metallanoden in Festelektrolyte beinhaltet mehrere Schritte des Ladungstransfers an der Phasengrenze und ist mit dem Entstehen von Gitterleerstellen im Metall und/oder dem Festelektrolyten in Form von Poren verbunden. An der fest/ fest-Phasengrenze Me/AgX (Me = Ag, Cu, Ni, Pt; X = Cl, Br, I) werden hier die parallel ablaufenden Elektrodenprozesse als direkter Durchtritt an den Kontaktpunkten, Auflösung von (Oberflächen-) Adatomen des Metalls und die Zersetzung des Festelektrolyten AgX diskutiert und experimentell mit verschiedenen elektrochemischen Meßmethoden (wie DC-Messungen, Zyklovoltammetrie und Impedanzspektroskopie) untersucht.

Bei Einwirkung einer konstanten, mechanischen Kraft auf die poröse Phasengrenze Me/AgX wird der lokale Druck erhöht und die plastische Deformation der Festkörper kann eine nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenprozesse bewirken. Diese Rückkopplung löst im galvanostatischen Experiment eine kinetische Instabilität in Form einer periodisch oszillierenden Überspannung aus.

Die Präparation von fest / fest-Phasengrenzen mit Hilfe des plasma-elektrochemischen Schichtwachstums von AgBr auf AgCl wird vorgestellt. Eine Gasentladungsapparatur wurde konstruiert und die Morphologie der aufgewachsenen Schichten von AgBr wird anhand von Kriterien der morphologischen Stabilität der wandernden Phasengrenze  $\text{Br}_{2,\text{plasma}} / \text{AgBr}$  diskutiert.

# Nonlinear Electrode Kinetics of Solid / Solid- Electrodes

Me / AgX

Christian Rosenkranz

## Abstract

Key Words: electrochemical oscillation, interfaces, solid state electrochemistry

The passivation of metal electrodes in fluid electrolytes by the formation of a electrically insulating layer on the electrode can cause a periodical growth/dissolution of the oxidation product, and thus, a nonlinear electrode kinetics. In contrast to this, kinetic instabilities during the anodic dissolution of metal electrodes into solid electrolytes are determined by the relaxation of point defects and its influence on the morphology of the phase boundary.

The anodic dissolution of metal electrodes into solid electrolytes includes several different steps of charge transfer across the phase boundary and results in the formation lattice vacancies which can aggregate to pores in the boundary region. The different electrode processes at the solid/solid phase boundary Me/AgX (Me = Ag, Cu, Ni, Pt; X = Cl, Br, I) take place simultaneously. These processes are discussed as direct charge transfer, the dissolution of surface metal atoms (adatoms) and the decomposition of the solid electrolyte AgX. Different electrochemical methods have been applied for the study of the electrode kinetics (DC-measurements, linear sweep voltammetry and impedance spectroscopy).

By applying a constant mechanical force to the phase boundary Me/AgX the local pressure increases by the formation of pores and the plastic deformation of the two solids can cause a feed back to the electrode processes. In galvanostatic experiments this feed back may cause a kinetic instability resulting in a periodically oscillating overvoltage.

The preparation of solid/solid phase boundaries by plasma-electrochemical deposition of AgBr on AgCl substrates is described. A plasma reactor has been constructed and the morphological stability of the growing product layer, i. e. of the boundary  $\text{Br}_{2,\text{plasma}} / \text{AgBr}$ , is discussed.

# Inhaltsverzeichnis

## Zur oszillierenden Elektrodenkinetik an der fest | fest - Phasengrenze Me | AgX

1	Einleitung.....	1
2	Die Elektrodenkinetik an der Phasengrenze Metall   Elektrolyt ....	5
2.1	Der ionische und elektronische Ladungsübertrag an der Phasengrenze Metall   Elektrolyt.....	6
2.2	Elektrodenprozesse an fest flüssig- und fest fest-Phasengrenzen .....	8
2.3	Instationäre Meßmethoden .....	15
2.4	Literatur zu Kapitel 2 .....	26
3	Nichtlineare Phänomene an fest   flüssig- und fest   fest-Phasengrenzen - Experimenteller Kenntnisstand.....	28
3.1	Zur Stabilität von Elektrodenzuständen .....	29
3.2	Nichtlineare Phänomene an fest   flüssig - Phasengrenzen.....	33
3.3	Nichtlineare Phänomene an fest   fest - Phasengrenzen .....	39
3.4	Zeitreihenanalyse und Attraktorrekonstruktion .....	44
3.5	Literatur zu Kapitel 3 .....	46
4	Der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Ag   $\alpha$ -AgI und Ag   RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> - Experimenteller Kenntnisstand.....	48
4.1	Stationäre Messungen der Elektrodenkinetik an Ag   RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> und Ag   $\alpha$ -AgI Phasengrenzen .....	49
4.2	Instationäre Messungen der Elektrodenkinetik an Ag   RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> und Ag   $\alpha$ -AgI Phasengrenzen .....	53
4.3	Literatur zu Kapitel 4 .....	56

5	Experimente zu nichtlinearen Phänomenen an der Phasengrenze Me   AgX.....	59
5.1	Experimente an der Phasengrenze Ag   $\alpha$ -AgI.....	65
5.2	Experimente an der Phasengrenze Cu   AgBr.....	87
5.3	Experimente an den Phasengrenzen Pt   AgBr und Ni   AgBr.....	102
5.4	Literatur zu Kapitel 5.....	105
6	Modell der oszillierenden Überspannung an der anodisch belasteten Phasengrenze Ag   $\alpha$ -Ag.....	107
6.1	Nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik durch chemische Reaktion an der Dreiphasengrenze.....	110
6.2	Nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik durch plastische Deformation der Festkörper.....	113
6.3	Diskussion der Ergebnisse der Modellrechnung.....	128
6.2	Literatur zu Kapitel 6.....	129
7	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick.....	131
8	Das plasma-elektrochemische Wachstum der ionenleitenden Schicht AgX an der Phasengrenze AgX   AgY.....	138
9	Anhang.....	15
9.1	Anhang A, Randbedingungen der diffusionskontrollierten Elektrodenkinetik.....	160
9.2	Anhang B, Lösung der inhomogenen Differentialgleichung des parallelen RC-Gliedes mit Störfunktion.....	161
9.3	Anhang C, Bestimmung der stationären Lösungen des Differentialgleichungssystems nach Talbot-Oriani.....	163
9.4	Anhang D, Verwendete thermodynamische und kinetische Größen sowie Konstanten der Modellrechnung.....	165
9.5	Anhang E, Programmablaufplan der Modellrechnung.....	170
9.6	Anhang F, Verwendete Chemikalien.....	171

# 1 Einleitung

Die Kinetik des Ladungs- und Massetransports über die Phasengrenze zweier fester Körper - hier einem Metall und einem Festelektrolyten - ist für das grundlegende Verständnis heterogener Reaktionen im festen Zustand von Bedeutung und nimmt aus technologischer Sicht einen wachsenden Stellenwert für die Realisierung galvanischer Festkörperketten als Festelektrolytbatterien ein. Die heterogene Umsetzung eines Metalls an einem Festelektrolyten kann dabei räumliche (morphologische) und zeitliche Instabilitäten in der Kinetik erzeugen [SCHMALZRIED (1995), JANEK (1997)]. Im Fall einer zeitlich oszillierenden Elektrodenkinetik befindet sich das thermodynamisch offene System der elektrolytisch belasteten Phasengrenze offenbar fernab des (elektro-)chemischen Gleichgewichts.

Während sich ein thermodynamisch abgeschlossenes System unter Maximierung seiner Entropie in einen Gleichgewichtszustand bewegen wird, kann ein thermodynamisch offenes System unter Annahme einer zusammengesetzten Reaktionskinetik bei Variation der Anfangsparameter verschiedene stationäre Zustände einnehmen. Damit das System in zeitlich periodischer Abfolge zwischen diesen stationären Zuständen wechselt, ist eine nichtlineare Rückkopplung auf die kinetischen Prozesse des Systems nötig [SCOTT (1990)]. Diese Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik kann dabei durch unterschiedliche Mechanismen verursacht werden.

Durch die exponentielle Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur kann es bei ausreichender Wärmetönung einer Elektrodenreaktion zu einer nichtlinearen Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik kommen. So zeigt die Umsetzung von Ti/Zr-Legierungen in einer Sauerstoffatmosphäre ein schichtförmiges, bistabiles Wachstum der Oxidationsprodukte  $\text{TiZrO}_{4-\delta}$  und  $\text{TiZrO}_4$  [LALLEMANT (1987)]. Die beiden Produktschichten zeigen verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten, wodurch sich die Oberfläche der Reaktionsfront  $\text{Me} | \text{MeO}$  unterschiedlich stark erwärmt und eine Rückkopplung auf die Oxidationsreaktion eintritt.

In fluiden Elektrolyten sind nichtlineare Elektrodenphänomene bei der Passivierungskinetik von Metallen seit langem bekannt [FECHNER (1828) in BONHOEFFER (1945)] und

werden anhand verschiedener Modelle kontrovers diskutiert [FRANCK-FITZHUGH (1960), TALBOT-ORIANI (1980), KOPER-SLUYTERS (1993)]. Bei der Auflösung von Eisenelektroden in eine saure Lösung tritt auf der Elektrodenoberfläche eine räumliche Ansammlung des Reaktionsproduktes ein, welche die weitere Auflösung verhindert und die Elektrode passiviert. Die nichtlineare Rückkopplung auf die Auflösungskinetik wird durch die chemische Wechselwirkung der Reaktionsprodukte untereinander eingebracht.

An fest | fest-Phasengrenzen muß gegenüber der Elektrochemie fluider Elektrolyte bei der Betrachtung kinetischer Modelle neben der durchtretenden Ladung und Masse auch die Struktur der beteiligten Festelektrolyte berücksichtigt werden. MAJONI (1995) konnte an der fest | fest-Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  zeigen, daß die bei einer anodischen Belastung der Phasengrenze stattfindende Metallauflösung zu einer Porenbildung führen kann, die letztlich eine Passivierung der Elektrode für den ionischen Durchtritt bewirkt. Mit einer konstanten mechanischen Kraft auf die poröse Phasengrenze wird der lokale Druck auf die Phasengrenze erhöht und durch plastische Deformation der Festkörper kann ein erneuter bzw. Verbesserter Kontakt von Metall und Festelektrolyt hergestellt werden. Da die plastische Deformationsrate nichtlinear mit dem lokalen Druck auf die Phasengrenze steigt, kann eine mechanische Rückkopplung auf die Phasengrenzkinetik eintreten, die im galvanostatischen Experiment zu einer periodisch oszillierenden Überspannung führt.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Phänomen einer periodisch oszillierenden Elektrodenkinetik an weiteren Metall | Festelektrolyt-Phasengrenzen zu untersuchen. Dabei war auch die oszillierende Elektrodenkinetik der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  vertieft zu untersuchen und ausgehend vom qualitativen Verständnis elektrochemischer Oszillationen in fluiden Elektrolyten (Bildung von Elektrodendeckschichten) ein entsprechender Mechanismus der elektrochemischen Oszillation an einer fest | fest-Elektrode zu formulieren. Ein geeignetes Modellsystem sollte erarbeitet und systematisch untersucht werden.

Dazu werden zunächst die instationären Untersuchungsmethoden der Elektrodenkinetik betrachtet und grundsätzliche Unterschiede des Ladungsdurchtritts an fest | flüssig-Phasengrenzen gegenüber fest | fest-Phasengrenzen herausgearbeitet (s. Kapitel 2). Danach werden die Modellvorstellungen zur Passivierung von Metallen bei der anodischen Auflösung in flüssige Elektrolyte vorgestellt und (elektro-)chemische Voraussetzungen kinetischer und

thermodynamischer Art für das Auftreten von nichtlinearen Phänomenen an fest | fest-Phasengrenzen abgeleitet (s. Kapitel 3).

Für die Phasengrenzen  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  und  $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$  wird der experimentelle Kenntnisstand zur Elektrodenkinetik in Kapitel 4 dargestellt. Ergebnisse zur anodischen Belastung eines Metalls ( $\text{Me} = \text{Ag}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}$ ) mittels eines silberionenleitenden Festelektrolyten  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ ) wird in Kapitel 5 vorgestellt, und die entscheidenden Transport- und Ladungstransferschritte, die zu einer oszillierenden Elektrodenkinetik führen, werden anhand der jeweiligen Phasengrenzkinetik erarbeitet und verglichen.

Aus den Experimenten zu den verschiedenen Ladungstransferschritten an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  werden (elektro-)chemische Größen des Ladungsdurchtritts abgeleitet und in Kapitel 6 einer Modellrechnung zugrundegelegt. In dieser Modellrechnung werden zwei Simulationen vorgestellt, die auf unterschiedlichen Mechanismen der nichtlinearen Rückkopplung basieren. Die gewonnenen Erkenntnisse aus den Experimenten zur Elektrodenkinetik im Zustand oszillierender Überspannungen und der Modellrechnung werden in Kapitel 7 zusammengefaßt und der Blick auf zukünftige Experimente gelenkt.

In Kapitel 8 wird eine neuartige Methode zur Präparation von fest | fest-Phasengrenzen am Beispiel des plasma-elektrochemischen Schichtwachstums von  $\text{AgBr}$  auf  $\text{AgCl}$  vorgestellt. Im Anhang dieser Arbeit (s. Kapitel 9) sind thermodynamische Größen der Modellrechnung und die verwendete Symbolik dargestellt.

## Literatur zu Kapitel 1

- |                   |   |
|-------------------|---|
| BONHOEFFER (1945) | Bonhoeffer, K. F., Über periodische chemische Reaktionen, <i>Z. Elektrochem.</i> <b>51</b> (1948) 24  |
| FRANCK (1961)     | Franck, U. F. und Fitzhugh, R., Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell, <i>Z. Elektrochem.</i> <b>65</b> (1961) 156 |
| JANEK (1997)      | Janek, J., Zum Ladungsdurchtritt an Phasengrenzen in Festkörpern, <i>Habilitationsschrift, Universität Hannover</i> 1997  |

- 
- KOPER (1993) Koper, M. T. M. und Sluyters, J. H., A Mathematical Model for Current Oscillations at the Active-Passive Transition in Metal Electrodeposition,  
*J. Electroanal. Chem.*, **347** (1993) 31-48
- LALLEMANT (1987) Lallemand, L., Bertrand, G., Cannot, J. C., Larpin, J. P., Roudergues, N. Chemical Bistability with Thermal Feed Back Effect in the Oxidation of Titanium-43 wt.% Zirconium Alloy,  
*Reactivity of Solids*, **1** (1987) 227
- MAJONI (1995) Majoni, S., Periodische Vorgänge während der elektrochemischen Auflösung von Silber in  $\alpha$ -Silberiodid, *Dissertation Universität Hannover*, 1995
- SCHMALZRIED (1995) Chemical Kinetics of Solids, *VCH Weinheim*, 1995
- SCHMALZRIED UND JANEK (1998) Schmalzried, H. und Janek, J., Chemical Kinetics of Phase Boundaries in Solids, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck*
- SCOTT (1990) Scott, S. K., Chemical Chaos, *Oxford University Press* 1990
- TALBOT (1985) Talbot, J. B. und Oriani, R.A., Application of Linear Stability and Bifurcation Analysis to Passivation Models,  
*J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1545-51

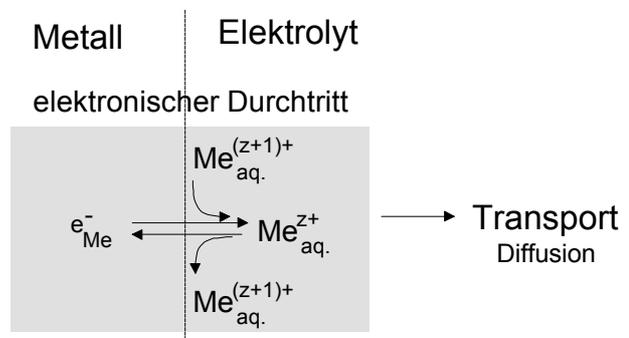
## 2 Die Elektrodenkinetik an der Phasengrenze Metall | Elektrolyt

2 Die Elektrodenkinetik an der Phasengrenze Metall   Elektrolyt .....	5
2.1 Der ionische und elektronische Ladungsübertrag an der Phasengrenze Metall Elektrolyt	6
2.2 Elektrodenprozesse an fest flüssig- und fest fest-Phasengrenzen.....	8
2.2.1 Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Metall   Elektrolyt .....	8
2.2.2 Transportprozesse im Elektrolyten, Diffusionsüberspannung .....	9
2.2.3 Transportprozesse auf der Elektrode, Kristallisationsüberspannung .....	10
2.2.4 Zersetzung des Elektrolyten, Reaktionsüberspannung.....	12
2.3 Instationäre Meßmethoden an fest   flüssig- und fest   fest-Phasengrenzen.....	15
2.3.1 Die Kapazität der Raumladungszone im Festelektrolyten.....	16
2.3.2 Voltammetrische Verfahren.....	17
2.3.3 Chronopotentiometrische Verfahren.....	22
2.3.4 Impedanzspektroskopie.....	23
2.4 Literatur zu Kapitel 2 .....	26

## 2.1 Der ionische und elektronische Ladungsübertrag an der Phasengrenze Metall | Elektrolyt

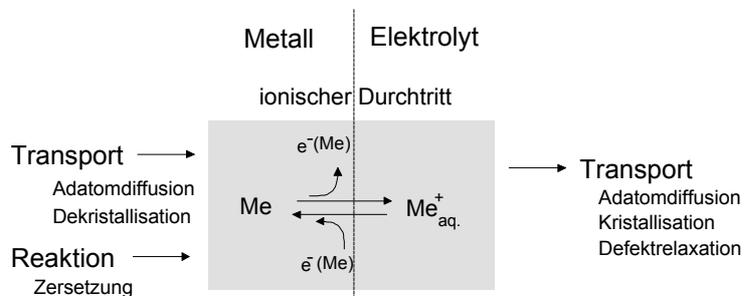
An einer elektrisch belasteten Elektrode findet ein Ladungsübertrag zwischen Metallelektrode und Elektrolyt statt. Dieser Ladungsübertrag tritt als ein thermisch aktivierter Schritt ein [BUTLER (1924), VOLMER (1930)] und ist entweder durch elektronische Ladungsträger (z.B. an Redoxelektroden) oder durch ionische Ladungsträger (z.B. Metallkorrosion) gegeben. Im Fall des elektronischen Durchtritts ist keine Veränderung der Struktur der Phasengrenze zu erwarten (s. Abb. (2.1)).

**Abb. (2.1)** Elektronischer Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Metall | Elektrolyt als masseloser Schritt



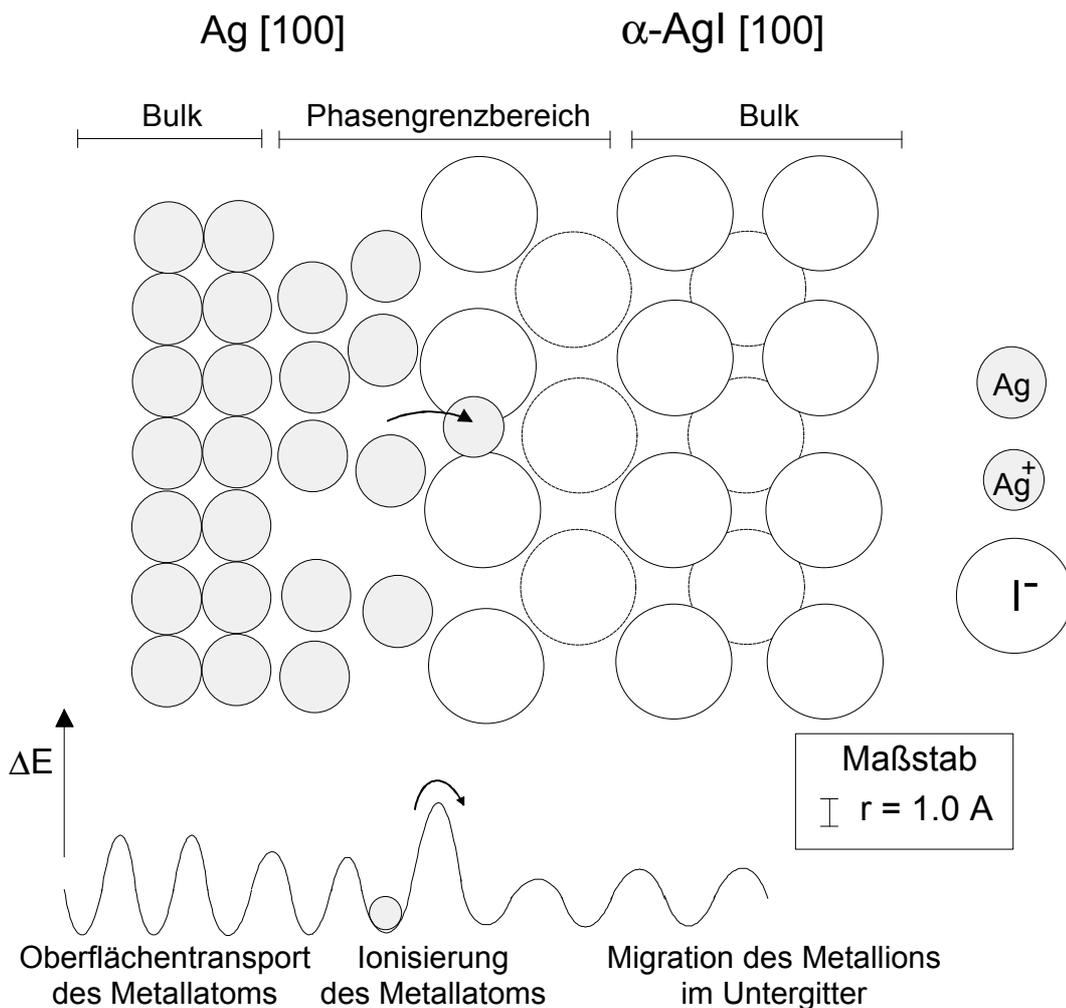
Der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Metall | Elektrolyt ist gegenüber dem elektronischen Durchtritt an die Bewegung von Atomen über die Phasengrenze gebunden. Durch diesen massebehafteten Schritt wird die Struktur der Phasengrenze im Falle von Elektroden A | AX verändert. Die Elektrodokinetik wird von der Verfügbarkeit der durchtretenden Ladungsträgerspezies an der Phasengrenze abhängig, und die dem Durchtritt vor- und nachgelagerten Transportschritte können die Durchtrittsrate limitieren (s. Abb. (2.2)).

**Abb. (2.2)** Der ionische Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Metall | Elektrolyt als massebehafteter Schritt, der durch Transportprozesse beeinflusst wird



Wird bei der elektrolytischen Belastung der Phasengrenze der thermodynamische Stabilitätsbereich des Festelektrolyten verlassen, tritt eine Zersetzung des Festelektrolyten ein.

Die Metallkomponente trägt in kationenleitenden Festelektrolyten zum Durchtritt an der Phasengrenze bei (s. Abb.(2.2)). Durch die hier angenommene Inkohärenz der Festkörpergitter wird die Bildung der Phasengrenze Metall | Festelektrolyt einen Phasengrenzbereich erzeugen, innerhalb dessen die oberflächennahen Bereiche der beiden Gitter durch die elastische Verspannung aufgeweitet sind. Da die Sprungbarriere einer Leerstelle im Metallgitter wesentlich höher ist als die Bewegung eines Adatoms auf inneren Oberflächen [SCHMALZRIED UND JANEK (1998)], wird dadurch die Bildung von Adatomen auf inneren Oberflächen des Metalls begünstigt. Im Festelektrolyten wirkt sich die elastische Verspannung auf eine Senkung der Sprungbarriere des Kations im Phasengrenzbereich auswirken. Abb. (2.3) zeigt schematisch den angenommenen Verlauf der Potentialbarrieren des Teilchensprungs im Phasengrenzbereich der inkohärenten Phasengrenze Ag [100] |  $\alpha$ -AgI [100]. Der geschwindigkeitsbestimmende Sprung wird bei der Ionisierung des Metallatoms beim Durchtritt in das Ionengitter des Festelektrolyten eintreten.



**Abb. (2.3)** Schematische Zeichnung der inkohärenten Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI mit aufgeweiteter Kristallstruktur im Phasengrenzbereich der beiden Festkörperoberflächen

Die Charakterisierung von Elektrodenprozessen kann durch stationäre und instationäre Meßmethoden erfolgen. Während bei stationären Messungen das System im dynamischen Gleichgewicht bezüglich der extensiven und intensiven Systemparameter sein muß, wird bei instationären Messungen von Gleichgewichtszuständen ausgehend eine Störung des Systems eingeleitet. Ist die Störung hinreichend klein, so befindet sich das System im Bereich linearen Antwortverhaltens. Da die Phasengrenze sowohl resistive als auch kapazitive Eigenschaften den potentialbestimmenden Ladungsträgerspezies gegenüber aufweist, muß bei der Auswertung der instationären Meßmethoden die geflossene Ladungsmenge in faradaische und nichtfaradaische Prozesse an der Phasengrenze unterteilt werden (s. Gl. (2.1)).

$$i(t) = i_{\text{resistiv}}(t) + i_{\text{kapazitiv}}(t) \quad (2.1)$$

Im Folgenden sollen die Meßmethoden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, vorgestellt werden. Da der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Metall | Elektrolyt die Struktur der Phasengrenze beeinflusst, ist die für stationäre Messungen des Elektrodenverhaltens notwendige Bedingung der Langzeitstabilität [SARANGAPANI UND YEAGER (1984)] nur schwer zu gewährleisten. Als gängige Praxis elektrochemischer Messungen wird der Kontaktverlust an der Phasengrenze Metall | Festelektrolyt durch hohen mechanischen Druck ausgeglichen [RICKERT (1982)] und die elektrolytische Belastung durch kurze Spannungs-/Strompulse geringer Intensität möglichst gering gehalten [BAZAN (1989)]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl stationäre als auch instationäre Meßmethoden angewandt, um die Elektrodenkinetik zu charakterisieren.

## 2.2 Elektrodenprozesse an fest|flüssig- und fest|fest-Phasengrenzen

### 2.2.1 Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Metall | Elektrolyt

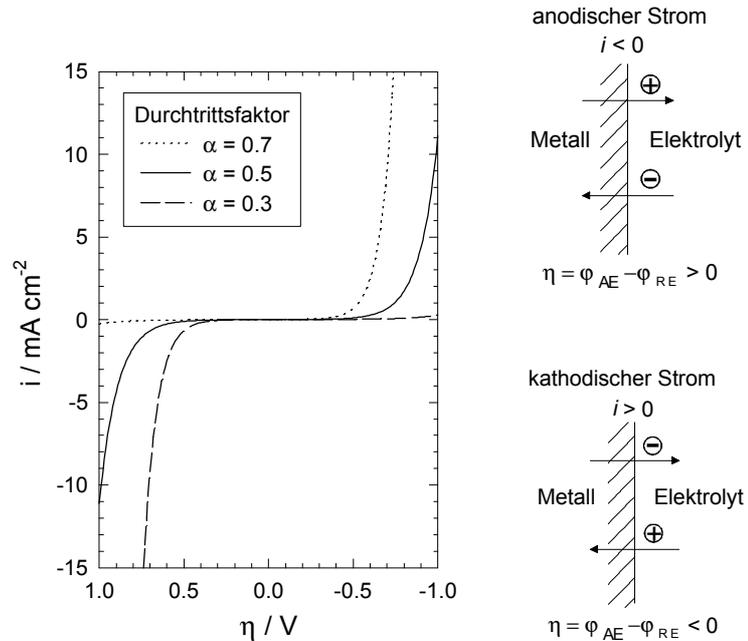
Der Durchtritt elektronischer Ladungsträger an der Phasengrenze Metall | Elektrolyt wird oftmals als thermisch aktivierter Schritt angesehen [HAMANN (1975)], dessen Strom-Spannungs-Kennlinie nach den grundlegenden Arbeiten von BUTLER (1924) und VOLMER (1930) benannt wurde (s. Gl. (2.2)).

$$i = i_0 \left[ \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.2)$$

Der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  ist ein Maß für die Asymmetrie der Strom-Spannungs-Kennlinie. Die Stromrichtung elektrochemischer Prozesse ist in Abb. (2.4) im rechten Bildteil angegeben und basiert durch Konvention [DELAHAY (1966)] auf der Betrachtung der energetischen Barrieren des anodischen und kathodischen Durchtritts.

**Abb. (2.4)** Strom-Spannungs-Kennlinie der Butler-Volmer-Kinetik mit der Austauschstromdichte  $i_0 = 1 \text{ mA / cm}^2$  nach DELAHAY (1966)

Parameter ergänzen!!



Ist der Ladungsübertrag an der Phasengrenze ionisch und damit massebehaftet, wird für den Durchtritt oft ebenfalls ein thermisch aktivierter Sprung angenommen [VETTER (1967), SARANGAPANI UND YEAGER (1984) und BAZAN (1989)], jedoch müssen als zusätzliche Aspekte des Ladungsdurchtritts die Strukturbilanzen in den beiden festen Phasen berücksichtigt werden. Im Fall des ionischen Durchtritts an der Phasengrenze Metall | Festelektrolyt entscheidet das Ionisationspotentials des Metalls über den Aktivierungsschritt des ionischen Durchtritts und es ergibt sich ein der Butler-Volmer-Kinetik analoges Bild (s. Abb. (2.3)).

### 2.2.2 Transportprozesse im Elektrolyten, Diffusionsüberspannung

Der elektronische Durchtritt  $\text{Ox} + e^- \leftrightarrow \text{Red}$  an einer Redoxelektrode führt zu einer lokalen Verarmung oder Anreicherung an Ladungsträgern an der Phasengrenze. Ist ein Transportschritt der potentialbestimmenden Ladungsträgerspezies geschwindigkeitsbestimmend, so wird die Ratengleichung des Durchtritts mit einem Term der Verfügbarkeit der

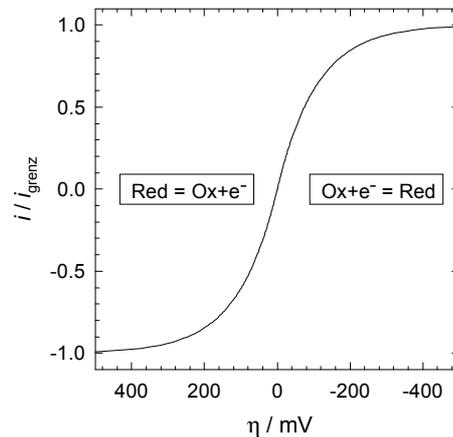
Ladungsträger an der Phasengrenze gewichtet (s. Gl. (2.3)). Diese Verfügbarkeit wird durch die Konzentrationen der elektroaktiven Spezies an der Phasengrenze  $[c_{\text{Ox,Red}}(0,t)]$  und die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen im stromunbelasteten Fall  $[c_{\text{Ox,Red}}^\circ]$  ausgedrückt (s. Gl. (2.3)).

$$i = i_0 \left[ \frac{c_{\text{Ox}}(0,t)}{c_{\text{Ox}}^\circ} \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \frac{c_{\text{Red}}(0,t)}{c_{\text{Red}}^\circ} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.3)$$

Abb. (2.5) zeigt die normierte Strom-Spannungskurve an der fest | flüssig-Phasengrenze Metall | Elektrolyt. Verursacht durch die diffusionslimitierten Ladungsträgerflüsse tritt bei hohen anodischen und kathodischen Überspannungen ein Grenzstrom auf.

**Abb. (2.5)** Normierte Strom-Spannungs-Kennlinie einer diffusionskontrollierten Redox-Reaktion

$i_0 = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$   
 $\alpha = 0.5, T = 623 \text{ K}$

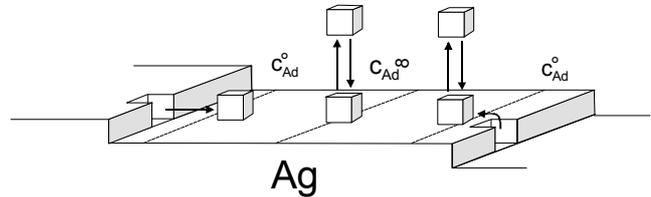


### 2.2.3 Transportprozesse auf der Elektrode, Kristallisationsüberspannung

Ein weiterer dem Durchtrittsschritt vorgelagerter Prozeß, der zur Verarmung oder Anreicherung von Reaktionsteilnehmern führen kann, ist die Diffusion von Metallatomen auf den kristallographischen Stufen des Elektrodenmetalls, die nicht in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten stehen (s. Abb. (2.6)). Die Konzentration dieser Adatome  $c_{\text{Ad}}^\circ$  in direkter Nähe von kristallographischen Halbkristallagen wird als konstant angenommen, die Diffusionsstrecke sei die halbe Länge der Stufe  $x_0$ . Der Diffusionsprozeß kann somit nach VETTER (1967) als Lösung des Fickschen Gesetzes mit den Randbedingungen einer finiten Diffusionsstrecke

$c_{\text{Ad}}^{\circ} = \text{const}$  und  $c_{\text{Ad}}^{\infty}$  als halber Stufenbreite, sowie der zeitlichen Randbedingung  $c_{\text{Ad}}^{\circ}(t=0) = c_{\text{Ad}}^{\infty}(t=0) = \text{konstant}$  behandelt werden.

**Abb. (2.6)** Schematische Skizze des Diffusionsproblems von Adatomen auf einer Silberoberfläche mit Terrassen (fest | flüssig-Phasengrenze)



Aus der Kombination der Lösung des Fickschen Gesetzes mit der Durchtrittskinetik nach BUTLER-VOLMER folgt für die Stromdichte-Überspannung-Beziehung nach VETTER (1967) in Gl. (2.4).

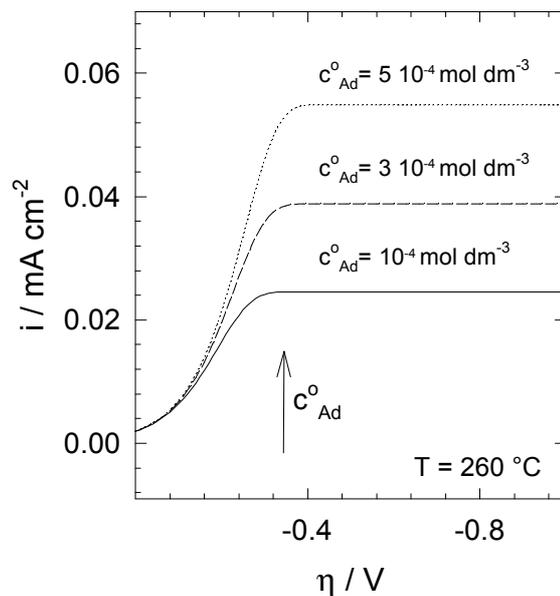
$$i = i_{\circ, \text{ad}} \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \frac{\lambda_{\circ}}{x_{\circ}} \frac{1 - \exp\left(-\frac{2x_{\circ}}{\lambda_{\circ}}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{2x_{\circ}}{\lambda_{\circ}}\right)} \quad (2.4)$$

mit der charakteristischen Länge  $\lambda_{\circ}$ , die durch den Diffusionskoeffizienten der Adatome  $D_{\text{ad}}$  ein Maß für die Beweglichkeit der Adatome auf den kristallographischen Stufen darstellt:

$$\lambda_{\circ} = \sqrt{\frac{z F D_{\text{ad}} c_{\text{ad}}^{\circ}}{i_{\circ, \text{ad}}}} \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (2.5)$$

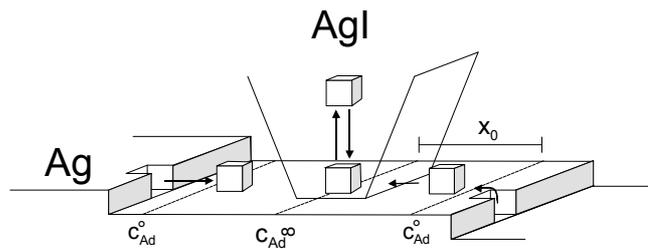
Die Auftragung der kathodischen Teilstromdichte der Strom-Überspannungs-Beziehung in Gl. (2.4) zeigt die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Gleichgewichtskonzentration der Adatome vor den kristallographischen Stufen (s. Abb. (2.7)).

**Abb. (2.7)** Berechnung der kathodischen Teilstromdichte einer Strom-Spannungs-Kennlinie der kristallisationskontrollierten Elektrodenreaktion mit den Parametern:  $i_{\circ, \text{ad}} = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$   
 $\alpha = 0.5$ ,  $T = 260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
 $D_{\text{ad}} = 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 Annahme der Adatomkonzentration von :  
 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} < c_{\circ} < 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$



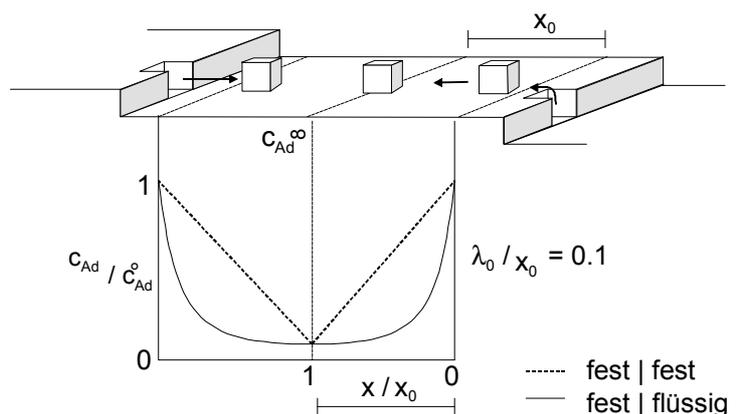
In fluiden Elektrolyten kann auf der gesamten Oberfläche der Metallelektrode ein ionischer Ladungsdurchtritt erfolgen, da der Kontakt von Elektrode und Elektrolyt überall gegeben ist. Das Modell einer finiten Diffusion in Gl. (4.4) setzt also voraus, daß ein Ladungsdurchtritt auf der gesamten Stufenbreite stattfinden kann. Im Vergleich hierzu ist an fest | fest-Phasengrenzen nur an den direkten Kontaktpunkten (-flächen) Elektrode | Festelektrolyt ein Ladungsdurchtritt möglich (s. Abb. (2.8)).

**Abb. (2.8)** Schematische Skizze des Diffusionsproblems von Adatomen auf einer Silberoberfläche mit Terrassen (fest | fest-Phasengrenze Ag|AgI)



Im Fall einer stationären Verteilung von Adatomen auf der kristallographischen Stufe des Metalls ergeben sich daher unterschiedliche räumliche Verteilungen für fest | fest- und fest | flüssig-Phasengrenzen. Ist die charakteristische Länge  $\lambda_0$  größer als die Länge der Diffusionsstrecke  $x_0$ , so ist die Strom-Spannungs-Beziehung in Gl. (4.4) kristallisationskontrolliert. Für die fest | flüssig-Phasengrenze ergibt sich eine gekrümmte Verteilungsfunktion der Adatome, während die fest | fest-Phasengrenze im stationären Zustand der Diffusion ein lineares Profil ausbildet (s. Abb. (2.9)).

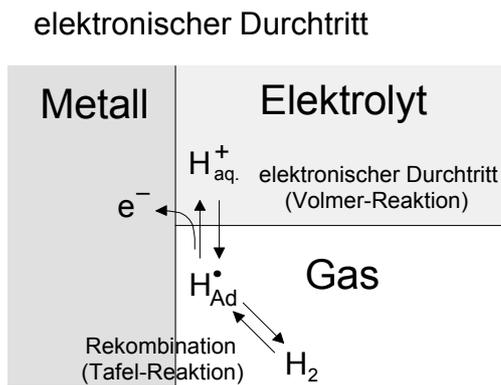
**Abb. (2.9)** Schema des normierten Verlaufs der Adatomkonzentration einer angenommenen kristallisationskontrollierten Elektrodennkinetik. Vergleich der räumlichen Verteilung der Adatome einer fest | fest- gegenüber einer fest | flüssig-Phasengrenze



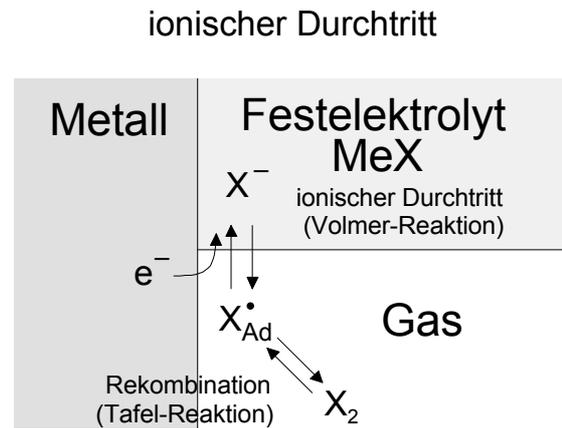
### 2.2.4 Zersetzung des Elektrolyten, Reaktionsüberspannung

Die Zersetzung des Elektrolyten tritt an der Phasengrenze Metall | Festelektrolyt ein, wenn durch die Polarisierung der Phasengrenze der thermodynamische Stabilitätsbereich des

Festelektrolyten verlassen wird. Diese an den Dreiphasengrenzen Me(Gasraum) | Festelektrolyt stattfindende Zersetzungsreaktion ähnelt der Heterogenkinetik fluider Elektrolyte. Die Heterogenkinetik der Umsetzung flüssiger Elektrolyte zu gasförmigen Produkten ist am Beispiel der Wasserstoffelektrode seit langem untersucht [VETTER (1967)]. Hierbei wird meist ein Zwei-Schritt-Mechanismus postuliert (s. Abb. (2.10)), dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt von den katalytischen Eigenschaften des Metalls abhängig ist.



**Abb. (2.10)** 2-Schritt-Mechanismus des elektronischen Durchtritts an der Dreiphasengrenze Me(H<sub>2</sub>) | Elektrolyt<sub>(flüssig)</sub>



**Abb. (2.11)** 2-Schritt-Mechanismus des ionischen Durchtritts an der Dreiphasengrenze Me(X<sub>2</sub>) | MeX<sub>(fest)</sub>

Analog hierzu kann die Zersetzung eines Festelektrolyten MeX an der Dreiphasengrenze Me(X<sub>2</sub>) | MeX formuliert werden (s. Abb. (2.11)). Im Fall einer Platin-Elektrode in saurer Lösung ist die Rekombination der Adatome geschwindigkeitsbestimmend. Die Stromdichte des Ladungsübertrags an der Phasengrenze Me(Gas) | Elektrolyt ist von der Verfügbarkeit der Wasserstoff-Adatome an der Dreiphasengrenze abhängig. Die Stromdichte ist daher abhängig von Bedeckungsgrad  $\theta$  der Elektrodenfläche mit Wasserstoffadatomen (s. Gl. (2.6)).

$$i = k_{\text{anod.}}(1 - \theta)^2 c_{\text{H}^+} - k_{\text{kathod.}} \theta^2 \quad (2.6)$$

Daraus folgt in Gl. (2.7) für die Austauschstromdichte  $i_0$ .

$$i_0 = k_{\text{anod.}}(1 - \theta_0)^2 c_{\text{H}^+} = k_{\text{kathod.}} \theta_0^2 \quad (2.7)$$

Aus Gl. (2.6) und Gl. (2.7) ergibt sich die Stromdichte  $i$  (s. Gl. (2.8)).

$$i = i_0 \left[ \frac{(1-\theta)^2 c_{\text{H}^+}}{(1-\theta_0)^2 c_{\text{H}^+}^0} - \frac{\theta^2}{\theta_0^2} \right] \quad (2.8)$$

Aus dem Ladungsübertrag an der Phasengrenze folgen die Ratengleichungen des elektronischen Durchtritts:

$$v_{\text{kathod.}} = k_{\text{kathod.}}(1-\theta)c_{\text{H}^+}, \quad v_{\text{anod.}} = k_{\text{anod.}}\theta \quad (2.9)$$

Im dynamischen Gleichgewicht gilt:

$$k_{\text{kathod.}}(1-\theta_0)c_{\text{H}^+} = k_{\text{anod.}}\theta_0 \quad (2.10)$$

Aus Gl. (2.9) und Gl. (2.10) folgt für die Gleichgewichtskonstante des Ladungsübertrags:

$$K_0 = \frac{k_{\text{kathod.}} \cdot c_{\text{H}^+}}{k_{\text{anod.}}} = \frac{\theta_0}{(1-\theta_0)} \quad \text{mit } K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (2.11)$$

und damit für die Überspannung der Reaktion:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha z F} \left[ \frac{(1-\theta_0)\theta}{(1-\theta)\theta_0} \right] \quad (2.12)$$

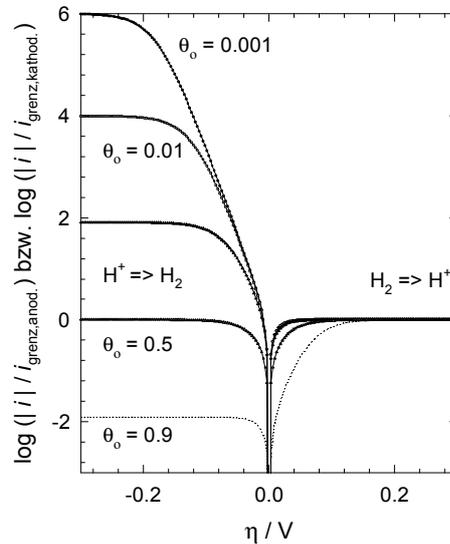
Wird für den Gleichgewichts-Bedeckungsgrad  $\theta_0$  der Elektrode mit Wasserstoffadatomen ein Adsorptionsverhalten nach Langmuir [VETTER (1967)] angenommen, so folgt für  $\theta_0$ :

$$\theta_0 = \frac{\text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{adsorption}}}{2RT}\right) \sqrt{P_{\text{H}_2}}}{1 + \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{adsorption}}}{2RT}\right) \sqrt{P_{\text{H}_2}}} \quad (2.13)$$

Aus der Definition der Überspannung (s. Gl. (2.12)) und der Stromdichte (s. Gl. (2.8)) in Abhängigkeit des Gleichgewichtsbedeckungsgrades der Elektrodenoberfläche mit

Wasserstoffadatomen kann daraufhin die Strom-Spannungs-Kennlinie errechnet werden (s. Abb. (2.12)).

**Abb. (2.12)** Strom-Spannungslinien der Wasserstoffelektrode für unterschiedliche Gleichgewichtsbedeckungsgrade  $\theta$  der Elektrodenoberfläche mit H-Adatomen nach VETTER (1967) Der Grenzstrom der kathodischen Teilstromdichte sinkt mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche durch die Abnahme an freien Adsorptionsplätzen  $(1-\theta)$ .  $\alpha = 0.5$ ,  $T = 298$  K, errechnet aus Gl.(2.6) – Gl.(2.12)



Im Fall von fest(Gas) | fest-Elektroden wird die aktive Elektrodenfläche auf die Dreiphasenkontakte von Metall(Gas) | Festelektrolyt eingeschränkt. Eine Betrachtung der elektrolytischen Zersetzung von AgI an C(I<sub>2</sub>) nach BAZAN (1980) erfolgt in Kap. (4).

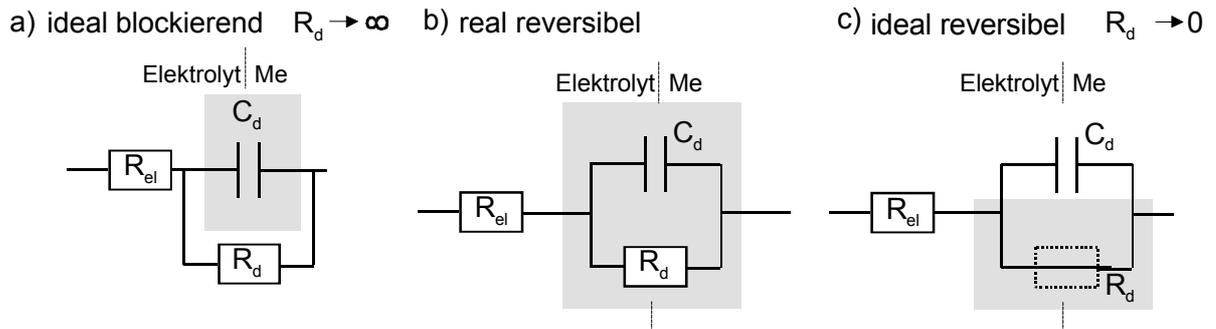
### 2.3 Instationäre Meßmethoden an fest | flüssig- und fest | fest-Phasengrenzen

Bei instationären Messungen der Phasengrenz-Charakteristik treten neben der Stromantwort des Systems durch die elektroaktiven Prozesse auch nichtfaradaische Prozesse durch Änderungen des Ladungszustandes der Raumladungszone im Elektrolyt auf (s. Gl. (2.1)).

$$i(t) = i_{\text{faradaisch}}(t) + i_{\text{kapazitiv}}(t) \quad (2.1)$$

Die resistiven und kapazitiven Eigenschaften der Phasengrenze gegenüber den potentialbestimmenden Ladungsträgerspezies können durch die Betrachtung der beiden Grenzfälle des Ladungsdurchtritts charakterisiert werden. Blockiert die Phasengrenze den Ladungsträgerdurchtritt der elektroaktiven Spezies vollständig, so wird der Durchtrittswiderstand  $R_d$  an der Phasengrenze unendlich groß und die Phasengrenze verursacht rein

kapazitives Verhalten (s. Abb. (2.13a)). Im Fall einer ideal reversiblen Phasengrenze stellt die Phasengrenze keinen Durchtrittswiderstand für die Ladungsträger dar (s. Abb. (2.13c)) und es kommt nicht zur Aufladung der Doppelschicht ( $R_d \rightarrow 0$ ). Im Fall einer real reversiblen Phasengrenze tritt ein Durchtrittswiderstand für die Ladungsträger auf und die Phasengrenzkapazität wird entsprechend aufgeladen (s. Abb. (2.13b)).



**Abb. (2.13)** Ersatzschaltbilder der Phasengrenze Metall | Elektrolyt mit dem Elektrolytwiderstand  $R_{el}$  zwischen Arbeits- und Referenzelektrode, Phasengrenzwiderstand  $R_d$  und Phasengrenzkapazität  $C_d$ , in den drei Fällen unterschiedlicher Durchtrittswiderstände für die elektroaktiven Spezies.

### 2.3.1 Die Kapazität der Raumladungszone im Festelektrolyten

Während die Kapazität von gewöhnlichen Kondensatoren im elektrischen Stromkreis potentialunabhängig ist, gilt dies an fest | fest-Phasengrenzen nur für das Modell der starren Doppelschicht nach HELMHOLTZ. Die Kapazität einer Raumladungszone nach GOUY und CHAPMAN wird durch das thermische Gleichgewicht der beweglichen Ladungsträger beschrieben und ergibt sich aus der Kopplung der Poisson-Gleichung an die thermische Verteilung nach Boltzmann. Gl. (2.14) beschreibt diese differentielle Kapazität einer Raumladungszone für einen 1:1 Elektrolyten.

$$C_d = \sqrt{\frac{2e^2 \epsilon \epsilon_0 n_i^\circ}{kT}} \cosh\left(\frac{e\phi}{2kT}\right) \quad (2.14)$$

mit der relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  ( $\epsilon_0$  = dielektrische Feldkonstante), der Elementarladung  $e$  und der Ladungsträgerdichte des Volumens  $n_i^\circ$ . Mit den thermodynamischen Daten für die

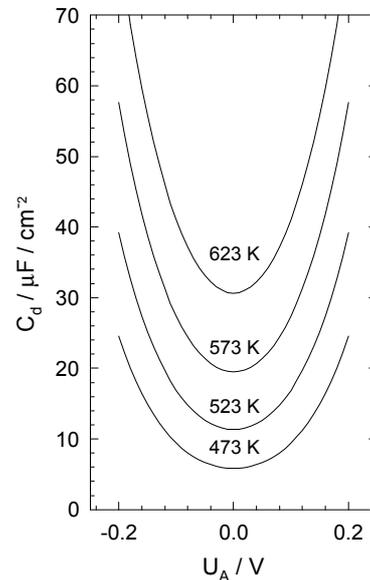
Defektstruktur des AgBr kann die differentielle Kapazität der Raumladungszone in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials berechnet werden, s. Abb. (2.14).

**Abb. (2.14)** Differentielle Kapazität der Phasengrenze C|AgBr berechnet nach GOUY-CHAPMAN in Abhängigkeit des Potentialabfalls über die Phasengrenze bei unterschiedlichen Temperaturen

$$\epsilon_0 = 8.8 \cdot 10^{-14} \left[ \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V} \cdot \text{cm}} \right]$$

$$K_F = 3.13 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{1.95 \cdot 10^{-19}}{kT}\right) [\text{mol}^{-1}]$$

$$n_{\text{Ag}}^\circ = \sqrt{K_F} \cdot 0.034 \cdot N_A$$



## 2.3.2 Voltammetrische Verfahren

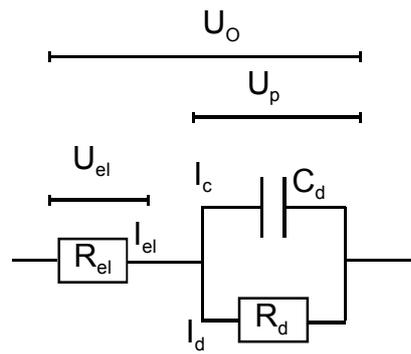
### 2.3.2.1 Nichtfaradaische Prozesse im Zyklovoltammogramm

Zur Aufklärung des Beitrags der einzelnen Ladungsträgerbeiträge zur Elektrodenkinetik wird in voltammetrischen Verfahren das Elektrodenpotential abrupt oder zeitlich kontinuierlich geändert und die Stromantwort des Systems verfolgt. In zykovoltammetrischen Verfahren wird das Potential der Arbeitselektrode zeitlich linear (und zyklisch) gegenüber dem Potential der Referenzelektrode erhöht (s. Gl. (2.15)).

$$U = U_0 + (dU/dt) \cdot \Delta t \quad (2.15)$$

Die Stromantwort als Funktion der Zeit enthält dann die Anteile der faradaischen und nichtfaradaischen Prozesse an der Phasengrenze (s. Gl. (2.1)). Das Elektrodenpotential  $U_0$  der real reversiblen Phasengrenze (s. Abb. (2.15)) gegenüber der Referenzelektrode setzt sich aus dem Potentialabfall über den Elektrolytwiderstand  $R_{el}$  und dem Phasengrenzwiderstand  $R_d$  parallel zur Raumladungszone  $C_d$  zusammen.

**Abb. (2.15)** Ersatzschaltbild der real reversiblen Phasengrenze mit Potentialsprung  $U_o$ , Potentialsprung über den Elektrolyten  $U_{el}$  und über das parallele RC-Glied  $U_p$



Für die zeitliche Entwicklung der geflossenen Ladungsmenge ergibt sich daher in Gl. (2.16) eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung.

$$\dot{Q}(t) + \frac{1}{R_{el}C_d} \cdot Q_{C_d}(t) = U_o \cdot R_{el}^{-1} \quad (2.16)$$

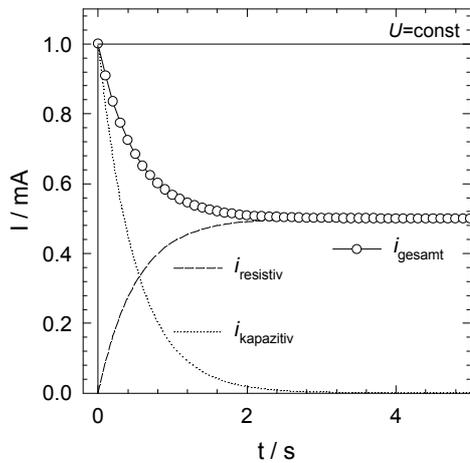
Unter Anwendung der Kirchhoffschen Gesetze folgt für die zeitliche Entwicklung des kapazitiven Stromes in Gl. (2.17) über die real reversible Phasengrenze (s. Abb. (2.13a)).

$$I_C(t) = \frac{\partial Q_C(t)}{\partial t} = \frac{U_o \cdot \exp\left(-\frac{(R_{el} + R_d)}{R_d R_{el} C} t\right)}{R_{el}} \quad (2.17)$$

Wird das Potential der Phasengrenze nach dem Potentialsprung  $U_o$  zeitlich linear erhöht um  $v \cdot t$  ( $v = dU/dt$ ), so tritt eine Störfunktion in das Differentialgleichungssystem der Gl. (2.16):

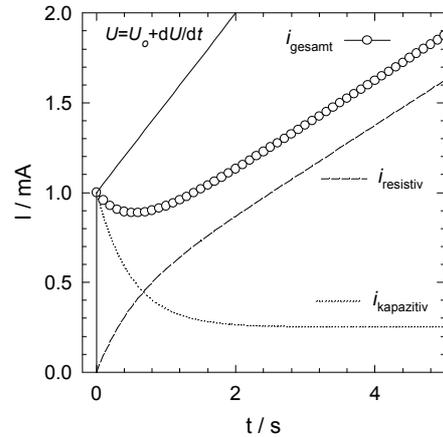
$$\dot{Q}(t) + \frac{1}{R_{el}C_d} \cdot Q_{C_d}(t) = (U_o + v \cdot t) \cdot R_{el}^{-1} \quad (2.18)$$

Für die zeitliche Entwicklung des kapazitiven Stroms folgt hierbei nach dem hohen Ladestrom in der Einschaltphase des Experimentes (s. Abb. (2.13b)) ein Abklingen des kapazitiven Stroms auf einen konstanten Teilladestrom, der proportional zum Potentialvorschub  $v = dU/dt$  ist. (Die Lösung des Differentialgleichungssystems befindet sich im Anhang b)



**Abb. (2.13a)** Faradaische und kapazitive Stromflüsse nach einen Potentialsprung  $U_0$  an der real reversiblen Phasengrenze:

$$U = U_0 = \text{const}$$



**Abb. (2.13b)** Faradaische und kapazitive Stromflüsse nach einen Potentialsprung  $U_0$  mit anschliessendem kontinuierlichen Potentialvorschub  $dU/dt$  an der real reversiblen Phasengrenze:

$$U = U_0 + (dU/dt) \cdot \Delta t$$

Während im Fall der Kapazität einer starren Doppelschicht nach HELMHOLTZ das kapazitive Verhalten unabhängig vom Einfluß der Polarisation der Phasengrenze ist, ändert sich im Fall einer GOUY-CHAPMAN Raumladungszone die Kapazität  $C_d$  mit dem Elektrodenpotential. Im Zyklovoltammogramm ist somit eine Änderung der Stromantwort mit dem Potentialvorschub zu erwarten (s. Gl. (2.19)).

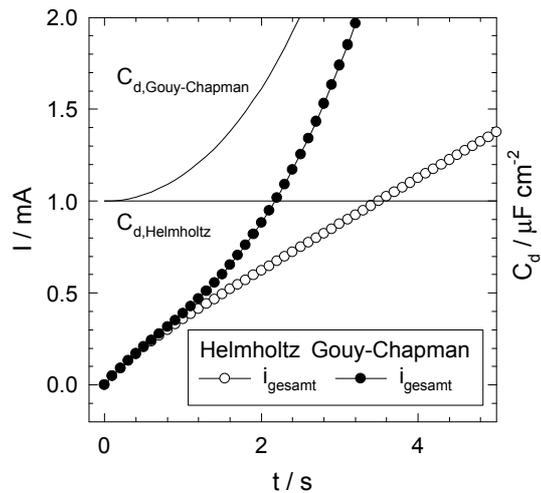
$$\dot{Q}(t) + Q_c(t) \cdot \left[ \text{const} \cdot \left( \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{eU}{2kT}\right) \right) \right]^{-1} \cdot R_{el}^{-1} = (U_0 + v \cdot t) \cdot R_{el}^{-1} \quad (2.19)$$

Abb.(2.14) zeigt qualitativ den Unterschied des kapazitiven Stroms zwischen einer potentialunabhängigen Doppelschichtkapazität und einer GOUY-CHAPMAN-Raumladungszone.

**Abb. (2.14)** Faradaische und kapazitive Stromflüsse bei einem kontinuierlichen Potentialvorschub  $dU/dt$  an der real reversiblen Phasengrenze:

$$U(t) = (dU/dt) \cdot \Delta t, (U_0 = 0)$$

*in weiß*: konstante Phasengrenzkapazität  $C_d$ , *in schwarz*: potentialabhängige Phasengrenzkapazität  $C_d$



### 2.3.2.2 Faradaische Prozesse im Zyklovoltammogramm

Diffusive Elektrodenprozesse werden im Zyklovoltammogramm mit der Lösung des Fickschen Gesetzes unter der Annahme einer sich zeitlich linear verändernden Konzentration der elektroaktiven Ladungsträgerspezies in direkter Nähe der Elektrodenoberfläche beschrieben. Der Diffusionsprozeß kann somit nach BARD-FAULKNER (1980) als Lösung des Fickschen Gesetzes mit der örtlichen Randbedingung einer semi-infiniten Diffusionsstrecke  $\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{ad}}(x, t) = c_{\text{ad}}^\circ$  und der zeitlichen Randbedingung des Anfangszustandes  $c_{\text{ad}}(x, 0) = c_{\text{ad}}^\circ$  formuliert werden. Die zweite örtliche Randbedingung wird bei reversibler Potentialbildung durch die Nernst'sche Gleichung unter der Annahme des konstanten Potentialvorschubs im Zyklovoltammogramm eingebracht (s. Gl. (2.20)).

$$\frac{c_{\text{Ad}^+}(0, t)}{c_{\text{Ad}}(0, t)} = \frac{zF}{RT} \exp(U) = \frac{zF}{RT} \exp(U_0 + v \cdot t) \quad (2.20)$$

Da die Lösung der Differentialgleichung nicht mehr durch Laplace-Transformation erfolgen kann, ist von verschiedenen Autoren eine Lösung mit Hilfe numerischer Integration ermittelt worden (s. BARD-FAULKNER (1980), S. 217-218). Abb. (2.15) zeigt die durch numerische Integration berechneten Stromflüsse in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials [BARD-FAULKNER (1980)].

**Abb. (2.15)** Diffusionskontrollierte Elektrodenreaktion in einer potentiodynamischen Messung.

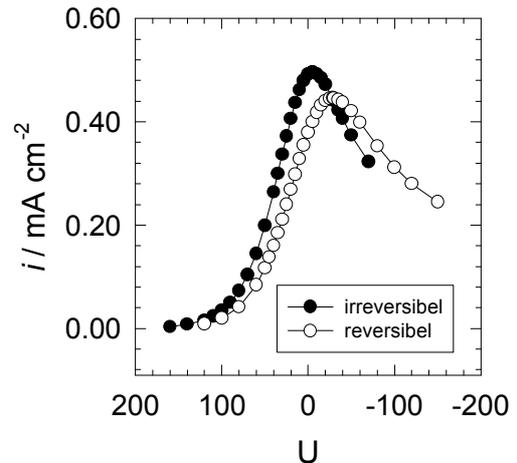
Numerische Integration der Stromdichte unter der Annahme von reversiblen und irreversiblen Redox-Prozessen an der Elektrode nach BARD UND FAULKNER (1980).

Vorschubgeschwindigkeit:

$$v = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T = 623 \text{ K}, D_{\text{ad}} = 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$c_{\text{ad}}^{\circ} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$$



Das Maximum des diffusionsbegrenzten Stroms ist proportional zur Wurzel der Geschwindigkeit des Potentialvorschubs  $v = dU_A/dt$  (s. Gl. (2.21)).

$$i_{\text{Maximum}} = 0.4463 z F A c_{\text{Ox}}^{\circ} \sqrt{\frac{zF}{RT}} \sqrt{v} \sqrt{D_{\text{Ox}}} \quad (2.21)$$

Abb. (2.16) zeigt die Stromantwort einer diffusionskontrollierten Elektrodenreaktion im Zyklovoltammogramm mit einer Erhöhung des Strommaximums  $i_{\text{Maximum}}$  proportional zu  $\sqrt{v}$ .

**Abb. (2.16)** Berechnete potentiodynamische Messung einer irreversiblen, diffusionskontrollierten Elektrodenkinetik mit unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

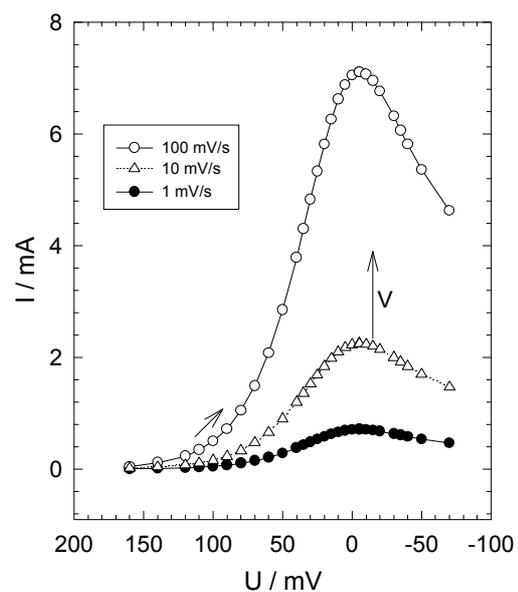
$$v = dU_A/dt = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} - 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$i_{\text{Maximum}} \sim \sqrt{v}$$

Das Strommaximum  $i_{\text{Maximum}}$  steigt proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit.

$$T = 623 \text{ K}, D_{\text{ad}} = 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$c_{\text{ad}}^{\circ} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$$



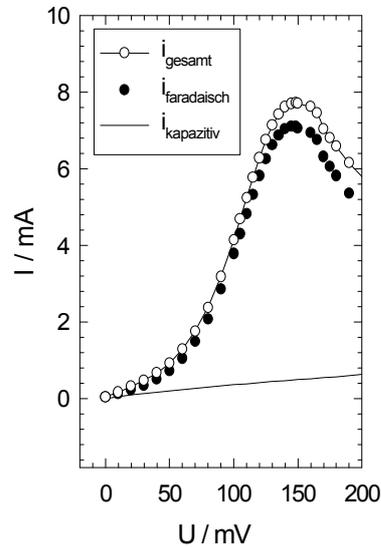
Die Kombination von faradaischen und nichtfaradaischen Ladungsträgerflüssen ist in Abb. (2.17) gezeigt. Die Kapazität der Raumladungszone ist hierbei als konstant,  $C_d \neq f(U_A)$ , angenommen.

**Abb. (2.17)** Erhöhung der Stromantwort in einer potentiodynamischen Messung durch den kapazitiven Stromfluß in einer reversiblen Elektrodenkinetik mit konstanter Phasengrenzkapazität  $C_d$

$$v = dU_A/dt = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}, U_o = 0 \text{ V},$$

$$T = 623 \text{ K}, D_{ad} = 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$c_{ad}^\circ = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$$



### 2.3.3 Chronopotentiometrische Verfahren

Die Untersuchung diffusionskontrollierter Elektrodenreaktionen kann auch mit Hilfe chronopotentiometrischer Messungen erfolgen. Das Meßsignal ist der zeitliche Verlauf der Überspannung nach einer abrupt eingeschalteten galvanostatischen Belastung an der Phasengrenze. Die Randbedingungen des Fickschen Gesetzes sind wie im Fall der Zyklovoltammetrie die Annahme einer semi-infiniten Diffusionsstrecke  $\lim_{x \rightarrow \infty} c_{ad}(x, t) = c_{ad}^\circ$ , die zeitliche Randbedingung des Anfangszustandes  $c_{ad}(x, 0) = c_{ad}^\circ$  und die Potentialbildung an der Phasengrenze durch die Verfügbarkeit der Ladungsträger. Die durch Laplace-Transformation erhaltene Lösung für die zeitliche Entwicklung der Überspannung wird als SAND-Gleichung bezeichnet Gl. (2.22).

$$\eta = -\frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_{ad}(0, t)}{c_{ad}^\circ}\right) = -\frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right) \quad (2.22)$$

mit der charakteristischen Zeit  $\tau$ , nach der die Konzentration an Ladungsträgern an der Phasengrenze auf  $c_{ad}(0, \tau) = 0$  gefallen ist (s. Gl. (2.23)).

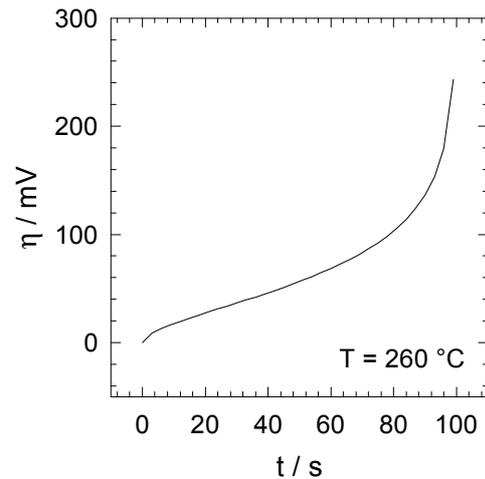
$$\tau = \left( \frac{zFA\sqrt{D_{ad}\pi}c_{ad}^{\circ}}{2I} \right)^2 \quad (2.23)$$

Abb. (2.18) zeigt den zeitlichen Verlauf der Überspannung nach einem galvanostatischen Stromsprung.

**Abb. (2.18)** Chronopotentiometrische Berechnung der Überspannung als Funktion der Zeit in der SAND-Gleichung.

$$c_{ad}^{\circ} = 5 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}, T = 533 \text{ K},$$

$$D_{ad} = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$



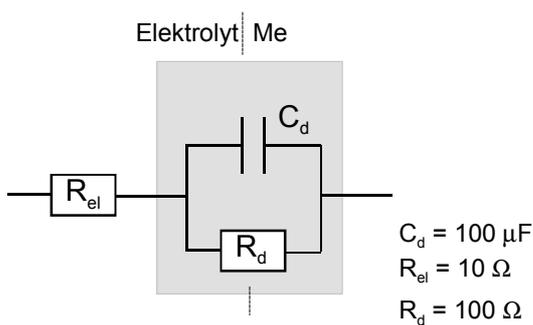
### 2.3.4 Impedanzspektroskopie

Die kapazitiven und resistiven Elemente des ionischen Durchtritts an der Phasengrenze Metall | Elektrolyt zeigen im elektrischen Wechselfeld mit variierender Frequenz eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit der Stromantwort. Die Impedanz  $Z(\omega)$  als der frequenzabhängige Widerstand (s. Gl. (2.24)) einer Kombination elektrischer Ersatzschaltelemente weist bei elektrischen Elementen, die vom Ohmschen Verhalten abweichen, einen imaginären Anteil des komplexen Widerstandes auf ( $\text{Im}(Z) \neq 0$ ).

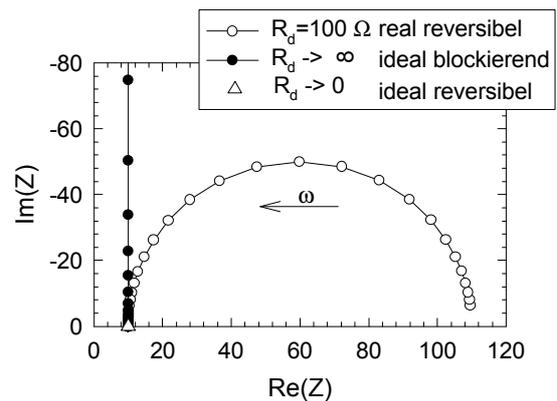
$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z) \quad (2.24)$$

Für eine detailliertere Einführung in die Methode der Impedanzspektroskopie sei auf die Monographie von MACDONALD (1987) und die Arbeiten von ARCHER UND ARCHER (1980) zur Impedanz von blockierenden/reversiblen Elektroden und Raumladungszonen sowie die Arbeiten von KEDDAM (1981) zur Impedanz von Korrosionssystemen verwiesen.

Das elektrische Ersatzschaltbild der Phasengrenze Metall | Festelektrolyt (s. Abb. (2.19)) zeigt den Elektrolytwiderstand  $R_{el}$ , den Phasengrenzwiderstand  $R_d$  und die Kapazität der Raumladungszone  $C_d$ . Im Fall der ideal reversiblen Phasengrenze verschwindet der Durchtrittswiderstand der elektroaktiven Spezies und das Ersatzschaltbild besteht nur noch aus dem Elektrolytwiderstand, der als Punkt auf der Realteilachse des Nyquist-Diagramms in Abb.(2.19b) erscheint. Im Fall einer ideal blockierenden Phasengrenze wird der Durchtrittswiderstand  $R_d$  unendlich groß und das Ersatzschaltbild besteht nur noch aus Elektrolytwiderstand und Phasengrenzkapazität, dargestellt als rein imaginärer Anteil des komplexen Widerstandes in Abb. (2.19b). Für den Fall einer real reversiblen Phasengrenze zeigt das Nyquist-Diagramm sowohl reale als auch imaginäre Anteile der Impedanz. Der Bogen des parallelen RC-Gliedes weist einen Durchmesser von der Größe des Durchtrittswiderstandes auf, der Elektrolytwiderstand ist der Startpunkt des Halbkreises im hochfrequenten Bereich des Spektrums.



**Abb.(2.19a)** Ersatzschaltbild der real reversiblen Phasengrenze

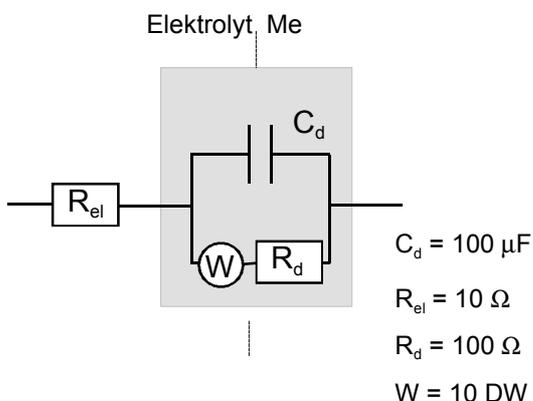


**Abb.(2.19b)** Berechnung der Impedanz des in Abb.(2.19a) gezeigten Ersatzschaltbildes einer real reversiblen Phasengrenze in der Nyquist-Darstellung

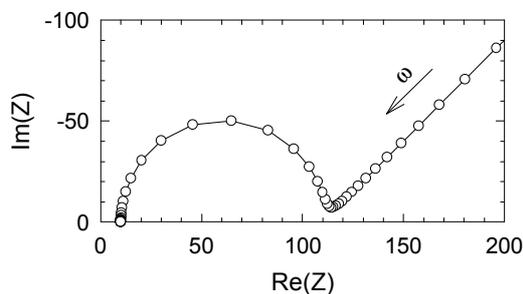
Sind dem in Abb. (2.19) dargestellten Schritt des Ladungsdurchtritts noch weitere Transportschritte an der Phasengrenze vor- und nachgelagert, so erweitert sich das Ersatzschaltbild um zusätzliche Elemente.

Die Diffusion von elektroaktiven Ladungsträgerspezies zu den Durchtrittszentren ist oft durch die WARBURG-Impedanz beschrieben worden [MACDONALD (1987)], ein Ersatzschaltelement, das eine semi-infinite Diffusionsstrecke anhand einer unendlichen Anzahl paralleler Widerstand-Kondensator-Elemente beschreibt (s. Abb. (2.20)). Im Nyquist-Diagramm ergibt

die Warburg-Impedanz im niederfrequenten Teil des Spektrums eine Gerade mit der Steigung  $45^\circ$ .

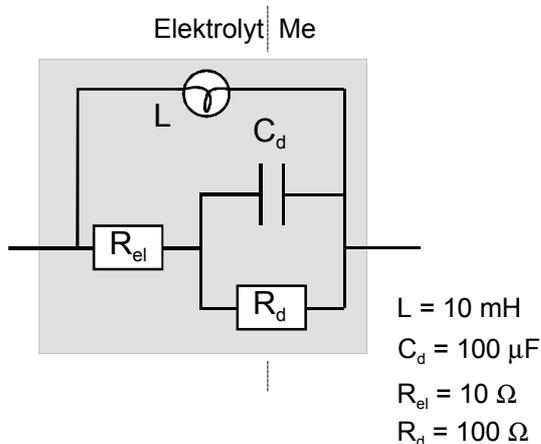


**Abb. (2.20a)** Ersatzschaltbild einer real reversiblen Phasengrenze unter Berücksichtigung der Diffusion eines Reaktionsteilnehmers

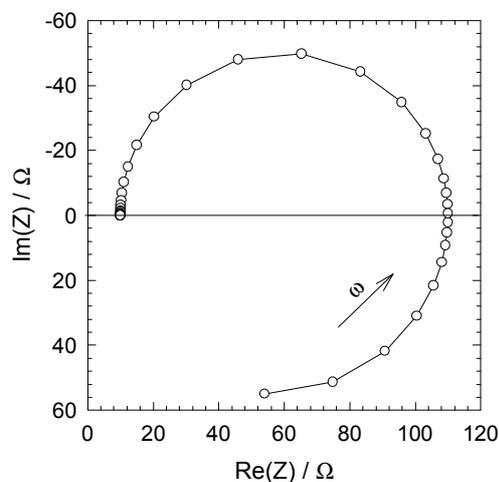


**Abb. (2.20b)** Berechnung der Impedanz des in Abb. (2.20a) gezeigten Ersatzschaltbildes einer real reversiblen Phasengrenze mit Diffusion der Ladungsträger in der Nyquist-Darstellung

Die Elektrodenkinetik an einer Phasengrenze kann im Falle mehrerer konkurrierender Reaktionsgleichgewichte ein induktives Verhalten im Impedanzspektrum auslösen. KEDDAM (1981) hat zur Beschreibung der Passivierung von Eisenelektroden in wässriger Schwefelsäure ein Modell paralleler Elektrodenreaktionen aufgestellt, das zu induktiven Schleifen im niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums führt. Das Ersatzschaltbild in Abb. (2.21a) zeigt eine Spule als induktives Element zur Beschreibung der Reaktionsgleichgewichte. Im Nyquist-Diagramm in Abb. (2.21b) erscheint die Induktivität im niederfrequenten Teil des Spektrums.



**Abb. (2.21a)** Ersatzschaltbild einer real reversiblen Phasengrenze mit Umsetzung



**Abb. (2.21b)** Berechnung der Impedanz des in Abb. (2.21a) gezeigten Ersatzschaltbildes

der Ladungsträger in Gleichgewichtsreaktionen in der Nyquist-Darstellung

LORENZ (1997) interpretiert im Gegensatz zu Keddum das Auftreten induktiver Schleifen im Impedanzspektrum der Metallpassivierung als Schwankung in der Konzentration von kristallographischen Stufen auf der Metalloberfläche.

Zur Beschreibung realer Impedanzspektren wird oft das konstante Phasenelement (CPE, *constant phase element*) verwendet. Für die Impedanz  $Z_{CPE}$  gilt in Abhängigkeit des konstanten Phasenwinkels  $\psi$  und der Amplitude des Wechselstromes  $A_o$  (s. Gl. (2.25)).

$$Z_{CPE}^{-1} = A_o (i\omega)^\psi \tag{2.25}$$

Für bestimmte diskrete Phasenwinkel ergibt das konstante Phasenelement die einfachen kapazitiven und induktiven Bauelemente (s. Tab. (2.1)).

**Tab. (2.1)** Konstante Phasenelemente

Phasenwinkel	Ersatzschaltelement
$\Psi = 0$	Ohmscher Widerstand
$\Psi = 0.5$	Warburg-Impedanz
$\Psi = 1$	Ideale Kapazität
$\Psi = -1$	Ideale Induktivität

## 2.4 Literatur zu Kapitel 2

ARCHER (1980) Archer, W. I. and Armstrong, R. D. The Application of A. C. Impedance Methods to Solid Electrolytes, in: *Electrochemistry, Chemical society specialist's periodically reports* 7(1980)157-202

BARD (1980) Bard, A. J. und Faulkner, L. R., *Electrochemical methods - fundamentals and applications*, Wiley, 1980

BAZAN (1989) Bazan, J. C. und Fasano, L., On the kinetics of silver ion transfer at the solid-solid AgI-Ag interface, *Electrochim. Acta*

- 34(1989)309
- BUTLER (1924) Butler, J. A., The kinetic interpretation of the Nernst theory of electromotive force, *Trans. Farad. Soc.* **19**(1924)659
- DELAHAY (1966) Delahay, P., New instrumental methods in electrochemistry, *Wiley, New York*, 1966
- HAMANN (1975) Hamann, C.H. und Vielstich, W., Elektrochemie, *VCH-Verlag, Physik, Weinheim*, 1975
- KEDDAM (1981) Keddamm, M., Mattos, O. R. und Takenouti, H., Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance-I. experimental results and reaction model, *J. Electrochem. Soc.* **128**(1981)257-266
- KEDDAM (1981a) Keddamm, M., Mattos, O. R. und Takenouti, H., Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance-II. determination of the reaction model, *J. Electrochem. Soc.* **128**(1981)266-274
- LORENZ (1997) Lorenz, W. J., Kombination von in situ-SPM (Scanning Probe Microscopy) und EIS (Elektrochemische Impedanzspektroskopie) bei der Elektrokristallisation von Metallen, *Vortrag im Institutskolloquium des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover*, 1997
- MACDONALD (1987) MacDonald, J. R., Impedance spectroscopy, *Wiley, New York*, 1987
- RICKERT (1982) Rickert, H., Electrochemistry of solids, *Springer-Verlag*, 1982
- SARANGAPANI (1984) Sarangapani, S. and Yeager, E., Overview of electrochemical methods for the study of electrode kinetics, *Comprehensive treatise of electrochemistry*, Pergamon Press, 1984
- SCHMALZRIED (1998) Schmalzried, H. und Janek, J., Chemical kinetics of phase boundaries in solids, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, in print
- VETTER (1967) Vetter, K. J., Electrochemical kinetics - theoretical and experimental aspects, *Academic Press*, 1967
- VOLMER (1930) Erdey-Gruz, T., Volmer, M., Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung, *Z. Phys. Chem.* **150A**(1930)203

# 3 Nichtlineare Phänomene an fest | flüssig- und fest | fest-Phasengrenzen - Experimenteller Kenntnisstand

3 Nichtlineare Phänomene an fest   flüssig- und fest   fest-Phasengrenzen - Experimenteller Kenntnisstand.....	28
3.1 Zur Stabilität von Elektrodenzuständen .....	29
3.2 Nichtlineare Phänomene an fest   flüssig - Phasengrenzen.....	33
3.3 Nichtlineare Phänomene an fest   fest - Phasengrenzen .....	39
3.3.1 Experimentelle Vorarbeiten zur Untersuchung nichtlinearer Phänomene an der Phasengrenze Ag  $\alpha$ -AgI .....	41
3.4 Zeitreihenanalyse und Attraktorrekonstruktion .....	44
3.5 Literatur zu Kapitel 3 .....	46

In fluiden Elektrolyten ist das Phänomen einer oszillierenden Elektrodenpassivierung bei der anodischen Metallauflösung seit langem bekannt [BONHOEFFER (1948)] und wird anhand verschiedener kinetischer Modelle kontrovers diskutiert [FRANCK UND FITZHUGH (1961), KOPER UND SLUYTERS (1993)].

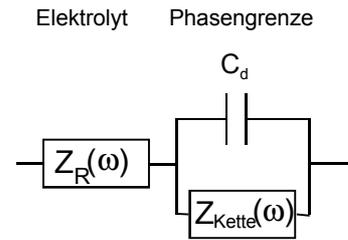
Wird die Abbaurate des Metalls an der für Ionen reversiblen Phasengrenze Metall|Festelektrolyt über das Maß der Relaxationsrate der entstehenden Gitterdefekte im Phasengrenzbereich hinaus anodisch belastet, so kann durch die Ansammlung dieser Defekte ebenfalls eine Passivierung der Phasengrenze für den ionischen Durchtritt eintreten. Das Auftreten einer oszillierenden Elektrodenkinetik an inneren fest|fest-Phasengrenzen ist als elektrochemisches Phänomen von JANEK UND MAJONI (1995, 1996, 1996a) vorgestellt worden.

Im folgenden Kapitel soll der Kenntnisstand der Modellierung und Zeitreihenanalyse elektrochemischer Oszillationen am Beispiel der periodischen Elektrodenpassivierung in fluiden Elektrolyten zusammengefaßt werden. Ausgehend vom qualitativen Verständnis der Mechanismen der Elektrodenkinetik von fest|flüssig-Elektroden wird ein geeignetes Modellsystem einer fest|fest-Phasengrenzen skizziert und die Passivierungskinetik untersucht. Der experimentelle Kenntnisstand zur oszillierenden Passivierungskinetik der fest|fest-Phasengrenze  $\text{Ag}|\alpha\text{-AgI}$  wird im Anschluß vorgestellt. Abschließend werden die Untersuchungsmethoden zur Zeitreihenanalyse von periodisch schwankenden Überspannungen kurz zusammengefaßt.

### 3.1 Zur Stabilität von Elektrodenzuständen

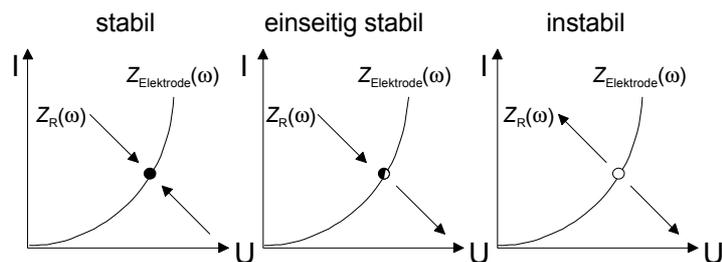
Das Auftreten oszillierender Phasengrenzwiderstände bei der elektrolytischen Metallauflösung wird von FRANCK (1955) auf die Betrachtung der Stabilität von Elektrodenzuständen hinsichtlich ihrer Strom-Spannungs-Charakteristik zurückgeführt. Die stationären Elektrodenzustände sind durch die Schnittpunkte der Widerstandsgeraden  $Z_R(\omega)$  des Lastwiderstandes im Elektrolyten und der Widerstandskurve der Elektrodenprozesse in der Strom-Spannungskurve  $Z_{\text{Kette}}(\omega)$  der elektrochemischen Kette (s. Abb. (3.1)).

**Abb. (3.1)** Ersatzschaltbild der realen Phasengrenze mit äußerem Widerstand  $Z_R(\omega)$  und der Impedanz der elektrochemischen Kette  $Z_{Kette}(\omega)$



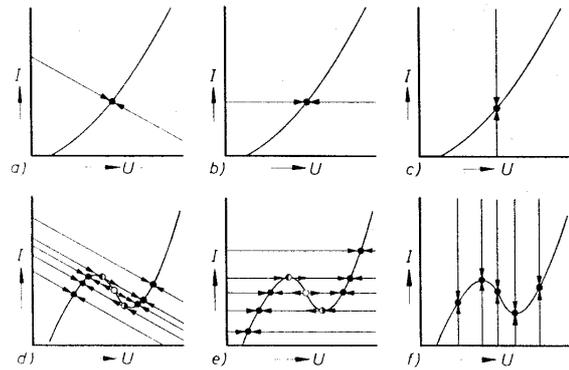
Im Ersatzschaltbild der elektrochemischen Kette (s. Kap. 2) enthaltene kapazitive und induktive Elemente stellen Quellen und Senken des Stromflusses dar und ermöglichen Abweichungen des Elektrodenzustandes von den stationären Elektrodenzuständen. Anhand der Phasenabhängigkeit der kapazitiven und induktiven Speicherelemente kennzeichnet FRANCK (1955) die Schnittpunkte als stabile, einseitig stabile und instabile Elektrodenzustände (s. Abb. (3.2)).

**Abb. (3.2)** Stabilität von Elektrodenzuständen als Schnittpunkte der äußeren Widerstandsgeraden  $Z_R(\omega)$  mit der Widerstandskurve der Elektrode  $Z_{Elektrode}(\omega)$  nach FRANCK (1955)



Für den Fall der Strom-Spannungskennlinie einer potentialabhängigen Elektrodenpassivierung in Abb. (3.3)(d,e,f) definiert der Autor im Spannungsbereich der Passivierung eine negative Impedanz, so daß bei gegebener Widerstandsgerade mehrere Elektrodenzustände auftreten können und der Widerstand der elektrochemischen Kette  $Z_{Kette}(\omega)$  bei gegebener äußerer Last zwischen diesen Elektrodenzuständen oszillieren kann.

**Abb. (3.3)** Stabilität von Elektrodenzuständen in Abhängigkeit der Schnittpunkte von Strom-Spannungskurve und Widerstandsgerade; *obere Reihe*: gewöhnliche U-I-Kennlinie; *untere Reihe*: Passivierungscharakteristik (entnommen aus FRANCK (1955)).



Die Beschreibung der Stabilität von Elektrodenzuständen nach FRANCK (1955) ähnelt der Beschreibung einer nichtlinearen Passivierungskinetik als Ratengleichung des Ladungsdurchtritts an fest|flüssig-Elektroden. Durch eine lineare Stabilitätsanalyse wird hierbei ein Elektrodenzustand hinsichtlich seiner Stabilität gegen eine Störung charakterisiert. In der Elektrodenkinetik der Metallpassivierung werden die Ratengleichungen zweier aufeinander rückkoppelnder Größen formuliert, wie z.B. der Bedeckungsgrad der Metalloberfläche mit passivierenden Oxidationsprodukten ( $X$ ) und die Konzentration der im Elektrolyten gelösten Metallionen ( $Y$ ). Das sich ergebende zweidimensionale Differentialgleichungssystem der Variablen  $X$  und  $Y$  wird gelöst und die zeitliche Entwicklung der Störung  $\Delta X$ ,  $\Delta Y$  zur Bewertung der stationären Punkte herangezogen.

$$\dot{X} = f(X, Y) \quad \dot{Y} = g(X, Y) \quad (3.1)$$

Die Stabilität einer stationären Lösung ergibt sich aus der Entwicklung der Jacobi-Matrix (s. Gl. (3.2)):

$$J_{\circ} = \begin{bmatrix} \frac{d\dot{X}}{dX} \Delta X & \frac{d\dot{X}}{dY} \Delta Y \\ \frac{d\dot{Y}}{dX} \Delta X & \frac{d\dot{Y}}{dY} \Delta Y \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Durch übliche Matrixoperationen wird die Jacobi-Matrix in die charakteristische Gleichung überführt (s. Gl. (3.3)).

$$J_{\circ} = \begin{bmatrix} \left( \frac{d\dot{X}}{dX} \Delta X \right) - \lambda i & \frac{d\dot{X}}{dY} \Delta Y \\ \frac{d\dot{Y}}{dX} \Delta X & \left( \frac{d\dot{Y}}{dY} \Delta Y \right) - \lambda i \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

Für die Eigenwerte der Jacobi-Matrix folgt mit der Spur  $\text{tr}(J_{\circ})$  und der Determinante  $\det(J_{\circ})$  der Jacobi-Matrix:

$$\lambda_{1,2} = \frac{\text{tr}(J_{\circ})}{2} \pm \sqrt{\frac{\text{tr}(J_{\circ})^2 - 4 \det(J_{\circ})}{2}} = a \pm ib \quad (3.4)$$

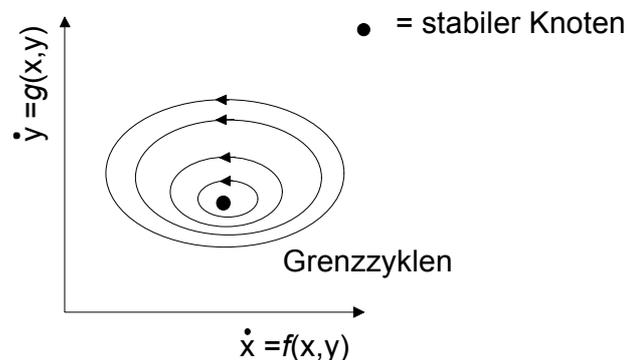
Da nur rein imaginäre Eigenwerte periodische Lösungen im Differentialgleichungssystem erzeugen, folgen damit für Spur und Determinante der Matrix in Gl. (3.4) zwei mögliche Fälle:  
 (a) Eine gleichmässige Bewegung im Phasenraum auf stabilen Grenzzyklen (s. Abb. (3.4)) wird erreicht, wenn gilt:

$$\det(J_{\circ}) > 0 \quad \text{und} \quad \text{tr}(J_{\circ}) = 0 \quad (3.5)$$

Der Übergang der stabilen Lösung auf einen stabilen Grenzzyklus wird Hopf-Bifurkation genannt.

Hopf-Bifurkation

**Abb. (3.4)** Bewegung der Lösungen im zwei-dimensionalen Phasenraum einer Hopfbifurkation auf stabilen Grenzzyklen um einen stabilen Knoten

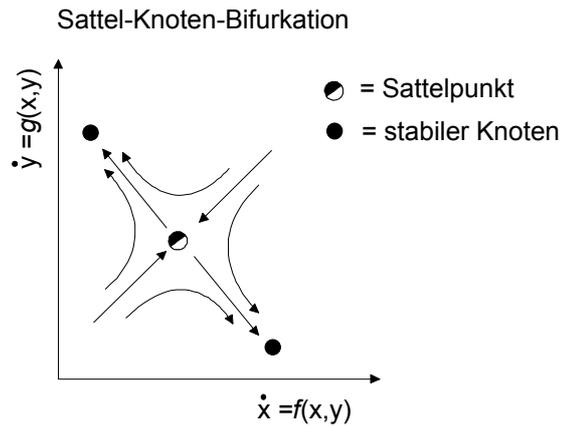


(b) Die Lösung von Gl. (3.1) bewegt sich im Phasenraum ungleichmässig. Dabei erreicht die Lösung im Phasenraum mehrere stationäre Zustände über einen Sattelpunkt, wenn für die Determinante und Spur der Jacobi-Matrix gilt:

$$\det(J_o) = 0 \quad \text{und} \quad \text{tr}(J_o) < 0 \tag{3.6}$$

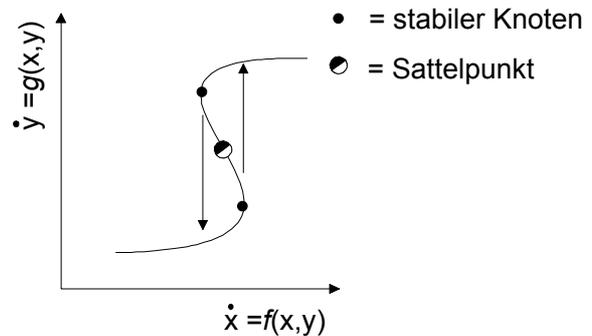
Der Übergang der stabilen Lösung auf mehrere stabile Lösungen wird Sattel-Knoten-Bifurkation genannt (s. Abb. (3.5)).

**Abb. (3.5)** Bewegung der Lösungen im zweidimensionalen Phasenraum einer Sattel-Knotenbifurkation (SN<sub>1</sub>, SN<sub>2</sub> = Sattel-Knoten-Bifurkationspunkte)



Die Sattel-Knoten-Bifurkation zeigt in der errechneten Zeitreihe eine Relaxationsoszillation (s. Abb. (3.6)).

**Abb. (3.6)** Sattel-Knoten-Bifurkation im Phasenraum mit den Bifurkationspunkten SN<sub>1</sub> und SN<sub>2</sub> und der Bewegungsrichtung der Trajektorie

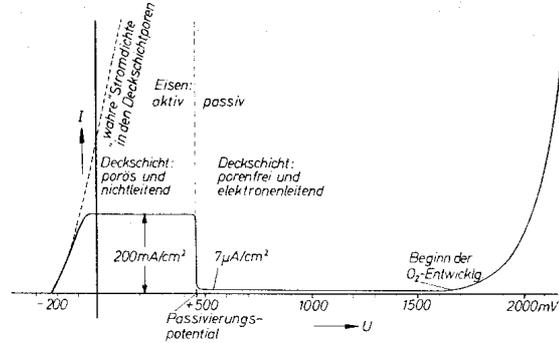


### 3.2 Nichtlineare Phänomene an fest | flüssig - Phasengrenzen

Elektrochemische Oszillationen in flüssigen Elektrolyten wurden bei der anodischen Metallauflösung in saurer Lösung entdeckt [FECHNER (1828) in BONHOEFFER (1948)]. Wird das Potential einer Eisenelektrode in schwefelsaurer Lösung anodisch erhöht, so bildet sich oberhalb einer Elektrodenspannung von  $U_A = 100 \text{ mV}$  eine poröse Deckschicht aus Eisen (II) sulfat  $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Die Elektrodenkinetik wird dann durch die Diffusion der Eisenionen

durch die Deckschicht bestimmt (s. Abb. (3.7)). Oberhalb eines Potentials von  $U = 560$  mV passiviert sich die Eisenelektrode mit einer dünnen elektronenleitenden Oxidschicht. Das Passivierungspotential wird Flade-Potential genannt [FRANCK UND FITZHUGH (1961)].

**Abb. (3.7)** Skizze der potentiostatischen Strom-Spannungskennlinie der Eisenpassivierung in Schwefelsäure aus FRANCK (1961)



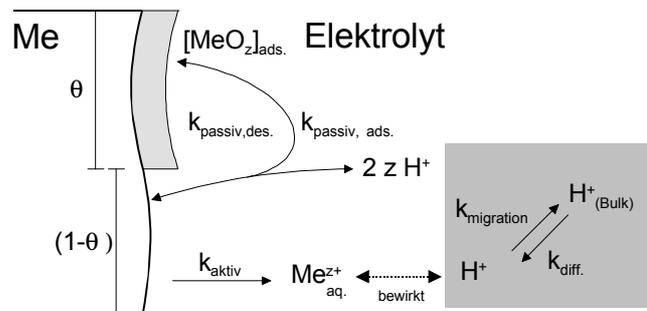
Das Modell zur Elektrodenpassivierung von Eisen in schwefelsaurer Lösung nach FRANCK UND FITZHUGH (1961) beruht auf einer Diskontinuität der Auflösungskinetik durch die Abhängigkeit des Fladepotentials von der Wasserstoffionenkonzentration in der reversiblen Potentialbildung nach NERNST (s. Gl. (3.7)).

$$U_{\text{Flade}} = U_{\text{Flade}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c(\text{H}^+)}{c^{\circ}(\text{H}^+)} \quad (3.7)$$

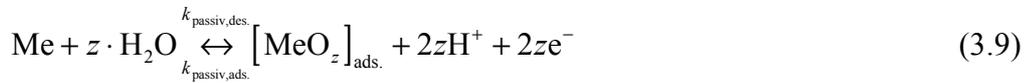
Der entscheidende Rückkopplungsschritt in der Kinetik des Frank-FitzHugh Modells (FFH-Modell) ist die Elektromigration und Rückdiffusion der Wasserstoffionen, bedingt durch die Metallionenkonzentration in Elektrodennähe (s.Abb.(3.8)).

FRANCK-FITZHUGH (1961)

**Abb. (3.8)** Kinetik der Eisenpassivierung nach FRANCK-FITZHUGH (1961). Die Migration der Wasserstoffionen wird durch die Konzentration der Metallionen bestimmt.



Aus der Annahme eines Metallauflösungsprozesses (s. Gl. (3.8)) und eines Passivierungsschrittes (s. Gl. (3.9))



folgt für die Ratengleichungen des zweidimensionalen Differentialgleichungssystems:

$$\frac{dc_{\text{H}^+}}{dt} = k_{\text{diff.}} c_{\text{H}^+} - k_{\text{migration}} c_{\text{H}^+} \quad (3.10)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{passiv,ads.}} (1 - \theta) - k_{\text{passiv, des.}} \theta \cdot c_{\text{H}^+} \quad (3.11)$$

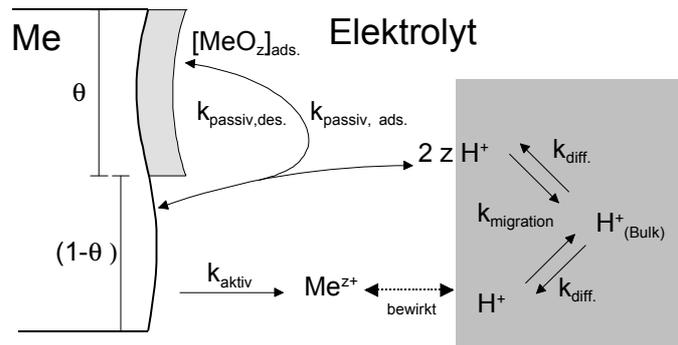
Die Abhängigkeit des Fladepotentials von der Wasserstoffionenkonzentration in Gl. (3.7) soll in den Ratengleichungen durch die Abhängigkeit des Desorptionsschrittes in der Passivierungskinetik von der Wasserstoffionenkonzentration ausgedrückt werden. Das FFH-Modells zeigt aufgrund seines zweidimensionalen Charakters nur monoperiodische Lösungen. KOPER UND SLUYTERS (1993) zweifeln das FFH-Modell an. Sie sehen die Annahme des FFH-Modells, die Konzentration der Metallionen in der Lösung sei so klein, daß die Elektromigration der Wasserstoffionen nicht beeinflußt würde, als kritisch an(s. Abb. (3.9)). Die Autoren berücksichtigen daher in der Bildungsrate der Wasserstoffionen die Bildungsrate der Oxidschicht (s. Gl. (3.12)):

$$\frac{dc_{\text{H}^+}}{dt} = k_{\text{diff.}} c_{\text{H}^+} - k_{\text{migration}} c_{\text{H}^+} + 2k_{\text{passiv,ads.}} (1 - \theta) \quad (3.12)$$

Die Autoren zeigen, daß das FRANCK-FITZHUGH Modell erst mit dieser Korrektur multiple, stationäre Lösungen aufweist.

**Abb. (3.9)** Eisenpassivierungskinetik nach KOPER UND SLUYTERS (1993)  
Die Migration der Wasserstoffionen wird durch die Konzentration der Metallionen und die Passivierungsreaktion bestimmt

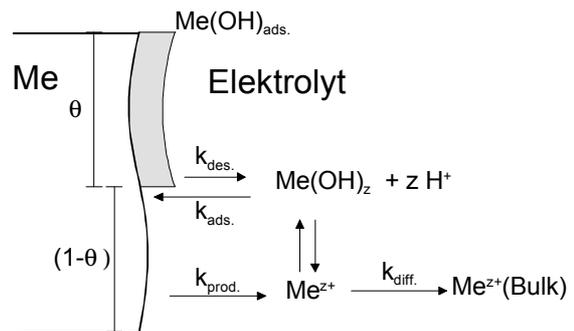
KOPER-SLUYTERS (1993)



TALBOT UND ORIANI (1985) (1985a) (1987) stellen ein Modell zur Elektrodenpassivierung auf, das im Gegensatz zu den Modellen von FRANCK-FITZHUGH (1961) und KOPER UND SLUYTERS (1993) auch ohne eine Diskontinuität der Elektrodenkinetik monopersistente Lösungen im Phasenraum zeigt. Als nichtlineare Rückkopplung führen die Autoren eine attraktive Wechselwirkung der adsorbierten Hydroxidteilchen untereinander ein (TEMKIN-Adsorptionsmodell), die in der linearen Stabilitätsanalyse des Differentialgleichungssystems zu kontinuierlichen (Hopf-Bifurkation) und diskontinuierlichen Bewegungen (Sattel-Knoten-Bifurkation) im Phasenraum führt.

**Abb. (3.10)** Metallpassivierungskinetik nach TALBOT UND ORIANI (1980)  
Eine nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik erfolgt durch die attraktiven Wechselwirkungen der adsorbierten Metallhydroxidpartikel  $[Me(OH)_{ads.}]$  untereinander

TALBOT-ORIANI (1980)



Die Metallauflösung wird durch die zeitliche Entwicklung  $\dot{\theta}$  des Bedeckungsgrades und der Metallionenkonzentration  $\dot{c}_{Me^{z+}}$  in der Lösung beschrieben:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads.} (1-\theta) c_{Me(OH)_z} \cdot f(\theta) - k_{des.} \theta \cdot g(\theta) \tag{3.13}$$

$$\frac{dc_{\text{Me}^{z+}}}{dt} = k_{\text{prod.}}(1-\theta) - k_{\text{diff.}}c_{\text{Me}^{z+}} \quad (3.14)$$

mit den Wechselwirkungsfunktionen  $f(\theta)$  und  $g(\theta)$  der adsorbierten/desorbierten Spezies. Im Fall wechselwirkungsfreien Adsorptionsverhaltens nach LANGMUIR (d.h:  $f(\theta) = g(\theta) = 1$ ) beobachten die Autoren nur eine stationäre Lösung des Differentialgleichungssystems. Wird eine attraktive Wechselwirkung in die Adsorptions-/Desorptionskinetik der Teilchen nach TEMKIN eingefügt, so folgt für  $f(\theta)$  und  $g(\theta)$ :

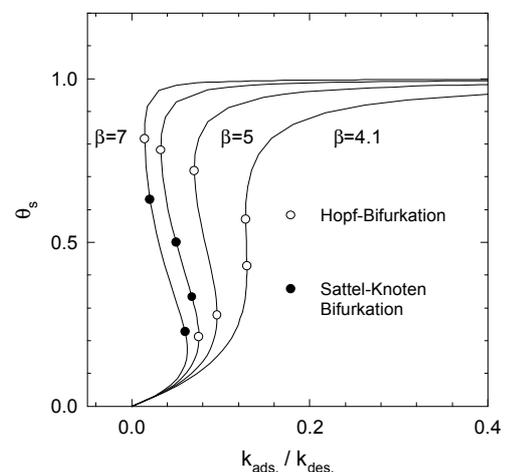
$$f(\theta) = \exp(-\alpha\theta), \quad g(\theta) = \exp(-\beta\theta) \quad (3.15)$$

Das von Talbot und Oriani aufgestellte zweidimensionale Differentialgleichungssystem in Gl. (3.13) und Gl. (3.14) kann durch eine Bifurkationsanalyse mit Hilfe des iterierenden Programms AUTO [DOEDEL (1981)] auf periodische Lösungen überprüft werden. Für die Wechselwirkungen der Adsorptionskinetik wird LANGMUIRSches Verhalten angenommen. Die Desorptionskinetik folgt dem TEMKIN Modell (s. Gl. (3.16)):

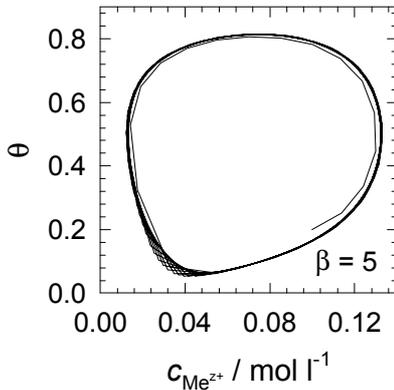
$$f(\theta) = 1, \quad g(\theta) = \exp(-\beta\theta) \quad (3.16)$$

Wird das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{ads.}}$ ,  $k_{\text{des.}}$ ) der Ad-/Desorption variiert, so ergibt sich in einer Bifurkationsanalyse ein Bereich periodischer Lösungen des Bedeckungsgrades  $\theta_s$  der Oberfläche (s. Abb. (3.11)). Für den Fall unterschiedlich starker Wechselwirkungen der adsorbierten Spezies ( $\beta$ ) ergeben sich unterschiedliche Bereiche der multiplen Lösungen.

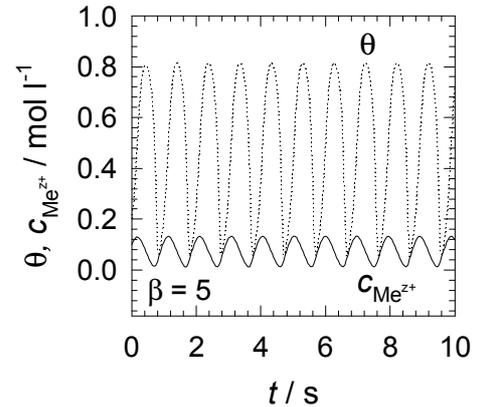
**Abb. (3.11)** Bifurkationsanalyse des TALBOT-ORIANI Modells durch Variation des Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{ads.}}$ ,  $k_{\text{des.}}$ ) der Ad-/Desorption mit Hopf- und Sattel-Knoten-Bifurkationspunkten des Bedeckungsgrades  $\theta_s$  der Oberfläche zugrundeliegendes Differentialgleichungssystem s. Gl. 3.15 und Gl. 3.16



Ein Verhältnis der Ad-/Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten von  $k_{\text{ads}}/k_{\text{des}} = 0.8$  löst bei einer attraktiven Wechselwirkung der adsorbierten Spezies untereinander ( $\beta = 5$ ) eine periodische Bewegung des Bedeckungsgrades  $\theta$  auf einem stabilen Grenzzyklus im Phasenraum aus (s. Abb. (3.12a)).

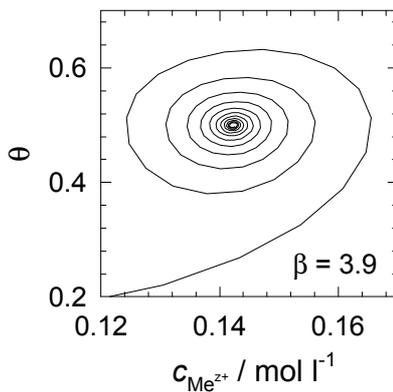


**Abb. (3.12a)** Bewegung der multiplen Lösungen des TALBOT-ORIANI Modells auf einem stabilen Grenzzyklus im Phasenraum ( $\beta = 5$ ,  $k_{\text{ads}}/k_{\text{des}} = 0.8$ )

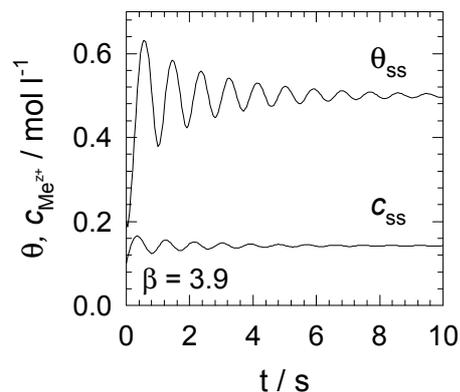


**Abb. (3.13b)** Zeitreihe der multiplen Lösung des TALBOT-ORIANI Modells nach einer Hopf-Bifurkation ( $\beta = 5$ ,  $k_{\text{ads}}/k_{\text{des}} = 0.8$ )

Außerhalb dieser multiplen Zustände läuft die Lösung in einen stationären Zustand hinein. (s. Abb. (3.13)).



**Abb. (3.13a)** Die singulären Lösung des TALBOT-ORIANI Modells bewegt sich auf einen stationären Zustand im Phasenraum zu. ( $\beta = 3.9$ ,  $k_{\text{ads}}/k_{\text{des}} = \text{beliebig}$ )



**Abb. (3.13b)** Die Parameter  $\theta$ ,  $c$  der Zeitreihe der singulären Lösung des TALBOT-ORIANI Modells bewegen sich auf die stationären Zustände  $c_{\text{ss}}$  und  $\theta_{\text{ss}}$  zu. ( $\beta = 3.9$ ,  $k_{\text{ads}}/k_{\text{des}} = \text{beliebig}$ )

Die Bifurkationsanalyse des Differentialgleichungssystems von TALBOT UND ORIANI (1987) befindet sich im mathematischen Anhang C.

Aufgrund der niedrigen Dimensionalität des Gleichungssystems können sich auch bei TALBOT UND ORIANI nur monoperiodische Lösungen im Phasenraum ergeben. Diese können als Hopf-Bifurkationen eine gleichmässige Bewegung im Phasenraum (s. Abb. (3.12a)) darstellen oder als Sattel-Knoten-Bifurkation eine ungleichmässige Bewegung im Phasenraum in Form einer Relaxationsoszillation auslösen.

Zusammenfassend beruhen die Modelle von TALBOT-ORIANI, FRANCK-FITZHUGH und KOPER-SLUYTERS auf folgenden gemeinsamen Annahmen, die Instabilitäten im Elektrodenverhalten auslösen können: a) Die Metallionen haben im Elektrolyten eine endlich große Löslichkeit, die innerhalb der Reaktionsparameter erreicht werden kann. b) Die Auflösung von Metallionen in flüssige Elektrolyten verursacht in bestimmten Konzentrationsbereichen eine isolierende Deckschicht auf dem Metall. c) Es besteht eine nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik, die durch einen exponentiellen Term der Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander (s. Gl. (3.16)) oder durch die exponentielle Abhängigkeit des Fladepotentials von der Metallionenkonzentration (s. Gl. (3.7)) eingebracht wird.

### 3.3 Nichtlineare Phänomene an fest | fest - Phasengrenzen

Die Beschreibung der Kinetik von fest | fest-Phasengrenzen bilanziert im Unterschied zur Elektrodenkinetik an flüssig | fest-Phasengrenzen nicht nur Ladung und Masse der Reaktionspartner, sondern auch die Strukturelemente der Festkörper.

Eine Passivierung der fest | fest-Phasengrenze für den ionischen Durchtritt kann daher nicht nur durch die Bildung einer isolierenden Deckschicht als Oxidationsprodukt des Anodenmetalls erfolgen, sondern auch durch die mögliche Ansammlung von Leerstellen im Gitter des Metalls oder des Festelektrolyten. Hierbei entscheiden die strukturellen Eigenschaften der Phasengrenze und die chemischen Eigenschaften der beteiligten Phasen über den Mechanismus der Passivierung.

Reversible Phasengrenzen ermöglichen den ionischen Durchtritt an der Phasengrenze  $\text{Me} | \text{MeX}$ . Durch die Strukturänderung der Phasengrenze bei anodischer elektrolytischer Belastung kann eine Passivierung (Kontaktabriß) entstehen.

Ideal blockierende Phasengrenzen führen bei elektrolytischer Belastung ausschließlich zur Polarisierung des Festelektrolyten. Ist das Kation des Festelektrolyten die mobile Spezies und die Polarisierung der Phasengrenze anodisch, so wird durch die Kopplung der chemischen Potentiale nach Gibbs-Duhem (s. Gl. (3.17)) im Festelektrolyten AgX das Komponentenpotential der Metalloidkomponente  $\mu_X$  angehoben.

$$\sum_i \nabla \mu_i dn_i = \nabla \mu_{Ag} dn_{Ag} + \nabla \mu_X dn_X = 0 \tag{3.17}$$

Entsprechend dem chemischen Charakter der Metallanode kann bei Metallen, die unedel gegenüber der Metallkomponente des Festelektrolyten sind, die Bildung einer elektrisch isolierenden Produktschicht MeX eintreten (s. Abb. (3.14)). Bei edleren Anodenmetallen führt die Zersetzung des Festelektrolyten zur Bildung von Gittermoleküleerstellen im Festelektrolytgitter, und die Passivierung der Phasengrenze tritt wiederum durch einen Kontaktabriß ein.

**Abb. (3.14)** Polarisationskette mit Passivierungserscheinungen an der Metallelektrode Me in Kontakt mit dem Festelektrolyten AgX; die entstehende Schicht der Verbindung MeX<sub>z</sub> sei ein schlechter elektrischer Leiter

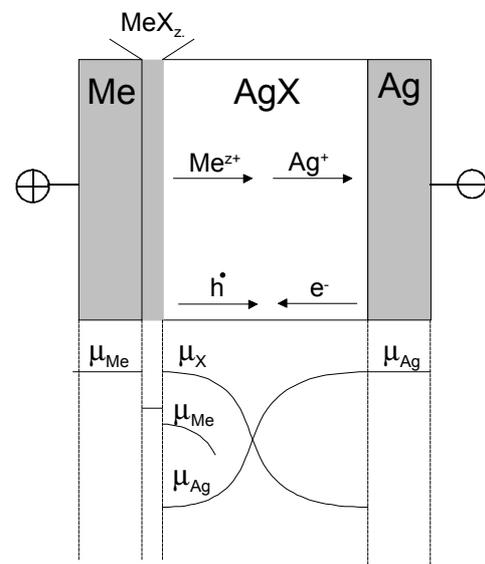
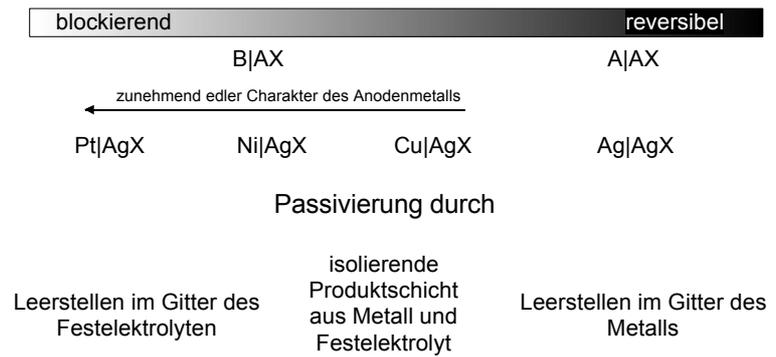


Abb. (3.15) zeigt diese Mechanismen der Passivierung an fest | fest-Phasengrenzen anhand der Reversibilität der Phasengrenze und des chemischen Charakters des Anodenmetalls. Die Phasengrenze Me | AgX (Me = Ag, Cu, Ni, Pt) wird als Modellsystem den einzelnen Passivierungsmechanismen zugeordnet.

**Abb. (3.15)** Typen der Elektrodenpassivierung an fest | fest-Phasengrenzen, eingeteilt anhand der Transporteigenschaften der Phasengrenze und des chemischen Charakters des Anodenmetalls



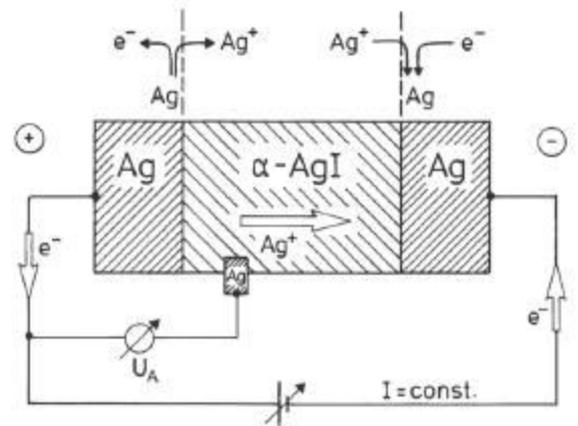
Experimente zur Elektrodenpassivierung an elektronischen Kontaktflächen sind von JANEK (1997) an der Phasengrenze  $\text{Pt}(\text{O}_2) | \text{CoO}$  durchgeführt worden und werden im Rahmen dieser Arbeit im Kapitel 5 vorgestellt. Untersuchungen der nichtlinearen Kinetik der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  sind von JANEK UND MAJONI (1995),(1996),(1996a) durchgeführt worden (s. Kapitel 3.3.1).

Bei Einwirkung einer konstanten mechanischen Kraft auf die Phasengrenze führt die Bildung von Leerstellen und Poren in der Phasengrenze zu einer Erhöhung des lokalen Drucks an den verbleibenden Kontakten. Durch das Gleiten von Kristallebenen unter dem lokalen Druck wird dabei eine Neubildung der Kontaktfläche erreicht, die auf die Elektrodenprozesse an der Phasengrenze rückkoppelt. Da die Verformungsrate der Festkörper nichtlinear mit dem lokalen Druck steigt, findet eine nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik statt.

### 3.3.1 Experimentelle Vorarbeiten zur Untersuchung nichtlinearer Phänomene an der Phasengrenze $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$

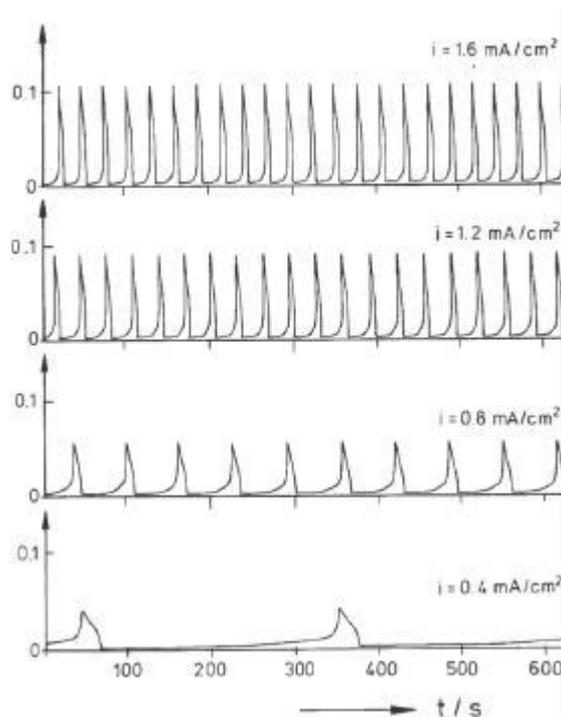
Im folgenden Abschnitt sollen die Experimente von JANEK UND MAJONI (1995),(1996),(1996a) zu den periodisch oszillierenden Überspannungen an der galvanostatisch belasteten Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  zusammengefaßt werden (s. Abb. (3.16)).

**Abb. (3.16)** Überführungskette  $\text{Ag}|\alpha\text{-AgI}|\text{Ag}$  in einer 3-Elektrodenanordnung mit Silberpotentialsonde aus MAJONI (1995)



MAJONI zeigt, daß bei einer Erhöhung der anodischen elektrolytischen Belastung der Phasengrenze  $\text{Ag}|\alpha\text{-AgI}$  über eine Stromdichte von  $i = 0.4 \text{ mA/cm}^2$  ( $>1$  Monolage Silber/s) periodische Überspannungsspitzen an der Phasengrenze auftreten. Wird die Stromdichte während der Oszillation angehoben, so zeigt sich eine nichtlineare Steigerung der Oszillationsfrequenz mit steigender Strombelastung (s. Abb. (3.17)). Die Amplitudenhöhe ist ebenfalls mit der Größe der Stromdichte korreliert.

**Abb. (3.17)** Experimentell bestimmte Überspannung einer galvanostatisch belasteten Phasengrenze  $\text{Ag}|\alpha\text{-AgI}$ . Die Frequenz der oszillierenden Überspannung hängt von der Strombelastung der Phasengrenze ab. [aus MAJONI (1995)]  
 $T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^5 \text{ Pa}$



Als wesentlicher Parameter der nichtlinearen Rückkopplung auf die Phasengrenzkinetik hat MAJONI (1995) den mechanischen Druck auf die Phasengrenze identifiziert. Bedingt durch die

plastischen Eigenschaften der beiden Materialien zeigt sich ein Druckbereich von ca.  $8 \cdot 10^5$  Pa, innerhalb dessen das Elektrodenverhalten instabil wird (s. Abb. (3.18)).

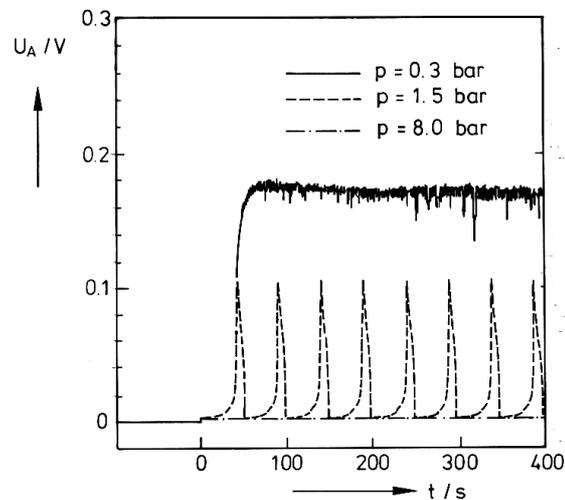
**Abb. (3.18)** Überspannung der galvanostatisch belasteten Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI

Die Höhe der Oszillationsamplitude variiert mit der mechanischen Druckbelastung der Phasengrenze [aus MAJONI (1995)].

Innerhalb eines Druckbereiches von  $p = 8$  bar ist das Elektrodenverhalten instabil.

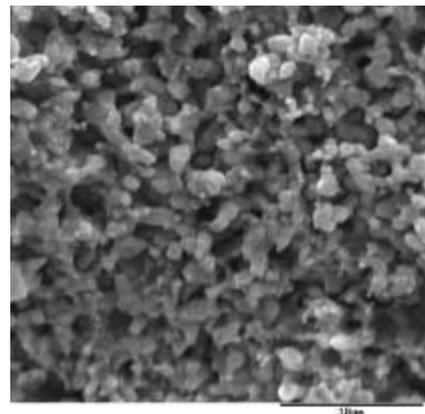
$0.3 \cdot 10^5 \text{ Pa} < p < 8.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$



Die Autoren beobachten eine charakteristische Morphologie der Phasengrenze nach elektrolytischer Belastung mit oszillierender Überspannung (s. Abb. (3.19)) und deuten diese Morphologie durch Transportprozesse der elektroaktiven Spezies in der Phasengrenze (Adatom-Diffusion).

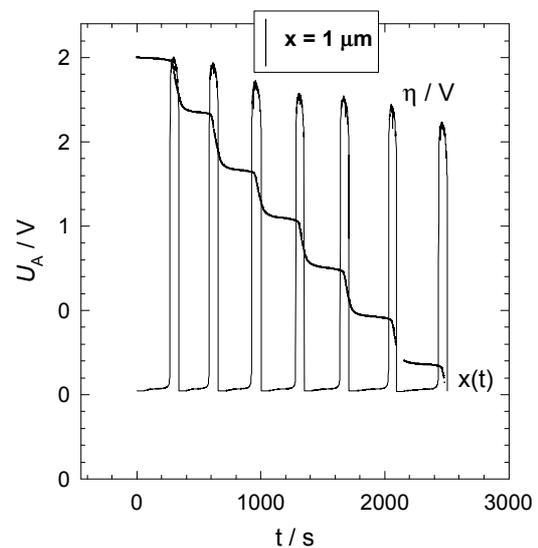
**Abb. (3.19)** Oberfläche der Silberanode nach elektrolytischer Auflösung in  $\alpha$ -AgI mit oszillierender Überspannung



Um die zeitliche Veränderung der Morphologie der Anode während des Experimentes verfolgen zu können, führen JANEK UND MAJONI (1996a) dilatometrische Messungen der Längenänderung einer galvanischen Überführungskette Ag |  $\alpha$ -AgI | Ag durch. Die Autoren konnten zeigen, daß die Längenänderung der elektrochemischen Halbzelle +Ag | AgI trotz einer gleichmässigen galvanostatischen Belastung der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI

diskontinuierlich verläuft (s. Abb. (3.20)) und die äußerlich meßbare Geschwindigkeit der Metallaufösung im Einklang mit dem Phasengrenz Widerstand oszilliert. Dies bedeutet, daß die Morphologie der Phasengrenze während der konstanten elektrolytischen Belastung periodischen Schwankungen unterworfen ist. Die zeitliche Änderung des Zellvolumens während der hochohmigen Phasen der Oszillation führen die Autoren auf die plastische Deformation der porösen Struktur durch mechanischen Druck zurück und deuten den oszillierenden Phasengrenz Widerstand als Folge des Kontaktabbrisses zwischen Elektrode und Elektrolyt.

**Abb. (3.20)** Überspannung der galvanostatisch belasteten Phasengrenze  $\text{Ag}|\alpha\text{-AgI}$ ; zusätzliche Auftragung des Dilatometersignals  $x(t)$  aus MAJONI (1995).  
 $T = 533 \text{ K}$ ,  $i = 1.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $p = 10^5 \text{ Pa}$



### 3.4 Zeitreihenanalyse und Attraktorrekonstruktion

Die Aufnahme des elektrochemischen Signals der Überspannung  $U_A(t)$  ist nur eine eindimensionale Abbildung eines n-dimensionalen Systems. Um Informationen über das zugrundeliegende Differentialgleichungssystem zu erhalten, muß die Zeitreihe transformiert und aufgearbeitet werden. Da die Aufnahme einer elektrochemischen Zeitreihe eine Reduktion der Meßinformation bedeutet, sollte das Meßsignal mit einer Frequenz  $f_N$  aufgenommen werden, die mindestens doppelt so groß ist wie die höchste Frequenz  $\Delta t^{-1}$  des Systems, um keine Information zu verlieren (Nyquist-Kriterium).

$$f_N = \frac{1}{2\Delta t} \quad (3.18)$$

Die Fourier-Transformation einer diskreten Zeitreihe basiert auf den Gleichungen (3.19) und (3.20) der Transformation zwischen Zeit- und Frequenzdomäne [SCHNEIDER (1996)].

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} U(t) \exp(2\pi i t(\omega)) dt \quad (3.19)$$

$$U(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) \exp(2\pi i \omega(t)) d\omega \quad (3.20)$$

Die Häufigkeit der in einer Zeitreihe auftretenden Frequenzen wird aus dem Spektrum durch Integration über das Quadrat der Frequenzinformation bestimmt. Für die Gesamtenergie  $P(\omega)$  eines Signals folgt:

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} |S(\omega)|^2 d\omega \quad (3.21)$$

Die zeitliche Veränderung der Oszillation in Frequenz, Form und Amplitude wird durch die Autokorrelationsfunktion beschrieben, die Auskunft über die Zeitabhängigkeit der Oszillationskorrelation gibt (s. Gl. (3.22)).

$$K_U(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} U(t+\tau)U(t)dt \quad (3.22)$$

Die Attraktorrekonstruktion wird im Folgenden mit Hilfe der Zeitverschiebungsmethode (time delay) durchgeführt. Hierbei wird die diskrete Meßsignalreihe

$$U_n(t) = U(t) + U(t + \Delta t) + U(t + 2\Delta t) \dots \quad (3.23)$$

im Phasenraum der Dimension  $n$  dargestellt. Durch den ersten Nulldurchlauf der Autokorrelationsfunktion  $K_U(\tau)$  wird die Zeitverschiebung  $\tau$  gewonnen. Für einen dreidimensionalen Attraktor folgt daraus:

$$A = \begin{bmatrix} U(t) & U(t+\tau) & U(t+2\tau) \\ U(t+\Delta t) & U(t+\Delta t+\tau) & U(t+\Delta t+2\tau) \\ U(t+2\Delta t) & U(t+2\Delta t+\tau) & U(t+2\Delta t+2\tau) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

Die Attraktordimensionalität wird während der Auswertung solange erhöht, bis der Phasenraum vollständig entfaltet ist und sich die Trajektorien der Lösungen nicht mehr schneiden.

### 3.5 Literatur zu Kapitel 3

- BONHOEFFER (1948) Bonhoeffer, K. F., Über periodische chemische Reaktionen, *Z. Elektrochem.* **51** (1948) 24
- DOEDEL (1981) Doedel, E., AUTO: a program for the automatic bifurcation analysis of autonomous systems, *Congress Num.* **30** (1981) 265-84
- FRANCK (1955) Franck, U. F., Zur Stabilität von Elektrodenzuständen, *Z. Elektrochem. NF* **3** (1955) 183
- FRANCK (1961) Franck, U. F. und Fitzhugh, R., Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell, *Z. Elektrochem.* **65** (1961) 156
- GERSHENFELD (1988) Gershenfeld, N., An Experimentalist's Introduction to the observation of Dynamical Systems, aus „Direction in Chaos“ Vol 2, *World Scientific Series on Directions in condensed Matter Physics, Singapore*, 1988
- JANEK (1995) Janek, J. und Majoni, S., Investigation of charge transport across the Ag|AgI-interface: (I) Occurrence of periodic phenomena during anodic dissolution of silver, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 14
- JANEK (1996) Janek, J. und Majoni, S., Influence mechanical pressure on ionic charge transfer across the Ag|AgI-interface: Periodic oscillations of interfacial properties, *Defects Diff.Forum* **129-130** (1996) 243

- JANEK (1996a) Janek, J. und Majoni, S., Investigation of charge transport across the Ag|AgI-interface: II. Dilatometric studies of the anodic dissolution of silver, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 14
- KOPER (1993) Koper, M. T. M. und Sluyters, J. H., A mathematical model for current oscillations at the active-passive transition in metal electrodisolution, *J. Electroanal. Chem.*, **347** (1993) 31-48
- MAJONI (1995) Majoni, S., Periodische Vorgänge während der elektrochemischen Auflösung von Silber in  $\alpha$ -Silberiodid, *Dissertation Universität Hannover*, 1995
- SCHNEIDER (1996) Schneider, W. F. und Münster, A. F., Nichtlineare Dynamik in der Chemie, *Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg*, 1996
- SCOTT (1991) Scott, S. K., *Chemical Chaos*, Oxford University Press 1991
- TALBOT (1985) Talbot, J. B. und Oriani, R. A., Application of Linear Stability and Bifurcation Analysis to Passivation Models, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1545-51
- TALBOT (1985a) Talbot, J. B. und Oriani, R. A., Steady State Multiplicity and Oscillations in Passive Film Formation, *Electrochimica Acta*, **30(10)** (1985) 1277-84
- TALBOT (1987) Talbot, J. B. und Oriani, R. A., Modeling of Electrochemical Oscillations related to Passivation: Coupling of Kinetics and Diffusion, *Electrochemical Engineering Applications*, **83** (1987) 64-77

## 4 Der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Ag | $\alpha$ -AgI und Ag | RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> - Experimenteller Kenntnisstand

4 Der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Ag   $\alpha$ -AgI und Ag   RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> - Experimenteller Kenntnisstand.....	48
4.1 Stationäre Messungen der Elektrodenkinetik an Ag   RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> und Ag   $\alpha$ -AgI Phasengrenzen .....	49
4.1.1 Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Ag   $\alpha$ -AgI .....	50
4.1.2 Diffusiver Transport in der Phasengrenze Ag   AgX und auf der Ag [111] Oberfläche	50
4.1.3 Heterogener Ladungsdurchtritt, Zersetzung des Festelektrolyten $\alpha$ -AgI an der Phasengrenze C(I <sub>2</sub> )   $\alpha$ -AgI.....	51
4.1.4 Kristallisationsüberspannung des Silbers in der Phasengrenze Ag   Ag <sub>4</sub> RbI <sub>5</sub> .....	53
4.2 Instationäre Messungen der Elektrodenkinetik an Ag   RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> und Ag   $\alpha$ -AgI Phasengrenzen .....	53
4.3 Literatur zu Kapitel 4.....	56

Der ionische Durchtritt an anodisch belasteten fest | fest-Phasengrenzen findet in den im folgenden Kapitel vorgestellten Experimenten an inkohärenten Phasengrenzen statt. Da einige der thermodynamischen oder kinetischen Daten der Elektrodenprozesse an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  noch nicht untersucht wurden, wird sofern nötig auf die homologe Phasengrenze  $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$  zurückgegriffen, da diese aufgrund des größeren technischen Interesses besser untersucht ist. Die Ergebnisse von Untersuchungen der Phasengrenze  $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$  werden an gegebener Stelle vorgestellt, um eine Abschätzung für die spätere Modellierung der oszillierenden Phasengrenzkinetik  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  zu bewerkstelligen.

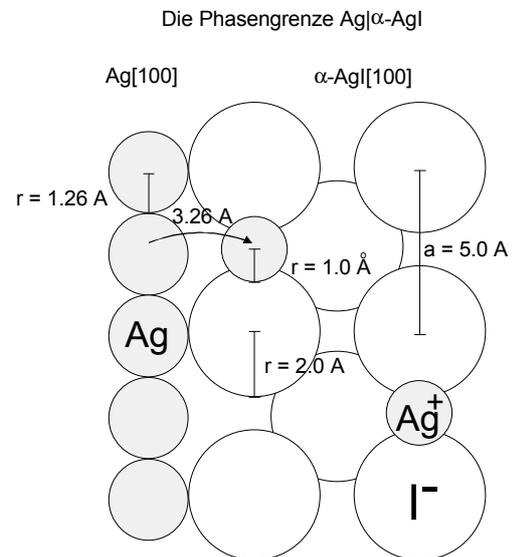
Silber kristallisiert in der kubisch dichtesten Kugelpackung. Silberiodid weist in der Hochtemperaturmodifikation bei einer Temperatur von  $T \geq 160^\circ\text{C}$  ein kubisch dichtest gepacktes Anionenuntergitter auf. Die inkohärente Phasengrenze  $\text{Ag} [100] | \alpha\text{-AgI} [100]$  hat bei der Experimenttemperatur von  $T = 260^\circ\text{C}$  einen Unterschied in der Silberatomdichte von 1 : 5 ( $\text{AgI} : \text{Ag}$ ) (s. Abb. (4.1)). Für den ionischen Durchtritt der Silberionen ergibt sich in erster Näherung und bei Vernachlässigung von Gitterdeformationen eine Sprungweite von 3.26 Å.

**Abb. (4.1)** Schematische Darstellung der unrelaxierten inkohärenten Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  nach kristallographischen Daten aus LIESER (1956)

Elementarzellenlänge:

$$a_0(\text{Ag}, T = 327^\circ\text{C}) = 4.1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$a_0(\alpha\text{-AgI}, T = 300^\circ\text{C}) = 5.07 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$



## 4.1 Stationäre Messungen der Elektrodenkinetik an $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$ und $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$ Phasengrenzen

Zur Durchführung stationärer Messungen an einer elektrolytisch belasteten, für den ionischen Durchtritt reversiblen Metall | Festelektrolyt-Phasengrenze, ist der Kontakt von Elektrode zu

Festelektrolyt eine wesentliche Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die Kontaktfläche wird von den meisten Autoren durch die plastische Deformation der degradierenden Phasengrenze und eine geringe elektrolytische Belastung durch kurzzeitige Strom/Spannungspulse erreicht. Die Ausübung mechanischen Drucks findet hierbei im Bereich von  $p \geq 8 \cdot 10^5$  Pa [BAZAN (1988) an Ag |  $\alpha$ -AgI] bis  $p \geq 4000 \cdot 10^5$  Pa [YUSHINA (1980) an Ag | RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>] statt. Wird dieser Druckbereich unterschritten, so können unter galvanostatischer Belastung oszillierende Überspannungen auftreten, wie sie von BAZAN (1989) beobachtet, aber nicht näher untersucht wurden.

#### 4.1.1 Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Ag | $\alpha$ -AgI

Für die Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI finden sich in der Literatur weit gestreute Ergebnisse bezüglich der Austauschstromdichte  $i_0$ . Die Austauschstromdichte  $i_0$  wird von BAZAN (1989) mit  $i_0 = 1,6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  angegeben. Der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  nach BUTLER-VOLMER als Maß für die Asymmetrie der Strom-Spannungs-Kennlinie des Durchtritts wird von BAZAN (1989) experimentell zu  $\alpha = 0.7$  zu energetischen Gunsten des anodischen Durchtritts bestimmt. Die Autoren begründen diesen Wert in den experimentellen Ergebnissen mit der höheren Aktivierungsenergie der kathodischen Abscheidung von Silber aus Silberiodid gegenüber der Metallauflösung in Silberiodid. In einer theoretischen Arbeit unterstreichen die Autoren dieses Modell mit einer Asymmetrie von berechneten Potentialprofilen für den Phasengrenzdurchtritt von Ag-Ionen [BAZAN UND FASANO (1989)].

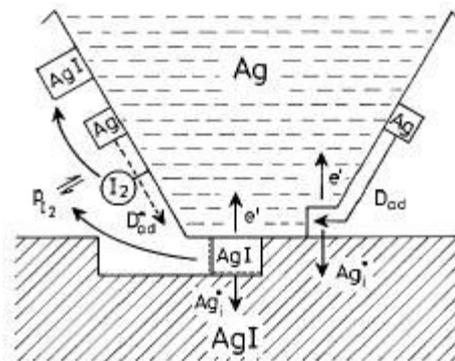
#### 4.1.2 Diffusiver Transport in der Phasengrenze Ag | AgX und auf der Ag [111] Oberfläche

In einigen experimentellen Arbeiten zum ionischen Durchtritt an Me | MeX-Phasengrenzen wird nicht der ionische Ladungsdurchtritt als geschwindigkeitsbestimmend angenommen, sondern vor- und nachgelagerte Transportschritte [Bazan (1989) an Ag |  $\alpha$ -AgI, TOSHIMA (1976) an Ag | AgBr und BAZAN (1990) an Cu | CuI]. MAJONI (1995) beobachtete bei der galvanostatischen Auflösung von Silber in  $\alpha$ -Silberiodid eine ausgeprägte Porenstruktur der Silberanode (s. Kap. 2). Der Autor erklärt dieses mit der Diffusion von Silberatomen auf der Metalloberfläche zu den Durchtrittszentren. BAZAN (1989) nimmt für den ionischen Durchtritt ein Reaktions-Diffusions-Modell an, nach dem sich Silber auf Silberiodid als aktivierte Spezies bildet, die in das Kristallgitter des AgI relaxieren muß. TOSHIMA (1976)

nimmt für den ionischen Durchtritt an der Phasengrenze Ag | AgBr ebenfalls die Diffusion von Silber-Adatomen auf dem Festelektrolyten und Einbau in das Kationenuntergitter als geschwindigkeitsbestimmend an.

Die Diffusion von Adatomen auf Silberoberflächen wird stark von der Chemisorption des Umgebungsgases beeinflusst. Den Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Ag}}$  von Silber auf Silber unter Stickstoffatmosphäre bestimmt WINNEGARD (1952) bei einer Temperatur von  $T = 260 \text{ °C}$  zu  $D_{\text{Ag}} = 10^{-8.7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . DELAMARE (1974) gibt für die schnellere Diffusion von Silberadatomen auf iodexponierten Silbereinkristalloberflächen den Einfluß chemisorbierter Iods an der Metalloberfläche als entscheidenden Einfluß an (s. Abb. (4.2)).

**Abb. (4.2)** Schematische Skizze der Oberflächendiffusion von Silberadatomen auf Silber; Das durch Chemisorption an der Oberfläche gebundene Iod beschleunigt die Diffusion.  
[nach DELAMARE (1974)]

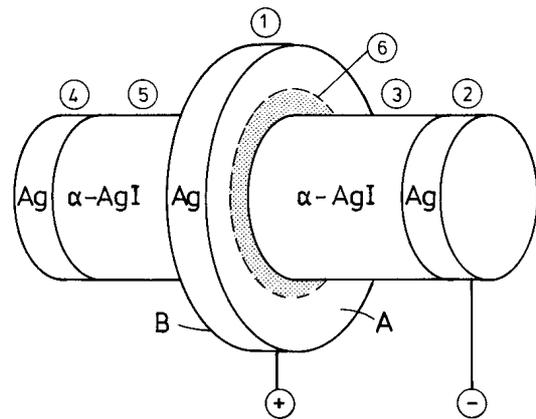


Der Autor stellt eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten der Silberadatome bei  $260 \text{ °C}$  um drei Größenordnungen fest ( $D_{\text{Ag}, \text{I}_2} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Die Chemisorption von Schwefel, der ebenfalls eine hohe chemische Affinität zum Silber hat, erhöht den chemischen Diffusionskoeffizienten ebenfalls um 2-3 Größenordnungen [extrapoliert nach Ergebnissen von PERDERAU (1967)].

#### 4.1.3 Heterogener Ladungsdurchtritt, Zersetzung des Festelektrolyten $\alpha$ -AgI an der Phasengrenze $\text{C}(\text{I}_2) | \alpha\text{-AgI}$

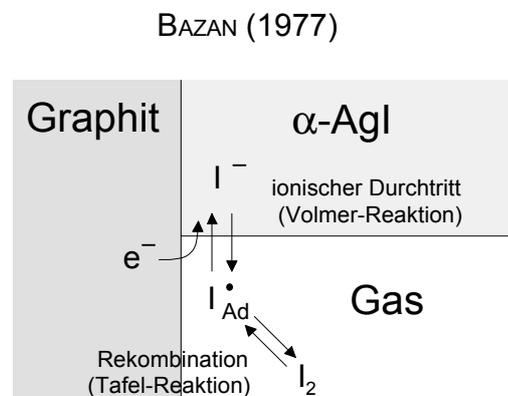
Während der elektrochemischen Oszillation an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI tritt in den Zeitabschnitten des hochohmigen Phasengrenzwiderstandes als einer der Elektrodenprozesse mit großer Wahrscheinlichkeit auch die Zersetzung des Festelektrolyten auf. Die Zersetzung des Festelektrolyten AgI erhöht den Iod-Partialdruck in der porösen Phasengrenzregion. MAJONI (1995) zeigte dieses im Experiment qualitativ durch das Entstehen von AgI-Kristallen auf der Silberanode außerhalb der Kontaktfläche (s. Abb. (4.3)).

**Abb. (4.3)** Schematische Zeichnung der elektrochemischen Kette  $+Ag | \alpha-AgI | Ag-$  (1-3-2) mit nicht elektrolytisch belasteter Blind-experimentkette  $Ag | \alpha-AgI | Ag$  (4-5-1) nach MAJONI (1995)  
 Auf der Silberanode **1** sind durch den erhöhten Iod-Partialdruck in der porösen Phasengrenzregion AgI-Kristalle **6** gebildet worden



Eine analog zur Kinetik der Wasserstoffelektrode formulierte Heterogenkinetik wurde bereits von KLEITZ (1967) für die fest(gas) | fest-Phasengrenze  $Pt(O_2) | ZrO_2$  als Mehr-Schritt-Mechanismus mit Ladungsdurchtritt und Rekombination der Adatome formuliert. BAZAN (1977) bestimmt an der Phasengrenze  $C(I_2) | \alpha-AgI$  die Rekombination der Iodatome als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (s. Abb. (4.4)).

**Abb. (4.4)** Iodentwicklung aus Silberiodid an einer Graphit-Elektrode nach BAZAN (1977).  
 Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Rekombination der Iod-Adatome an den Dreiphasengrenzen ermittelt.



GIL (1993) untersuchte die Druckabhängigkeit der Zersetzungskinetik von AgI an Graphit und nahm die Änderung der Ruhespannung der elektrochemischen Kette  $+C(I_2) | \alpha-AgI | Ag-$  als Indiz für die Iodentwicklung. Die Autorin beobachtet bei einer Erhöhung des mechanischen Druckes auf die Phasengrenze eine Erhöhung der Ruhespannung in einem zykelvoltammetrischen Durchlauf. Durch die plastischen Eigenschaften der beteiligten Festkörper wird mit zunehmendem Druck die Kontaktfläche im Durchlauf erhöht und die Adsorption von Iodatomen und molekularem Iod an den Dreiphasengrenzen verhindert.

Dadurch wird ein höherer Umsatz an der Dreiphasengrenze möglich. Jedoch unterscheiden sich die Zersetzungstromdichten in den Experimenten mit unterschiedlichem mechanischen Druck in ihren Größenordnungen erheblich, so daß auch der Einfluß der höheren Kontaktfläche eine höhere Zersetzungsrate im zykovoltammetrischen Durchlauf bewirken könnte und damit eine größere Ruhespannungsänderung eintreten läßt.

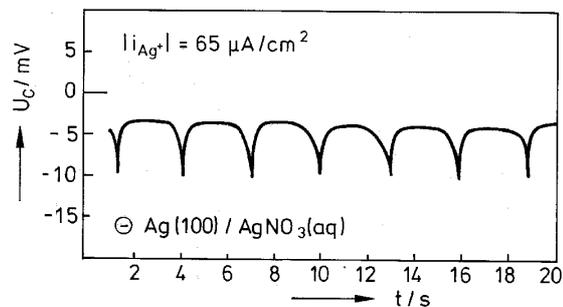
#### 4.1.4 Kristallisationsüberspannung des Silbers an der Phasengrenze $\text{Ag} | \text{Ag}_4\text{RbI}_5$

Ein weiterer dem Ladungsdurchtritt vorgelagerter Transportschritt ist die Kristallisation von Silber im Anodenmetall an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$  [ARMSTRONG (1974)]. Anhand von Rechnungen zur zwei- und dreidimensionalen Keimbildung mit Hilfe der Gibbs-Thomson Gleichung [Vetter (1966)] erklärt der Autor die Steigung der Strom-Spannungskennlinie auf der Basis einer Kristallisationsüberspannung (s. Kapitel 2).

BUDEVSKI ET AL. (1996) zeigen den Einfluß der Kristallisationsüberspannung auf die Elektrodenkinetik anschaulich an dem Monolagenwachstum von Silber auf  $\text{Ag} [100]$  aus wäßriger Silbernitratlösung. Die Kristallisationsüberspannung zeigt sich im galvanostatischen Experiment jeweils zu Beginn des Aufwachsens einer neuen Oberflächenlage (s. Abb. (4.5)).

**Abb. (4.5)** Galvanostatische Abscheidung von  $\text{Ag}$  auf  $\text{Ag} [100]$  aus  $\text{AgNO}_3$ -Lösung an einer quasiperfekten, versetzungsfreien Elektrode.

Die Kristallisationsüberspannung zeigt sich nach Abschluß einer Monolage (Periode) bei Beginn der Bildung einer neuen Schicht nach BUDEVSKI (1996)



## 4.2 Instationäre Messungen der Elektrodenkinetik an $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$ und $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$ Phasengrenzen

Aus instationären Messungen an den Phasengrenzen  $\text{Me} | \text{MeX}$  und  $\text{Me} | (\text{Me},\text{B})\text{X}$  sind Informationen über kapazitives und faradaisches Verhalten zugänglich (s. Gl. (2.1)).

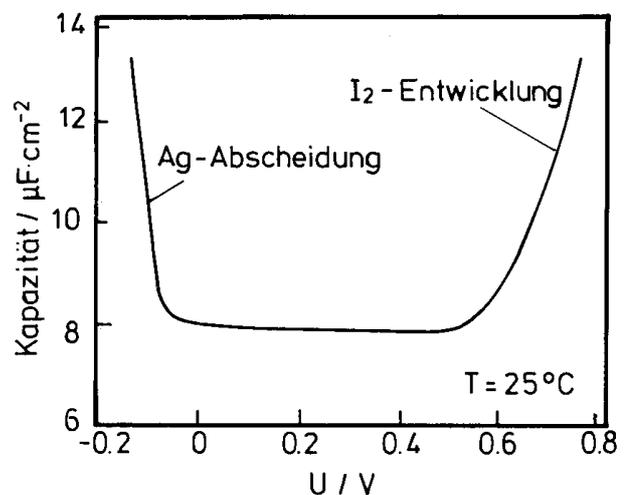
$$i(t) = i_{\text{resistiv}}(t) + i_{\text{kapazitiv}}(t) \quad (2.1)$$

Daten zur Kapazität der blockierenden Phasengrenzen C | AgX und Pt | AgX liegen in größerer Zahl als oftmals nicht reproduzierbaren Ergebnisse der reversiblen, unter elektrolytischer Belastung degradierenden Phasengrenzen Me | MeX und Me | (Me,B)X vor. Messungen zum kapazitiven Verhalten der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI wurden nur von BAZAN (1989) durchgeführt. Die Autoren arbeiten in einem chronoamperometrischen Verfahren mit einem kurzen Strompuls auf die Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI und messen die Überspannung als Funktion der Zeit. Die Phasengrenzkapazität ergibt sich aus dem Einschaltverhalten (s. Gl.4.1)).

$$C_d = i \cdot (dU_A/dt)_{t=0}^{-1} \quad (4.1)$$

und wird von den Autoren mit  $1000 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} < C_d < 2000 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  angegeben. Dieser Wert wird von JANEK (1997) angezweifelt, da die elektrolytische Belastung der Phasengrenze von ca. 700 Monolagen pro Sekunde Pseudokapazitäten auslösen kann. Vergleichbare Messungen an der Phasengrenze C | AgI bei Raumtemperatur von RALEIGH (1973) zeigen eine über den thermodynamischen Stabilitätsbereich des AgI weitestgehend konstante Phasengrenzkapazität, die im kathodischen Bereich durch Pseudokapazitäten der Metallabscheidung und im anodischen Bereich durch die Iodentwicklung bei der Zersetzung des Festelektrolyten erhöht wird (s. Abb. (4.6)). Der Autor leitet aus diesen Messungen für die Raumladungszone im AgI eine starre Doppelschicht nach dem Modell von Helmholtz ab. In den folgenden Kapiteln wird für die Berechnungen der Doppelschichtkapazität ebenfalls dieses Modell angenommen.

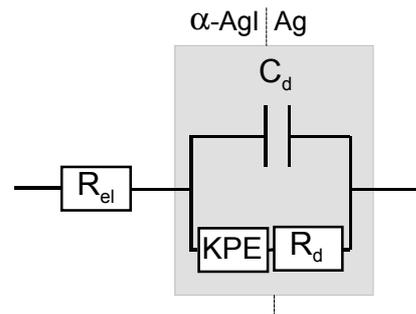
**Abb. (4.6)** Auftragung der Kapazität der Phasengrenze C |  $\beta$ -AgI gegen das Elektrodenpotential (Referenzelektrode aus Silber); aus RALEIGH (1973)



BAZAN ET AL. (1989) setzen für ihre Modellierung der kathodischen Silberabscheidung an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  eine starre Doppelschicht mit einer Kapazität von  $C_d = 150 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Die Autoren stellen aus ihren Ergebnissen ein Ersatzschaltbild auf, das neben dem Durchtritt an einer real reversiblen Phasengrenze (s. Abb. (2.10b)) ein konstantes Phasenelement enthält, welches im Fall der Metallabscheidung durch eine Warburg-Impedanz ersetzt wird (s. Abb. (4.7)).

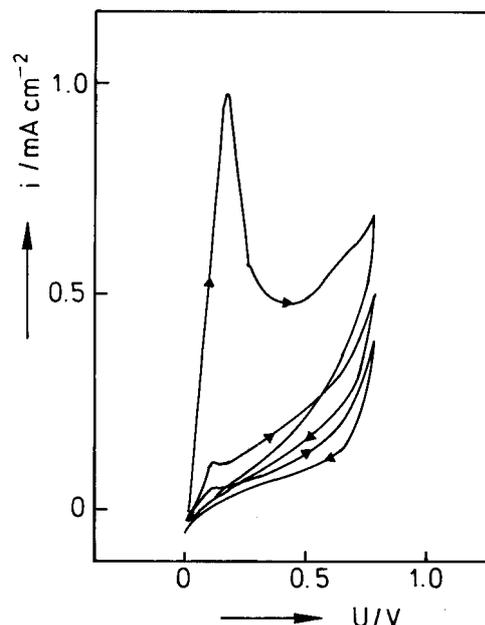
**Abb. (4.7)** Ersatzschaltbild des ionischen Durchtritts an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  nach BAZAN (1989).

Das konstante Phasenelement KPE wird im Fall der Silberabscheidung mit einer Warburg-Impedanz identifiziert.



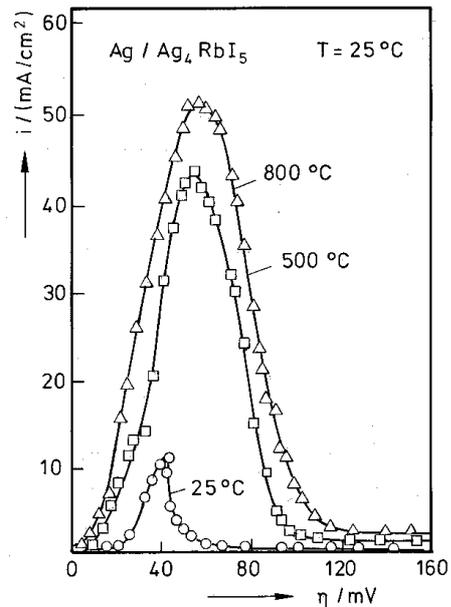
Bei der Untersuchung der Elektrodenkinetik der Phasengrenze  $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$  mit Hilfe instationärer Meßmethoden zeigt die Phasengrenze eine Passivierung bei der zykovoltammetrischen Untersuchung. EICHINGER (1980) nimmt mit einer hohen Vorschubgeschwindigkeit von  $dU/dt = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  Zykovoltammogramme auf, die trotz eines hohen mechanischen Druckes auf die Phasengrenze ( $p = 800 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) ein Minimum des Stroms aufweisen (s. Abb. (4.8)).

**Abb. (4.8)** Zykovoltammogramm der Phasengrenze  $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Der Druck auf die Phasengrenze beträgt  $p = 800 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $dU/dt = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  aus EICHINGER (1980)



YUSHINA (1981) findet an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$  ein Maximum des Stromes (s. Abb. (4.9)) bei einer zykelvoltammetrischen Messung mit einer Vorschubgeschwindigkeit des Elektrodenpotentials von  $dU/dt = 0.04 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Abb. (4.9)** Zykelvoltammogramm der Phasengrenze  $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$  bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $dU/dt = 0.04 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  aus YUSHINA (1981)



ARMSTRONG (1971) löst im zykelvoltammetrischen Durchlauf eine kathodisch abgeschiedene Silberschicht elektrolytisch an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$  auf und beobachtet ebenfalls ein Strommaximum.

## 4.2 Literatur zu Kapitel 4

- ARMSTRONG (1971) Armstrong, R. D. , Dickinson, T., Thirsk, H. R. und Whitfield, R., The kinetics of the silver|silver rubidium iodide electrode, *J. Electroanal. Chem.* **29** (1971) 301
- ARMSTRONG (1974) Armstrong, R. D., Dickinson, T. und Willis, P. M. , The anodic dissolution of silver into silver rubidium iodide, *J. Electroanal. Chem.* **57** (1974) 231
- ARMSTRONG (1978) Armstrong, R. D. und Metcalfe, A. A., The anodic dissolution of silver into silver rubidium iodide - impedance measurements, *J. Electroanal. Chem.* **88** (1978) 187

- BAZAN (1977) BAZAN, J. C. UND DAYEN, E. A., Kinetic Study of the Anodic Reaction at the Electrode Interface  $\alpha$ -AgI(s)|I<sub>2</sub>(g),C, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81** (1977) 384-388
- BAZAN (1989) BAZAN, J. C. UND FASANO, L. (1989), A theoretical model for silver ion transfer through the solid-solid Ag| $\alpha$ -AgI-interface, *J. Phys. Chem. Solids* **50** (1989) 259-262
- BAZAN (1989a) Bazan, J. C. und Fasano, L., On the kinetics of silver ion transfer at the solid-solid AgI-Ag interface, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 309
- BAZAN (1989b) Bazan, J. C., Harrison, J. A., Staikov, G., Schmidt, E., Jüttner, K. und Lorenz, W. J., Non-standard behaviour of the electronic conductor-solid ionic conductor interface, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 1271
- BAZAN (1990) Bazan, J. C., Prat, M. R. und Schmidt, J. A., On the Kinetics of Cu(I) Transfer through the solid CuI-Cu Interface, *Mat. Chem. And Physics* **24** (1990) 473-485
- BUDEVSKI (1996) Budevski, E., Staikov, G. und Lorenz, W. J., Electrochemical phase formation and growth, *VCH, Weinheim*, 1996
- DELAMARE (1974) Delamare, F., Increase of the Surface Self-Diffusion of Silver in the Presence of chemisorbed Iodine, *Scripta Metall.* **8** (1974) 991-4
- EICHINGER (1980) Eichinger, G., Electrochemical investigation on the contact in solid state cells with an RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> electrolyte, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 239
- GIL (1993) Gil, E. und Bazan, J. C., On the influence of applied contact Pressure on the kinetic behaviour of the  $\alpha$ -AgI|I<sub>2</sub>(g),graphite electrode, *Mat. Chem. and Phys.*, **35** (1993) 155-9
- JANEK (1997) Janek, J., Zum Ladungsdurchtritt an Phasengrenzen in Festkörpern, *Habilitationsschrift, Universität Hannover*, 1997
- KLEITZ (1967) Kleitz, M., Besson, J. and Deportes, C., Cinétique des réactions d'électrode dans les oxydes électrolytes solides, *Compt.Rend.Int.Etudes des Piles a combustible, Brüssel*,

- 1967
- LIESER (1956) Lieser, K. H., Über einige Untersuchungen am Silberiodid im Hinblick auf die Fehlordnung - III.Mitteilung: Die elektrische Leitfähigkeit des AgI bei verschiedenen Drucken, *Z. Phys. Chem. N.F.* **9** (1956) 302/17, 303, 314
- MAJONI (1995) Majoni, S., Periodische Vorgänge während der elektrochemischen Auflösung von Silber in  $\alpha$ -Silberiodid, *Dissertation Universität Hannover*, 1995
- PERDERAU (1967) Perderau, J. und Rhead, G. E., Effect of adsorbed sulfur on the surface self-diffusion of silver, *Surface Science* **7(2)** (1967) 175-87
- RALEIGH (1973) Raleigh, D. O., Electrode processes in solid-electrolyte systems, in: *Electroanalytical chemistry*, Bd. 6, Hrsg.: Bard, A. J., *Marcel Dekker Inc. New York*, S.87
- RALEIGH (1976) Raleigh, D. O., Interphase phenomena in solid electrochemical cells, in: *Electrode Processes in Solid State Ionics*, (Hrsg.: Kleitz, M., Dupuy, J.), *Proc.Nato Adv.Study Inst., Ajaccio 1975*, S.476)
- TOSHIMA (1976) Toshima, S., Ohsaki, T. und Kimura, N., Electrode reaction of silver on a silver bromide crystal, *J. Iron Steel Inst* **196** (1976) 445
- YUSHINA (1980) Yushina, L. D. und Koshergina, I. V. (1980) Influence of heat and mechanical treatment of the electrode on the anodic dissolution of silver in  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ , *Sov. Electrochem.* **17** (1980) 1725

## 5 Experimente zu nichtlinearen Phänomenen an der Phasengrenze Me | AgX

Ausgehend vom qualitativen Verständnis elektrochemischer Oszillationen in fluiden Elektrolyten soll im Folgenden ein entsprechender Mechanismus der elektrochemischen Oszillation an fest|fest-Elektroden in eigenen Experimenten vorgestellt werden. Die für das Auftreten einer Passivierungskinetik mit nichtlinearer Rückkopplung in fluiden Elektrolyten abgeleiteten Voraussetzungen sollten von einer fest|fest-Phasengrenze erfüllt werden können. Die Phasengrenzen Me | AgX (Me = Ag, Cu, Cd, Pt oder Ni, X = Br, Cl oder I) scheinen aus folgenden Gründen als Modellsysteme geeignet:

a) Eine Metallpassivierung ist sowohl durch elektrochemische Bildung von isolierenden Produkt- ( $\text{MeX}_z$ ) oder Leerstellendeckschichten möglich. Der diffusive Abbau einer Passivierungsschicht  $\text{MeX}_z$  kann in den Elektrolyten AgX hinein stattfinden (s. Abb. (3.31)).

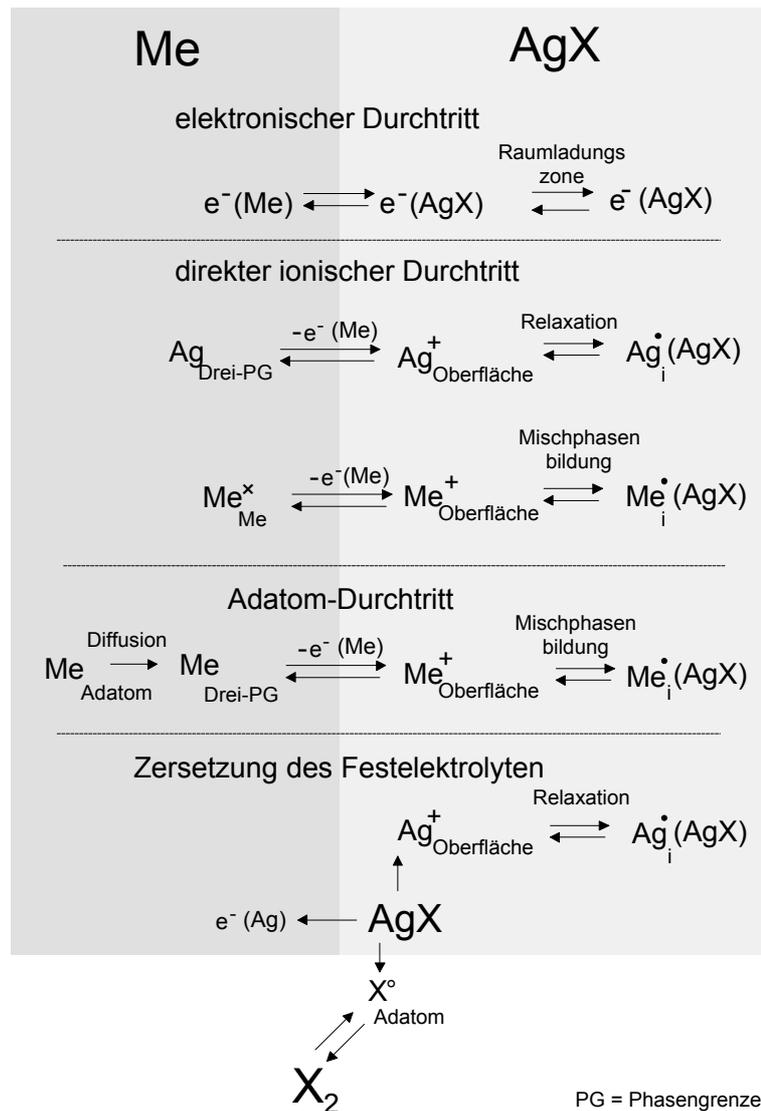
b) Durch die Transporteigenschaften der Silberhalogenide wird eine hinreichend schnelle Auflösung einer Metallanode Me in den Festelektrolyten durch Injektion von Metallionen in das Zwischengitter ermöglicht.

c) Da der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Me | AgX an das Wachstum oder die Auflösung einer kristallinen Phase gekoppelt ist, wird die Phasengrenze morphologisch verändert und die Anzahl der ionischen Durchtrittszentren abgebaut. Bei mechanischer Druckeinwirkung auf die Phasengrenze findet eine Neubildung der Kontaktfläche aufgrund der plastischen Eigenschaften der Festkörper statt, die auf die Elektrodenkinetik eine nichtlineare Rückkopplung ausüben kann.

Für eine sowohl ionisch wie elektronisch reversible Phasengrenze Me | AgX wird die Potentialbildung der Mischelektrode durch drei mögliche Ladungsdurchtrittsschritte bestimmt (s. Abb. (5.1)). Diesen Ladungsdurchtrittsschritten sind unterschiedliche Transportschritte vor- und nachgelagert. Im Fall der elektronischen Ladungsträger können gleichrichtende Effekte durch Raumladungszonen zustandekommen (z.B. Schottky-Barrieren). Der ionische Durchtritt des Anodenmetalls Me ist mit einer Veränderung der Morphologie der inkohärenten

Phasengrenze Me | AgX verbunden. In den entstehenden Poren diffundieren Metalladatom auf inneren Oberflächen und Korngrenzen zu den Kontaktpunkten zwischen Metall und Festelektrolyt. An den Dreiphasengrenzen Me(X<sub>2</sub>) | AgX kann die Zersetzung des Festelektrolyten AgX eintreten, wenn der thermodynamische Stabilitätsbereich des AgX gegen die Gasatmosphäre (N<sub>2</sub>, X<sub>2</sub>) durch Polarisation der Phasengrenze überschritten wird.

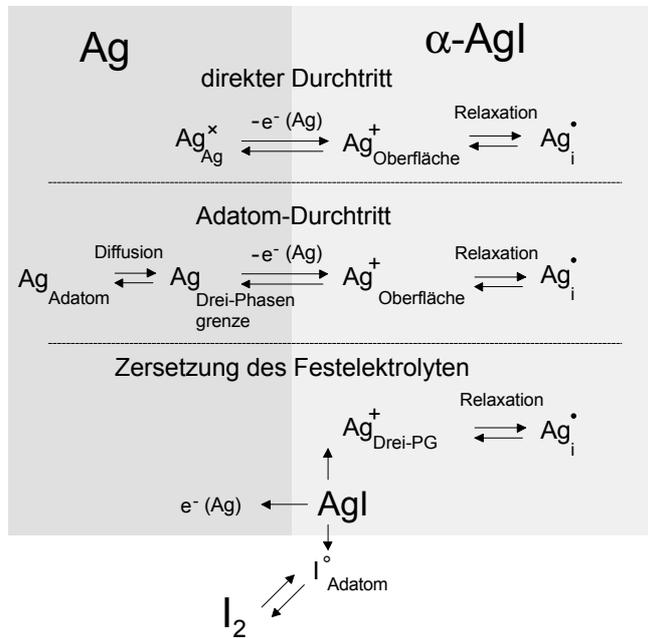
**Abb. (5.1)** Elektrodenprozesse des ionischen und elektronischen Durchtritts an der Phasengrenze Me | AgX. Der Ladungsdurchtritt ist als zentraler Schritt in grau dargestellt, die Transportprozesse sind dem Durchtritt vor- und nachgelagert.



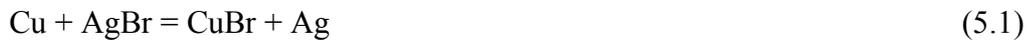
Die gewählten Modellsysteme erlauben jeweils nur einen Teil der in Abbildung (5.1) dargestellten Elektrodenprozesse. Die Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI ermöglicht aufgrund der Transporteigenschaften des  $\alpha$ -AgI nur ionischen Durchtritt (s. Abb. (5.2)). Die vor- und nachgelagerten Transportprozesse beinhalten die Diffusion von Silberadatom auf dem Anodenmetall zu den Punkten des Ladungsdurchtritts und die Relaxation in das Silberionengitter der injizierten Ladungsträger des strukturell fehlgeordneten Festelektrolyten

$\alpha$ -AgI. Die Zersetzung des Festelektrolyten führt zur Neubildung von Metallatomen an der Drei-Phasengrenze Ag(I<sub>2</sub>) |  $\alpha$ -AgI.

**Abb. (5.2)** Ionischer Durchtritt an der reversiblen Phasen-grenze Ag| $\alpha$ -AgI  
 Der Ladungsdurchtritt des Silbers ist der zentrale Schritt (dunkelgrau),  
 Die Adatomdiffusion auf dem Silber, die Zersetzung des Festelektrolyten AgI und die Relaxation der durchtretenden Silberionen bestimmen die Gesamtkinetik.

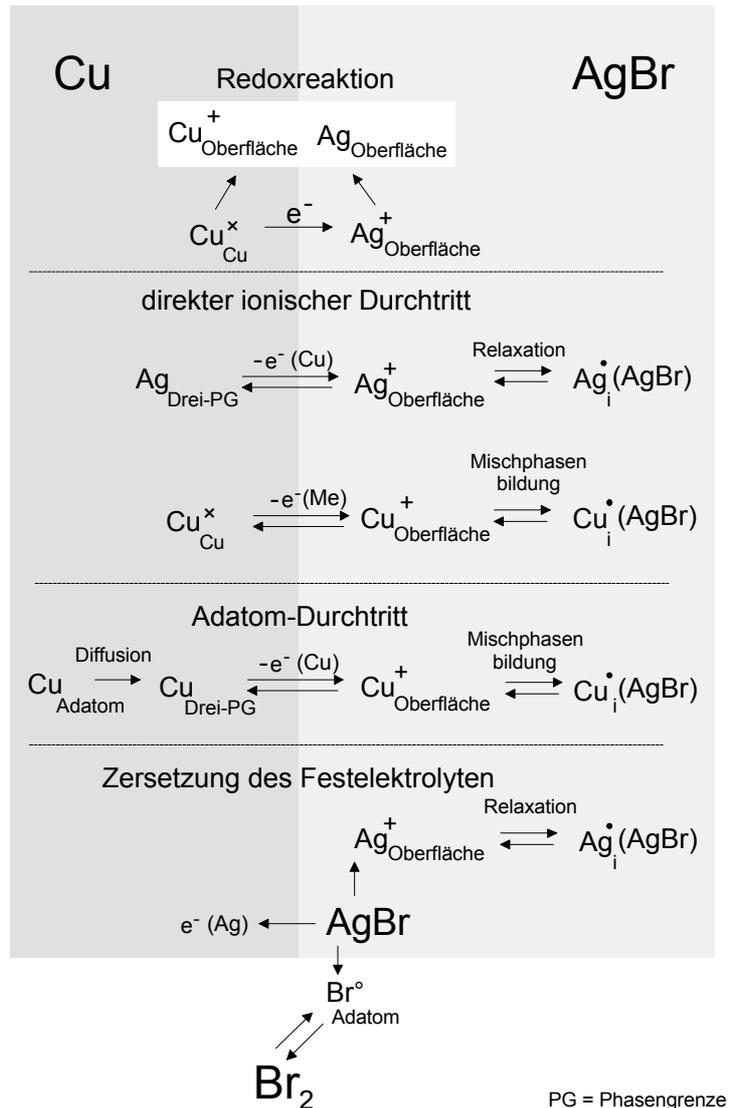


Die Phasengrenze Cu | AgBr ermöglicht den ionischen Durchtritt von Silber- und Kupferionen und stellt demnach eine Mischelektrode für diese beiden Ladungsträger dar (s. Abb. (5.3)). Durch den chemisch unedleren Charakter des Anodenmetalls gegenüber der Metallkomponente des Festelektrolyten findet neben dem elektrochemischen Ladungsdurchtritt auch die chemische Umsetzung des Anodenmetalls mit dem Festelektrolyten statt. Die Redoxreaktion in Gl. (5.1)



erzeugt an der Phasengrenze Kupferbromid und Silbermetall. Letzteres wird in einem ionischen Durchtrittsschritt in den Festelektrolyten anodisch gelöst.

**Abb. (5.3)** Ionischer Durchtritt an der Phasengrenze Cu|AgBr:  
 Der Ladungsdurchtritt von Kupfer und Silber ist der zentrale Schritt (dunkelgrau). Die Adatomdiffusion auf dem Kupfer und die Zersetzung des Festelektrolyten AgBr, sowie die chemische Umsetzung von Cu mit AgBr (hellgrau) bestimmen zusätzlich die Gesamtkinetik

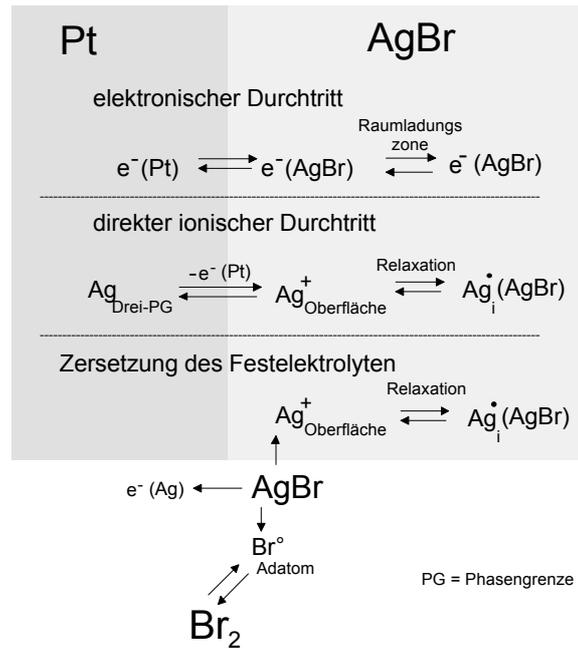


Nach dem Durchtritt der Kupferionen werden diese in den Festelektrolyten eingebaut und dotieren das AgBr.

Die Phasengrenze Pt|AgBr blockiert den Durchtritt ionischer Ladung. Überschreitet die elektrolytische Belastung der Phasengrenze die elektrischen Transporteigenschaften des Festelektrolyten, so wird die Phasengrenze Pt|AgBr über den thermodynamischen Stabilitätsbereich des Festelektrolyten hinaus polarisiert. Die Zersetzung des Silberbromids bildet metallisches Silber an der Dreiphasengrenze Pt(Br<sub>2</sub>)|AgBr, wodurch ein ionischer Durchtritt der Silberionen ermöglicht wird.

**Abb. (5.4)** Elektronischer und ionischer Durchtritt an der blockierenden Phasengrenze Pt|AgBr.

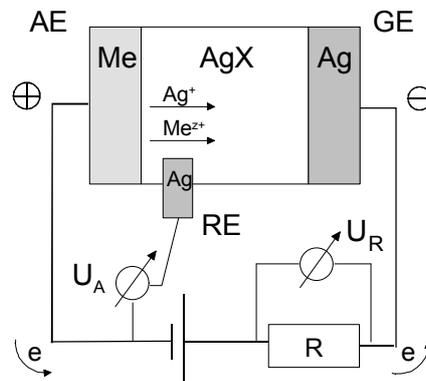
Der Ladungsdurchtritt ist als zentraler Schritt dunkelgrau gekennzeichnet, die Zersetzung des Festelektrolyten AgBr bestimmt den ionischen Durchtritt.



Elektrochemische Kette und apparativer Aufbau:

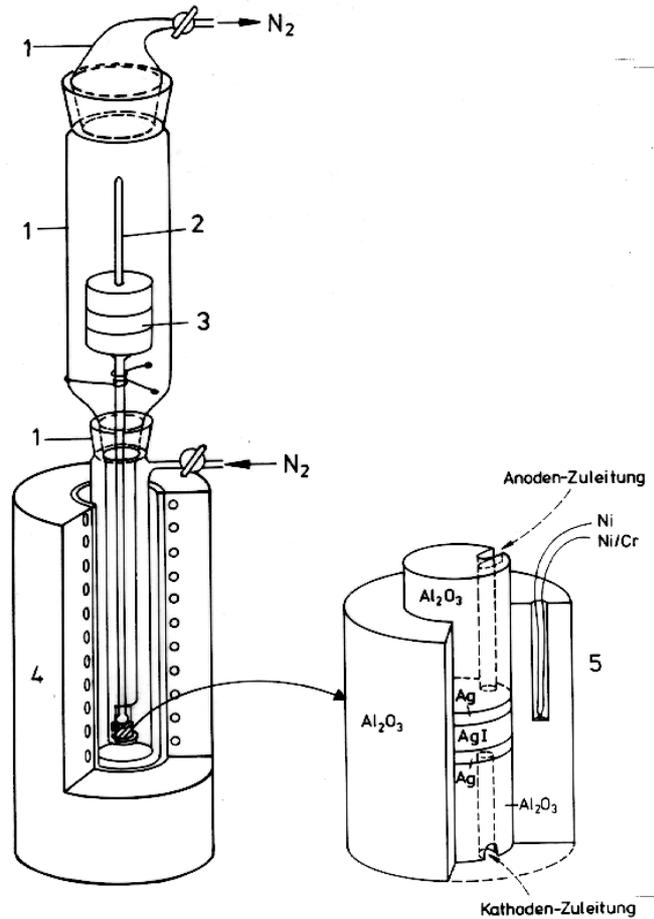
Zur Untersuchung der Elektrodenkinetik wurde das Potential der Metallanode an der Phasengrenze Me|AgX gegen das Potential einer stromunbelasteten Referenzelektrode aus Silber gemessen. Die Gegenelektrode bestand ebenfalls aus Silber (s. Abb. (5.5)).

**Abb. (5.5)** Elektrischer Stromkreis zur Messung der Elektrodenkinetik an der Phasengrenze Me|AgX mit der Arbeitselektrode AE, der Referenzelektrode RE und der Gegenelektrode GE aus Silbermetall



Die elektrochemische Kette in Abb.(5.5) wurde in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probenhalter (s. Abb. (5.6)) befestigt und über abgeschirmte Zuleitungen elektrolytisch belastet. Die Temperaturmessung im Reaktionsofen erfolgte mit einem Ni|NiCr-Thermoelement. Die elektrochemische Kette wurde während der Reaktionszeit in einer Stickstoffatmosphäre gehalten.

**Abb. (5.6)** Apparativer Aufbau des Reaktionsofens 4 mit Duranglasprobenhalter 1 und der elektrochemischen Kette (in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Block eingebettet).



### Probenpräparation:

Die Anodenmetalle wurden in Form von polykristallinen Blechen und Einkristallen eingesetzt. Die Polykristalle wurden mechanisch aus den Blechen gestanzt und mit mechanischen Poliermitteln (Diamant- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Paste) auf eine Rauigkeit von  $0.06 \mu\text{m}$  poliert. Die Einkristalle wurden durch Funkenerosion in zylinderförmige Elektroden geschnitten und anschließend in wässriger Lösung elektrolytisch poliert. Die verwendeten Elektrolytlösungen enthielten komplexbildende Anionen, die im elektrischen Feld die Metalloberfläche bevorzugt an exponierten Stellen auflösen und so eine Glättung der Oberfläche bewirken. Im Fall der Silberelektroden wurde eine Mischung aus  $\text{KCN}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{AgCN}$  verwendet [PETZOW(1976)]. Die Silberhalogenidfestelektrolyte wurden als Pulver und Einkristalle eingesetzt.  $\text{AgI}$  wurde aus Pulver bei  $p = 2.0 \cdot 10^5 \text{ kPa}$  gepreßt und anschließend von Reduktionsspuren des Festelektrolyten mit dem Metall der Preßmatrix durch eine Politur mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - Lösung befreit. Die  $\text{AgX}$ -Einkristalle wurden mechanisch in Würfel gesägt und anschließend mit mechanischen Poliermitteln geglättet. Die abschließende Politur erfolgte mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - Lösung.

## 5.1 Experimente an der Phasengrenze

### Ag | $\alpha$ -AgI

5.1 Experimente an der Phasengrenze Ag  $\alpha$ -AgI .....	65
5.1.1 Der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Ag   $\alpha$ -AgI.....	65
5.1.2 Die Morphologie der Phasengrenze Ag   $\alpha$ -AgI.....	67
5.1.3 Die Zeitreihenanalyse der oszillierenden Überspannung.....	69
5.1.4 Chronopotentiometrische Verfahren.....	71
5.1.5 Voltammetrische Experimente .....	73
5.1.6 Impedanzmessungen .....	77
5.1.7 Diskussion der Experimente an der Phasengrenze Ag  $\alpha$ -AgI.....	82

Die Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI stellt einen Widerstand dar für den ionischen Durchtritt von Silberionen. Die elektrolytische Belastung verändert allerdings die Morphologie der Phasengrenze und somit die Elektrodenkinetik. Da eine stationäre elektrochemische Messung eine stabile Elektrodenkinetik für die Dauer der Meßwertaufnahme benötigt, wurde die Elektrodenkinetik Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI ausschließlich mittels Zyklovoltammetrie, Impedanzspektroskopie und galvanostatischen Zeitreihenentwicklung der Überspannung untersucht. Bei diesen instationären Meßmethoden treten neben der Stromantwort des Systems auf die elektroaktiven Durchtrittsprozesse  $i_{\text{faradaisch}}(t)$  auch nichtfaradaische Prozesse  $i_{\text{kapazitiv}}(t)$  auf (s. Gl. (2.1)), die bei der Auswertung entsprechend berücksichtigt werden müssen.

Um die Elektrodenkinetik an der Phasengrenze im Zustand oszillierender Überspannungen zu untersuchen, wurden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie in-situ Messungen des Wechselstromspektrums an der Phasengrenze durchgeführt. Aus den Zeitreihen der Oszillation werden Informationen über das zugrundeliegende Differentialgleichungssystem der Oszillation abgeleitet.

#### 5.1.1 Der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Ag | $\alpha$ -AgI

Der Widerstand des ionischen Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI ist abhängig von der mechanischen Druckeinwirkung  $p$  senkrecht zur Phasengrenze sowie der Präparation der Kontaktfläche der Festkörper. Eine Erhöhung der Druckeinwirkung  $p$  bewirkt eine

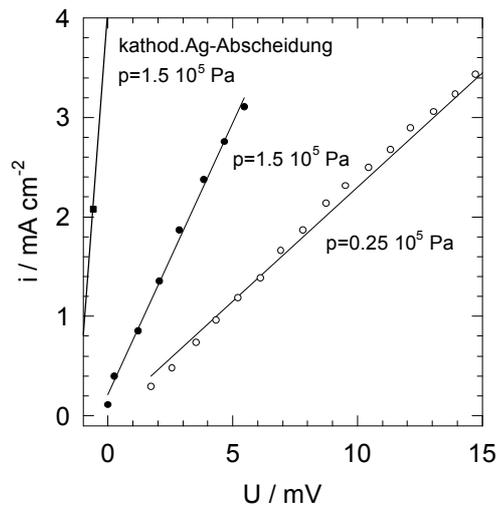
Erhöhung der Austauschstromdichte  $i_0$  und eine Verringerung des ionischen Durchtrittswiderstandes  $R_d$  (s. Abb. (5.7)). Die Austauschstromdichte von  $i_0 = 0.084 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $R_d = 2.2 \text{ k}\Omega$ ) bei  $p = 0.25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  wird bei einer Druckerhöhung auf  $p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  auf eine Stromdichte von  $i_0 = 0.18 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $R_d = 330 \Omega$ ) erhöht. Wird vor der anodischen Auflösung der Metallanode an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI Silber kathodisch abgeschieden, so tritt bei gleichen Versuchsparametern gegenüber der rein mechanischen Kontaktierung zweier separiert präparierter Festkörper eine Erhöhung der Austauschstromdichte um eine Größenordnung ein ( $i_{0,\text{kath. Abscheidung}} = 1.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ).

Dieser Wert der Austauschstromdichte an einer kathodisch abgeschiedenen Ag |  $\alpha$ -AgI-Phasengrenze bestätigt die Daten von BAZAN (1989) über die Höhe der Austauschstromdichte von Phasengrenzen zwischen Silberwhiskern und  $\alpha$ -AgI.

**Abb. (5.7)** Zyklovoltammogramme an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI. Austauschstromdichte  $i_0$  und Phasengrenzwiderstand  $R_d$  sind von der mechanischen Druckeinwirkung und der Präparation der Phasengrenze abhängig

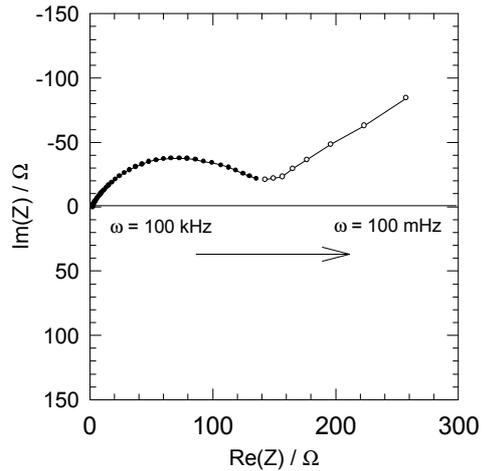
$$T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\frac{dU_A}{dt} = 1.6 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$$



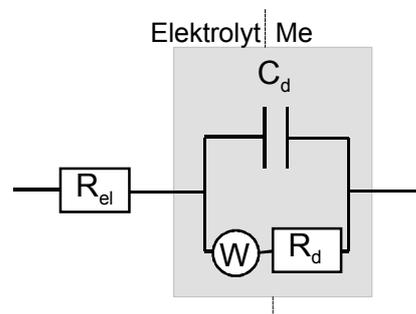
Um den Widerstand des ionischen Durchtritts an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI mit geringer elektrolytischer Belastung der Phasengrenze messen zu können, wurden Wechselstrommessungen im Frequenzbereich von  $\omega = 100 \text{ mHz} - 100 \text{ kHz}$  mit einer Amplitude von  $U_A = 5 \text{ mV}$  durchgeführt (s. Abb. (5.8)).

**Abb. (5.8)** Nyquist-Darstellung der Impedanz der elektrolytisch gering belasteten Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI, Frequenzbereich:  $\omega = 100 \text{ kHz} - 100 \text{ mHz}$   
 $\Delta U_A = 10 \text{ mV}$ ,  $i = 0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$



Der hochfrequente Teil des Impedanzspektrums in Abb. (5.8) ist ein Halbkreis, der aufgrund eines nichtperfekten Kontaktes von Elektrode zu Elektrolyt in den Imaginärteil des Nyquistdiagramms verschoben ist [MACDONALD (1987)]. Im Ersatzschaltbild wird dieser Halbkreis als Parallelschaltung des ionischen Durchtrittswiderstandes  $R_d$  zur Kapazität der Phasengrenze  $C_d$  interpretiert (s. Abb. (5.9)).

**Abb. (5.9)** Ersatzschaltbild der Elektrodenprozesse der unbelasteten Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI; Parallelschaltung der Kapazität der Phasengrenze  $C_d$  mit der Warburg-Impedanz der Diffusion  $W$  und dem Durchtrittswiderstand  $R_d$ .



Der ionische Durchtrittswiderstand  $R_d$  ergibt sich aus diesen Messungen zu  $R_d = 170 \Omega$  und bestätigt damit die voltammetrischen Messungen der Austauschstromdichte (s. Abb. (5.7)). Die Kapazität der Phasengrenze  $C_d$  ergibt sich aus dem Maximum des Imaginärteils im Halbkreis des Impedanzspektrums zu  $C_d = 420 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Ein diffusiver Transport ist im niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums durch eine Warburg-Impedanz zu erkennen.

### 5.1.2 Die Morphologie der Phasengrenze Ag | $\alpha$ -AgI

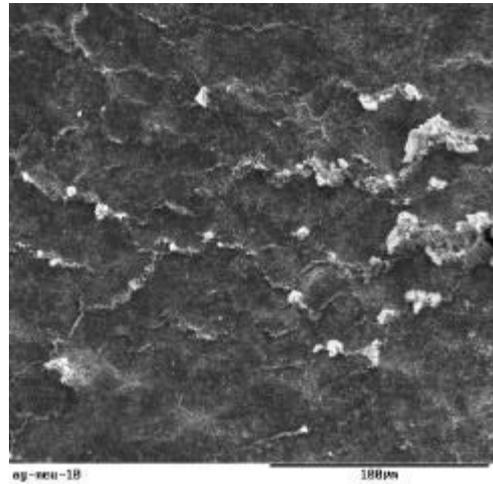
Tritt bei der anodischen Auflösung von Silber in  $\alpha$ -Silberiodid keine Passivierung der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI ein, so zeigt die Oberfläche der Silberanode nach galvanostatischer Belastung keine ausgeprägte Veränderung gegenüber der ursprünglich eingesetzten Oberfläche

(s. Abb. (5.10)). Auf der Oberfläche der Silberanode finden sich jedoch angesinterte Reste des Festelektrolyten AgI.

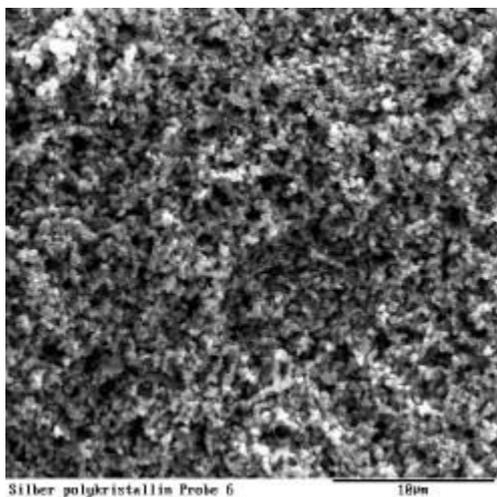
**Abb. (5.10)** Polykristalline Silberanode nach elektrolytischem Abtrag in  $\alpha$ -AgI ohne Eintreten einer oszillierenden Überspannung.

(Reste des Festelektrolyten AgI sind als weiße Kristalle auf der Oberfläche zu finden)

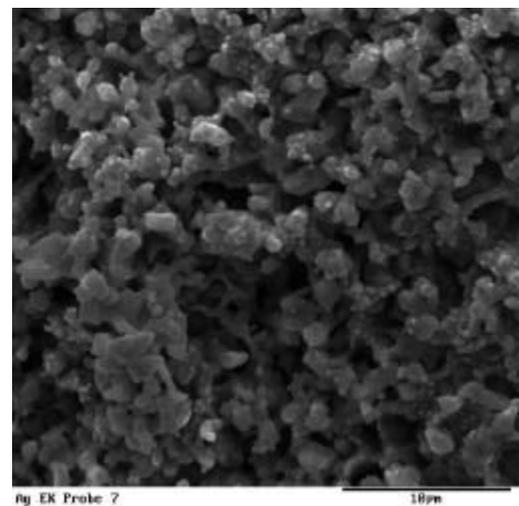
$T = 300\text{ °C}$ ,  $p = 1.5 \cdot 10^5\text{ Pa}$ ,  
 $i = 1.6\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$



Dagegen zeigen Silberanoden nach elektrolytischer Belastung mit periodischer Schwankung der Überspannung eine deutliche Strukturveränderung der Oberfläche gegenüber den ursprünglich eingesetzten Proben. Die Morphologie der Anode ist hochporös und besteht aus Silberkristalliten von  $0.5\text{ }\mu\text{m} - 4\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser (s. Abb. (5.11-12)).



**Abb. (5.11)** Polykristalline Silberanode nach elektrolytischem Abtrag in  $\alpha$ -AgI mit oszillierender Überspannung  
Korngröße:  $0.5\text{ }\mu\text{m} - 1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 300\text{ °C}$ ,  
 $p = 1.5 \cdot 10^5\text{ Pa}$ ,  $i = 1.6\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$



**Abb. (5.12)** Einkristalline Silberanode nach elektrolytischem Abtrag in  $\alpha$ -AgI mit oszillierender Überspannung  
Korngröße:  $2\text{ }\mu\text{m} - 4\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 300\text{ °C}$ ,  
 $p = 1.5 \cdot 10^5\text{ Pa}$ ,  $i = 1.6\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

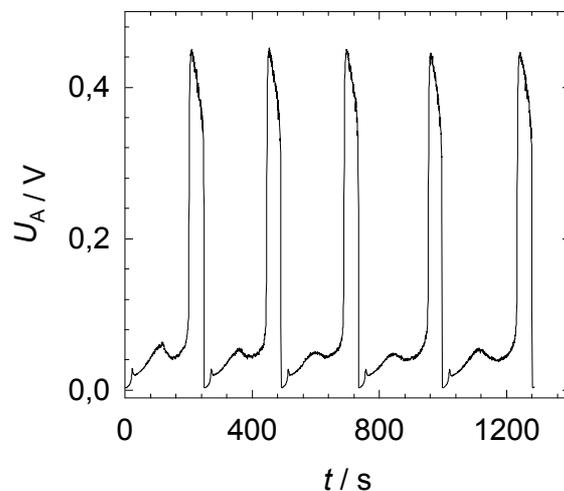
Einkristalline und polykristalline Anoden sind nach anodischer Auflösung mit oszillierender Überspannung  $U_A$  ähnlich strukturiert. Unterschiede zeigen sich in der Korngröße der

entstandenen Silberkristallite. So zeigen einkristalline Silberelektroden nach gleicher elektrolytischer Belastung gegenüber polykristallinen Silberelektroden einen größeren Durchmesser der Rauigkeit der Oberfläche (s. Abb. (5.12)).

### 5.1.3 Die Zeitreihenanalyse der oszillierenden Überspannung

Wird die galvanostatische Stromdichte an der anodisch belasteten Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI über anodische Stromdichten von  $i = 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  bei einer senkrechten Druckeinwirkung von  $p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  angehoben, so treten zeitlich schwankende Passivierungserscheinungen in Form von oszillierenden Überspannungen auf (s. Abb. (5.13)). Die Schwingungsdauer  $\tau$  einer Oszillationsperiode variiert bei gleichen Reaktionsparametern stark von Experiment zu Experiment ( $\tau = 100 \text{ s} - 300 \text{ s}$ ). Die Zeitreihenanalyse wird im folgenden an zwei der gemessenen Zeitreihen durchgeführt.

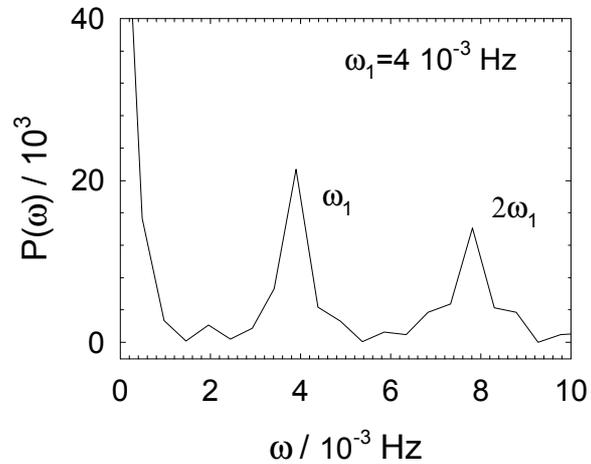
**Abb. (5.13)** Zeitlicher Verlauf der Überspannung  $U_A$  an der galvanostatisch belasteten Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI;  
 $i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  
 $T = 260^\circ\text{C}$



Aus der Form der Oszillationsamplitude ist zu erkennen, daß innerhalb einer Schwingungsperiode ein Maximum der Überspannung bei  $U_A = 440 \text{ mV}$  erreicht wird. Zusätzlich tritt ein Nebenmaximum bei  $U_A = 40 \text{ mV}$  auf. Die Polarisation der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI befindet sich während einer Oszillationsperiode über 50% der Periodendauer in einem aktiven Zustand (Polarisation  $U_A < 100 \text{ mV}$ ). Das Energiespektrum der Fourier-

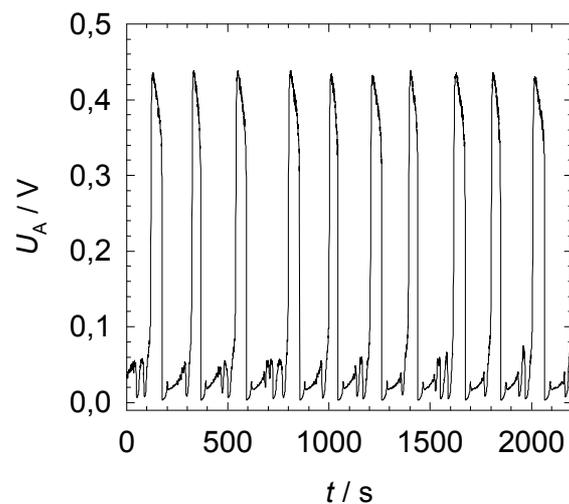
transformierten Zeitreihe zeigt eine monoperiodische Schwingung der Frequenz  $\omega_1 = 0.98 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$  mit Oberschwingungen (s. Abb. (5.14)).

**Abb. (5.14)** Energiespektrum der fouriertransformierten Zeitreihe aus Abb. (5.13)



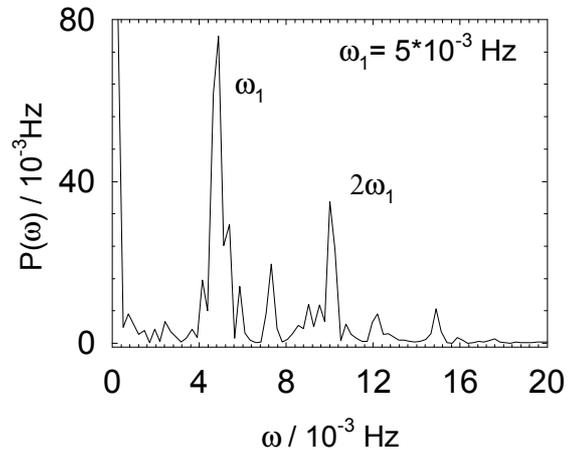
Der Gleichstromanteil der Zeitreihe ist im Energiespektrum als ein Ansteigen der Energiewerte bei einer Frequenz von  $\omega_0 = 0 \text{ Hz}$  zu erkennen. Die zweite Zeitreihe (s. Abb. (5.15)) zeigt trotz gleicher Reaktionsparameter ( $i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T = 260^\circ \text{C}$ ) eine längere Schwingungsdauer der Oszillationsperiode im Energiespektrum der Fourier-transformierten Zeitreihe (s. Abb. (5.16)).

**Abb. (5.15)** Zeitlicher Verlauf der Überspannung  $U_A$  an der galvanostatisch belasteten Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI  
 $i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$   
 $p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   
 $T = 260^\circ \text{C}$



Das Energiespektrum der fouriertransformierten Zeitreihe zeigt wiederum eine monoperiodische Schwingung der Frequenz  $\omega_1 = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$  mit Oberschwingungen.

**Abb. (5.16)** Energiespektrum der Fourier transformierten Zeitreihe aus Abb. (5.15)



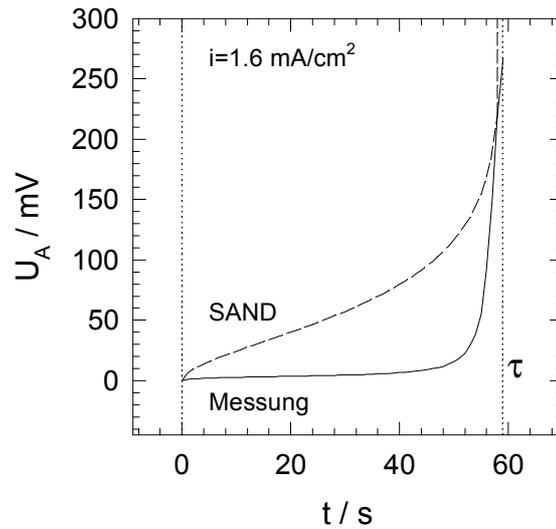
Das Frequenzspektrum aus Abb. (5.16) ist etwas verrauschter als das Frequenzspektrum aus Abb. (5.14). Es zeigt sich jedoch in beiden Fällen eine monoperiodische Schwingung mit Oberschwingungen.

### 5.1.4 Chronopotentiometrische Verfahren

In chronopotentiometrischen Messungen wird die Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI galvanostatisch belastet und die zeitliche Entwicklung der Überspannung  $U_A$  an der Phasengrenze aufgezeichnet (s. Kapitel 2.3). Nach der charakteristischen Zeit  $\tau$  nimmt die Überspannung durch die Verarmung an Ladungsträgern stärker zu als im Zeitraum  $0 \leq t \leq \tau$ . Abb. (5.17) zeigt den zeitlichen Verlauf der Überspannung bei einer galvanostatischen Belastung der Phasengrenze von  $i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

**Abb. (5.17)** Chronopotentiometrische Messung an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI,  
 $p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T = 260^\circ\text{C}$ ,  
 $i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\tau = 57 \text{ s}$

Die Lösung der SAND-Gleichung für die charakteristische Zeit  $\tau$  ist als gestrichelte Kurve eingezeichnet

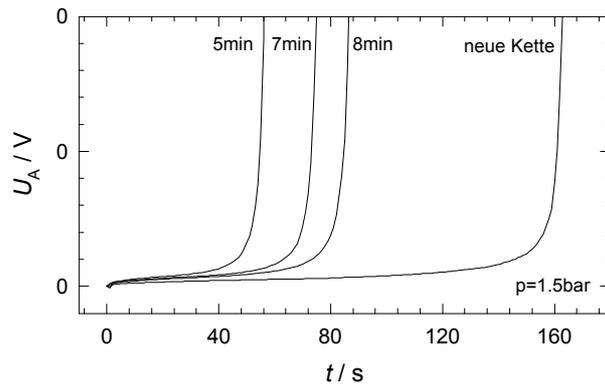


Die Länge dieser charakteristischen Zeit  $\tau$  kann als ein Maß für die Konzentration der Adatome auf den Silberanode gewertet werden. Die Entwicklung der Überspannung  $U_A$  in einer diffusionskontrollierten Elektrodenreaktion unter galvanostatischen Bedingungen wird in der SAND-Gleichung beschrieben (s. Gl. (2.21)).

$$\eta = -\frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_{\text{Ad}}(0,t)}{c_{\text{Ad}}^\circ}\right) = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right) \quad \text{mit} \quad \tau = \left(\frac{zFA\sqrt{D_{\text{Ad}}\pi}c_{\text{Ad}}^\circ}{2I}\right)^2 \quad (2.21)$$

Entsprechende Experimente an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI liefern Informationen darüber, in welchem Umfang sich der Anteil diffusiv transportierter Ladungsträger bei oszillierender Überspannung an der Phasengrenze ändert. Zu diesem Zweck wurde der Stromkreis des oszillierenden Systems geöffnet und nach unterschiedlichen Ruhezeiten erneut galvanostatisch belastet. Abb. (5.18) zeigt die Entwicklung der Überspannung an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI nach unterschiedlich langen Zeiten der Strompause.

**Abb. (5.18)** Chronopotentiometrische Messungen an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI;  
 $p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T = 260^\circ \text{C}$ ,  
 $i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  
 Variation der Strompause an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI und deren Auswirkungen auf die charakteristische Zeit  $\tau$



Die Länge der charakteristischen Zeit  $\tau$  steigt in diesen Experimenten mit der Dauer der Ruhezeit an. Werden die Kontaktfläche  $A = 0.13 \text{ cm}^2$  der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI, die Stromstärke  $I = 0.2 \text{ mA}$  und der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{Ad}} = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  der Silber-Adatome [WINNEGARD UND CHALMERS (1952)] in Gl. (2.21) eingesetzt, so folgt eine Konzentration der Silberadatome von  $c_{\text{Ad}}^\circ \cong 5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Im Vergleich zu diesem Wert steht die Konzentration der Silberatome im Volumen des Metalls von  $c_{\text{Ad}}^\circ \cong 100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Um die Volumenkonzentration der Silberadatome auf die Oberflächendichte auf inneren Oberflächen umrechnen zu können, ist eine genaue Kenntnis der Größe der inneren Oberfläche erforderlich. Da diese geometrischen Daten nicht bestimmbar waren, soll errechnete Adatomkonzentration im folgenden nur zum Vergleich mit den Meßdaten aus den voltammetrischen Messungen benutzt werden.

### 5.1.5 Voltammetrische Experimente

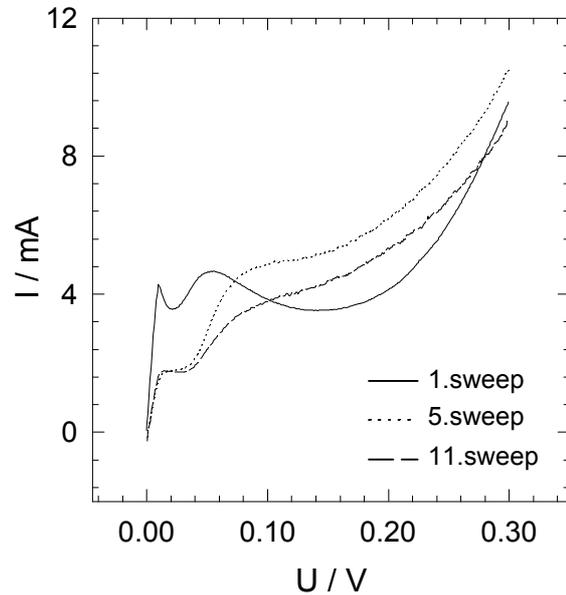
Zur Aufklärung des Beitrags verschiedener mikroskopischer Teilschritte zur Elektrodenkinetik wurde in potentiodynamischen Messungen das Elektrodenpotential zeitlich linear erhöht. Bei einer Potentialvorschubsgeschwindigkeit  $\dot{U}_A$  von

$$\dot{U}_A = \frac{dU_A}{dt} \geq 1 \frac{\text{mV}}{\text{s}} \quad (5.2)$$

lassen sich drei charakteristische Stromanteile identifizieren, von denen zwei Strommaxima unterhalb einer Polarisationsspannung von  $U_A = 150$  mV auftreten (s. Abb. (5.19)).

**Abb. (5.19)** Potentiodynamische Messung an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI; Zeitabhängigkeit des Stroms bei kontinuierlichem Durchlauf mehrerer Potentialrampen.

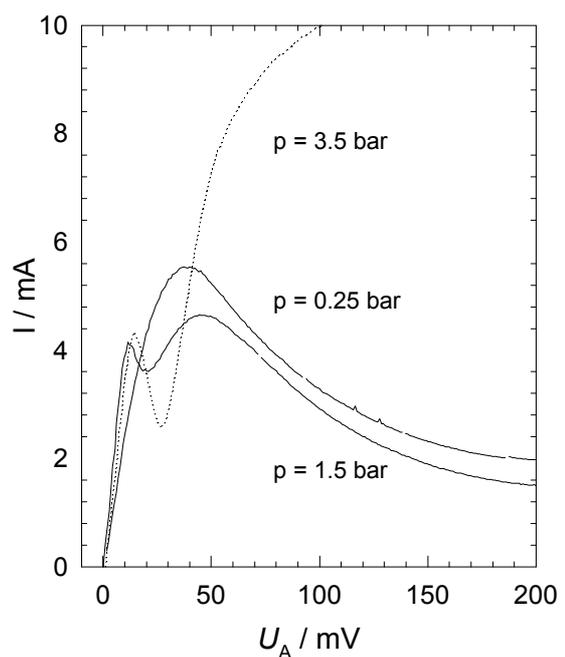
$$\frac{dU_A}{dt} = 1.6 \frac{\text{mV}}{\text{s}}, \quad p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}, \\ T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$$



Die Form der Strommaxima wird durch den mechanischen Druck auf die Phasengrenze beeinflusst (s. Abb. (5.20)). Dabei wird die Lage des ersten Strommaximums im Potentialsweep nicht verändert. Bei einer Verringerung des Druckes fallen unterhalb eines Druckes von  $p = 0.5 \cdot 10^5$  Pa die beiden ersten Strommaxima des Potentialrampendurchlaufes zusammen.

**Abb. (5.20)** Potentiodynamische Messung an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI; Druckabhängigkeit des Stroms beim Durchlauf der Potentialrampe.

$$\frac{dU_A}{dt} = 1.6 \frac{\text{mV}}{\text{s}} \quad T = 260^\circ\text{C}$$



Das Auftreten von drei Strommaxima im Potentialrampendurchlauf an der Phasengrenze Ag | α-AgI läßt auf unterschiedliche mikroskopische Elektrodenprozesse schließen. Diese drei Elektrodenprozesse finden sich auch in den galvanostatischen Zeitreihen wieder. Abb. (5.21) zeigt die Übereinstimmung zwischen der Überspannungscharakteristik in der galvanostatischen Zeitreihe und den unterschiedlichen Stromanteilen in einem potentiodynamischen Experiment an der Phasengrenze Ag | α-AgI.

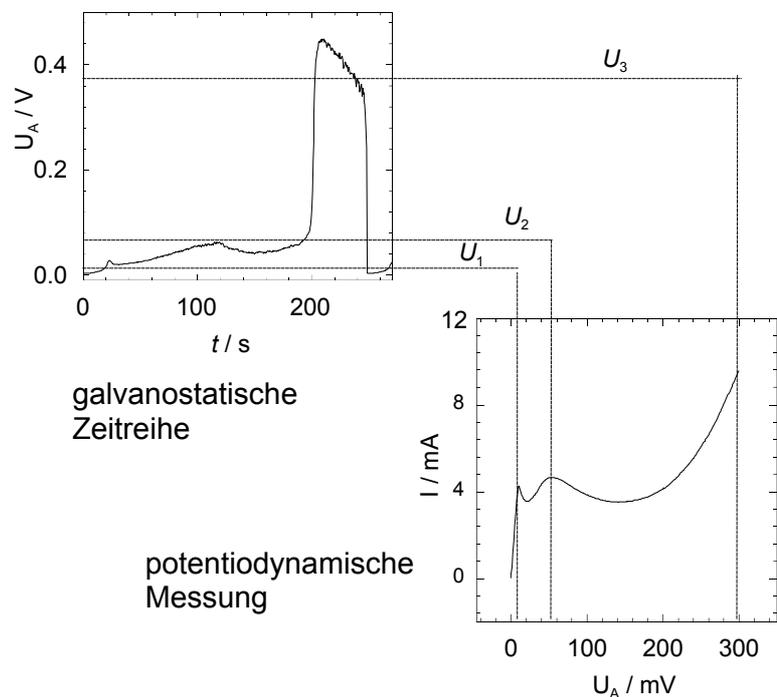
**Abb. (5.21)** Vergleich der Überspannungscharakteristik in einer Oszillationsperiode mit den Stromanteilen eines potentiodynamischen Experimentes an der Phasengrenze Ag | α-AgI.

$$\frac{dU_A}{dt} = 1.6 \frac{\text{mV}}{\text{s}},$$

$$T = 260^\circ\text{C},$$

$$p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa},$$

$$i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}.$$



Zur Quantifizierung der faradaischen Elektrodenprozesse  $i_{\text{faradaisch}}$  in den potentiodynamischen Experimenten wird der kapazitive Stromanteil  $i_{\text{kapazitiv}}$  gemäß Gl. (2.1) aus dem Meßsignal separiert.

$$i_{\text{faradaisch}}(t) = i(t) - i_{\text{kapazitiv}}(t) \quad (2.1)$$

Die Kapazität der Phasengrenze Ag|α-AgI wird aus den Impedanzmessungen zu  $C_d \cong 420 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  bestimmt (s. Kap. 5.1.1). In Anlehnung an RALEIGH (1973) wird die Kapazität  $C_d$  als potentialunabhängig betrachtet. Wird das Ersatzschaltbild einer real reversiblen Phasengrenze (s. Abb. (2.20a)) den Berechnungen zugrundegelegt, folgt hieraus ein

linearer Anstieg des kapazitiven Stromanteils  $i_{\text{kapazitiv}}(t)$  im Verlauf eines Potentialdurchlaufes (s. Abb. (5.22)).

Die beobachteten Strommaxima ( $i_{\text{faradisch}}(t)$ ) lassen sich den möglichen Elektrodenprozessen an der Phasengrenze nicht eindeutig zuordnen. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann jedoch die ansteigende Stromdichte im Potentialbereich oberhalb von  $U_A > 200$  mV der zunehmenden Zersetzung des Festelektrolyten AgI zugeordnet werden.

Die Annahme eines diffusionskontrollierten Schrittes in der Elektrodenkinetik erscheint auf der Basis verschiedener Messungen plausibel. So tritt im Impedanzspektrum eine Warburg-Impedanz auf, und die chronopotentiometrischen Messungen lassen unter der Annahme der Verarmung einer diffusiven Spezies an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI zumindest qualitativ deuten. Wird für das zweite Strommaximum der potentiodynamischen Messung in Abb. (5.22) eine diffusionskontrollierte Elektrodenreaktion angenommen, so kann eine numerische Integration des Strompeak anhand der in Abb. (2.15) dargestellten Funktion erfolgen. Dieser diffusionskontrollierte Elektrodenprozeß zeigt sich in potentiodynamischen Messungen in einem charakteristischen Verlauf der Stromdichte (s. Abb. (2.15)) und einer definierten Beziehung des Strommaximums  $i_{\text{Maximum}}$  zur Potentialvorschubgeschwindigkeit  $\dot{U}_A$  (s. Gl. (2.20)).

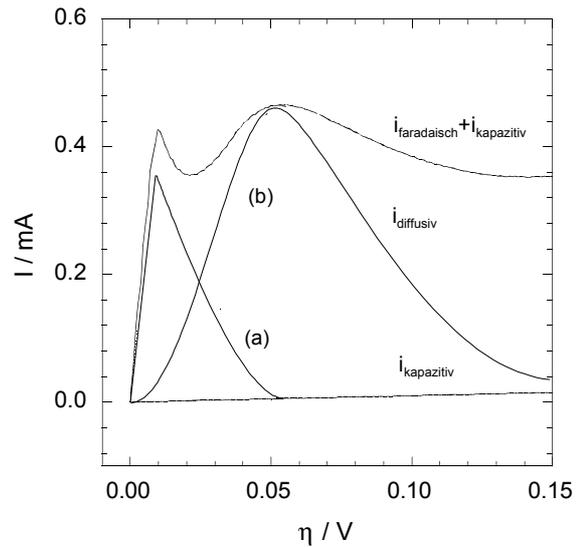
$$i_{\text{Maximum}} = 0.4463 z F A c_{\text{Ad}}^{\circ} \sqrt{\frac{zF}{RT}} \sqrt{\dot{U}_A} \sqrt{D_{\text{Ad}}} \quad (2.20)$$

Mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $\dot{U}_A = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  und einem Diffusionskoeffizienten von  $D_{\text{Ad}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  folgt aus Gl. (2.20) eine Konzentration an Silberadatomen von  $c_{\text{Ad}}^{\circ} \cong 13.8 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Dieser Wert ist um mehr als zwei Größenordnungen geringer als der aus den chronopotentiometrischen Messungen ermittelte Wert. Die Reproduktion der Höhe des Strommaximums war nicht möglich.

**Abb. (5.22)** Numerische Integration der faradaischen und kapazitiven Stromanteile einer potentiodynamischen Messung an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI

$$\dot{U}_A = 1.6 \frac{\text{mV}}{\text{s}}, T = 260 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$



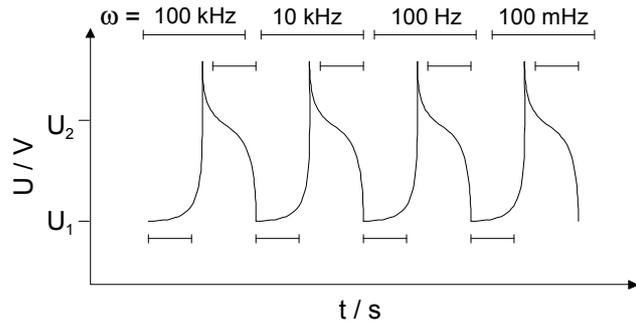
Wird aus dem Stromfluß der potentiodynamischen Messung der diffusionskontrollierte Elektrodenprozeß separiert, so kann für das im Potentialdurchlauf als erstes auftretende Strommaximum (a) eine Ladungsmenge von  $q = 0.095 \text{ mC}$  errechnet werden, die der anodische Auflösung von ca. 2 Monolagen Silber im Experiment entspricht.

Aus den potentiodynamischen Messungen lassen sich somit drei verschiedene Elektrodenprozesse des ionischen Durchtritts an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI identifizieren, die an der Entstehung oszillierender Überspannung beteiligt sind.

### 5.1.6 Impedanzmessungen

Um die Elektrodenkinetik der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI im Zustand oszillierender Überspannung zu untersuchen, wurden in-situ Impedanzmessungen im Verlauf galvanostatischer Oszillationen durchgeführt. Da die oszillierende Überspannung empfindlich auf eine Veränderung der experimentellen Parameter reagiert, wurde eine Wechselspannungsamplitude von lediglich  $U_i = 3 \text{ mV}$  auf die galvanostatische Stromvorgabe der Impedanzbrücke überlagert. Da die Länge einer Oszillationsperiode  $\tau$  nur ca.  $50 \text{ s} - 200 \text{ s}$  beträgt, konnten die Impedanzspektren mit einem Frequenzbereich von  $\omega = 100 \text{ kHz} - 100 \text{ mHz}$  nicht während einer einzigen Schwingungsperiode aufgenommen werden. Sie wurden daher aus Messungen jeweils einer Frequenz bei den Überspannungen  $U_1$  und  $U_2$  in aufeinanderfolgenden Oszillationsperioden zusammengesetzt (s. Abb. (5.23)).

**Abb. (5.23)** Skizze der zeitlichen Bereiche zur Erfassung von Impedanzen bei verschiedenen Wechselstromfrequenzen an der Kette Ag| $\alpha$ -AgI|Ag im Zustand oszillierender Überspannungen



Die hier verwendete Meßbrücke der Firma Zahner ermittelt den frequenzabhängigen Wechselstromwiderstand direkt im Zielbereich. Im Bereich langwelliger Meßfrequenzen ist die minimale Meßzeit daher durch die Schwingungsdauer limitiert und ist daher entsprechend empfindlich gegen eine zeitliche Veränderung der elektrochemischen Parameter. Abb. (5.24) zeigt die oszillierende Überspannung mit den Zeitabschnitten, in denen das Impedanzspektrum aufgezeichnet wurde.

**Abb. (5.24)** Zeitlicher Verlauf der Überspannung  $U_A$  an der galvanostatisch belasteten Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI.

Die Zeitabschnitte, innerhalb derer Impedanzmessungen während des galvanostatischen Betriebs aufgenommen wurden, sind als gestrichelte und durchgezogene Balken gekennzeichnet.

$$T = 260 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa},$$

$$i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

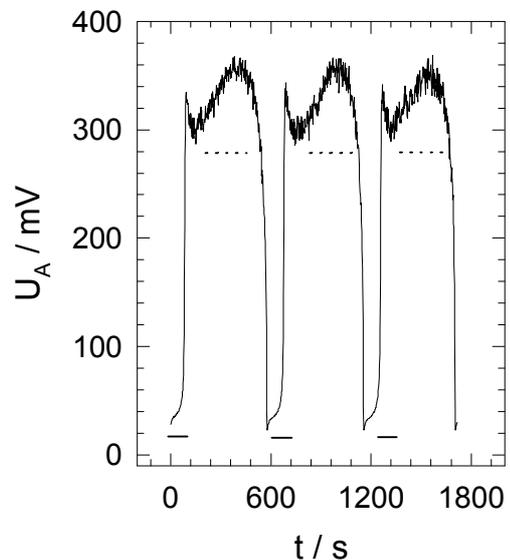
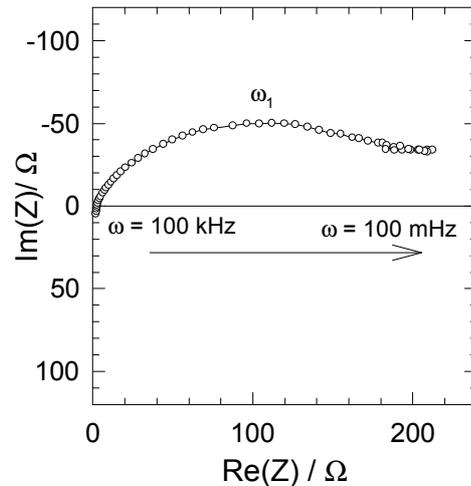


Abb. (5.25) zeigt die Nyquist-Darstellung der so ermittelten Impedanz im Bereich der Überspannung  $U_1$ . Im Frequenzbereich von  $\omega = 100 \text{ kHz} - 1 \text{ Hz}$  ist ein Halbkreis enthalten, der wie in Abb. (5.8) in den Imaginärteil des Nyquistdiagramms verschoben ist. MACDONALD (1987) erklärt diese Impedanzen durch einen nichtperfekten Kontakt von Elektrode zu Elektrolyt.

**Abb. (5.25)** Nyquist-Darstellung der Impedanz der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI während der Zeitabschnitte der Überspannung  $U_1$  der Zeitreihe aus Abb. (5.24), (geringer Phasengrenzwiderstand)  $T = 260\text{ °C}$ ,  
 $p = 1.6 \cdot 10^5\text{ Pa}$ ,  
 $i = 1.6\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$



Wird dieser Halbkreis als Folge einer Parallelschaltung des ionischen Durchtrittswiderstandes  $R_d$  zur Kapazität der Phasengrenze  $C_d$  ausgewertet (s. Abb. (5.26)), so ergibt sich ein Durchtrittswiderstand von  $R_d = 200\ \Omega$  und eine Kapazität der Phasengrenze von  $C_d = 25\ \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Das Impedanzspektrum zeigt im Frequenzbereich unter  $\omega = 1\text{ Hz}$  eine parallel zur Realteilachse des Spektrums verlaufende Impedanz, deren Verhalten durch ein konstantes Phasenelement KPE angepaßt wurde.

**Abb. (5.26)** Ersatzschaltbild der Elektrodenprozesse des Impedanzspektrums aus Abb. (5.25) mit der Kapazität der Phasengrenze  $C_d$ , einem konstanten Phasenelement KPE und den ohmschen Widerständen des ionischen Durchtritts  $R_d$  und des Elektrolyten  $R_{el}$

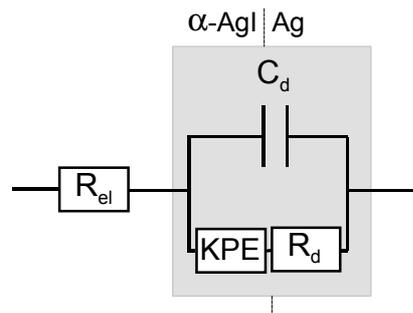
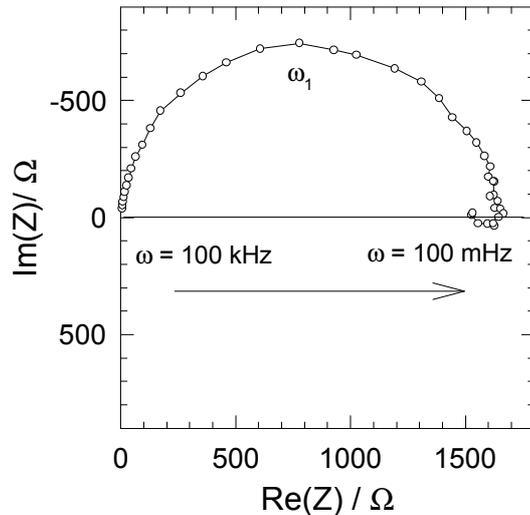


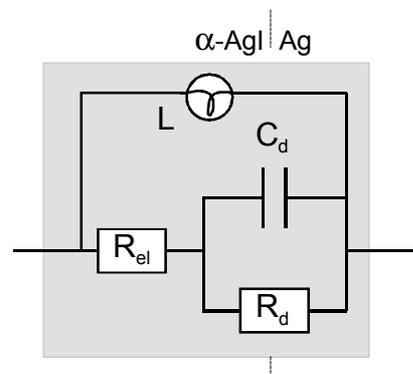
Abb. (5.27) zeigt die Nyquist-Darstellung der Impedanz im Bereich der Überspannung  $U_2$ . Im Frequenzbereich von  $\omega = 100\text{ kHz} - 1\text{ Hz}$  ist ein fast perfekter Halbkreis zu erkennen, der sich durch einen Durchtrittswiderstand von  $R_d = 1.6\text{ k}\Omega$  und eine Kapazität der Phasengrenze von  $C_d = 0.122\ \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  beschreiben läßt. Außerdem zeigt sich im Impedanzspektrum bei tiefen Frequenzen ( $\omega < 1\text{ Hz}$ ) ein positiver Imaginärteil der Impedanz, der auf das Auftreten einer Induktivität schließen läßt.

**Abb. (5.27)** Nyquist-Darstellung der Impedanz der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI während der Zeitabschnitte der Überspannung  $U_2$  der Zeitreihe aus Abb. (5.24), (hoher Phasengrenzwiderstand)  
 $T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  
 $i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$



Das Ersatzschaltbild der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI während der Oszillation der Überspannung im Zustand hohen Phasengrenzwiderstandes weist also außer den Elementen des Ladungsdurchtritts (Kapazität der Phasengrenze  $C_d$  und Durchtrittswiderstand  $R_d$ ) auch ein induktives Element  $L$  auf (s. Abb. (5.28)).

**Abb. (5.28)** Ersatzschaltbild der Elektrodenprozesse des Impedanzspektrums aus Abb. (5.27) mit der Kapazität der Phasengrenze  $C_d$ , dem Durchtrittswiderstand  $R_d$  und einem induktiven Element  $L$



Der Widerstand für den ionischen Durchtritt an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI kann nach Einschalten der elektrolytischen Belastung in den potentiodynamischen Durchläufen auch kontinuierlich verringert werden. Abb. (5.29) zeigt Impedanzspektren in der Nyquistdarstellung, die jeweils nach den entsprechenden Potentialrampendurchläufen des Experiments in Abb. (5.19) aufgenommen wurden. Die Nyquist-Darstellung der Impedanz zeigt einen gegen die Imaginärteilachse der Impedanz verschobenen Halbkreis im hochfrequenten Teil des Spektrums. Die aus der Parallelschaltung eines Ohmschen Widerstandes  $R_d$  zu einer Kapazität  $C_d$  abgeleiteten Größen sind in Tabelle (5.1) dargestellt.

**Tabelle (5.1):** Ersatzschaltbildgrößen der Impedanzmessung aus Abb. (5.29)

Potentialdurchlauf No.	Phasengrenzwiderstand $R_d$	Kapazität der Phasengrenze $C_d$
1	$R_d = 32.5 \Omega$	$C_d = 193 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
5	$R_d = 33.3 \Omega$	$C_d = 169 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
11	$R_d = 25 \Omega$	$C_d = 321 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$

Der Durchtrittswiderstand  $R_d$  sinkt trotz elektrolytischer Belastung von ersten zum letzten Potentialdurchlauf, die Kapazität der Phasengrenze  $C_d$  nimmt zu. Im tieffrequenten Teil des Impedanzspektrums treten ausgeprägte induktive Schleifen auf.

**Abb. (5.29)** Nyquist-Darstellung der Impedanz im Frequenzspektrum von 100 mHz – 100 kHz an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI.

Die Messungen wurden jeweils nach den gekennzeichneten potentiodynamischen Messungen durchgeführt und zeigen eine zunehmende induktive Schleife im niederfrequenten Bereich.

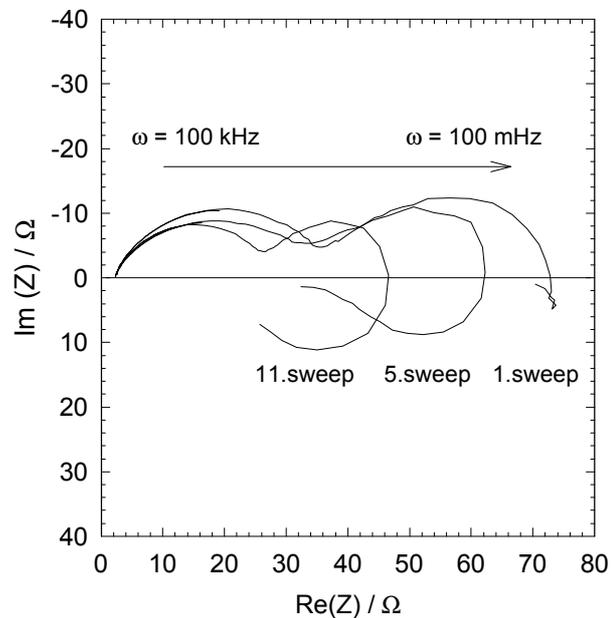
$$T = 260 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa},$$

$$1.\text{sweep: } i = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

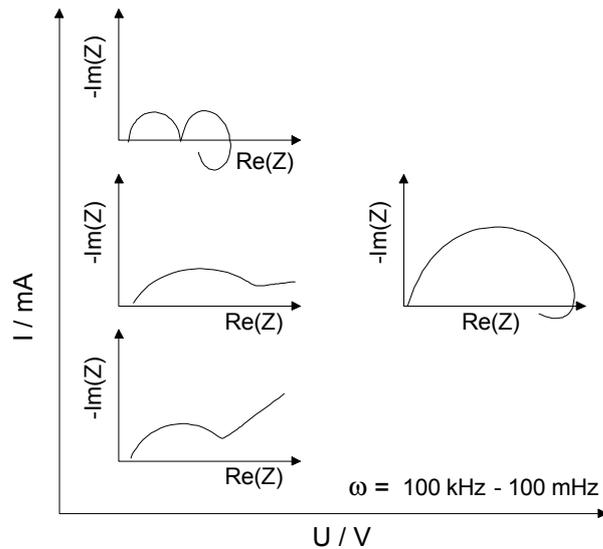
$$5.\text{sweep: } i = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$11.\text{sweep: } i = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$



Die schematische Übersicht der experimentell bestimmten Impedanzspektren in Abb. (5.30) belegt die Veränderung der Elektrodenprozesse unter verschiedenen Strombelastungen. Bei geringer Polarisation der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI ergibt sich ein Phasengrenzwiderstand  $R_d \cong 100 \Omega - 200 \Omega$ . Im Bereich hoher Polarisation der Phasengrenze erhöht sich der Durchtrittswiderstand auf  $R_d \cong 2200 \Omega$ .

**Abb. (5.30)** Skizze der Impedanzmessungen an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI



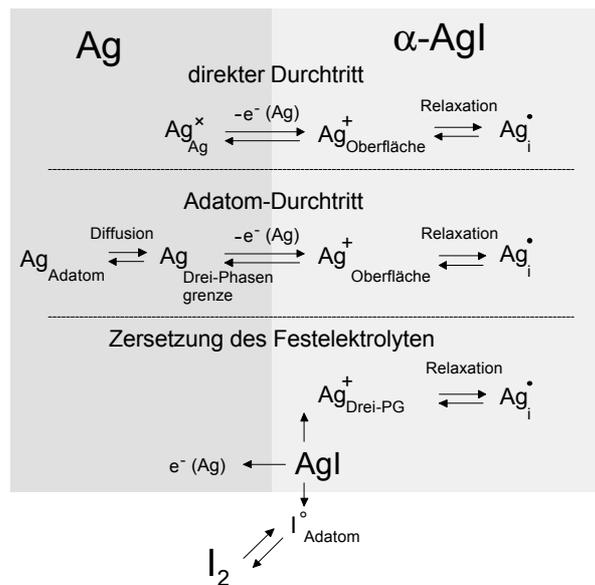
Je größer die kinetische Belastung wird, desto ausgeprägter wird ein induktiver Anteil im Impedanzspektrum ( $\text{Im}(Z) > 0$ ) bei niedrigen Frequenzen. Bei geringer elektrolytischer Belastung und geringer Polarisierung der Phasengrenze sind im niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums Bereiche eines konstanten Phasenwinkels zu erkennen, die im Fall einer sehr geringen elektrolytischen Belastung als Warburg-Impedanz auftreten ( $45^\circ$ -Linie).

### 5.1.7 Diskussion der Experimente an der Phasengrenze Ag | $\alpha$ -AgI

Die experimentellen Ergebnisse erlauben, wie bereits festgestellt wurde, keine eindeutige Identifizierung von mikroskopischen Teilprozessen. Es liegt jedoch nahe, den drei verschiedenen Teilprozessen die folgenden Mechanismen zuzuordnen:

(a) Bei sehr niedrigen Überspannungen könnte der Abbau von Silber vorzugsweise durch den direkten Abbau an (kohärenten?) Teilbereichen der Phasengrenzen stattfinden. (b) Bei mittleren Überspannungen könnte der Abbau von Silberatomen, die durch Oberflächendiffusion bereitgestellt werden (Adatom), dominant sein. (c) Bei hohen Überspannungen wird zunehmend die Elektrolyse des Elektrolyten an Bedeutung gewinnen (s. Abb. (5.3)).

**Abb. (5.3)** Ionischer Durchtritt an der reversiblen Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI

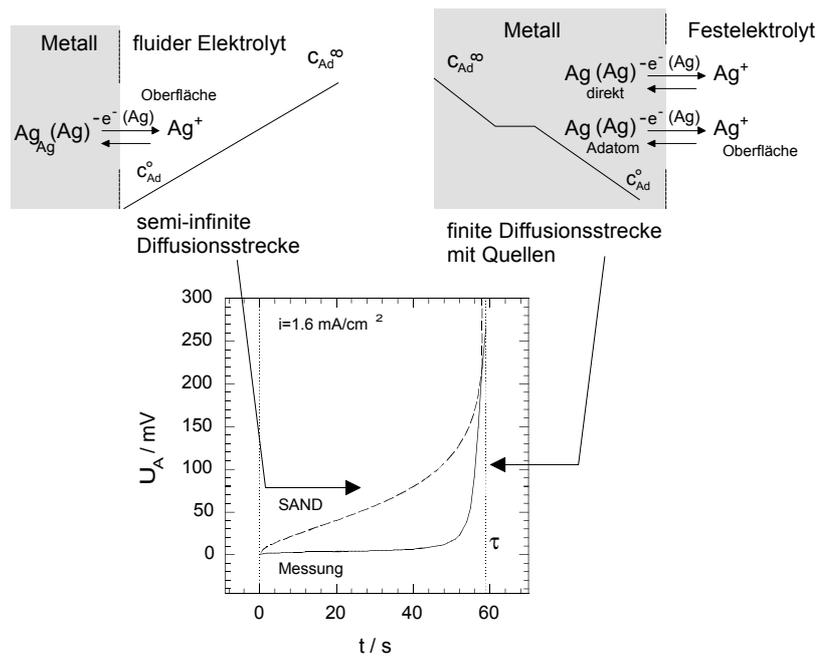


Die potentiodynamischen Experimente an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI zeigen, daß der ionische Durchtrittswiderstand  $R_d$  durch die Größe der Kontaktfläche der beiden Festkörper bestimmt wird. Diese Kontaktfläche steigt durch plastische Deformation der Festkörper mit der Höhe der mechanischen Druckeinwirkung senkrecht zur Phasengrenze (s. Abb. (5.7)).

Durch die anodische Auflösung von Silbermetalladatomen in Korngrenzen und durch den diffusiven Transport von (Metall-) Oberflächenatomen entsteht eine poröse Struktur auf der Anode (s. Abb. (5.11)). Der durchschnittliche Porendurchmesser in der Oberfläche der Silberanode steigt mit der Größe der Körnung der eingesetzten Metallanode (s. Abb. (5.12)).

Wechselstrommessungen an der Ag | AgI-Elektrode deuten auf eine Warburg-Impedanz im langwelligen Bereich des Spektrums, d.h. einen diffusiven Prozeß in der Phasengrenze, an. In den chronopotentiometrischen Messungen konnte eine Erhöhung der charakteristischen Zeit  $\tau$  mit der Ruhezeit der elektrochemischen Kette nach elektrolytischer Belastung beobachtet werden (s. Abb. (5.18)). Die Länge dieser charakteristischen Zeit  $\tau$  ist ein Maß für die Verfügbarkeit der elektroaktiven Spezies an der Kontaktfläche Ag |  $\alpha$ -AgI. Die experimentell ermittelte zeitliche Entwicklung der Überspannung weicht von der nach der SAND-Gleichung errechneten zeitlichen Entwicklung ab (s. Abb. (5.31)). Die im Experiment auftretende Überspannung ist über einen weiten Zeitbereich deutlich niedriger als die nach der SAND-Gleichung errechnete Überspannung.

**Abb. (5.31)** Schematischer Vergleich der diffusionskontrollierten Elektrodenkinetik an fest | flüssig-Elektroden mit fest | fest-Elektroden



Diese Abweichung der Überspannung spiegelt den grundlegenden Unterschied von diffusionskontrollierten Elektrodenreaktionen an fest | flüssig-Elektroden im Vergleich zu fest | fest-Elektroden wider. Der diffusive Transport zu einer fest | flüssig-Phasengrenze findet entlang einer semi-infiniten Diffusionsstrecke im Elektrolyten statt. An der fest | fest-Phasengrenze Metall | Festelektrolyt kann ein diffusiver Transport von Metalladatom auf der Oberfläche des Metalls angenommen werden.

Da sich diese Oberfläche während des anodischen Abbaus stetig verändert, werden sich auch die Konzentrationen der elektroaktiven Spezies und der Diffusionskoeffizienten stetig verändern. Durch den möglicherweise parallel zur Adatomauflösung ablaufenden Prozeß des direkten Durchtritts an der Phasengrenze ist im galvanostatischen Experiment die zeitliche Entwicklung der Überspannung flacher als nach der SAND-Gleichung erwartet.

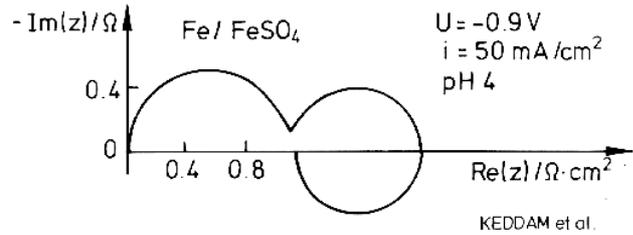
Die Regeneration der elektroaktiven Spezies in der Strompause ist entweder in einer plastischen Neubildung der Kontaktfläche unter dem in der Ruhezeit wirkenden mechanischen Druck zu sehen oder in der Neubildung von Silberadatom durch diffusive Schritte auf der Silberoberfläche.

In potentiodynamischen Messungen an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI tritt im Potentialrampendurchlauf die Form eines diffusionskontrollierten Strommaximums auf. Die Konzentration der elektroaktiven Spezies, die sich aus diesem Strommaximum ermitteln läßt, ist um zwei Größenordnungen kleiner als die Konzentration, die aus chronopotentiometrischen Messungen abgeschätzt werden kann. Dieser Konzentrationsunterschied

läßt sich anhand der unterschiedlichen zugrundeliegenden Meßmethoden verstehen: Während in potentiodynamischen Messungen das diffusive Strommaximum getrennt ausgewertet werden kann, enthält die Chronopotentiometrie sowohl den direkten Silberabbau an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI als auch die durch Adatomdiffusion antransportierten Silberatome. Durch diesen Stromanteil aus dem direkten Silberabbau weicht die zeitliche Entwicklung der Überspannung in den chronopotentiometrischen Messungen von dem theoretischen Überspannungsverlauf aus der SAND-Gleichung ab (s. Abb. (5.17)).

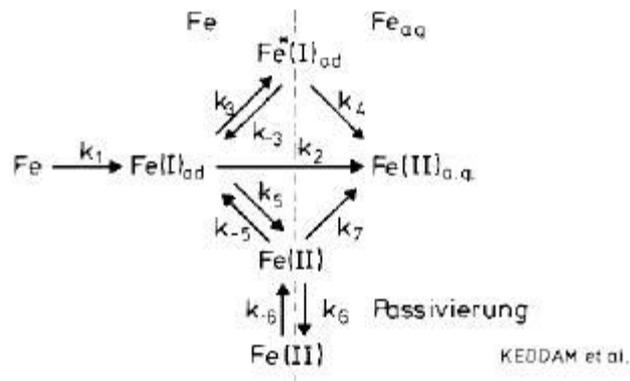
Wird die Austauschstromdichte der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI durch die elektrolytische Belastung überstrapaziert, so steigt die Polarisierung der Phasengrenze und eine Zersetzung des Festelektrolyten tritt ein. Dieser Stromanteil der Zersetzung ist im Zyklovoltammogramm durch ein Ansteigen der Stromdichte im Potentialbereich oberhalb von  $U_A = 200$  mV zu sehen. Impedanzmessungen an der Phasengrenze im Zustand oszillierender Elektrodenzustände zeigen bei geringer Polarisierung der Phasengrenze ( $U_A \leq 50$  mV) einen Phasengrenz-widerstand  $R_d \cong 200 \Omega$ . Im passiven Zustand der Phasengrenze ( $U_A \leq 50$  mV) ist der Phasengrenz-widerstand  $R_d \cong 2.2$  k $\Omega$  und es kommt zur Ausbildung induktiver Schleifen im langwelligen Bereich des Impedanzspektrums. Diese induktiven Schleifen lassen sich als eine Reaktion an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI durch die Zersetzung des Festelektrolyten  $\alpha$ -AgI deuten. Eine mögliche Erklärung ist, daß der Beitrag der mikroskopischen Teilprozesse an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI im Zustand oszillierender Überspannungen variiert. Dabei verschieben sich die Beiträge der Teilprozesse zwischen dem direkten Durchtritt und der Adatomdiffusion (im Zustand geringer Polarisierung der Phasengrenze) zu dem direkten Durchtritt und der Zersetzung des Festelektrolyten (im Zustand hoher Polarisierung der Phasengrenze). Ein Vergleich mit den Impedanzspektren von passivierbaren Elektroden in fluiden Elektrolyten zeigt große Ähnlichkeit der Impedanzspektren an fest|fest-Elektroden. KEDDAM (1981) beobachtet bei der anodischen Metallpassivierung von Eisen in schwefel-saurer Lösung induktive Schleifen im langwelligen Bereich des Impedanzspektrums (s. Abb.(5.32)).

**Abb. (5.32)** Impedanzspektrum der Eisenauflösung in verdünnter Schwefelsäure nach KEDDAM (1981)



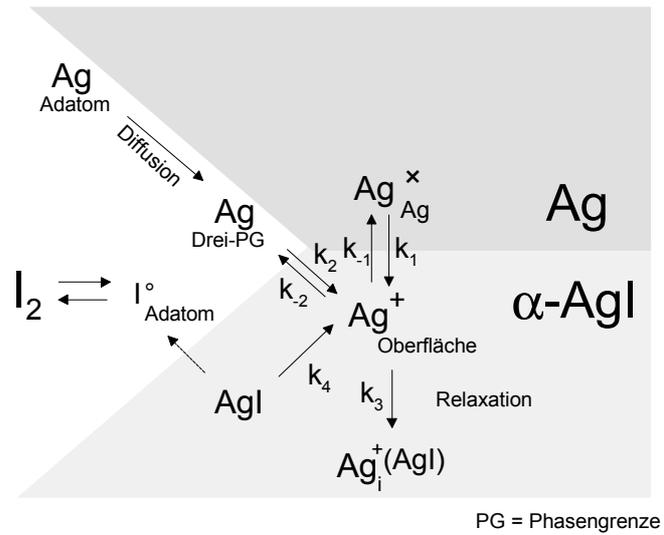
Die Autoren stellen für die Eisenpassivierung in schwefelsaurer Lösung ein kinetisches Reaktionsmodell auf (s. Abb. (5.33)) und erhalten für ein bestimmtes Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  bis  $k_7$  induktive Schleifen im Impedanzspektrum.

**Abb. (5.33)** Schematische Darstellung der Passivierungskinetik an der Phasengrenze Fe| $H_2SO_{4,aq}$  nach KEDDAM (1981).



Die Passivierungskinetik an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI könnte ähnlich der Passivierungskinetik an der Phasengrenze Fe| $H_2SO_{4,aq}$  nach KEDDAM interpretiert werden (s. Abb. (5.34)). Hierbei könnten die drei Elektrodenprozesse des direkten Durchtritts, der Adatomdiffusion und der Zersetzung des Festelektrolyten AgI für die Elektrodenkinetik als maßgeblich angenommen werden. Die mechanische Belastung der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI für die Elektrodenkinetik entscheidend beeinflusst, läßt sich nur schwer berücksichtigen.

**Abb. (5.34)** Schematische Skizze der Passivierungskinetik an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI



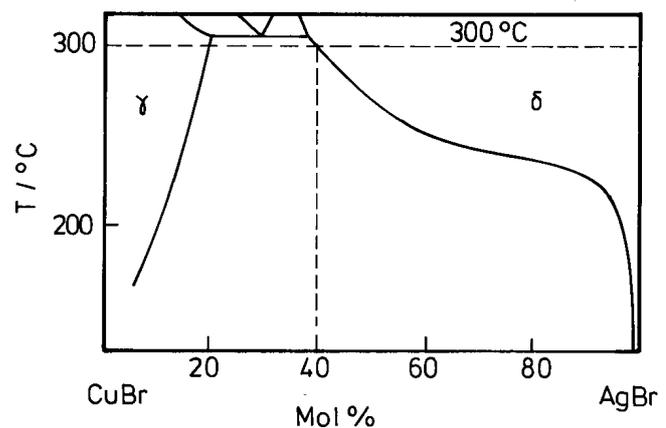
## 5.2 Experimente an der Phasengrenze Cu | AgBr

5.2 Experimente an der Phasengrenze Cu AgBr .....	87
5.2.1 Thermodynamische Daten zum System Cu   AgBr .....	87
5.2.2 Elektrodenprozesse an der Phasengrenze Cu AgBr.....	89
5.2.2.1 Diffusion in der Phasengrenze Cu AgBr.....	89
5.2.2.2 Zersetzung des Festelektrolyten AgBr .....	91
5.2.2.3 Redox-Reaktion an der Phasengrenze Cu AgBr.....	92
5.2.2.4 Die Struktur der Phasengrenze Cu AgBr nach galvanostatischer Belastung mit oszillierender Überspannung .....	93
5.2.3 Messungen des instationären Elektrodenverhaltens.....	95
5.2.4 Diskussion.....	98

### 5.2.1 Thermodynamische Daten zum System Cu | AgBr

Die anodische Auflösung von Kupfer in Silberbromid ist mit der Bildung einer Mischphase verbunden. Die Mischung von AgBr mit CuBr ist innerhalb der thermo-dynamischen Stabilität der kupferdotierten  $\delta$ -AgBr-Phase (s. Abb. (5.35)) bis zu einem Anteil von 60 mol % CuBr möglich [ $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ; TELTOW (1958)].

**Abb. (5.35)** Phasendiagramm AgBr-CuBr nach TELTOW (1958). Bei einer Versuchstemperatur von  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  ist eine Lösung von CuBr in AgBr bis zu 60% möglich.



Aus dem Verhältnis der ionischen Überführungszahlen von  $t_{\text{Ag}^+} : t_{\text{Cu}^+} = 2 : 1$  [REINHOLD (1933)] bei einem Konzentrationsverhältnis von  $c_{\text{Ag}^+} : c_{\text{Cu}^+} = 9 : 1$  folgt für das

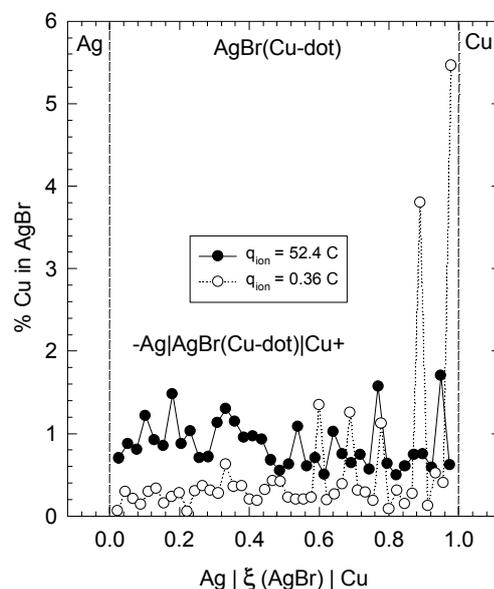
Verhältnis der elektrochemischen Beweglichkeiten  $u_{\text{Ag}^+}$  und  $u_{\text{Cu}^+}$  (s. Gl. (5.3)) bei  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$\frac{u_{\text{Cu}^+}}{u_{\text{Ag}^+}} = \frac{t_{\text{Cu}^+} \cdot c_{\text{Ag}^+}}{t_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cu}^+}} = f(c_{\text{Cu}^+}) = 18 \quad (5.3)$$

Demnach besitzen die Kupferionen eine wesentlich höhere elektrochemische Beweglichkeit  $u_{\text{Cu}^+}$  im AgBr als die Silberionen ( $u_{\text{Cu}^+} = 18 \cdot u_{\text{Ag}^+}$  bei einer Lösung von 10% CuBr in AgBr).

Abb. (5.36) zeigt die Elementanalyse des Längsschnittes durch den Festelektrolyten AgBr nach elektrolytischer Auflösung von Kupfer. Die Konzentration des im AgBr gelösten Kupfers beträgt nach einer geflossenen Ladungsmenge von  $q = 52.4 \text{ C}$  ca. 1 % bzw. nach einer Ladungsmenge von  $q = 0.36 \text{ C}$  ca. 0.3 % Cu im AgBr. In vereinzelt Peaks steigt der lokale Anteil des Kupfers auf bis zu 5.5 %. Mit dem Lichtmikroskop lassen sich ausgeschiedene Kristallite von CuBr in der Matrix des AgBr identifizieren, die diese Streuung hervorrufen.

**Abb. (5.36)** Elektronenstrahlmikrosondenanalyse des Längsschnittes der elektrochemischen Kette  $+\text{Cu}|\text{AgBr}(\text{dot.CuBr})|\text{Ag}$ - mit zwei unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen. Der Dopand Kupfer ist gleichmässig im AgBr gelöst. Der Prozentanteil der Dotierung steigt mit der geflossenen Ladungsmenge. In der Nähe der Kupferanode befinden sich Peaks der Kupferkonzentration, die deutlich aus der Grundkonzentration herausragen.



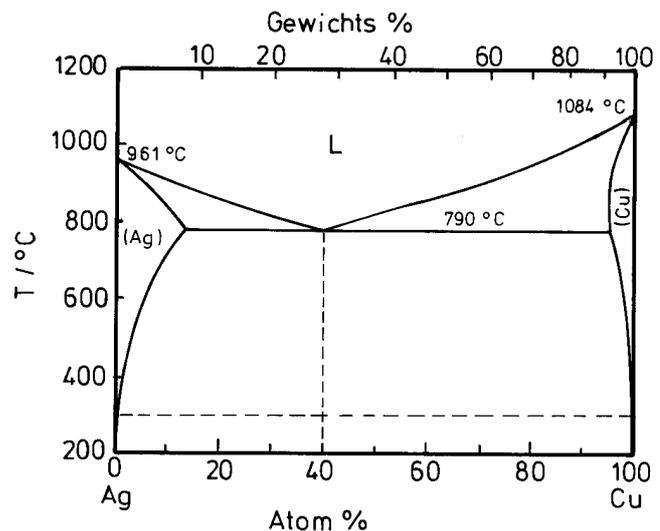
Die Elektrodenkinetik an der Phasengrenze  $\text{Cu}|\text{AgBr}$  wird sowohl durch den elektrochemischen Ladungsdurchtritt als auch durch die chemische Umsetzung des unedleren Anodenmetalls in einer Redoxreaktion mit dem Festelektrolyten AgBr bestimmt (s. Gl. (5.1)).



Das Auftreten metallischen Silbers in der Phasengrenze Cu | AgBr sollte die Elektrodenkinetik beeinflussen. Durch den Einsatz der eutektischen Mischung von Kupfer und Silber als Elektrodenmaterial sollte untersucht werden, inwieweit sich die Kristallinität der Anode sowie das Vorhandensein des Redoxproduktes Silber a priori auf die Elektrodenkinetik der Phasengrenze Cu | AgBr auswirkt.

Das Phasendiagramm des Systems Cu–Ag weist bei einer Temperatur von  $T = 300\text{ °C}$  eine Mischungslücke über einen Zusammensetzungsbereich von ca. 99 % auf (s. Abb. (5.37)). Der eutektische Punkt liegt bei einer Zusammensetzung von 40 mol % Silber und einer Temperatur von  $T_{\text{eut}} = 790\text{ °C}$ . Die in den Experimenten eingesetzte polykristalline Elektrode des Eutektikums liegt daher in Form feinkristalliner kupferreicher und silberreicher Phasen vor, in denen das jeweils andere Metall zu maximal 1 % gelöst ist.

**Abb. (5.37)** Phasendiagramm Kupfer–Silber nach Daten von [Murray (1984)]



## 5.2.2 Elektrodenprozesse an der Phasengrenze Cu | AgBr

Aus der Strom-Spannungslinie der Phasengrenze Cu | AgBr folgt für die anodisch belastete Phasengrenze ein Phasengrenzwiderstand des ionischen Durchtritts von  $R_d = 200\text{ k}\Omega$ .

### 5.2.2.1 Diffusion in der Phasengrenze Cu | AgBr

Der ionische Durchtritt an der inkohärenten Phasengrenze Cu|AgBr ist wie im Falle der Ag|AgI-Phasengrenze mit einer Veränderung der Oberfläche des Metalls verbunden. Durch die in der Phasengrenze entstehenden Poren findet ein Transport von elektroaktiven Spezies zu den direkten Kontakt- und Durchtrittszentren statt. In dieser Diffusion von Kupferad-Atomen lösen sich bevorzugt Kupferatome an Korngrenzen und Versetzungslinien auf. Abb. (5.38)

zeigt die REM-Aufnahme der Oberfläche einer polykristallinen Kupferanode nach elektrolytischem Abtrag in AgBr. Die Zonen des direkten Kontaktes der beiden Festkörper sind in der kleineren Skizze in Abb. (5.38) gekennzeichnet worden. Die Auflösung des Kupfers findet auch in der näheren Umgebung der direkten Kontaktfläche statt, wodurch das Kupfer im Bereich der Korngrenzen des Metalls bis zu 20  $\mu\text{m}$  von der Kontaktfläche entfernt aufgelöst wurde.

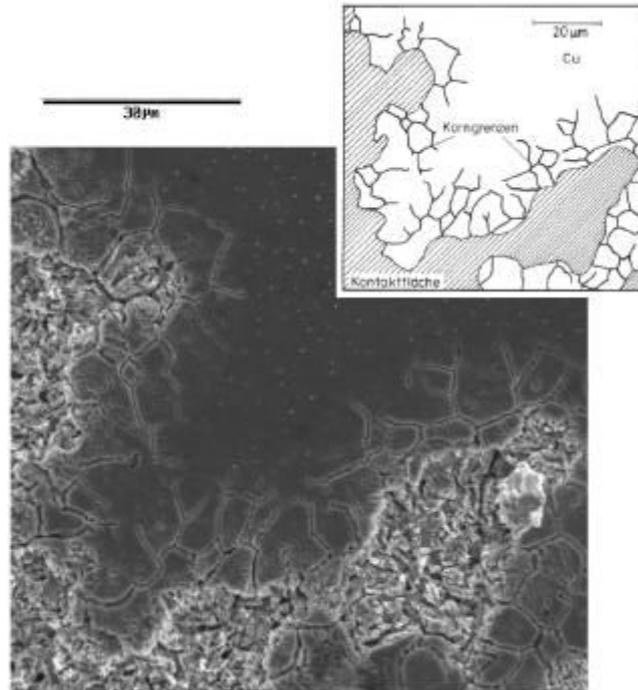
**Abb. (5.38)** REM-Aufnahme der Oberfläche einer polykristallinen Cu-Anode nach elektrolytischer Auflösung in einen AgBr-Einkristall. Die elektrolytische Auflösung hat über die direkte Kontaktfläche hinaus durch Oberflächendiffusion auch in der weiteren Umgebung stattgefunden. Eine Anätzung der Korngrenzen im Abstand von 20  $\mu\text{m}$  zur Kontaktfläche ist zu erkennen

$$T = 300^\circ\text{C}$$

$$p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$i = 0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\Delta t = 10 \text{ min}$$



In einem frühen Stadium des elektrolytischen Abtrags ist ein Effekt der Präparation der Phasengrenze auf die Auflösung des Kupfers zu erkennen. Abb. (5.39) zeigt die REM-Aufnahme einer mechanisch polierten, polykristallinen Kupferanode nach geringem elektrolytischem Abtrag in das AgBr. Die an der Oberfläche der Kupferanode gelegenen Körner sind von geringerer Größe als die Körner im Volumen des Kupfers. Dieser Effekt verdeutlicht den Einfluß der mechanischen Politur auf die Korngrenzstruktur des Metalls, da diese durch die mechanische Belastung des Metalls durch die Politur mit Diamantschleifmittel oberflächlich verändert wird.

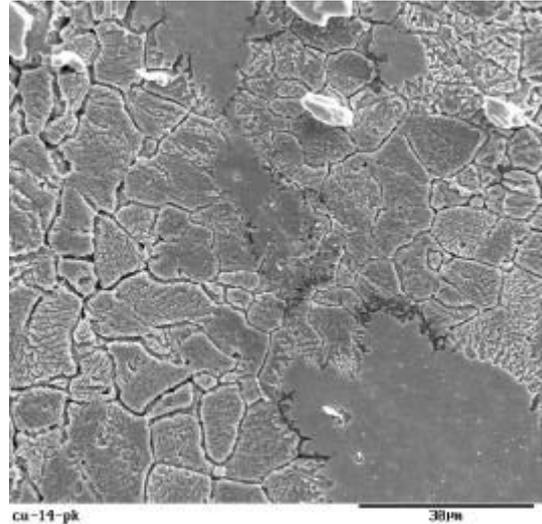
**Abb. (5.39)** REM-Aufnahme der Oberfläche einer Kupfer-Anode in einem frühen Stadium der elektrolytischen Auflösung in Silberbromid.

Die durch Oberflächen- und Korngrenzdiffusion entstandene Ätzstruktur zeigt unterschiedlich große Kupferkörner.

Der Durchmesser der Körner nimmt dabei zur Oberfläche des Metalls hin ab, bedingt durch den Einfluß der mechanischen Politur.

$T = 300^\circ\text{C}$ ,  $p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,

$i = 0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\Delta t = 5 \text{ min}$



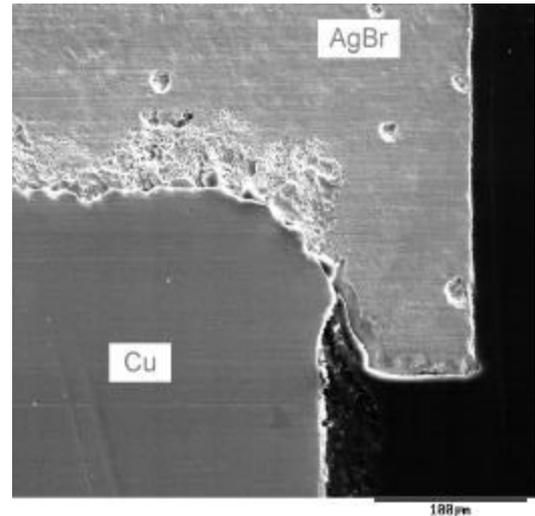
### 5.2.2.2 Zersetzung des Festelektrolyten AgBr

Da durch die galvanostatische Belastung der Phasengrenze Cu|AgBr der thermodynamische Stabilitätsbereich des Silberbromids überschritten werden kann, tritt während der Oszillationen auch eine Zersetzung des Festelektrolyten ein. Im Experiment befindet sich die elektrochemische Kette  $+\text{Cu} | \text{AgBr} | \text{Ag} -$  in einer Stickstoffatmosphäre. Daher ist die theoretische Zersetzungsspannung des Festelektrolyten durch die geringe Bromaktivität in der Umgebung der elektrochemischen Zelle sehr klein. Die in den Experimenten auftretende Zersetzung des Festelektrolyten kann an dieser Stelle nur qualitativ demonstriert werden. Abb. (5.40) zeigt die REM-Aufnahme eines Längsschnitts der Phasengrenze Cu | AgBr nach elektrolytischer Belastung von  $q = 2.1 \text{ C}$ . Die Kupferanode ist in diesem Experiment ca.  $100 \mu\text{m}$  in den Elektrolyten eingedrungen. Sollte dieser Effekt nur durch die elektrolytische Zersetzung von AgBr zustande gekommen sein, hätte die geflossene Ladungsmenge 4 Größenordnungen höher sein müssen. Daher muß die flächige Kupferelektrode ungleichmässig in den Elektrolyten eingesunken sein und dieses Experiment kann nur qualitativ herangezogen werden, um den Einfluß der Zersetzung auf die Phasengrenzkinetik zu zeigen.

**Abb. (5.40)** REM-Aufnahme des Längsschnittes der elektrochemischen Kette Cu|AgBr|Ag nach elektrolytischer Belastung. Die Kupferanode ist ca. 100  $\mu\text{m}$  in den Festelektrolyten eingesunken.

$T = 300^\circ\text{C}$ ,  $p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,

$i = 0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $q = 2.1 \text{ C}$ ,  $\Delta t = 10 \text{ h}$



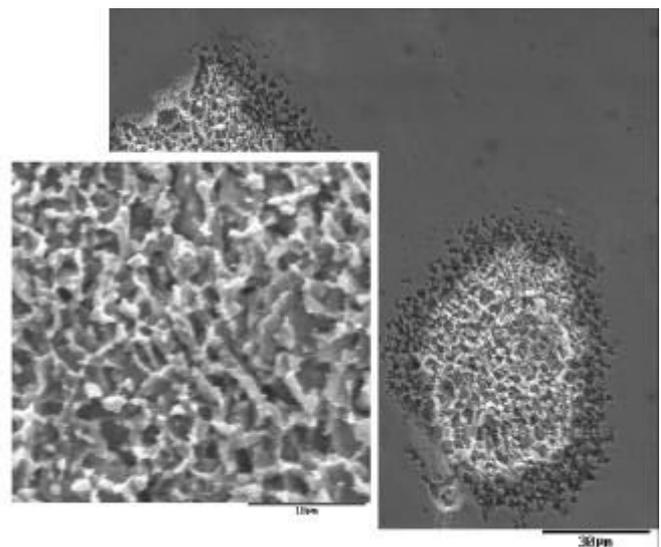
### 5.2.2.3 Redox-Reaktion an der Phasengrenze Cu|AgBr

Die anodische Auflösung von Kupfer in AgBr beinhaltet neben dem ionischen Durchtritt auch die chemische Umsetzung des unedleren Anodenmetalls Kupfer mit dem Redoxpartner AgBr. In einem Blindexperiment wurde die chemische Umsetzung von Kupfer mit Silberbromid in dieser Redoxreaktion untersucht. Nach einer Umsetzung der Phasengrenze Cu|AgBr unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von  $T = 300^\circ\text{C}$  für 26 h waren an der Phasengrenze Silberkristallite von 10  $\mu\text{m}$  – 40  $\mu\text{m}$  Größe gebildet worden (s. Abb. (5.41)), die durch ihre Lage direkt in der Phasengrenze jeweils zur Hälfte ihres Durchmessers in den beiden Festkörpern eingebettet waren. Die Struktur der Silberausscheidungen ist hochporös und ähnelt der Struktur der Silberanode in den Auflösungsexperimenten in Silberiodid.

**Abb. (5.41)** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer polykristallinen Kupferoberfläche mit porösen Silberausscheidungen an der Grenzfläche zum Silberbromid nach 26h.

$T = 300^\circ\text{C}$

$p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$



#### 5.2.2.4 Die Struktur der Phasengrenze Cu | AgBr nach galvanostatischer Belastung mit oszillierender Überspannung

Die Struktur der Phasengrenze Cu | AgBr wird durch den ionischen Durchtritt und die Redoxreaktion beeinflusst. Die Oberfläche der Kupferanode zeigt aufgrund des diffusiven Transportes von Kupferadatomten eine poröse Struktur (s. Abb. (5.42)). In den ca. 2  $\mu\text{m}$  – 6  $\mu\text{m}$  großen Poren finden sich vereinzelt Silberausscheidungen (s. Abb. (5.42), kleines Bild). Auf dem Festelektrolyten AgBr sind kleine kugelförmige Ausscheidungen von Silber als isolierte Strukturen zu erkennen (s. Abb. (5.43)). Die Gegenüberstellung der Größe und Verteilung der Silberkörner auf dem Festelektrolyten sowie der Porenstruktur der Kupferanode läßt darauf schließen, daß die Strukturen miteinander verzahnt sind.

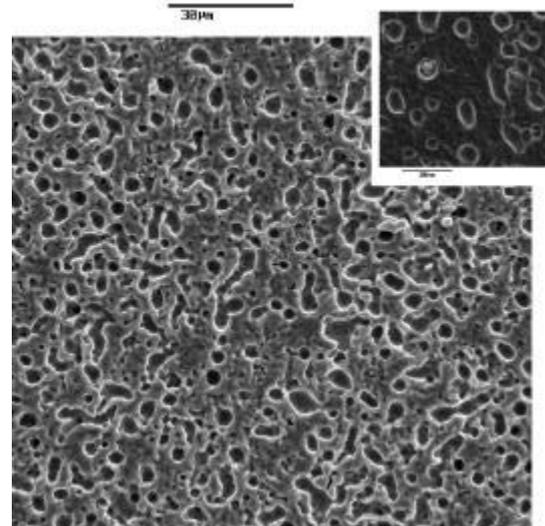
**Abb. (5.42)** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer polykristallinen Kupferoberfläche nach elektrolytischer Auflösung in AgBr unter oszillierender Überspannung

$$T = 300^\circ\text{C}$$

$$p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

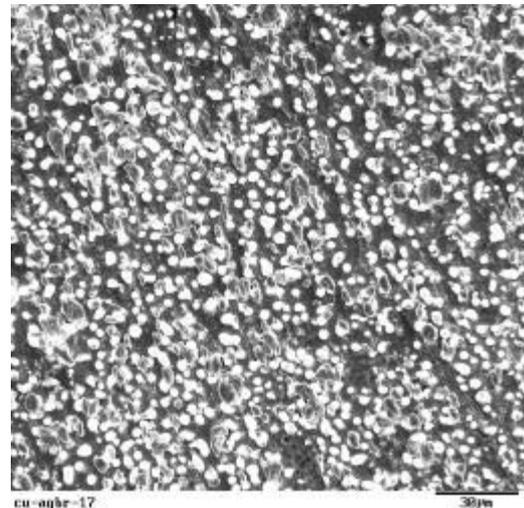
$$i = 0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\Delta t = 5 \text{ h}$$



**Abb. (5.43)** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer einkristallinen Silberbromidoberfläche nach elektrolytischer Auflösung von Cu in AgBr

Die Silberausscheidungen in der Grenzfläche sind als weiße Punkte zu erkennen



Die anodische Auflösung der feinkristallinen eutektischen Mischung aus Kupfer und Silber in AgBr zeigt ebenfalls eine poröse Anodenstruktur aus Silber, in die Silberkörner als isolierte Kristalle eingebettet sind (s. Abb. (5.44)). Die Eutektikumskomponente Kupfer ist vollständig aus der mittelbaren Umgebung der Phasengrenze herausgelöst worden, so daß das Gefüge der Anode nur noch aus Silber gebildet wird.

**Abb. (5.44)** REM-Aufnahme des polykristallinen Eutektikums aus Kupfer und Silber nach elektrolytischer Auflösung in AgBr.

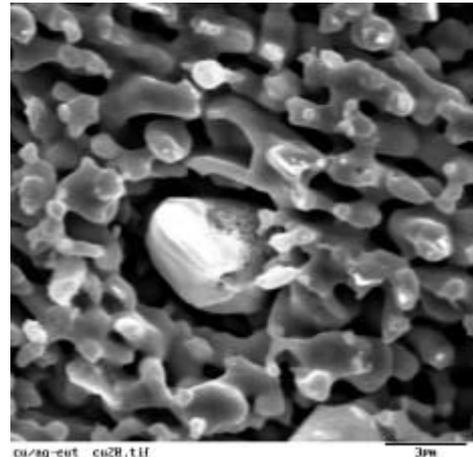
Die gezeigten Strukturen bestehen aus Silber, in dessen poröse Struktur isolierte Silberkörner eingebettet sind.

$T = 300^\circ\text{C}$

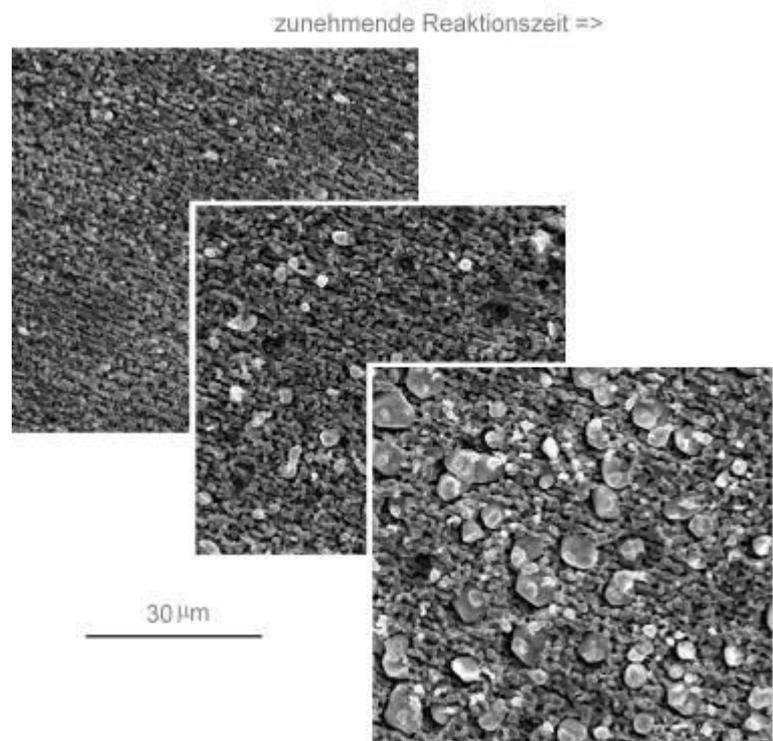
$p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$i = 0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

$\Delta t = 2 \text{ h}$



Die isolierten Silberkörner wachsen während der anodischen Auflösung unter oszillierender Überspannung mit der Reaktionszeit an (s. Abb. (5.45)).



**Abb. (5.45)** REM-Aufnahme der eutektischen Mischung von Cu-Ag nach elektrolytischer Auflösung in AgBr

$T = 300^\circ\text{C}$

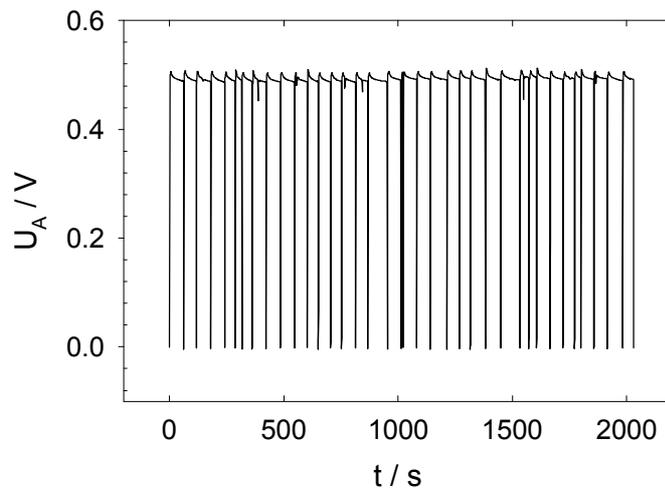
$p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$i = 0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

### 5.2.3 Messungen des instationären Elektrodenverhaltens

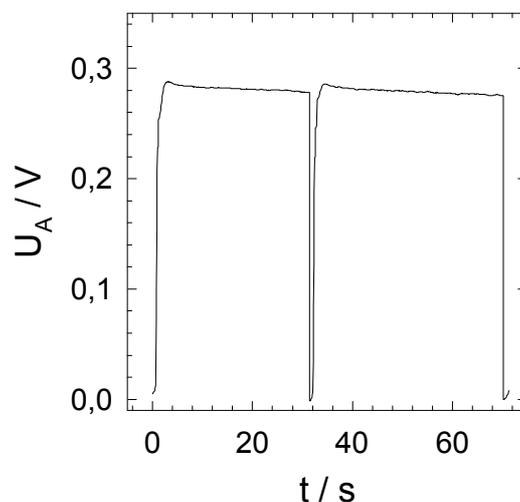
Wird die elektrolytische Belastung der Phasengrenze Cu|AgBr über eine anodische Stromdichte von  $i = 0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  bei einer senkrechten Druckeinwirkung von  $p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  auf die Phasengrenze angehoben, so läßt sich eine oszillierende Überspannung in der elektrochemischen Meßkette  $+\text{Cu}_{\text{Arbeitselktrode}} | \text{AgBr} | \text{Ag}_{\text{Referenzelektrode}} -$  beobachten (s. Abb. (5.46)).

**Abb. (5.46)** Zeitlicher Verlauf der Überspannung an der galvanostatisch belasteten Phasengrenze Cu | AgBr. Ein mechanischer Druck von  $p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  wurde auf die Phasengrenze ausgeübt.  
 $T = 300^\circ\text{C}$   
 $p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   
 $i = 0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$



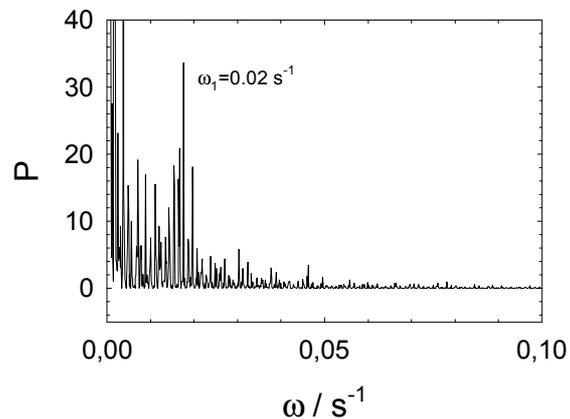
Anhand der Form des Meßsignals ist zu erkennen, daß die Phasengrenze Cu | AgBr über große Zeitabschnitte einer Oszillationsperiode einen hohen Phasengrenzwiderstand aufweist (s. Abb. (5.47)).

**Abb. (5.47)** Zeitlicher Verlauf der Überspannung an der galvanostatisch belasteten Phasengrenze Cu | AgBr. Ein mechanischer Druck von  $p = 2.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  wurde auf die Phasengrenze ausgeübt.  
 $T = 300^\circ\text{C}$   
 $p = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   
 $i = 0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$



Wird die Zeitreihe mit Hilfe numerischer Verfahren geglättet und das Energiespektrum der Fouriertransformierten aufgezeichnet, so zeigt sich während der Oszillation ein Maximum der Energieverteilung bei einer Frequenz von  $\omega_1 = 0.02 \text{ Hz}$  (Dauer einer Oszillationsperiode:  $\tau = 50 \text{ s}$ ) mit einer großen Anzahl von Begleitfrequenzen (s. Abb. (5.48)), jedoch ohne Oberschwingungen.

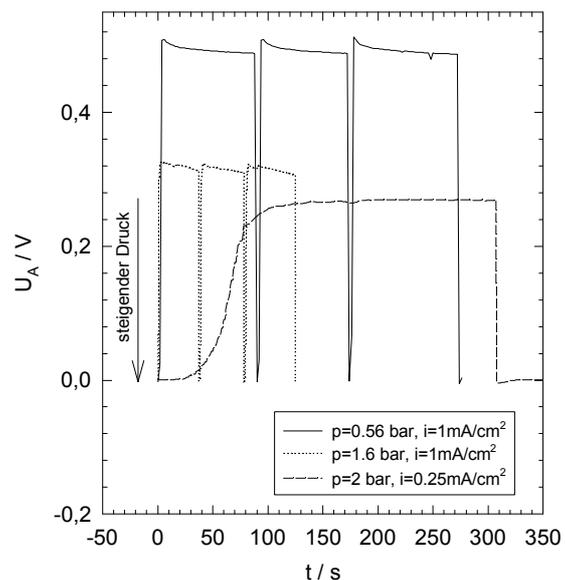
**Abb. (5.48)** Energiespektrum der Fourier-transformierten Zeitreihe aus Abb. (5.42)



Durch den Gleichstromanteil der Zeitreihe ist wie bei den Zeitreihen der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI im Energiespektrum ein Ansteigen der Energiewerte bei einer Frequenz von  $\omega_0 = 0 \text{ Hz}$  als Artefakt zu erkennen. Während sich die Oszillationsfrequenz somit über eine größere Anzahl von Schwingungsperioden stetig ändert, ist die Amplitude der Oszillation über einen Zeitraum von 10 Perioden – 100 Perioden stabil und ist in ihrer Höhe umgekehrt proportional zum mechanischen Druck senkrecht zur Phasengrenze (s. Abb. (5.49)).

**Abb. (5.49)** Abhängigkeit der Amplitudenhöhe der oszillierenden Überspannung vom mechanischen Druck auf die Phasengrenze

$i = 0.25 \text{ mA/cm}^2 - 1 \text{ mA/cm}^2$   
 $p = 0.56 \cdot 10^5 \text{ Pa} - 2.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  
 $T = 300^\circ\text{C}$



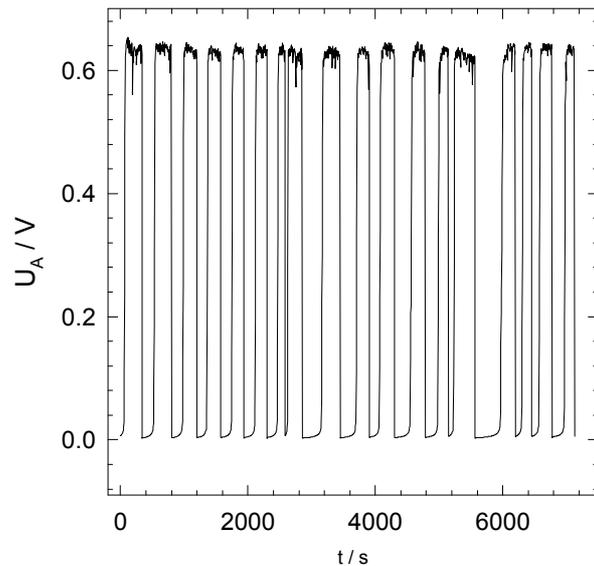
Die galvanostatische Auflösung des polykristallinen Eutektikums von Kupfer und Silber in AgBr zeigt im obengenannten Parameterbereich von Druck und Strombelastung ebenfalls oszillierende Phasengrenzwiderstände. Die typische Zeitreihe dieser Oszillation zeigt, daß die Phasengrenze während einer Oszillationsperiode wesentlich länger für den Durchtritt aktiviert bleibt als die Phasengrenze Cu | AgBr (s. Abb. (5.50)).

**Abb. (5.50)** Zeitreihe der galvanostatischen Auflösung des Eutektikums Cu-Ag in AgBr

$$i = 0.1 \text{ mA/cm}^2,$$

$$p = 2.0 \cdot 10^5 \text{ Pa},$$

$$T = 300^\circ\text{C}$$

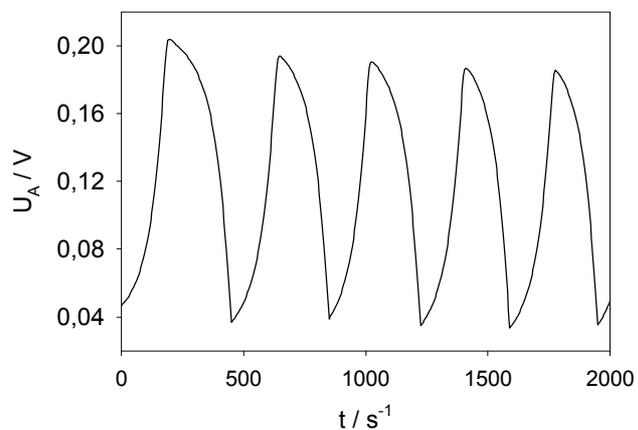


Wird die Zeitreihe zur elektrolytischen Auflösung des Eutektikums aus Kupfer und Silber numerisch geglättet, so zeigt sich im Energiespektrum der fouriertransformierten Zeitreihe eine monoperiodische Schwingung.

**Abb. (5.51)** Geglättete Zeitreihe der galvanostatischen Auflösung des Eutektikums Cu-Ag in AgBr

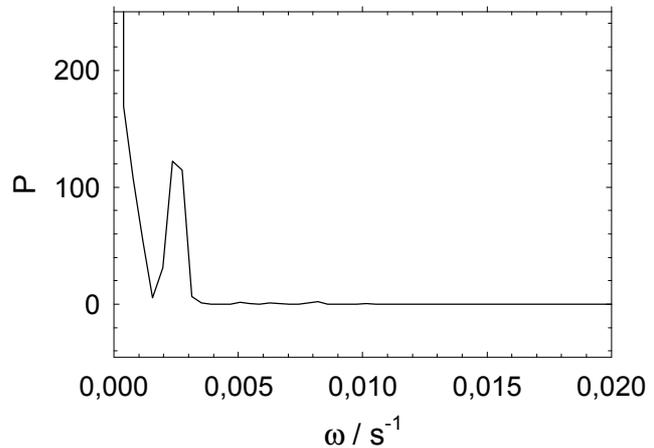
$$i = 0.1 \text{ mA/cm}^2$$

$$p = 2.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$



Die Aussagekraft dieses Ausschnittes der Zeitreihe ist jedoch aufgrund der geringen Anzahl der verwendeten Datenpunkte begrenzt.

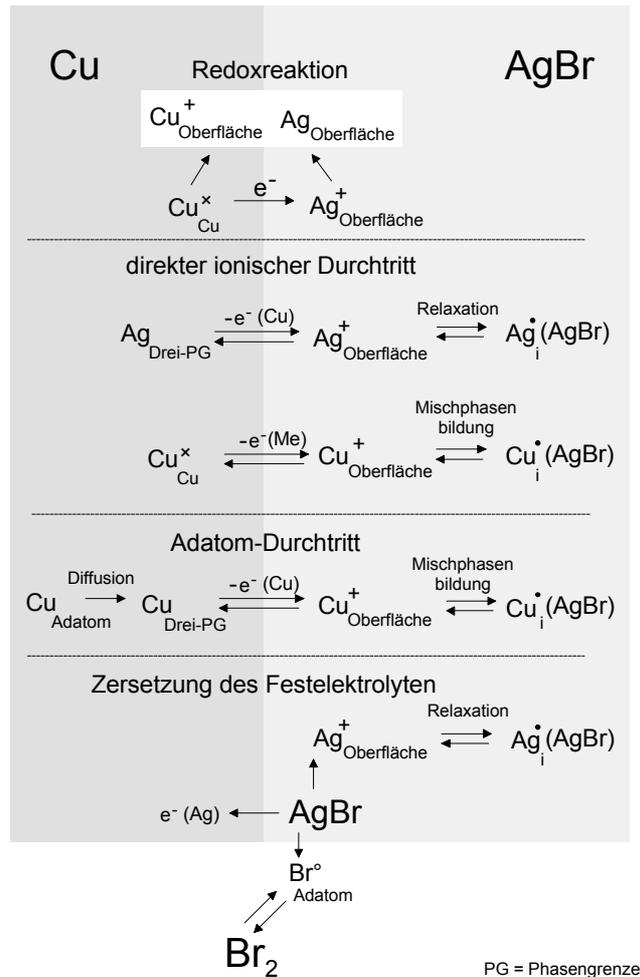
**Abb. (5.52)** Energiespektrum der fouriertransformierten Zeitreihe aus Abb. (5.47)



## 5.2.4 Diskussion

Ziel der Experimente an der Phasengrenze Cu|AgBr war die Vergleichbarkeit der nichtlinearen Phänomene mit den Oszillationen der Überspannung an der galvanostatisch belasteten Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI. Die Oszillationen an der Phasengrenze Cu|AgBr sind im Gegensatz zur Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI nicht nur durch den elektrochemisch getriebenen ionischen Ladungsdurchtritt geprägt, sondern auch durch die chemische Redoxreaktion der Metallanode mit dem Festelektrolyten, sowie die Auflösung eines Anodenmetalls, das eine Dotierung des Festelektrolyten bewirkt.

**Abb. (5.3)** Ionischer Durchtritt an der Phasengrenze Cu|AgBr:  
 Der Ladungsdurchtritt von Kupfer und Silber ist der zentrale Schritt (dunkelgrau), Adatomdiffusion auf dem Kupfer und Zersetzung des Festelektrolyten AgBr, sowie die chemische Umsetzung von Cu mit AgBr (hellgrau)

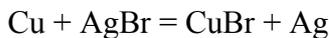


Die Auflösung von Kupfer in den Festelektrolyten Silberbromid zeigt ein nichtlineares Verhalten der Durchtrittskinetik an der Phasengrenze. Die an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI angenommenen mikroskopischen Teilprozesse des direkten Durchtritts von Ladungsträgern, die Diffusion von Adatomen in Korngrenzen (s. Abb. (5.38)) und auf inneren Oberflächen, sowie die Zersetzung des Festelektrolyten AgBr (s. Abb. (5.40)) bestimmen nur zum Teil die Kinetik an der Phasengrenze Cu | AgBr. Die Amplitude und Frequenz der auftretenden zeitlichen Instabilität an der Phasengrenze reagiert wie am Modellsystem Ag |  $\alpha$ -AgI empfindlich auf eine Variation der Reaktionsparameter Druck und Strombelastung. So zeigt sich eine zunehmende Verringerung der Amplitudenhöhe mit zunehmendem Druck auf die Phasengrenze, bedingt durch die plastischen Eigenschaften der Festkörper (s. Abb. (5.49)).

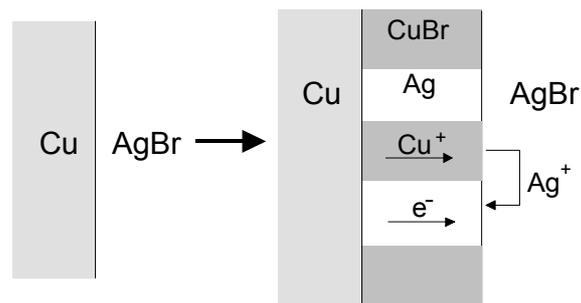
Durch den unedleren Charakter des Elektrodenmetalls gegenüber der Metallkomponente des Festelektrolyten findet neben den elektrochemischen Prozessen auch die chemische Umsetzung der Elektrode in einer Redoxreaktion mit dem Festelektrolyten statt (s. Abb. (5.41)). Die

Bedeutung der beiden Beiträge zum Massetransport über die Phasengrenze, (a) des Ladungsdurchtritts und (b) der Redoxreaktion, findet sich in dem Auftreten zweier klar trennbarer Morphologien der Kupferanode nach elektrolytischer Belastung wieder. So reifen die durch Reduktion entstandenen Silberkörner in der Phasengrenze während der elektrolytischen Belastung neben einer durch Oberflächen- und Korngrenzdiffusion porös gewordenen Morphologie (s. Abb. (5.44)). Im Fall der eutektischen Metallelektrode des Eutektikums sind die durch Redoxreaktion entstandenen Silberkristallite nach der Bildung an der Phasengrenze  $(\text{Cu}/\text{Ag})_{\text{Eut.}} | \text{AgBr}$  in die poröse Struktur der Anode hineingedrückt worden. Die Redoxreaktion zwischen Cu und AgBr bildet eine Produktschicht aus CuBr und Ag. Das Schichtwachstum wird durch die gekoppelte Diffusion von Kupferionen im Kupferbromid und Elektronen im Silbermetall bestimmt und bildet nebeneinander liegende Produktschichten von CuBr und Ag aus (s. Abb. (5.53) nach C.WAGNER (1938)), die die Edukte voneinander trennen.

**Abb. (5.53)** Bildung einer Reaktionsschicht in der Redoxreaktion

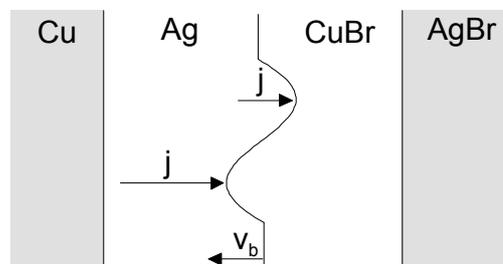


durch Diffusion von Cu durch die nebeneinander liegenden Produktschichten nach WAGNER (1938)



Die in der Redoxreaktion zwischen Cu und AgBr wandernde Phasengrenze  $\text{Ag} | \text{CuBr}$  ist morphologisch instabil (s. Abb. (5.54)).

**Abb. (5.54)** Skizze der Stabilität der wandernden Phasengrenze im System  $\text{Cu} | \text{AgBr}$  nach SCHMALZRIED (1995)

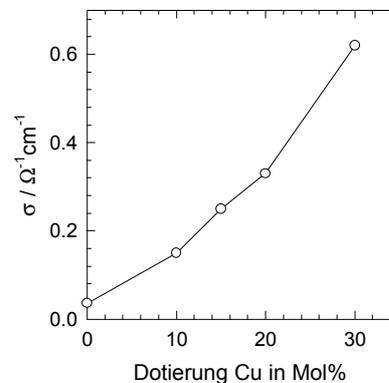


instabile Phasengrenze  
 $\text{Cu} + \text{AgBr} = \text{CuBr} + \text{Ag}$

Aufgrund der wesentlich kleineren Überföhrungszahl der Silberionen im AgBr gegenöber der Überföhrungszahl der Kupferionen (s. Gl. (5.3)) besteht die oberflächliche Anodenstruktur nach der elektrolytischen Auflösung des Eutektikums nur noch aus Silber.

Die Auflösung von Kupfer in Silberbromid bewirkt eine Dotierung des Festelektrolyten. Bereits bei kleinen Dotierungskonzentrationen mit CuBr wird die ionische Leitfähigkeit gegenöber reinem AgBr stark erhöht ( $\sigma_{\text{AgBr, dot 1\% CuBr}} = 1.482 \cdot \sigma_{\text{AgBr}}$ ) [TELLOW (1950)]. In den vorgestellten Experimenten blieb die Dotierungskonzentration zwischen 0.2 % – 1 %, wodurch bereits eine merkliche Veränderung der Transporteigenschaften des AgBr eintritt (s. Abb. (5.55)).

**Abb. (5.55)** Ionische Leitfähigkeit des dotierten AgBr in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration bei  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ; entnommen aus TELLOW (1958)



Die Verteilung des Kupfers im Bulk des Festelektrolyten ist gleichmässig. Es ist anzunehmen, daß die Kupferionen aufgrund der hohen Beweglichkeit über das Zwischengitter transportiert werden. Da beim Abkühlen der Probe nach dem Experiment die Löslichkeit des CuBr im AgBr rapide sinkt (s. Abb. (5.35)), kristallisieren die im Zwischengitter des AgBr gelösten Kupferionen in Form von CuBr Kristalliten aus und bewirken Konzentrationsspitzen in der sonst gleichmässigen Verteilung des Kupfers (s. Abb. (5.36)).

Durch diese kontinuierliche Änderung der Transporteigenschaften des Festelektrolyten ist in den Zeitreihen der galvanostatischen Auflösung der Kupferanode keine hohe Langzeitstabilität des Oszillationssignals zu erwarten. Entsprechend zeigt das Fourier-Spektrum nach vorhergehender Glättung eine dominante Frequenz der Schwingung, die jedoch von Nebenmaxima umgeben ist.

Die grundlegenden Annahmen der Elektrodenkinetik im Zustand oszillierender Elektrodenkinetik an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI lassen sich auf die Phasengrenze Cu | AgBr übertragen. Die chemische Natur der Phasengrenze bewirkt allerdings eine kontinuierliche Veränderung der Reaktionsparameter.

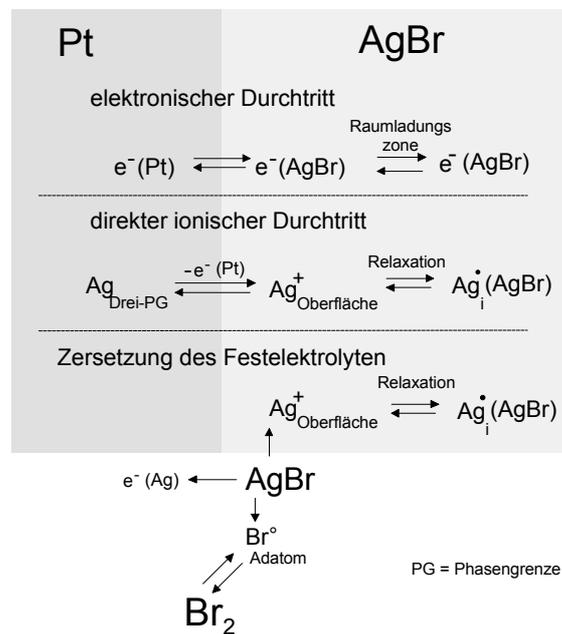
## 5.3 Experimente an den Phasengrenzen

### Pt | AgBr und Ni | AgBr

Die Phasengrenzen Pt | AgBr und Ni | AgBr blockieren den Durchtritt ionischer Ladung (s. Abb. (5.4)). Wird die Phasengrenze anodisch belastet, so fließen Transientenströme der Silberionen und es kommt zu einer Polarisation des Festelektrolyten.

**Abb. (5.4)** Elektronischer und ionischer Durchtritt an der blockierenden Phasengrenze Pt | AgBr.

Der Ladungsdurchtritt ist als zentraler Schritt dunkelgrau gekennzeichnet, die Zersetzung des Festelektrolyten AgBr und die Relaxation der durchtretenden Silberionen in das Zwischengitter des AgBr bestimmen den Durchtritt.



Im stationären Zustand der Polarisation ist der ionische Fluß vollständig unterdrückt ( $j_{Ag^+} = -L_{Ag^+} \nabla \tilde{\mu}_{Ag^+} = 0$ ). Die in der WAGNER-HEBB (1955,1952)-Polarisationszelle fließende elektronische Stromdichte ergibt sich aus den elektronischen Transporteigenschaften des polarisierten AgX (s. Gl. (5.4)):

$$\frac{i}{RT} = \left[ \sigma_e^\circ \left( \exp\left(-\frac{U_A F}{RT}\right) - 1 \right) + \sigma_h^\circ \left( 1 - \exp\left(\frac{U_A F}{RT}\right) \right) \right] \left( \frac{1}{F} \right) \quad (5.4)$$

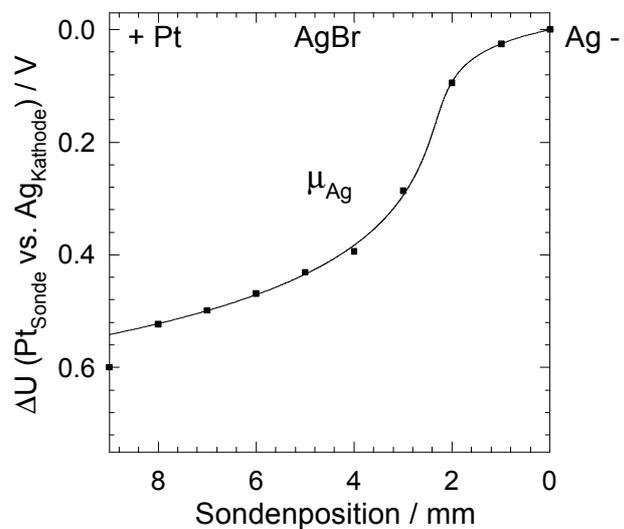
mit der Polarisationsspannung  $U_A$  und den elektronischen und defektelektronischen Leitfähigkeiten  $\sigma_e^\circ$  und  $\sigma_h^\circ$ . An der anodischen Phasengrenze Pt|AgBr wird das chemische Komponentenpotential des Silbers,  $\mu_{Ag}$ , abgesenkt. Der Verlauf des chemischen Kompo-

nentenpotentials folgt direkt aus den lokalen elektronischen Transporteigenschaften im polarisierten AgX durch die Beziehung in Gl. (5.5):

$$\nabla\mu_{\text{Ag}} = \nabla\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + \nabla\tilde{\mu}_{\text{e}^-} = \nabla\tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (5.5)$$

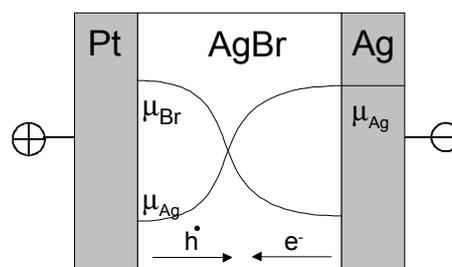
Damit ergibt sich in Abb. (5.52) der Verlauf der Verlauf des chemischen Komponentenpotentials des Silbers in der Polarisationskette Pt | AgBr | Ag.

**Abb. (5.56)** Lokale Komponentenpotentiale des Silbers in der Polarisationszelle Pt | AgBr | Ag nach Messungen von ROSENKRANZ UND JANEK (1995)  
 $T = 300^\circ\text{C}$



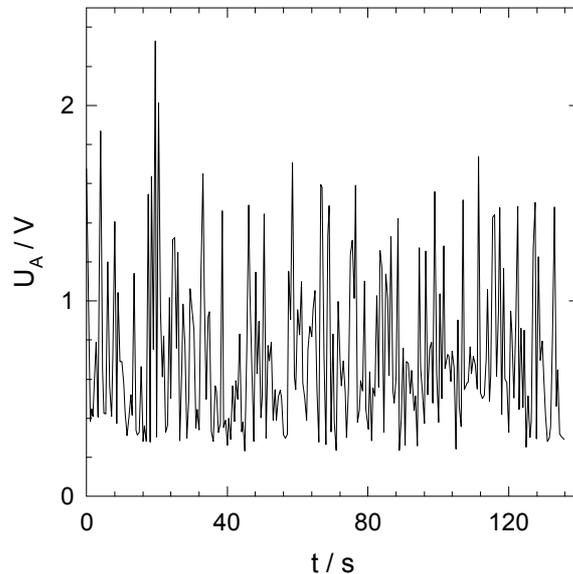
Durch die Kopplung der Komponentenpotentiale wird mit der Absenkung des Silberpotentials das Komponentenpotential des Broms an der Drei-Phasengrenze Pt(N<sub>2</sub>) | AgBr über die Brom-Gleichgewichtsaktivität an der Drei-Phasengrenze angehoben und die Zersetzung des Festelektrolyten setzt ein (s. Abb. (5.57)).

**Abb. (5.57)** Verlauf der chemischen Komponentenpotentiale in der Polarisationskette Pt | AgBr | Ag



Wird eine galvanostatische Stromdichte von  $i = 5 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$  vorgegeben, so polarisiert der ionische Transientenfluß die Phasengrenze Pt | AgBr. Oberhalb einer Polarisation von  $U_A = 500 \text{ mV}$  treten Zersetzungsozillationen an der Phasengrenze Pt | AgBr ein (s. Abb. (5.58)).

**Abb. (5.58)** Galvanostatische Oszillationen der Polarisationsspannung einer WAGNER-HEBB-Polarisationszelle Pt | AgBr | Ag  
 $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $i = 0.05 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  
 $p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$



Da die Meßfrequenz im Vergleich zur Oszillationsfrequenz (Nyquist-Kriterium) zu gering ist, kann aus dem Fourier-Spektrum keine Information gewonnen werden. Das Energiespektrum der fouriertransformierten Zeitreihe zeigt daher keine dominanten Frequenzen. Bisher ist es an der Phasengrenze Pt | AgBr nicht gelungen, periodisch schwankende Überspannungen zu erzeugen.

## Messungen an der Phasengrenze Ni | AgBr

Die Phasengrenze Ni | AgBr blockiert wie die Phasengrenze Pt | AgBr den Durchtritt ionischer Ladung. Um die Elektrodenprozesse des elektronischen Durchtritts und der Zersetzung des Festelektrolyten bei einer Polarisation der Phasengrenze von von  $U_A > 500 \text{ mV}$  zu bestimmen, wurden bei einer Temperatur von  $T = 300^\circ\text{C}$  potentiodynamische Messungen an der Phasengrenze Ni | AgBr durchgeführt (s. Abb. (5.59)). Im ersten Potentialdurchlauf treten in der Polarisationszelle Ni | AgBr | Ag die Silberionentransienten aus dem Zwischengitter des AgBr als diffusives Strommaximum bei  $U_A = 150 \text{ mV}$  auf. Im Potentialbereich oberhalb von  $U_A = 500 \text{ mV}$  tritt die Zersetzung des Festelektrolyten ein. Im Potentialrücklauf ist bei einem

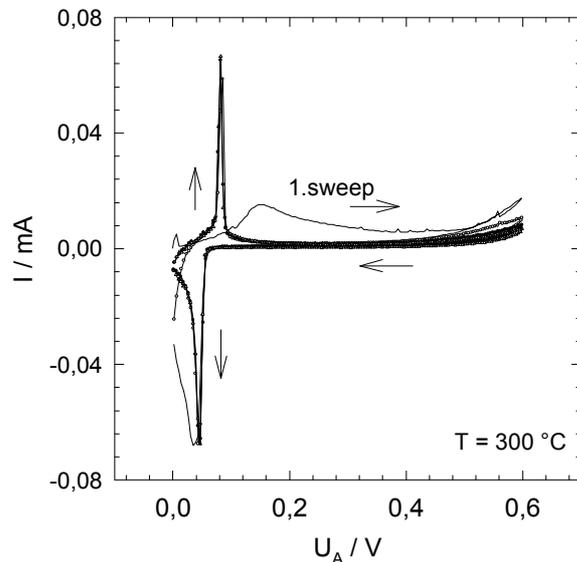
Elektrodenpotential von 100 mV die Abscheidung von Silber an der Phasengrenze Ni | AgBr als Strommaximum zu beobachten. Die entsprechende Ladungsmenge wird im zweiten Potentialdurchlauf an der Phasengrenze Ni | AgBr wieder aufgelöst.

**Abb. (5.59)** Zyklovoltammetrische Messung an der Phasengrenze Ni | AgBr bei einer Temperatur von  $T = 300\text{ °C}$  und einer Vorschubgeschwindigkeit von

$$\dot{U}_A = 1.6 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$$

Die Silberionentransienten führen im ersten Potentialdurchlauf zu einem Strommaximum bei 150 mV. Im Potentialbereich oberhalb von 500 mV tritt die Zersetzung des Festelektrolyten ein.

$$p = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$



Die Ergebnisse der zykvoltammetrischen Messungen an der Phasengrenze Ni | AgBr zeigen, daß die Elektrodenkinetik der blockierenden Phasengrenze Me | AgX (Me = Pt, Ni) im Zustand oszillierender Überspannungen von der Zersetzung des Festelektrolyten AgBr bestimmt wird.

## 5.4 Literatur zu Kapitel 5

- |               |   |
|---------------|---|
| FRANCK (1961) | Franck, U. F. und Fitzhugh, R., Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell, <i>Z. Elektrochem.</i> <b>65</b> (1961) 156 |
| HEBB (1952)   | Hebb, M., Electrical Conductivity of Silver Sulfide, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>20</b> (1952) 185   |
| JANEK (1992)  | Janek, J., Dynamische Wechselwirkungen bei Transportvorgängen in Übergangsmetalloxiden,   |

- Dissertation, Universität Hannover 1992*
- KEDDAM (1981) Keddam, M., Mattos, O. R. und Takenouti, H., Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance-  
I. Experimental Results and Reaction Model,  
*J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 257-266
- KOPER (1993) Koper, M. T. M. und Sluyters, J. H., A Mathematical Model for Current Oscillations at the Active-Passive Transition in Metal Electrodeposition, *J. Electroanal. Chem.*, **347** (1993) 31-48
- MURRAY (1984) Murray, J. L., *Metall. Trans. A* **15** (1984) 261-268
- PETZOW (1976) Petzow, J., Metallographisches Ätzen, *Bornträger, Berlin*, 1988
- REINHOLD (1933) Reinhold, R. und Schulz, R.,  
*Z. Physik. Chem.* **164** (1933) 241/76, 250, 270
- ROSENKRANZ (1995) Rosenkranz, C. A. und Janek, J., Determination of Local Potentials in Mixed Conductors – Two Examples,  
*Solid State Ionics* **82** (1995) 95-106
- TALBOT (1985) Talbot, J. B. und Oriani, R. A., Application of Linear Stability and Bifurcation Analysis to Passivation Models,  
*J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1545-51
- TELTOW (1958) Teltow, J., Zum Zustandsdiagramm AgBr-CuBr,  
*Z. Physik. Chemie* **18** (1958) 136
- TELTOW (1950) Teltow, J., Zur Ionenleitung und Fehlordnung von Silberbromid,  
*Z. Physik. Chemie* **195** (1950) 197/212, 202
- WAGNER (1938) Wagner, C., Über den Mechanismus von doppelten Umsetzungen durch Reaktion im festen Zustand,  
*Z. Anorg. Allgem. Chemie* **236** (1938) 320/38, 332/4
- WAGNER (1955) Wagner, C., Galvanic Cells with Solid Electrolytes involving Ionic and Electronic Conduction, *Proc. CITCE* **7** (1955) 361

## 5.5 Literatur zu Kapitel 5

- FRANCK (1961) Franck, U.F. und Fitzhugh, R., Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell, *Z.Elektrochem.* **65**(1961)156
- HEBB (1952) M.Hebb, Electrical Conductivity of Silver Sulfide, *J.Chem.Phys.*, 1952,**20**,185
- JANEK (1992) J.Janek, Dynamische Wechselwirkungen bei Transportvorgängen in Übergangsmetalloxiden, *Dissertation, Universität Hannover* (1992)
- KEDDAM (1981) Keddamm, M., Mattos, O.R. und Takenouti, H., Reaction model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance- I.Experimental Results and Reaction Model, *J.Electrochem.Soc.* **128**(1981)257-266
- KOPER (1993) Koper, M.T.M. und Sluyters, J.H., A mathematical model for current oscillations at the active-passive transition in metal electrodisolution, *J.Electroanal.Chem.*, **347**(1993)31-48
- MURRAY (1984) Murray, J.L., *Metall.Trans.A* **15**(1984)261-268
- PETZOW (1976) Petzow, J., Metallographisches Ätzen, *Bornträger, Berlin*, 1988
- REINHOLD (1933) Reinhold, R. und Schulz, R., *Z.Physik.Chem.* **164**(1933)241/76, 250, 270
- ROSENKRANZ (1995) Rosenkranz, C.A. und Janek, J., Determination of local potentials in mixed conductors – two examples, *Solid State Ionics* **82**(1995)95-106
- TALBOT (1985) Talbot, J.B. und Oriani, R.A., Application of Linear Stability and Bifurcation Analysis to Passivation Models, *J.Electrochem.Soc.*, **132**(1985),1545-51
- TELTOW (1958) Teltow, J., Zum Zustandsdiagramm AgBr-CuBr, *Z.Physik Chemie* **18**(1958)136
- TELTOW (1950) Teltow, J., Zur Ionenleitung und Fehlordnung von Silberbromid, *Z.Physik.Chemie* **195**(1950)197/212, 202

- WAGNER (1938) Wagner, C., Über den Mechanismus von doppelten Umsetzungen durch Reaktion im festen Zustand, *Z.Anorg.Allgem.Chemie* **236**(1938)320/38, 332/4
- WAGNER (1955) Wagner, C., Galvanic Cells with Solid Electrolytes involving Ionic and Electronic Conduction, *Proc. CITCE*, **7**(1955)361

# 6 Modell der oszillierenden Überspannung an der anodisch belasteten Phasengrenze Ag | $\alpha$ -AgI

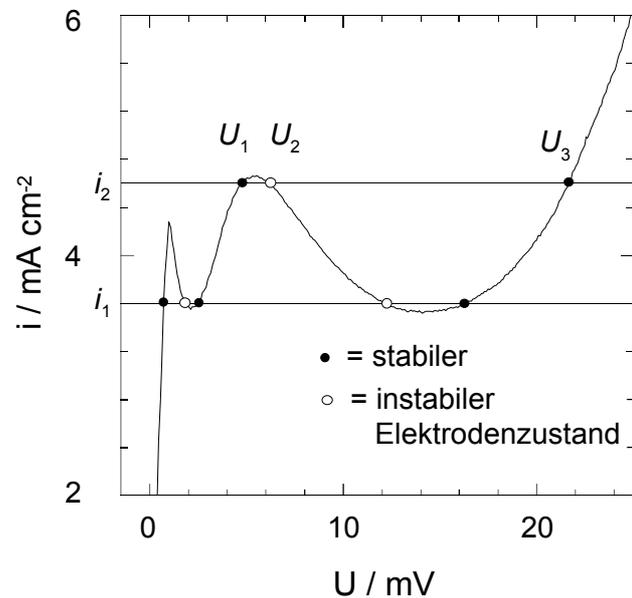
6 Modell der oszillierenden Überspannung an der anodisch belasteten Phasengrenze	
Ag   $\alpha$ -AgI .....	107
6.1 Nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik durch die chemische Reaktion an der Dreiphasengrenze .....	111
6.2 Nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik durch die plastische Deformation der Festkörper .....	113
6.2.1 Die Elektrodenkinetik an der Phasengrenze Ag  $\alpha$ -AgI .....	115
6.2.2 Die plastische Verformung der Festkörper Silber und Silberiodid .....	127
6.3 Diskussion der Ergebnisse der Modellrechnung .....	130
6.4 Literatur zu Kapitel 6 .....	130

In diesem Kapitel werden zwei kinetische Modelle vorgestellt, die die periodisch oszillierende Überspannung an der galvanostatisch belasteten Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  beschreiben.

Das Auftreten einer oszillierenden Elektrodenkinetik deutet auf mehrere stationäre Elektrodenzustände hin, zwischen denen die Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  wechselt. Wie bereits in Kapitel 3 ausgeführt wurde, hat FRANCK (1955) für die fest | flüssig-Phasengrenze  $\text{Fe} | \text{H}_2\text{SO}_4$  einen Bereich negativer Impedanz  $Z_{\text{Kette}}(\omega)$  gemessen (s. Abb. (3.7)). Die Widerstandskurve der Elektrodenprozesse dieser Strom-Spannungskurve  $Z_{\text{Kette}}(\omega)$  schneidet die Widerstandsgerade  $Z_{\text{R}}(\omega)$  des Lastwiderstandes in mehreren stationären Elektrodenzuständen. Ist einer der stationären Elektrodenzustände instabil, so kann nach FRANCK eine instationäre Elektrodenkinetik auftreten (s. Abb. (3.2)).

Die Strom-Spannungslinie einer potentiodynamischen Messung an der fest | fest-Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  zeigt ebenfalls einen Bereich negativer Impedanz, der unter der Annahme einer galvanostatischen Strombelastung mehrere stationäre Elektrodenzustände zeigen könnte. Es ergeben sich analog zur fest | flüssig-Elektrode (vgl. Abb. (3.3)) stabile und instabile Elektrodenzustände (s. Abb. (6.1)).

**Abb. (6.1)** Strom-Spannungslinie einer potentiodynamischen Messung an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$ .



Bei Annahme einer galvanostatischen Stromdichte  $i_2$  entstehen drei Schnittpunkte der horizontalen Lastwiderstandsgerade in Abb. (6.1) mit der Strom-Spannungslinie der Elektrode. Zwei der Schnittpunkte sind stabile Elektrodenzustände ( $U_1$  und  $U_3$ ), die bei einer Abweichung der Elektrodenkinetik von den stationären Zuständen über den instabilen Zustand

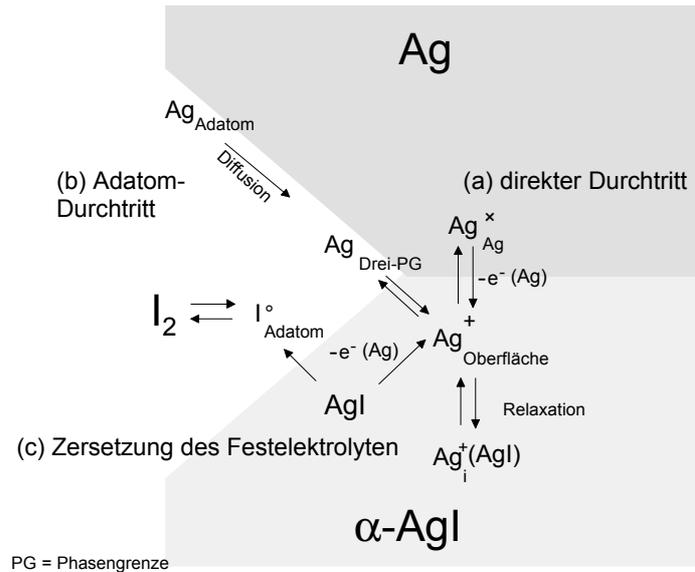
$U_2$  erreicht werden. Diese periodische Bewegung der Überspannung zwischen den stabilen Elektrodenzuständen und dem instabilen Elektrodenzustand kann in Analogie zu der Elektrodenkinetik einer fest | flüssig-Phasengrenze (s. Abb. (3.6)) gesehen werden. Der instabile Elektrodenzustand  $U_2$  würde im Phasenraum als Sattelpunkt auftreten und eine monoperiodische Schwingung in der Zeitreihe der Überspannung auslösen. Diese monoperiodische Schwingung wurde im Experiment im Energiespektrum der Fourier-transformierten Zeitreihen an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI beobachtet. Wird dagegen eine galvanostatische Strombelastung in Höhe von  $i_1$  angenommen, so können mehrere stationäre instabile Elektrodenzustände abgeleitet werden und eine kompliziertere Bewegung im Phasenraum ergibt sich, die nicht durch eine monoperiodische Schwingung erklärt werden kann.

Ausgehend von dieser Stabilitätsbetrachtung der Elektrodenzustände der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI soll im folgenden die zugrundeliegende Elektrodenkinetik betrachtet werden. Den Kern der Simulation der oszillierenden Phasengrenzkinetik stellen die aus den Experimenten gezogenen Schlüsse über die Elektrodenprozesse an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI dar.

In flüssigen Elektrolyten findet die Metallauflösung bevorzugt an Terrassenstufen auf der Oberfläche der Elektrode statt [BUDEVSKI (1996)]. Durch den direkten Kontakt des flüssigen Elektrolyten zu der Oberfläche des Metalls kann die Metallauflösung an jeder Position der Elektrode stattfinden, die nicht durch Anlagerung von Metallhydroxid für die Auflösung passiviert wurde. Im Unterschied zu der fest | flüssig-Phasengrenze wird in den folgenden Modellen für die Metallauflösung an der fest | fest-Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI angenommen, daß die Auflösung entweder im direkten Kontakt der Elektrode mit dem Elektrolyten erfolgt (s. Abb.(6.2a)) oder durch die Diffusion von Adatomen auf der Oberfläche des Metalls zu der Drei-Phasenlinie Metall–Gasphase–Festelektrolyt und anschließenden Durchtritt von Adatomen durch die fest | fest-Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI (s. Abb.(6.2b)).

Neben den Teilprozessen der Metallauflösung (a) und (b) kann bei entsprechender Polarisation der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI auch die Zersetzung des Festelektrolyten  $\alpha$ -AgI eintreten (s. Abb. (6.2c)).

**Abb. (6.2)** Schema der parallel ablaufenden Elektrodenprozesse an der reversiblen Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI



Um eine periodisch veränderliche Phasengrenzkinetik zu erhalten, ist eine nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik nötig. Denkbar sind verschiedene Rückkopplungsmechanismen:

(a) Eine thermische Rückkopplung (nichtlineare Steigerung der Reaktionsrate bei Temperaturerhöhung) auf die Phasengrenzkinetik der fest | fest-Elektrode Ag |  $\alpha$ -AgI ist von MAJONI (1995) abgeschätzt worden. MAJONI zeigte, daß die Wärmeentwicklung bei einer typischen elektrolytischen Belastung von  $j_{\text{Ag}^+} = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $T = 533 \text{ K}$  eine Temperaturerhöhung von  $\Delta T = 0.05 \text{ K}$  auslöst. Daher wirkt sich die Temperaturerhöhung an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI nicht wesentlich auf die Elektrodenkinetik aus.

(b) Eine chemische Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik findet in den kinetischen Modellen der Elektrodenpassivierung in fluiden Elektrolyten statt. Durch attraktive Wechselwirkungen des Metallhydroxids mit der Metalloberfläche entsteht eine isolierende Deckschicht, die durch die exponentiellen Wechselwirkungsterme der passivierenden Partikel nichtlinear auf die Elektrodenkinetik einwirkt. Für das Modell einer fest | fest-Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI, die analog der fest | flüssig-Phasengrenze Fe |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch eine chemische Oberflächenreaktion passiviert wird, wird angenommen, daß der Ladungstransfer bevorzugt an der Drei-Phasenlinie Ag(N<sub>2</sub>) |  $\alpha$ -AgI stattfindet (s. Abb. (6.3)). Durch die Bedeckung der Drei-Phasengrenze mit Iod-Adatomen, die in der Zersetzung des Festelektrolyten gebildet werden, kann in dem einfachen Modell (s. Kap. 6.1) der Elektrodenkinetik ein hemmender Effekt für den Ladungstransfer von Silberadatom an der Drei-Phasenlinie eingebracht werden. Durch die attraktive Wechselwirkung der Iodatome mit der Metallkomponente der Drei-

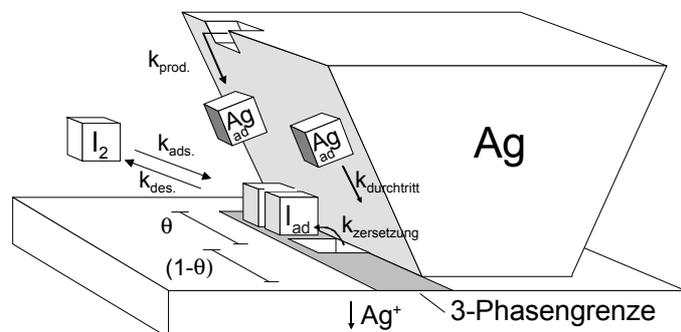
Phasengrenze soll analog dem Modell der Passivierungskinetik von TALBOT-ORIANI eine nichtlineare Rückkopplung auf den Adatomtransfer eingebracht werden.

(c) Auf die anodisch belastete Phasengrenze Metall | Festelektrolyt wird im Experiment eine konstante mechanische Kraft ausgeübt. In Abhängigkeit der Kontaktfläche Ag |  $\alpha$ -AgI übt diese Kraft einen lokalen Druck auf die Phasengrenze aus. Wird dieser lokale Druck auf die Phasengrenze erhöht, so tritt nach einem Bereich elastischer Deformation des Festkörpers bei weiterer Erhöhung des Drucks eine plastische Verformung der Festkörper ein. Die Verformungsrate steht dabei in einem nichtlinearen Verhältnis zur Druckeinwirkung. Die Neubildung der Kontaktfläche Metall | Festelektrolyt unter der mechanischen Druckeinwirkung wird im folgenden als mechanische Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik bezeichnet. Ein Modell der Elektrodenkinetik an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI mit nichtlinearer Rückkopplung durch plastische Verformung wird in Kapitel 6.2 aufgestellt.

## 6.1 Nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik durch die chemische Reaktion an der Dreiphasengrenze

Während eine Metallelektrode in einem flüssigen Elektrolyten eine zweidimensionale Kontaktfläche darstellt und der ionische Durchtritt an den meisten Positionen möglich ist, wird für die fest | fest-Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI angenommen, daß der ionische Durchtritt an der direkten Kontaktfläche und der Drei-Phasengrenze Metall(Gas) | Festelektrolyt stattfindet (s. Abb. (6.3)).

**Abb. (6.3)** Schema der Passivierungskinetik an der Drei-Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI



Für die Elektrodenkinetik wird im Modell angenommen, daß der ionische Durchtritt an der fest | fest-Phasengrenze durch die Auflösung von Silberadatomen und die Zersetzung des

Festelektrolyten AgI bestimmt wird. Eine Passivierung der eindimensionalen Drei-Phasengrenze für den ionischen Durchtritt erfolgt durch die Bedeckung der Drei-Phasengrenze mit Iod-Adatomen, die durch die Zersetzung des Festelektrolyten gebildet werden. Für die zeitliche Entwicklung des Bedeckungsgrades der Linie aus Drei-Phasenpunkten mit Iodatomen ergibt sich somit analog dem TALBOT-ORIANI-Modell folgende Ratengleichung:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{Zersetzung}}(1-\theta) + k_{\text{ads.}}(1-\theta)p_{\text{I}_2} - k_{\text{des.}}\theta \cdot g(\theta) \quad (6.1)$$

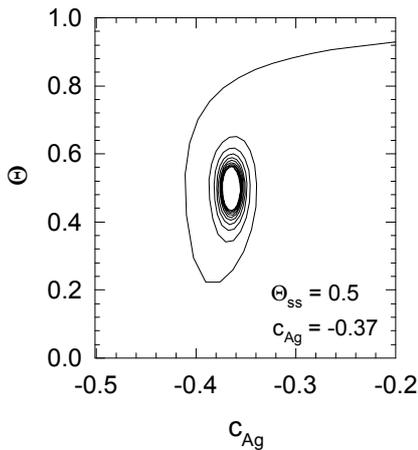
mit dem Wechselwirkungsparametern  $g(\theta)$  der adsorbierten Iodatome untereinander. Wird eine attraktive Wechselwirkung in die Adsorptionskinetik der Teilchen nach TEMKIN eingefügt, so folgt für  $g(\theta)$ :

$$g(\theta) = \exp(-\beta\theta) \quad (6.2)$$

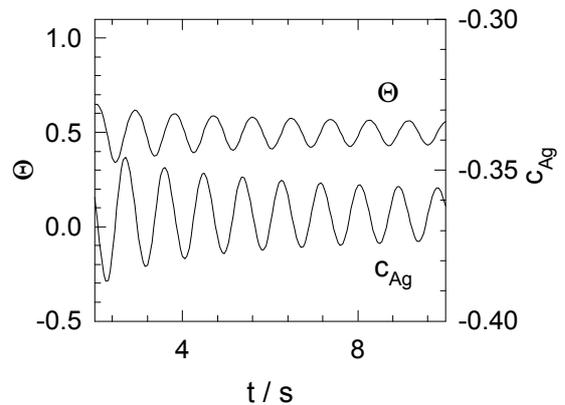
Die zeitliche Entwicklung des Bedeckungsgrades der Drei-Phasengrenze mit Iod-Adatomen beeinflusst den Durchtritt von Silberadatomem, so daß für die Konzentration der Ag-Adatome vor der Drei-Phasengrenze folgt:

$$\frac{dc_{\text{Ag-Adatom}}}{dt} = k_{\text{durchtritt}}(1-\theta)c_{\text{Ag-Adatom}} + k_{\text{prod}} \quad (6.3)$$

Ohne eine Bifurkationsanalyse an dem Differentialgleichungssystem der Gl. (6.1) und Gl. (6.3) durchzuführen, wird eine numerische Integration mit Hilfe des RUNGE-KUTTA-Algorithmus ausgeführt. Wird für eine attraktive Wechselwirkung der Iodatome untereinander an der Drei-Phasengrenze angenommen ( $\beta = 4$ ) und die Geschwindigkeitskonstante der Desorption der Iodatome deutlich über die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des Silberiodids erhöht ( $k_{\text{des.}} = 100.$ ,  $k_{\text{Zersetzung}} = 50$ ), so folgt für die zeitliche Entwicklung der Silber-Adatomkonzentration und der Bedeckung der Drei-Phasengrenze mit Iod-Adatomen ein stabiler Grenzyklus im zweidimensionalen Phasenraum (s. Abb. (6.4a)). Die zeitliche Schwankung der Adatomauflösung zeigt also eine periodisch oszillierende Passivierung der Drei-Phasengrenze für den ionischen Durchtritt an (s. Abb. (6.4b)).



**Abb. (6.4a)** Bewegung der multiplen Lösungen des Modells aus Gl. (6.1-3) auf einem stabilen Grenzzyklus im Phasenraum ( $\beta = 4$ ,  $k_{des} = 100$ ,  $k_{zersetzung} = 50$ )



**Abb. (6.4b)** Zeitreihe der multiplen Lösung des Gleichungssystems (Gl. 6.1-3) nach einer Hopf-Bifurkation ( $\beta = 4$ ,  $k_{des} = 100$ ,  $k_{zersetzung} = 50$ )

Die physikalische Aussagekraft dieses Modells ist jedoch eingeschränkt. So bewegt sich die periodische Lösung im Phasenraum um den stationären Punkt einer negativen Silberatomkonzentration. Eine korrekte numerische Lösung des Differentialgleichungssystem steht noch aus, und das Modell ist als grundlegendes Gedankenexperiment zu verstehen.

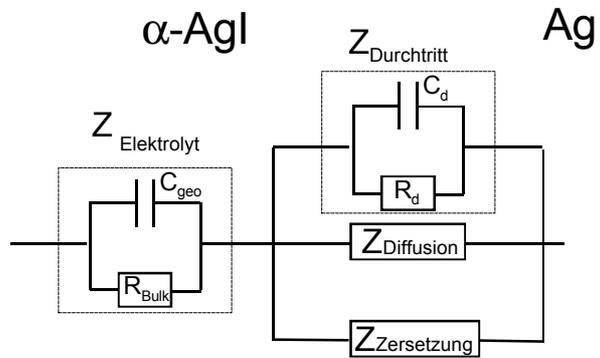
## 6.2 Nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik durch die plastische Deformation der Festkörper

Die Experimente von MAJONI (1995) an der Phasengrenze  $Ag|\alpha\text{-AgI}$  zeigen, daß die Amplitude der oszillierenden Überspannung mit der Größe der konstanten mechanische Kraft auf die poröse Phasengrenze sinkt (s. Abb. (3.18)). Da diese Erhöhung des mechanischen Drucks auf die Phasengrenze die plastische Deformation der Festkörper erhöhen kann, wird dieser Deformationsrate der Festkörper im folgenden Modell als eine nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenprozesse eingebracht.

Im folgenden zweiten Modell zur oszillierenden Elektrodenkinetik der Phasengrenze  $Ag|\alpha\text{-AgI}$  sollen die Elektrodenprozesse des direkten Durchtritts (s. Abb.(6.1a)), der Adatomauflösung (b) und der Zersetzung des Festelektrolyten unter galvanostatischer

Belastung der Phasengrenze einzeln und in ihrer gegenseitigen Wechselwirkung betrachtet werden. Im galvanostatischen Experiment wird die Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI im Ersatzschaltbild durch die Parallelschaltung der drei möglichen Elektrodenprozesse dargestellt (s. Abb. (6.5)).

**Abb. (6.5)** Ersatzschaltbild der galvanostatisch belasteten Phasengrenze mit den Einzelimpedanzen des direkten Durchtritts, der Adatomdiffusion und der Zersetzung des Festelektrolyten

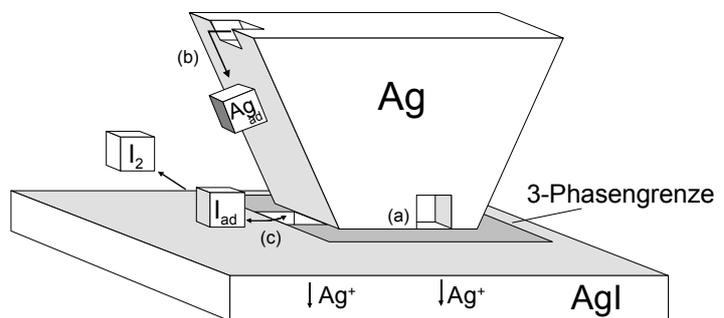


Aus den Kirchhoffschen Gesetzen ergibt sich für den Gesamtwiderstand der Kette in Gl. (6.4)

$$\frac{1}{Z_{\text{Gesamt}}(\omega)} = \frac{1}{Z_{\text{Durchtritt}}(\omega)} + \frac{1}{Z_{\text{Diffusion}}(\omega)} + \frac{1}{Z_{\text{Zersetzung}}(\omega)} \quad (6.4)$$

Die Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI stellt eine Kontaktregion dar, durch die ein ionischer Durchtritt an den direkten Kontaktflächen und den Punkten der Drei-Phasenlinie Metall(Gasphase) | Festelektrolyt möglich ist (s. Abb. (6.6)).

**Abb. (6.6)** Schema möglicher Elektrodenprozesse an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI: (a) direkter Durchtritt, (b) Adatomdurchtritt und (c) Zersetzung des Festelektrolyten



Die in Abb. (6.6) dargestellten Prozesse sollen nachfolgend im galvanostatischen Experiment auf der Annahme von drei parallel ablaufenden Elektrodenprozessen, die sich wechselseitig beeinflussen können, modelliert werden. Die plastische Deformation der Phasengrenze wird

zunächst vereinfachend als abrupte Neubildung der gesamten Ausgangskontaktfläche bei Unterschreiten einer kritischen Kontaktfläche berücksichtigt und in Kapitel 6.2.2 als nichtlineare Rückkopplung eingeführt.

## 6.2.1 Die Elektrodenkinetik an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI

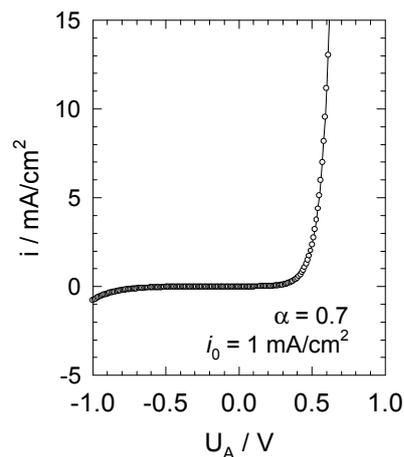
### 6.2.1.1 Der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI

Der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI kann in Analogie zur Butler-Volmer-Kinetik als thermisch aktivierter Schritt betrachtet werden (s. Kapitel 2). Für die Abhängigkeit der Stromdichte  $i$  von der Überspannung  $\eta$  gilt ein exponentieller Zusammenhang (s. Gl. (2.2)).

$$i = i_{o,direkt} \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.2)$$

Mit einem Durchtrittsfaktor von  $\alpha = 0.7$  [BAZAN(1989)] und einer Austauschstromdichte von  $i_o = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  folgt die asymmetrische Strom-Spannungskennlinie in Abb. (6.7).

**Abb. (6.7)** Strom-Spannungskennlinie der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI,  $\alpha = 0.7$ ,  $i_o = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $T = 533 \text{ K}$



Bei hohen anodischen Überspannungen wird der kathodische Term der Strom-Spannungs-Beziehung gering und es folgt für die Stromdichte  $i$  :

$$i = \frac{I}{A_K} = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (6.5)$$

Durch den ionischen Durchtritt an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  wird die Kontaktfläche  $A_K$  verringert und es folgt für das galvanostatische Experiment (s. Gl. (6.6)).

$$A_K = A_0 - \frac{V_m I}{x_0 F} t \quad (6.6)$$

mit der Anfangskontaktfläche  $A_0$ , dem molaren Volumen  $V_m$  und der Höhe  $x_0$  einer atomaren Stufe im Silber. Die zeitliche Entwicklung der Überspannung  $\eta$  als Folge der direkten Auflösung der Kontaktfläche folgt aus der Kombination von Gl. (6.5) und Gl. (6.6):

$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left( \frac{1}{\frac{A_0 i_0}{I} - \left( \frac{V_m i_0}{x_0 F} \right) t} \right) \quad (6.7)$$

Innerhalb einer Oszillationsperiode steigt die Überspannung durch die abnehmende Kontaktfläche stetig an. Eine Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik kann durch die Annahme einer kritischen Kontaktfläche  $A_{\text{kritisch}} = 0.1 \cdot A_0$  eingeführt werden. Wird diese Kontaktfläche unterschritten, so soll im Rahmen dieser einfachen Modellrechnung durch plastische Deformation spontan eine Neubildung an Kontaktfläche auf  $A = A_0$  stattfinden. Es folgt die zeitliche oszillierende Entwicklung der Überspannung in Abb. (6.8).

**Abb. (6.8)** Zeitreihe der modellierten galvanostatisch belasteten Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI  
Zeitliche Entwicklung der Überspannung bei anodischer Auflösung der direkten Kontaktfläche;

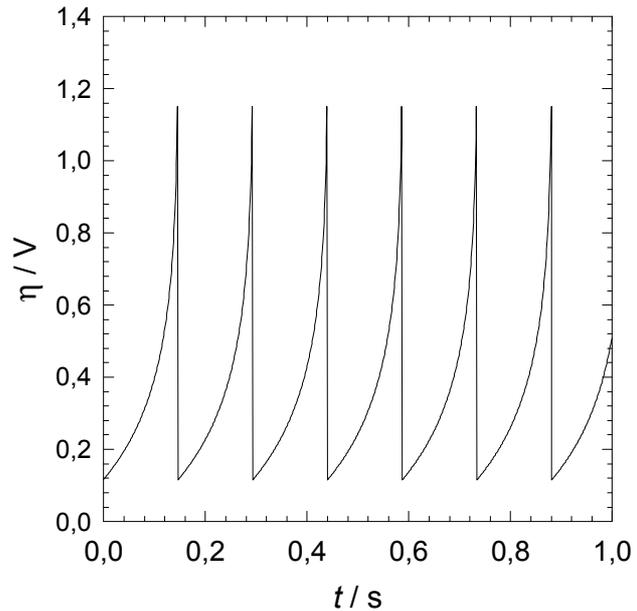
$$i_0 = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$A_0 = 1 \text{ cm}^2,$$

$$I = 1.6 \text{ mA},$$

$$x_0 = 2.6 \cdot 10^{-10} \text{ m},$$

$$V_m = 10.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



Diese einfache Simulation der Elektrodenkinetik ergibt eine Oszillationsfrequenz über  $\omega = 1 \text{ Hz}$ , die im Experiment in dieser Höhe nicht beobachtet wird. Der direkte flächenhafte Abbau des Silbermetalls kann keine Oszillation mit geringer Frequenz erzeugen.

### 6.2.1.2 Die Diffusion von Silberadatomem

Im Abschnitt 5.1.5 wurde in potentiodynamischen Messungen ein diffusionskontrolliertes Strommaximum identifiziert. Die Analyse dieses Maximums ergab auf der Grundlage von Gl. (2.20) eine Konzentration der elektroaktiven Spezies von  $c_{\text{Ad}}^0 \cong 1 - 10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Es soll hier angenommen werden, daß die elektroaktiven Spezies Silberadatomem sind, die durch Oberflächendiffusion auf Porenwänden an die Drei-Phasengrenze transportiert werden, um dort anodisch aufgelöst zu werden. Diese zeitliche Entwicklung der Konzentration der Silberadatomem unter einer galvanostatischen Belastung wird analog der SAND-Gleichung beschrieben (s. Gl. (2.21)).

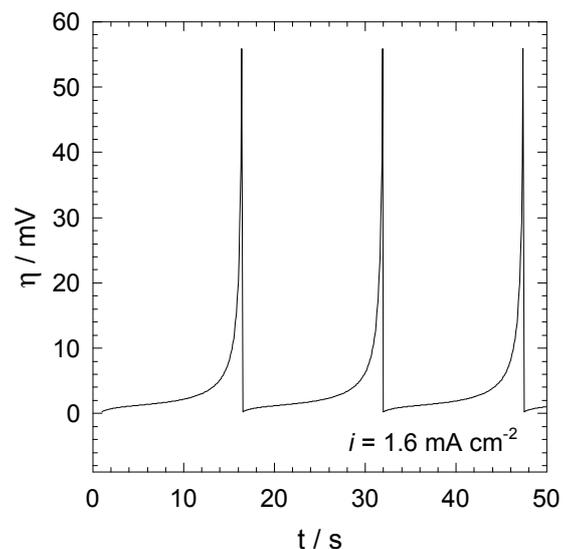
$$\eta = -\frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_{\text{Ad}}(0,t)}{c_{\text{Ad}}^0}\right) = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right) \text{ mit } \tau = \left(\frac{zFA\sqrt{D_{\text{Ad}}\pi c_{\text{Ad}}^0}}{2I}\right)^2 \quad (2.21)$$

Den Diffusionskoeffizienten der Silber-Adatome  $D_{Ad}$  bestimmten WINNEGARD UND CHALMERS (1952) bei einer Temperatur von  $T = 260\text{ °C}$  in Stickstoffatmosphäre zu  $D_{Ag} = 10^{-8.7}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Im folgenden Modell setzt sich der galvanostatische Strom über die Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  aus dem Anteil diffusiv antransportierter Silberadatomen und der direkten Auflösung von Silberatomen aus dem Silbermetallgitter zusammen (s. Gl. (6.8)).

$$\frac{1}{R_{\text{Gesamt}}} = \frac{1}{R_{\text{Durchtritt}}} + \frac{1}{R_{\text{Diffusion}}} \quad (6.8)$$

Unter der Annahme, daß der Widerstand der Adatomauflösung geringer ist als der Widerstand des direkten Durchtritts, findet bevorzugt Adatomauflösung statt, bis die Konzentration  $c_{Ad}$  soweit fällt, daß der Stromanteil der direkten Auflösung steigt und eine Verringerung der Kontaktfläche  $A_k$  eintritt. Wie in der Modellrechnung der direkten Metallauflösung tritt bei Unterschreiten einer kritischen Kontaktfläche  $A_{\text{kritisch}}$  die plastische Deformation der Festkörper ein und eine Neubildung an Kontaktfläche erfolgt, bis  $A = A_0$  ist. Werden aus den Gleichungen des direkten Durchtritts Gl. (6.7) und der Auflösung von Silberadatomen Gl. (2.21) die entsprechenden Widerstände des jeweiligen Teilprozesses entnommen, so können nach Gl. (6.8) die Stromanteile ermittelt werden. Die zeitliche Entwicklung der Überspannung ist in Abb. (6.9) dargestellt

**Abb. (6.9)** Zeitliche Entwicklung der Überspannung an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  durch die Auflösung von Silberatomen (a) an der direkten Kontaktfläche und b) der Auflösung der diffusiv transportierten Silberadatomene  
 $T = 260\text{ °C}$   
 $D_{Ag} = 10^{-8.7}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $c_{Ad}^0 \cong 13.8\text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $i_0 = 1\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$   
 $A_0 = 1\text{ cm}^2$ ,  
 $I = 1.6\text{ mA}$ ,  
 $x_0 = 2.6 \cdot 10^{-10}\text{ m}$ ,  
 $V_m = 10.58\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$



Die Erweiterung des direkten Durchtritts um die anodische Auflösung von Adatomen zeigt eine Oszillationsfrequenz von  $\omega \leq 1\text{Hz}$ , die in der Größenordnung des realen Experiments liegt und die charakteristische Form der Überspannungscharakteristik bis zum Ansteigen der Überspannung in der galvanostatischen Zeitreihe widerspiegelt.

### 6.2.1.3 Die Zersetzung des Festelektrolyten AgI

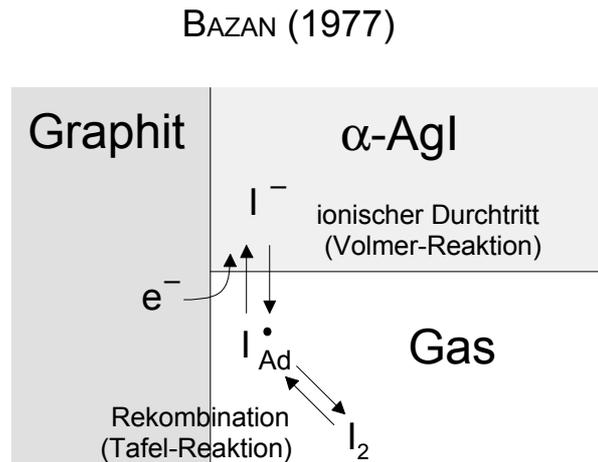
An den Dreiphasengrenzen  $\text{Ag(I}_2) | \text{AgI}$  kann die Zersetzung des Festelektrolyten  $\alpha\text{-AgI}$  eintreten, wenn der thermodynamische Stabilitätsbereich des Silberiodides gegen die Gasatmosphäre aus  $\text{N}_2$  und  $\text{I}_2$  durch Polarisierung der Phasengrenze überschritten wird. Der thermodynamische Stabilitätsbereich des Silberiodides gegen eine Polarisierung der Phasengrenze wird durch die Standardbildungsenthalpie der Verbindung AgI bestimmt (s. Gl. (6.9)).

$$a_{\text{Ag}} \cdot \sqrt{p_{\text{I}_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{zFE}{RT}\right) \quad (6.9)$$

Bei einem Iodpartialdruck von  $p_{\text{I}_2} = 1.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ergibt sich bei einer Temperatur von  $T = 260^\circ\text{C}$  die elektromotorische Kraft (EMK) der Kette  $\text{I}_2(1\text{bar}) | \text{AgI} | \text{Ag}$  zu  $E = 673 \text{ mV}$ . Bei Iodpartialdrücken unterhalb von  $p = 1 \text{ bar}$  wird bereits bei geringerer Polarisierung der Phasengrenze eine Zersetzung des Festelektrolyten eintreten.

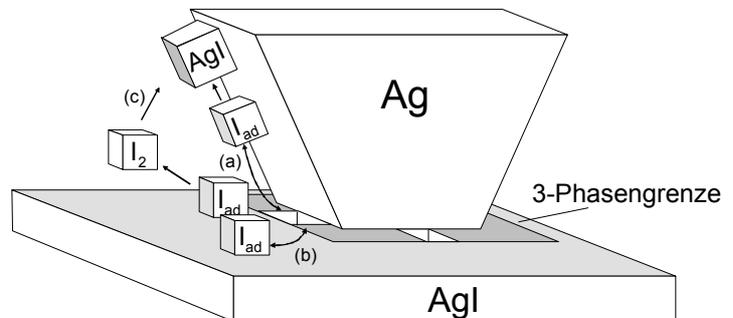
Die Zersetzungskinetik von flüssigen Elektrolyten zu gasförmigen molekularen Produkten läuft in mehreren Schritten ab (s. Abb. (2.7)). Im folgenden soll die Zersetzungskinetik analog zur Heterogenkinetik an der Phasengrenze  $\text{Pt(H}_2) | \text{H}^+_{\text{aq}}$  beschrieben werden (s. Abb. (6.10)).

**Abb. (6.10)** Schema der Heterogenkinetik des ionischen Durchtritts an der Drei-Phasengrenze  $C(I_2) | \alpha\text{-AgI}$



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Zersetzungskette ist im Fall der Phasengrenze  $C(I_2) | \alpha\text{-AgI}$  die Rekombination der adsorbierten Iodatome zu molekularem Iod [BAZAN (1977)]. Die durch die Zersetzung des AgI an der Phasengrenze  $Ag | \alpha\text{-AgI}$  freiwerdenden Iodatome werden in Kontakt mit der Silberoberfläche zu Iodid ( $I^-$ ) reduziert (s. Abb. (6.11a)), während in der direkten Umgebung der Dreiphasengrenze auf dem AgI (s. Abb. (6.11b)) molekulares Iod freigesetzt wird.

**Abb. (6.11)** Zersetzung des Festelektrolyten AgI mit Bildung von Iodatomen an der 3-Phasengrenze (a) auf der Silberelektrode und (b) auf dem Festelektrolyten, sowie (c) der Weiterreaktion des gebildeten Iods mit dem Elektrodenmetall



Die anodische Teilstromdichte ist vom Bedeckungsgrad  $\theta$  der Drei-Phasengrenze mit Iod-Adatomen abhängig, während die kathodische Stromdichte von der Anzahl freier Drei-Phasengrenzplätze und dem Partialdruck des Iod  $p_{I_2}$  abhängt. Es folgt für die Gesamtstromdichte  $i$  in Gl. (6.10):

$$i = k_{\text{kathod.}} (1 - \theta)^2 p_{I_2} - k_{\text{anod.}} \theta^2 \quad (6.10)$$

Im dynamischen Gleichgewicht ergibt sich die Austauschstromdichte  $i_0$  zu

$$i_0 = k_{\text{kathod.}}(1-\theta_0)^2 p_{I_2}^\circ = k_{\text{anod.}}\theta_0^2 \quad (6.11)$$

Daraus folgt für die Stromdichte  $i$  unter der Annahme, daß der Partialdruck  $p_{I_2}$  nicht vom Gleichgewichtspartialdruck  $p_{I_2}^\circ$  abweicht.

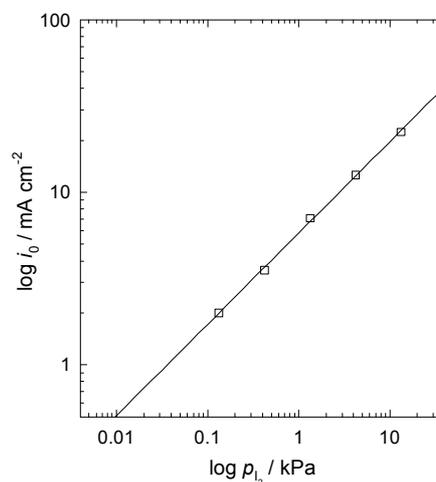
$$i = i_0 \left[ \frac{(1-\theta)^2}{(1-\theta_0)^2} - \frac{\theta^2}{\theta_0^2} \right] \quad (6.12)$$

Für das Adsorptionsverhalten der Iodatome an der Drei-Phasengrenze setzt BAZAN(1977) ein wechselwirkungsfreies Verhalten der Teilchen nach Langmuir an und es folgt der Gleichgewicht-Bedeckungsgrad  $\theta_0$  in Gl.(6.13).

$$\theta_0 = \frac{\text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{adsorption}}}{2RT}\right) \sqrt{p_{I_2}}}{1 + \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{adsorption}}}{2RT}\right) \sqrt{p_{I_2}}} \quad (6.13)$$

Durch die Abhängigkeit der kathodischen Teilstromdichte  $i_{\text{kath.}}$  von Partialdruck des Iod  $p_{I_2}$  steigt die Austauschstromdichte  $i_0$  des dynamischen Gleichgewichtes mit dem Iod-Partialdruck an (s. Abb. (6.12)).

**Abb. (6.12)** Abhängigkeit der Austauschstromdichte  $i_0$  vom Partialdruck der Iodatmosphäre nach BAZAN (1977)  
 $\Delta H_{\text{adsorption}} = 155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
 $T = 533 \text{ K}$



Über dem Festelektrolyten  $\alpha$ -AgI in der elektrochemischen Kette  $\text{Ag}(\text{N}_2)|\alpha\text{-AgI}|\text{Ag}$  stellt sich bei einer Temperatur von  $T = 533 \text{ K}$  ein Partialdruck des Iod von  $p_{\text{I}_2} = 1.62 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}$  ein [thermodynamische Daten aus KUBASCHEWSKI(1993)]. Durch Extrapolation der experimentellen Ergebnisse von BAZAN (1977) ergibt sich eine Austauschstromdichte von  $i_0 \approx 10^{-5.5} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Die Rekombination der Iod-Adatome in dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Tafel-Reaktion ist mit dem Auftreten der Reaktionsüberspannung  $\eta_{\text{Reaktion}}$  verbunden (s. Gl. (6.14)).

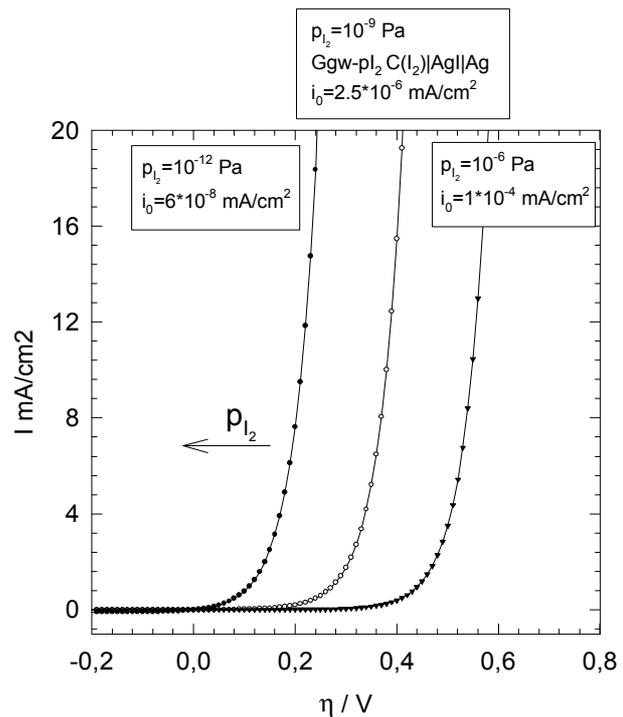
$$\eta_{\text{Reaktion}} = -\frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{p_{\text{I}_2}}{p_{\text{I}_2}^0}\right) \quad (6.14)$$

Durch Einsetzen des Konzentrationsverhältnisses aus Gl. (6.12) folgt für die Überspannung  $\eta$  in Abhängigkeit des Bedeckungsgrad  $\theta$  in Gl. (6.15)):

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{(1-\theta_0)\theta}{(1-\theta)\theta_0}\right) \quad (6.15)$$

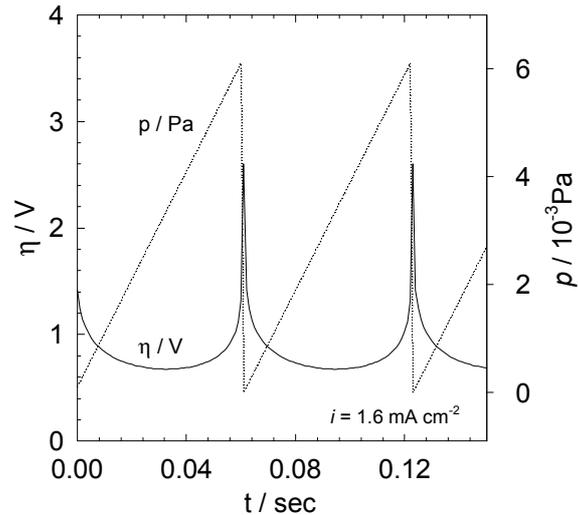
Die Strom-Spannungskennlinie der Phasengrenze  $\text{C}(\text{I}_2)|\alpha\text{-AgI}$  in Abb. (6.13) für verschiedene Iod-Partialdrücke errechnet sich aus Gl. (6.12) und Gl. (6.15).

**Abb. (6.13)** Anodischer Teil der Strom-Spannungskennlinie der Phasengrenze  $C(I_2) | \alpha\text{-AgI}$  in Abb. (6.12) für verschiedene Iod-Partialdrücke bei  $T = 533 \text{ K}$ ,  $\Delta H_{\text{adsorption}} = 155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,



Die Höhe der Austauschstromdichte wird durch den im Reaktionsraum vorherrschenden Iodpartialdruck beeinflusst [s. Gl. (6.12) und Gl. (6.14)]. Die mathematische Simulation einer galvanostatisch belasteten Phasengrenze  $\text{Ag}(N_2) | \alpha\text{-AgI}$ , an der ausschließlich die Zersetzung des Festelektrolyten abläuft, muß somit die kontinuierlich steigende Iodaktivität durch galvanostatische Zersetzung berücksichtigen. Abb. (6.14) zeigt die zeitliche Entwicklung der Überspannung in einer Oszillationsperiode der Zersetzung. Zusätzlich ist die zeitliche Entwicklung des Iodpartialdrucks unter der einfachen geometrischen Annahme eines konstanten Porenvolumens um die Drei-Phasenregion eingezeichnet. Findet keine Weiterreaktion des Iods mit der Silbermetallelektrode statt, so steigt der Iodpartialdruck durch die Zersetzung während einer Oszillationsperiode kontinuierlich an. Die Überspannung sinkt durch die mit dem Iodpartialdruck steigende Austauschstromdichte. Im zeitlichen Verlauf der Oszillationsperiode sinkt die Kontaktfläche  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  und Überspannung steigt an, bis die kritische Kontaktfläche  $A_{\text{kritisch}}$  erreicht ist.

**Abb. (6.14)** Berechnete zeitliche Entwicklung der Überspannung an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI unter der Annahme, daß keine Weiterreaktion des Iods stattfindet.  
 $T = 533 \text{ K}$



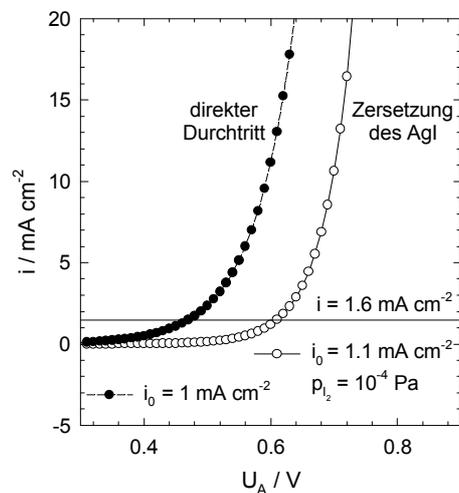
#### 6.2.1.4 Die Kombination des direkten Durchtritts und der Zersetzung des Festelektrolyten

Finden an der galvanostatisch belasteten Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI der direkte Durchtritt von Silberatomen an der Phasengrenze und die Zersetzung des Festelektrolyten statt, so wird sich der konstante Gesamtstrom über die Phasengrenze aus den beiden unterschiedlichen Teilprozessen zusammensetzen (s. Gl. (6.16)).

$$\frac{1}{R_{\text{Gesamt}}} = \frac{1}{R_{\text{Durchtritt}}} + \frac{1}{R_{\text{Zersetzung}}} \quad (6.16)$$

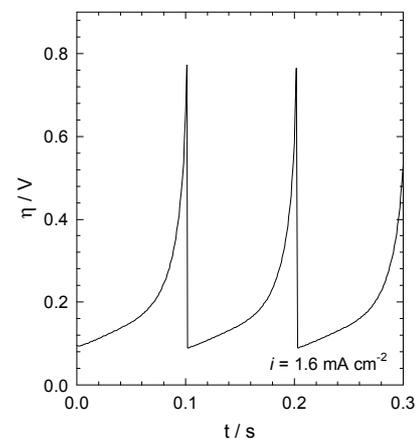
Da die Elektrodenprozesse aus Gl. (6.16) weisen unterschiedliche Strom-Spannungs-Charakteristiken auf (s. Abb. (6.15)).

**Abb. (6.15)** Berechnete Strom-Spannungskennlinien an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI mit der galvanostatischen Strombelastung von  $i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , bei  $T = 533 \text{ K}$ ,  $i_0 = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $i_0(\text{Zersetzung}) = 1.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $A_0 = 1 \text{ cm}^2$ ,  $I = 1.6 \text{ mA}$ ,  $x_0 = 2.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $V_m = 10.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$



Der ionische Durchtritt und die Zersetzung stellen unterschiedliche Widerstände an der Phasengrenze dar und die Stromanteile der verschiedenen Prozesse in der galvanostatischen Zeitreihe werden mit diesen Widerständen gewichtet. Die zeitliche Entwicklung der Überspannung während der galvanostatischen Zeitreihe zeigt in der Krümmung die zunehmende Gewichtung des Stromanteils der Zersetzung im Verlauf einer Oszillationsperiode (s. Abb. (6.16)). Sobald die kritische Kontaktfläche  $A_{\text{kritisch}}$  erreicht wird, findet durch plastische Deformation eine Neubildung an Kontaktfläche statt ( $A = A_0$ ), und der Iodpartialdruck sinkt durch Verdrängung des Iods aus der direkten Umgebung der Dreiphasenregion auf den Gleichgewichtsdruck  $p_{\text{I}_2}^\circ$ .

**Abb. (6.16)** Berechnete zeitliche Entwicklung der Überspannung an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI mit den Elektrodenprozessen des direkten Durchtritts und der Zersetzung des Festelektrolyten.  $i = 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $T = 533 \text{ K}$ ,  $i_0 = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $i_0(\text{Zersetzung}) = 1.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $p_{\text{I}_2}^\circ = 10^{-4} \text{ Pa}$ ,  $A_0 = 1 \text{ cm}^2$ ,  $I = 1.6 \text{ mA}$ ,  $x_0 = 2.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $V_m = 10.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $i_0(\text{direkt}) = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$



Die Zeitreihe der Überspannung zeigt eine Oszillationsfrequenz über  $\omega = 1 \text{ Hz}$ . Im Experiment wird eine Frequenz von  $\omega = 10^{-3} \text{ Hz}$  beobachtet. Die Elektrodenkinetik an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI kann nach diesen Betrachtungen nicht nur von den Prozessen des direkten Abbau des Silbermetalls oder des Festelektrolyten kontrolliert sein, da diese beiden Auflösungsreaktionen eine Oszillationsfrequenz erzeugen sollten, die im Experiment nicht erreicht wird.

### 6.2.1.5 Die Kombination des direkten Durchtritts, der Adatomdiffusion auf der Silberanode und der Zersetzung des Festelektrolyten

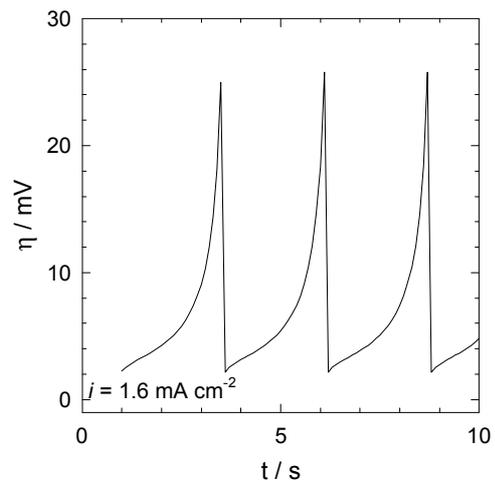
Wird eine Kombination der direkten Auflösung, der Adatomauflösung und der Zersetzung des Festelektrolyten wird in das Modell der galvanostatisch belasteten Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI eingebracht, so setzt sich der konstante Gesamtstrom aus drei unterschiedlichen Teilprozessen zusammen (s. Gl. (6.17)).

$$\frac{1}{R_{\text{Gesamt}}} = \frac{1}{R_{\text{Durchtritt}}} + \frac{1}{R_{\text{Diffusion}}} + \frac{1}{R_{\text{Zersetzung}}} \quad (6.17)$$

Eine Gewichtung der einzelnen Stromanteile am Gesamtstrom findet anhand der Durchtrittswiderstände statt (Programmablaufplan s. Kapitel 9 Anhang E) statt. Abb. (6.17) zeigt die aus Gl. (6.17) berechnete Zeitreihe:

**Abb. (6.17)** Berechnete zeitliche Entwicklung der Überspannung an der Phasengrenze  $\text{Ag}|\alpha\text{-AgI}$  mit den Elektrodenprozessen des direkten Durchtritts, der Silberadatomauflösung und der Zersetzung des Festelektrolyten AgI

$$\begin{aligned} i_0(\text{direkt}) &= 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}, \quad T = 533 \text{ K}, \\ D_{\text{Ag}} &= 10^{-8.7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \quad A_0 = 1 \text{ cm}^2 \\ c_{\text{Ad}}^\circ &\cong 13.8 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad p_{\text{I}_2}^\circ = 10^{-4} \text{ Pa}, \\ i_0(\text{Zersetzung}) &= 1.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}, \\ I &= 1.6 \text{ mA}, \quad x_0 = 2.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \\ V_m &= 10.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \end{aligned}$$

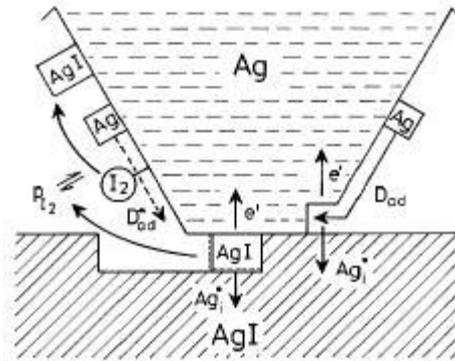


Durch den steigenden Anteil der „hochfrequenten Prozesse“ des direkten Durchtritts und der Zersetzung des Festelektrolyten in Abb. (6.17) nimmt die Oszillationsfrequenz gegenüber der Zeitreihe in Abb. (6.9) ab.

Diese Beschreibung der Elektrodenkinetik könnte dem Experiment bereits gut entsprechen, da die verschiedenen bisher angenommenen Ladungstransferschritte berücksichtigt werden. Das Wechselspiel der Elektrodenprozesse untereinander sowie die nichtlineare Rückkopplung werden im folgenden noch ausführlicher betrachtet.

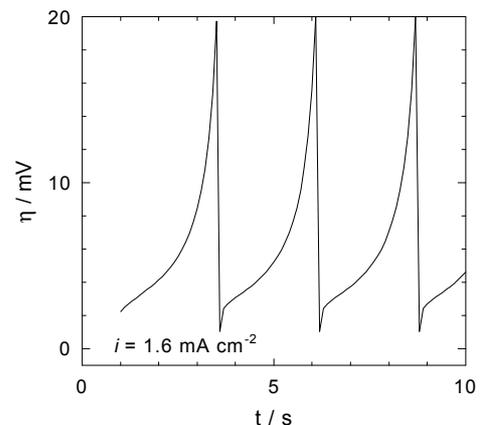
Die einzelnen Elektrodenprozesse können während der Oszillation aufeinander positiv oder negativ rückkoppeln. DELAMARE(1974) zeigte, daß chemisorbiertes Iod auf der Silberanode die Diffusion der Silber-Adatome beschleunigt (s. Abb. (6.18)).

**Abb. (6.18)** Schematische Skizze der Oberflächendiffusion von Silberadatomen mit einer Beschleunigung der Diffusion durch chemisorbiertes Iod nach DELAMARE (1974)



Durch die im Laufe einer Oszillationsperiode stattfindende Zersetzung des Festelektrolyten Silberiodid steigt die Iodaktivität stetig und durch die erhöhte Adsorption des Iod an der Silberanode tritt eine Beschleunigung der Adatomdiffusion ein. Dadurch wird der Stromanteil der diffusiv transportierten Ladungsträger gegenüber dem direkten Durchtritt und der Zersetzung erhöht und die Oszillationsamplitude sinkt in der berechneten Zeitreihe.

**Abb. (6.19)** Berechnete zeitliche Entwicklung der Überspannung an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI mit den Elektrodenprozessen des direkten Durchtritts, der Silberadatomauflösung und Zersetzung des Festelektrolyten AgI; Beschleunigung der Diffusion durch chemisorbiertes Iod.  $i_0(\text{direkt}) = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $p_{\text{I}_2}^\circ = 10^{-4} \text{ Pa}$ ,  $T = 533 \text{ K}$ ,  $x_0 = 2.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $A_0 = 1 \text{ cm}^2$ ,  $D_{\text{Ag}} = 10^{-8.7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $I = 1.6 \text{ mA}$ ,  $c_{\text{Ad}}^\circ \cong 13.8 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $V_m = 10.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $i_0(\text{Zersetzung}) = 1.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,

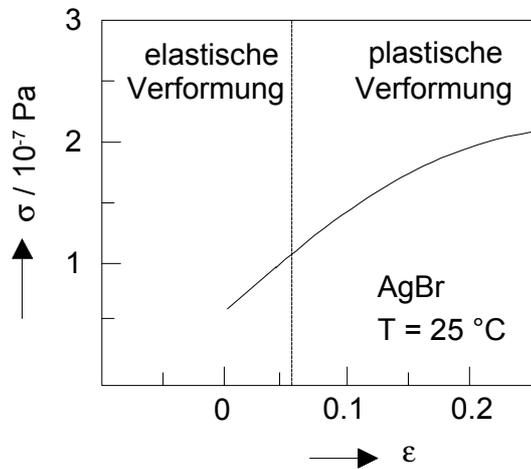


## 6.2.2 Die plastische Verformung der Festkörper Silber und Silberiodid

In dem bisherigen Modell wurde die plastische Deformation der Festkörper als Ursache einer abrupten Neubildung der Kontaktfläche bei Unterschreiten einer kritischen Kontaktfläche angenommen. Übersteigt der lokale Druck auf die Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI jedoch den Bereiches der elastischen Deformation des Festkörpers, so bewirkt eine weitere Erhöhung des

lokalen Drucks eine plastische Verformung der Festkörper (s. Abb. (6.20)), die eine nichtlineare Zuwachsrate der Kontaktfläche auslöst.

**Abb. (6.20)** Zug-Spannungs-kurve des einkristallinen AgBr bei  $T = 25\text{ °C}$  mit dem Verformungsgrad  $\varepsilon$  und der mechanischen Spannung  $\sigma$  nach KANZAKI (1955)

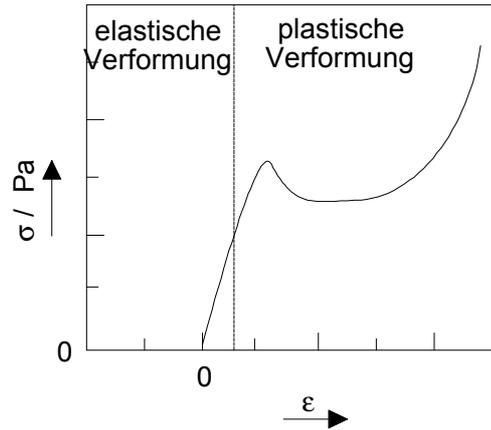


Für den Grad der plastischen Verformung  $\varepsilon$  (Quotient aus Längenänderung und Ausgangslänge) gilt nach Gl. (6.18) für Druckspannungen  $\sigma$  oberhalb der elastischen Verformungsgrenze  $\sigma^\circ$  [VLADIMIROV (1976)]:

$$\varepsilon \propto (\sigma - \sigma^\circ)^n \quad \text{für } 2 \geq n \geq 1 \quad (6.18)$$

Wird im Bereich der plastischen Verformung ein Fließzahn als Materialeigenschaft des Systems angenommen, sind bei gleicher Druckeinwirkung (je nach Vorbehandlung der Probe) mehrere Verformungs-geschwindigkeiten möglich (s. Abb. (6.21)). Die entstehende Hystereschleife der plastischen Verformung ist analog den multiplen Elektrodenzuständen zu verstehen [FRANCK(1955), s. Abb. (6.1)].

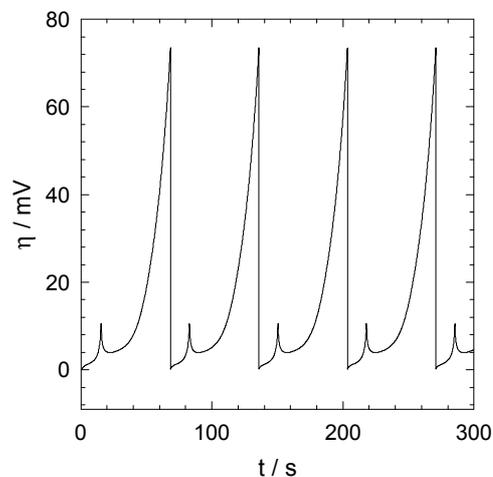
**Abb. (6.21)** Schema eines Zug-Spannungsdiagramms mit einem Fließzahn der plastischen Verformung mit dem Verformungsgrad  $\varepsilon$  und der mechanischen Spannung  $\sigma$  aus MAJONI (1995)



Für die Simulation folgt aus der Annahme eines Fließzahndiagramms eine Zeitreihe mit Haupt- und Nebenmaximum (s. Abb. (6.22)). Erreicht die Überspannung  $\eta$  den Wert des Nebenmaximums, so tritt die plastische Deformation durch die Fließzahneigenschaften ein und wird erst durch Unterschreiten der kritischen Kontaktfläche  $A_{\text{kritisch}}$  beendet.

**Abb. (6.22)** Berechnete zeitliche Entwicklung der Überspannung an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI mit den Elektrodenprozessen des direkten Durchtritts, der Silberadatomauflösung und der Zersetzung des Festelektrolyten AgI

$i_0(\text{direkt}) = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  
 $A_0 = 1 \text{ cm}^2$ ,  $p_{\text{I}_2}^\circ = 10^{-4} \text{ Pa}$ ,  
 $T = 533 \text{ K}$ ,  $x_0 = 2.6 \cdot 10^{10} \text{ m}$ ,  
 $D_{\text{Ag}} = 10^{-8.7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $I = 1.6 \text{ mA}$   
 $c_{\text{Ad}}^\circ \cong 13.8 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $V_m = 10.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $i_0(\text{Zersetzung}) = 1.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  
 $\tilde{D}_{\text{Ag}} = 10^{-8.7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$



Für die plastische Verformung der Festkörper wird ein Zug-Spannungsdiagramm mit Fließzahn angenommen (s. Abb. (6.21))

### 6.3 Diskussion der Ergebnisse der Modellrechnung

In der Simulation der oszillierenden Elektrodenkinetik an der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  wurden zwei verschiedene Mechanismen der Rückkopplung vorgestellt. Die verschiedenen angenommenen Teilprozesse an der Phasengrenze zeigen in einer galvanostatischen Berechnung unterschiedliche zeitliche Entwicklungen der Überspannung. Wird eine kritische Kontaktfläche  $A_{\text{kritisch}}$  für das Auftreten plastischer Deformation der Festkörper angenommen, so findet die Deformation je nach Teilprozeß nach unterschiedlicher Zeit der galvanostatischen Belastung statt. Die direkte Auflösung des Metalls an der Phasengrenze und die Zersetzung des Festelektrolyten ergeben auf der Basis der vorgestellten Modelle eine Oszillationsfrequenz von über  $\omega = 1$  Hz, die im Experiment in dieser Höhe nicht beobachtet wurde. Erst die Berücksichtigung eines diffusiven Elektrodenprozesses ermöglicht das Auftreten von Oszillationsfrequenzen, die dem Experiment entsprechen. Das Zusammenspiel aller drei elektrochemischen Prozesse erscheint zur Beschreibung der oszillierenden Elektrodenkinetik notwendig.

Eine nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik wurde in Form (a) der Passivierung der Drei-Phasengrenze und (b) der plastischen Deformation der Festkörper eingebracht. Durch die chemische Rückkopplung der Passivierung der Drei-Phasengrenze auf den Durchtritt der Silberadatomer zeigt die Lösung des Differentialgleichungssystems eine periodische Bewegung im zweidimensionalen Phasenraum. Eine vollständige numerische Lösung des Problems steht jedoch noch aus.

Durch einfache Modelle der Elektrodenprozesse konnte somit die Simulation der oszillierenden Überspannung an der galvanostatisch belasteten Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  zeigen, daß eine periodische Phasengrenzkinetik simuliert werden kann, die jedoch das Experiment nicht vollständig beschreibt. Ein besseres Verständnis der nichtlinearen Rückkopplung durch plastische Deformation der Festkörper erscheint wichtig, um ein realistischeres Modell der anodischen Auflösung von Silber in Silberiodid zu entwickeln.

### 6.4 Literatur zu Kapitel 6

- BAZAN (1977) Bazan, J. C., Kinetic Study of the Anodic Reaction at the Electrode Interface  $\alpha\text{-AgI(s)} | \text{I}_2(\text{g}), \text{C}$ , *Ber. Bunsenges.* **81** (1977) 384-388
- BAZAN (1989) Bazan, J. C. und Fasano, L., On the Kinetics of Silver Ion Transfer at the Solid-Solid  $\text{AgI} | \text{Ag}$  Interface, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 309

- BUDEVSKI (1996) Budevski, E., Staikov, G. und Lorenz, W. J., Electrochemical Phase Formation and Growth, *VCH, Weinheim*, 1996
- GIL (1993) Gil, E. und Bazan, J. C., On the Influence of Applied Contact Pressure on the Kinetic Behaviour of the  $\alpha$ -AgI(s) | I<sub>2</sub>(g), C-Electrode,  
*Mat. Chem. and Phys.* **35** (1993) 155-59
- KUBASCHEWSKI (1993) Kubaschewski, Materials Thermo Chemistry, *Pergamon Press, Oxford* 1993
- MAJONI (1995) Majoni, S., Periodische Vorgänge während der elektrochemischen Auflösung von Silber in  $\alpha$ -Silberiodid, *Dissertation, Universität Hannover*, 1995
- SCOTT (1990) Scott, S. K., Chemical Chaos, *Clarendon Press*, 1990
- VETTER (1967) Vetter, K., Electrochemical Kinetics, *Academic Press*, 1967
- VLADIMIROV (1976) Vladimirov, V. I., Einführung in die physikalische Theorie der Plastizität und der Festigkeit, *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig*, 1976

## 7 Zusammenfassung der Ergebnisse an der Phasengrenze Me | AgX und Ausblick

Ziel der Experimente zum nichtlinearen Elektrodenverhalten an der fest | fest-Phasengrenze Me | AgX war es, ausgehend von den Experimenten an der Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI [MAJONI (1995)] das Phänomen einer oszillierenden Elektrodenkinetik an weiteren fest | fest-Phasengrenzen zu zeigen und ein Modell der nichtlinearen Elektrodenkinetik zu erarbeiten.

Dazu wurde zunächst die Elektrodenkinetik der anodisch belasteten Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI mit Hilfe instationärer Meßmethoden untersucht. Die Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI sollte reversibel für den ionischen Durchtritt von Silberionen sein. Das dynamische Gleichgewicht des Ladungstransfers zeigt sich in der Höhe der Austauschstromdichte  $i_0$ . Diese steigt mit steigendem Druck auf die Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI (s. Abb. (5.7)). Der Ladungstransfer beinhaltet mehrere Schritte, wie potentiodynamische Untersuchungen belegen. Es wird angenommen, daß parallel zu dem direkten Durchtritt an der Phasengrenze der diffusive Transport von Silberatomen auf der Anodenoberfläche stattfindet oder die Zersetzung des Festelektrolyten AgI eintritt (s. Kapitel 5.1).

Die Experimente zur anodischen Auflösung von Metallen an der Phasengrenze Me | AgX (Me = Ag, Ni, Cu, Pt; X = Cl, Br, I) bestätigen die Beteiligung mehrerer Ladungstransferschritte. So zeigt die Oberfläche einer Kupferelektrode an der Phasengrenze Cu | AgBr neben der Metallauflösung an der direkten Kontaktfläche zum Festelektrolyten AgBr die Auflösung von (Metall-)Oberflächenatomen in den Korngrenzen des Metalls (s. Abb. (5.2)). Diese Auflösung belegt den Einfluß der Oberflächendiffusion von Adatomen auf die Elektrodenkinetik.

Als Folge der anodischen Auflösung des Metalls Me in den Festelektrolyten AgX kann können Ansammlungen von Leerstellen in der Phasengrenze oder aber eine isolierende Produktschicht auftreten. Diese unterschiedlichen Passivierungsformen von fest | fest-

Phasengrenzen werden durch den chemischen Charakter der Elektrode und des Elektrolyten, sowie durch die Transporteigenschaften der Phasengrenze und der beteiligten Phasen beeinflusst. Ist die Phasengrenze für den ionischen Durchtritt reversibel, so sammeln sich die Leerstellen auf den Metallgitterplätzen der Anode an, wenn die Abbaurate der Metallanode über die Geschwindigkeit, mit der die Relaxationsprozesse der Leerstellen im Metall ablaufen, erhöht wird. Blockiert die Phasengrenze  $\text{Me} | \text{AgX}$  den Durchtritt ionischer Ladung (z.B.  $\text{Pt} | \text{AgBr}$ ), so wird die Phasengrenze unter galvanostischer Belastung polarisiert und durch die Zersetzung des Festelektrolyten bilden sich Leerstellen an Gittermolekülplätzen im Festelektrolyten (s. Kapitel 5.3). Es wird angenommen, daß die Zersetzung des Festelektrolyten jedoch auch bei ionisch reversiblen Phasengrenzen abläuft, sobald durch Polarisation der Phasengrenze der thermodynamische Stabilitätsbereich des Festelektrolyten  $\text{AgX}$  gegen die Gasphase überschritten wird (s. Abb. (4.3) für  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$ ; s. Abb. (5.36) für  $\text{Cu} | \text{AgBr}$ ).

Ein zentraler Aspekt der Reaktivität der fest | fest-Elektrode  $\text{Cu} | \text{AgBr}$  gegenüber der Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  ist der überlagerte Redoxprozeß an der Phasengrenze. Durch den chemisch unedleren Charakter des Anodenmetalls Kupfer gegenüber der Metallkomponente des Festelektrolyten werden Metallausscheidungen von Silber in der Phasengrenze gebildet, die die Elektrodenprozesse beeinflussen (s. Abb. (5.37)).

Ausgehend vom qualitativen Verständnis elektrochemischer Oszillationen in fluiden Elektrolyten (Bildung von Deckschichten) sind verschiedene kientische Mechanismen diskutiert worden.

Die Modelle zur oszillierenden Metallpassivierung in flüssigen Elektrolyten von FRANCK UND FITZHUGH (1961), KOPER UND SLUYTERS (1993) und TALBOT UND ORIANI (1980) basieren neben der Annahme einer isolierenden Deckschicht auf dem Metall auf der begrenzten Löslichkeit der Metallionen im Elektrolyten und der nichtlinearen Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik durch die chemische Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander. Eine isolierende Deckschicht führt auch bei der anodischen Auflösung einer Metallelektrode in den Festelektrolyten  $\text{AgX}$  zu dem Auftreten oszillierender Elektrodenzustände (s. Abb. (3.13)). Das Auftreten einer oszillierenden Passivierung an fest | fest-Phasengrenzen konnte anhand einer Passivierung durch Ansammlung von Leerstellen im Metallgitter ( $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$ ,  $\text{Cu} | \text{AgBr}$ ) und einer Passivierung durch Ansammlung von

Leerstellen im Festelektrolytgitter (Pt | AgBr) gezeigt werden. Die Löslichkeit der Metallionen im Festelektrolyten AgX ist in dem gewählten Modellsystem ausreichend hoch zur Erzeugung der nichtlinearen Elektrodenphänomene (s. Abb. (5.32), Cu|AgBr).

An der fest | fest-Phasengrenze Me | AgX wird jedoch im Unterschied zur fest | flüssig-Elektrode eine nichtlineare Rückkopplung auf die Durchtrittskinetik durch die plastische Deformation der Festkörper bewirkt. Die Einwirkung einer mechanischen Kraft senkrecht zur Phasengrenze Me | AgX resultiert in einem lokalen Druck auf die poröse Kontaktfläche. Die Amplitudenhöhe der Überspannung in einer galvanostatischen Zeitreihe ist daher ein direktes Maß für die Höhe der Kontaktfläche. Diese Amplitudenhöhe wird mit zunehmender Krafteinwirkung auf die Phasengrenze verringert, worin sich die plastische Deformation der Festkörper während der elektrolytischen Belastung widerspiegelt [Phasengrenze Cu | AgBr (s. Abb. (5.45)), Phasengrenze Ag |  $\alpha$ -AgI (s. Abb. (3.16))].

Die Modelle der oszillierenden Passivierungserscheinungen an fest | flüssig-Elektroden können nicht uneingeschränkt auf die fest | fest-Phasengrenze Me | AgX übertragen werden. In fluiden Elektrolyten ist der Kontakt Elektrode | Elektrolyt an jeder Stelle der Metalloberfläche gewährleistet, entsprechend kann die Metalloberfläche in den Simulationen der Elektrodenkinetik als zweidimensionale Fläche angenähert werden [s. TALBOT-ORIANI (1985)]. Die kinetischen Modelle stellen daher im einfachsten Fall zweidimensionale Differentialgleichungssysteme dar, deren aufeinander rückkoppelnde Variablen die aufgelöste Ladungsträgermenge  $c_i$  im Elektrolyten und der Bedeckungsgrad  $\theta$  der Metalloberfläche mit isolierender Produktschicht sind. Der Ladungstransfer an fest | fest-Phasengrenzen ist dagegen nur an der direkten Kontaktfläche Metall | Festelektrolyt möglich. Entsprechend wird für eine Simulation der Elektrodenkinetik mindestens ein dritter Parameter nötig, der die räumliche Struktur der Phasengrenze beschreibt. Im Kapitel der Modellrechnung wurde hierfür die Länge der Drei-Phasengrenze eingesetzt, um ein Maß für die aktive Elektrodenfläche zu erhalten. Das Modell kann qualitativ das Auftreten einer zeitlich instabilen Elektrodenkinetik beschreiben, eine numerische Lösung mit realistischeren physikalisch-chemischen Parametern steht jedoch noch aus.

Die anodische Auflösung von Metallen in (Fest-)elektrolyte beinhaltet neben der Auflösung des Metalls an den direkten Kontaktstellen zum Elektrolyten auch den diffusiven Antransport von Metalladatomten. Der Ladungstransfer im Fall der diffusions- und

kristallisationskontrollierten Elektrodenkinetik wird daher mit einem Term der Verfügbarkeit der mobilen Spezies an der Phasengrenze gewichtet (s. Gl. (2.3) und Gl. (2.4)). Durch den direkten Kontakt des flüssigen Elektrolyten mit der Elektrode ist eine anodische Auflösung von Adatomen an nahezu jeder Position der Metalloberfläche möglich (s. Abb. (2.6)). Um die Ladungstransfermodelle der fluiden Elektrochemie auf fest | fest-Phasengrenzen übertragen zu können, müssen diese in der Weise erweitert werden, daß ein Ladungstransfer nur an diskreten Kontaktpunkten des Metalls zum Festelektrolyten möglich ist. Im Fall einer chronopotentiometrischen Messung der zeitlichen Entwicklung der Überspannung an einer galvanostatisch belasteten Phasengrenze kann daher das FICK'sche Gesetz nicht mit den gleichen Randbedingungen gelöst werden, die in fluiden Elektrolyten zu der SAND-Gleichung führen.

Ein gravierender Unterschied in der Langzeitstabilität der Oszillationsperioden in den Experimenten an flüssig|fest-Phasengrenzen zu der oszillierenden Elektrodenkinetik an fest | fest-Phasengrenzen ergibt sich durch die mechanische Druckeinwirkung auf die fest | fest-Phasengrenze. Durch die plastische Deformation von Metall und Festelektrolyt verändert sich die Kristallinität der Festkörper kontinuierlich während der elektrolytischen Belastung. Durch Dotierung des Festelektrolyten AgX mit Me verändern sich zudem die Transporteigenschaften des Festelektrolyten während der elektrolytischen Belastung (s. Dotierung von AgBr mit Cu (s. Abb. (5.32))). Diese kontinuierlichen Veränderungen des Reaktionsmediums können in der Zeitreihe der oszillierenden Überspannung in einer gedämpften Autokorrelation erkannt werden.

## 7.1 Ausblick

Die nichtlinearen Phänomene der anodischen Auflösung eines Metalls in einen Festelektrolyten sind von den verschiedenen Teilschritten des Ladungstransfers an der Phasengrenze Me | AgX und der Struktur der Phasengrenze geprägt.

Die Silberanode zeigt nach elektrolytischer Belastung eine hochporöse Morphologie. Dabei ist die Auflösung der Metallelektrode im Anfangsstadium der elektrolytischen Belastung durch die Kristallinität des Metalls geprägt und zeigt die Korngrenzstruktur des Metalls, die durch den diffusiven Transport von (Oberflächen-)Silberatomen aus den Korngrenzen zu den Kontaktpunkten Metall | Festelektrolyt entwickelt werden. Im Zustand einer oszillierenden Elektrodenkinetik bildet sich eine Morphologie heraus, die das Gefüge der Metallanode nur

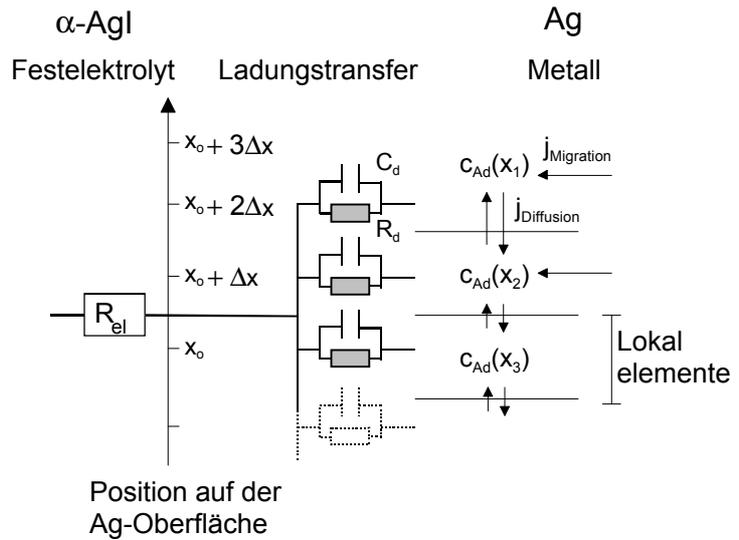
noch erahnen läßt. Die Frage nach den Mechanismen der Bildung dieser Oberflächenmorphologie ist noch unbeantwortet.

Der Einfluß der Kopplung einzelner lokaler Oberflächenabschnitte einer Metallelektrode bei der anodischen Auflösung in einen fluiden Elektrolyten zeigt sich in den Arbeiten der Arbeitsgruppe von KRISCHER [FLÄTGEN (1995), MAZOUZ (1997), MAZOUZ (1997)] am Beispiel der raum-zeitlichen Musterbildung bei der Passivierung von Silberelektroden in schwefelsaurer Lösung. An den passivierten Bereichen der Silberelektrode liegen andere Konzentrationen der elektroaktiven Spezies im Elektrolyten vor als in den aktiven Bereichen der Elektrode. Daher findet durch diffusiven Transport ein Austausch zwischen diesen Oberflächenbereichen statt. Durch Kopplung der Elektromigration senkrecht zur Elektrodenoberfläche an den diffusiven Transport parallel zur Elektrodenoberfläche können im galvanostatischen Experiment stationäre räumliche Muster entstehen.

Im galvanostatischen Experiment der anodisch belasteten Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$  tritt eine Verarmung an diffusiv transportierten Silberadatomen auf der Oberfläche des Metalls ein (s. Kapitel 5.1). Denkbar wäre, daß der diffusive Austausch von Adatomen zwischen einzelnen lokalen Abschnitten der Metalloberfläche die Bildung eines stationären Musters des Ladungstransfers an der Phasengrenze bewirkt. Abb. (7.1) zeigt das Ersatzschaltbild der galvanostatisch belasteten Phasengrenze  $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$ . In den einzelnen Oberflächenabschnitten sind die lokalen Elemente der Parallelschaltung des Durchtrittswiderstandes  $R_d$  zu der Kapazität der Phasengrenze  $C_d$  dargestellt. Getrieben durch die unterschiedlichen Konzentrationen der Adatome  $c_{\text{Ad}}(x_i)$  in den lokalen Abschnitten der Elektrodenoberfläche kann ein diffusiver Transport parallel zur Phasengrenze verursacht werden, der eine räumliche Kopplung darstellt.

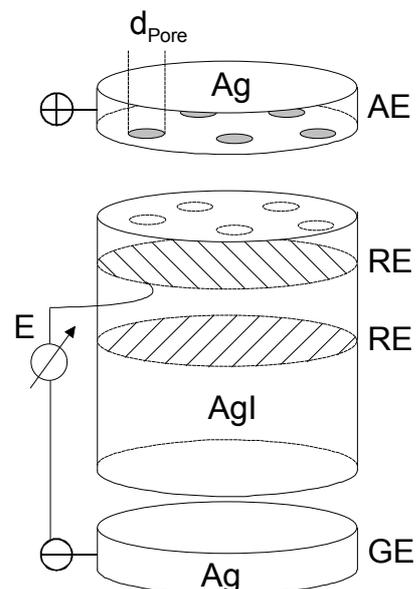
**Abb. (7.1)** Ersatzschaltbild der galvanostatisch belasteten Phasengrenze Metall / Festelektrolyt.

Die anodische Auflösung des Metalls an verschiedenen Positionen auf der Oberfläche ist in Form der Lokalelemente dargestellt. Die Verarmung an Adatomen ist in den Lokalelementen durch die galvanostatische Belastung unterschiedlich hoch.



Um den Einfluß dieser lokalen Kopplung auf die Struktur der Silberanode im Experiment zu klären, sind lokale Potentialmessungen der ionischen Ladungsträger in den Oberflächenbereichen nötig. Während in fluiden Elektrolyten das lokale elektrische Potential der rotierenden Arbeitselektrode Silber mit einer Haber-Luggin-Kapillare abgefragt wurde [FLÄTGEN UND KRISCHER (1995a)], kann an fest | fest-Phasengrenzen das lokal aufgelöste Potential nur durch die direkte Kontaktierung und Einbettung eines Sondenkörpers in das zu messende System erfolgen. Eine mögliche Versuchsanordnung ist in Abb. (7.2) skizziert. Die Potentialmessung im  $\alpha$ -AgI könnte durch parallel angeordnete Silberreferenzelektroden, die in zwei Schichten übereinander angebracht sind, erfolgen. Durch eine tomographische Auswertung könnte die auf der Silberelektrode entstehende Porenstruktur als dreidimensionale Potentiallandschaft im Experiment verfolgt werden.

**Abb. (7.2)** Möglicher experimenteller Aufbau zur Aufklärung raum-zeitlicher Musterbildung der oszillierenden Überspannung während der elektrolytischen Auflösung von Silber in Silberiodid



Im Mittelpunkt weiterer Untersuchungen von fest|fest-Phasengrenzen im Zustand oszillierender Elektrodenkinetik sollten die einzelnen Ladungstransferschritte und Transportprozesse auf inneren Oberflächen des Metalls sein. Dieser Aspekt der Auflösungskinetik berührt die Oberflächenphysik und -chemie und wird durch ein interdisziplinäres Vorgehen leichter verfolgt werden können. Letztendlich kann nur ein besseres Verständnis der mikroskopischen Auflösungsprozesse entscheiden, ob die Struktur der Metallanode nach der elektrolytischen Belastung durch die unterschiedlichen Schritte des Ladungstransfers und die Struktur der beteiligten Festkörper vorgegeben wird oder durch die Kopplung von reaktiven und diffusiven Schritte in einem Prozeß der Musterbildung bestimmt wird.

## 7.2 Literatur zu Kapitel 7

- FLÄTGEN (1995) Flätgen, G. und Krischer, K., A General Model for Pattern Formation in Electrode Reactions ,  
*J. Chem. Phys.* **103** (1995) 5428-36
- FLÄTGEN (1995a) Flätgen, G. und Krischer, K., Accelerating Fronts in an Electrochemical System due to Global Coupling,  
*Phys. Review E* **31** (1995) 3997-4004
- MAZOUZ (1997) Mazouz, N., Krischer, K., Flätgen, G. und Ertl, G., Synchronization and Pattern Formation in Electrochemical Oscillators: Model Calculations,  
*J. Phys.Chem.B* **101** (1997) 2403-10
- MAZOUZ (1997) Mazouz, N., Flätgen, G. und Krischer, K., Tuning the Range of Spatial Coupling in Electrochemical Systems: From Local via Nonlocal to Global Coupling, *Phys. Review E* **55** (1997) 2260-66

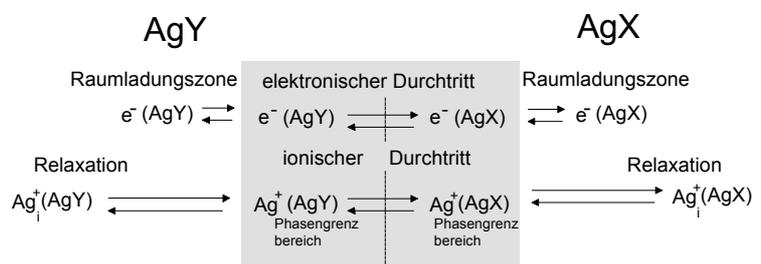
# 8 Das plasma-elektrochemische Wachstum der ionenleitenden Schicht AgX an der Phasengrenze AgX | AgY

8 Das plasma-elektrochemische Wachstum der ionenleitenden Schicht AgX an der Phasengrenze AgX   AgY.....	138
8.1 Experimente zur ionischen Überspannung an der Phasengrenze AgCl   AgBr .....	139
8.2 Elektrochemische Eigenschaften einer Niedertemperaturgasentladung.....	141
8.2.1 Experimenteller Aufbau der Plasmareaktionsapparaturen .....	143
8.2.2 Experimente zur chemischen/elektrochemischen Erzeugung ionenleitender Schichten auf ionenleitenden Substraten.....	147
8.2.3 Morphologie der aufgewachsenen Produktschichten .....	149
8.2.4 Diskussion der plasma-elektrochemischen Experimente.....	152
8.2.5 Literatur zum Kapitel der plasma-elektrochemischen Schichterzeugung .....	157

## 8.1 Experimente zur ionischen Überspannung an der Phasengrenze AgCl | AgBr

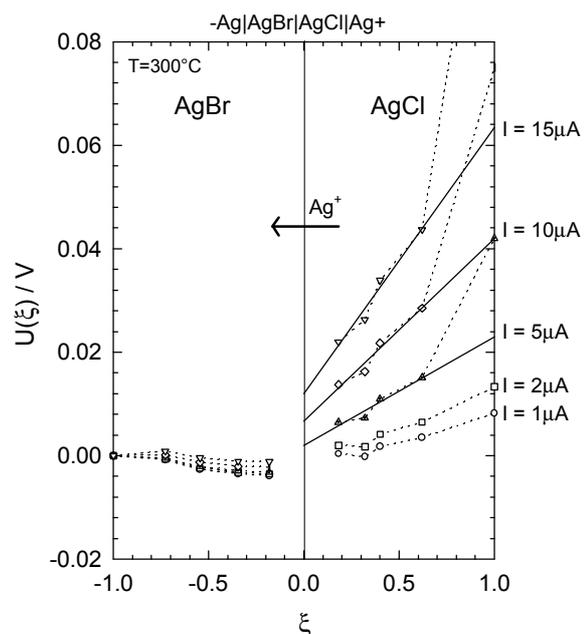
Die Phasengrenze der beiden Silberhalogenide AgY | AgX ist reversibel für den Durchtritt ionischer und elektronischer Ladung (s. Abb. (8.1)). Dem ionischen und elektronischen Ladungstransfer an der Phasengrenze sind hierbei Transport- und Relaxationsprozesse in das Volumen der Festelektrolyte vor- bzw. nachgelagert.

**Abb. (8.1)** Ionischer und elektronischer Durchtritt an der Phasengrenze AgX | AgY, sowie vor- und nachgelagerte Transportprozesse in den Fest-elektrolyten



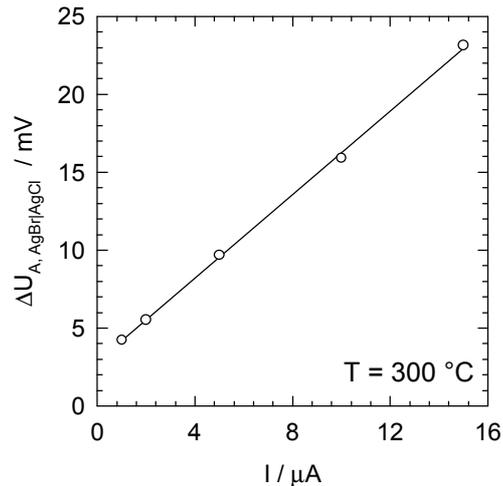
Der ionische Durchtritt an der Phasengrenze AgBr | AgCl ist mit einer Überspannung  $\Delta U_A$  verbunden. Abb. (8.2) zeigt entsprechende Messungen der elektrochemischen Potentiale der Silberionen in der Überführungskette  $-\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{AgCl} | \text{Ag}^+$  zur Bestimmung von  $\Delta U_A$ .

**Abb. (8.2)** Gemessene lokale elektrochemische Potentiale der Silberionen in der Überführungskette  $-\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{AgCl} | \text{Ag}^+$  aus [ROSENKRANZ UND JANEK (1995)]



Die Überspannung  $\Delta U_A$  an der Phasengrenze AgCl | AgBr steigt linear mit zunehmender Strombelastung  $I$  an und ergibt eine Austauschstromdichte von  $i_0 = 0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (s. Abb. (8.3)).

**Abb.(8.3)** Strom-Spannungskennlinie des ionischen Durchtritts an der Phasengrenze AgBr | AgCl



Ein grundsätzliches Problem der Untersuchung von fest | fest-Phasengrenzen ist die Auswirkung der Präparationsmethode auf die Struktur der Phasengrenze und damit auf den Phasengrenzwiderstand für den elektrochemischen Ladungstransfer. Die in Abb. (8.2) vorgestellten Potentialmessungen erfolgten an einer fest|fest-Phasengrenze, die durch das Zusammensintern zweier Einkristalle präpariert wurde. Die Aussagekraft der Ergebnisse ist auf diese Herstellungsmethode limitiert.

Durch plasma-elektrochemische Abscheidung der ionenleitenden Schicht AgX auf dem ionenleitenden Substrat AgY sollte eine möglichst wohldefinierte fest | fest-Phasengrenze erzeugt werden, deren Präparation sich nur geringfügig auf den ionischen Phasengrenzwiderstand und damit auf die Höhe der Überspannung auswirkt.

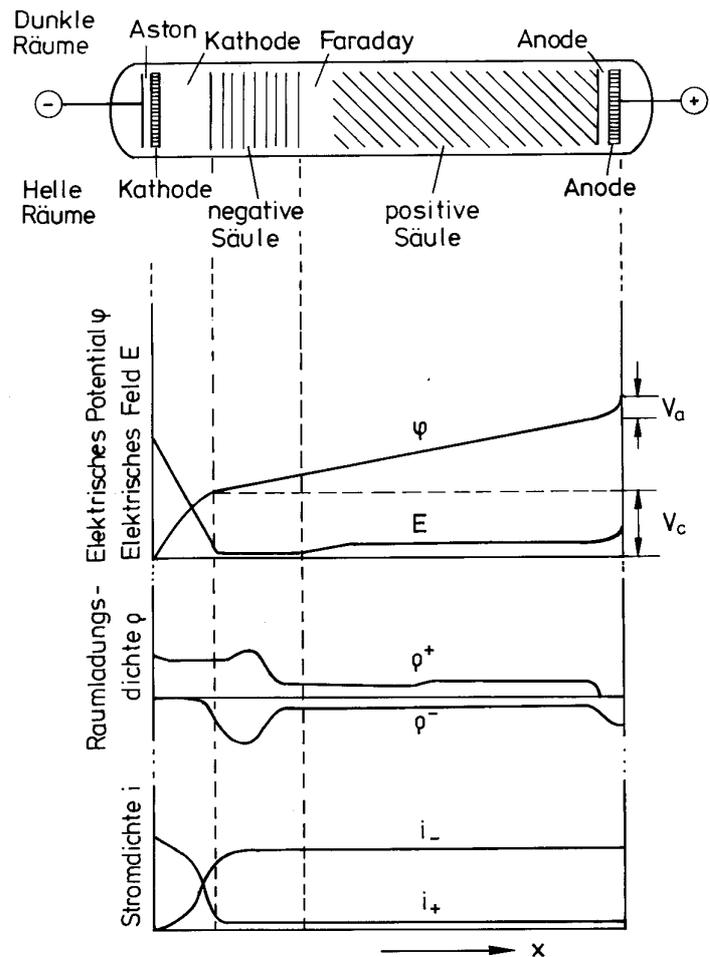
In der Literatur finden sich nur zwei Beispiele zur Erzeugung ionenleitender Schichten mit Hilfe plasma-elektrochemischen Wachstums [OGUMI (1995), UCHIMOTO (1994)]. In diesen Arbeiten wurde von OGUMI (1995) über das Schichtwachstum von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) auf Zirkonoxid und von UCHIMOTO (1994) über das Wachstum von  $\beta$ -Silberiodidschichten auf einem silberionenleitenden Glas berichtet.

Im Folgenden soll auf die Erzeugung von Niedertemperaturgasentladungen und deren Anwendung zur Präparation von fest | fest-Phasengrenzen, sowie die Charakterisierung von Gasentladungen als leitende Medien in Kontakt mit Festelektrolyten eingegangen werden.

## 8.2 Elektrochemische Eigenschaften einer Niedertemperaturgasentladung

a) Gleichspannungsinduzierte Gasentladung (DC-Glimmentladung): In einer DC-Glimmentladung werden von der Kathode emittierte Elektronen im elektrischen Feld der Entladungszone ( $E \approx 100 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1} - 200 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) bei einem typischen Druck des Reaktionsgases von  $p = 200 \text{ Pa}$  beschleunigt, bis die kinetische Energie der Elektronen  $E_{\text{kin}}$  ausreicht, um in der negativen Säule durch Kollision mit dem elektronegativen Reaktionsgas Ionisations- und Anregungsprozesse (intensives Leuchten) auszulösen ( $E_{\text{kin}} = 2.6 \text{ eV} - 3.0 \text{ eV}$  zur Ionisation des Elementgases Brom). In der Faraday'schen Dunkelzone werden die durch Kollision abgebremsten Elektronen erneut beschleunigt, bis im Bereich der positiven Säule erneut  $E_{\text{kin}} \geq E_{\text{ion}}$  gilt (s. Abb. (8.4)). Der Stromfluß über die Entladungsstrecke der Niedertemperaturgasentladung wird fast ausschließlich von Elektronen getragen ( $t_{e^-} \approx 1$ ), wodurch sich das Reaktionsgas entsprechend dem niedrigen Ionisationsgrad ( $\gamma \approx 10^{-5}$ ) kaum erhitzt. Durch den niedrigen Ionisationsgrad dieses Prozesses ist die Ladungsträgerdichte ( $\rho = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) entsprechend niedrig und mit einer mittleren elektrischen Beweglichkeit der Ladungsträger  $u_i$  ergibt sich die mittlere Plasmaleitfähigkeit von  $\sigma = 10^{-6} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Die lokale Verteilung der Ladungsträger ist inhomogen. Es bilden sich vor den Elektroden Raumladungen  $\rho$ . Da sich trotz der hohen Elektronentemperatur ( $T = 10^4 \text{ K}$ ) das Neutralgas (nicht ionisiertes Reaktionsgas) kaum erwärmt, ist bei der Erzeugung ionenleitender Schichten eine zusätzliche Heizung des Substrates und der Produktschicht erforderlich, um in den Festelektrolyten für eine ausreichende ionische Leitfähigkeit zu sorgen.

**Abb. (8.4)** Gleichspannungs-induzierte Glimmentladung in Bromgas mit der Ausdehnung der einzelnen Entladungszonen und dem schematisierten Verlauf des elektrischen Potentials  $\varphi$



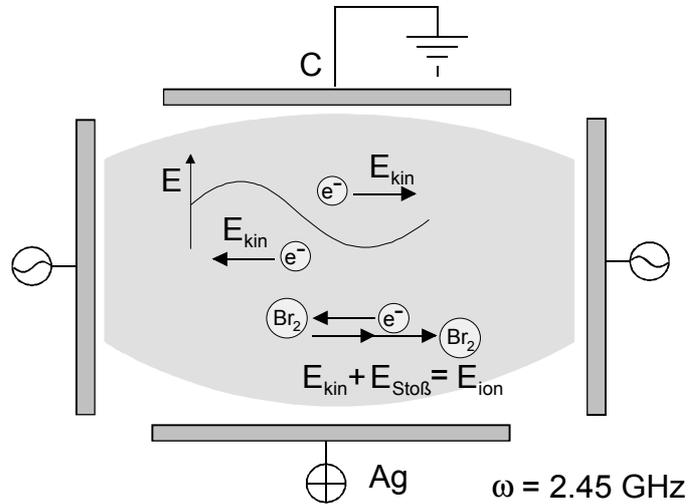
Die Ladungsträger in einer DC-Glimmentladung werden über das an den Elektroden anliegende elektrische Feld  $E$  erzeugt. Daher sind die Transporteigenschaften des Reaktionsmediums an die Elektrodenkinetik bzw. den äußeren Stromkreis gekoppelt und eine voneinander unabhängige Variation der Ladungsträgerdichte  $\rho$  und der Elektrodenprozesse an der Phasengrenze Plasma | Festelektrolyt ist nicht möglich.

b) Hochfrequenzinduzierte Gasentladung: Hochfrequenzgasentladungen werden über die Beschleunigung der beweglichen Plasmaladungsträger (vorwiegend Elektronen) im elektrischen Wechselfeld stabilisiert (Mikrowellenentladung:  $\omega = 2.45 \text{ GHz}$ ,  $E = 30 \text{ V/cm}$ ). Dabei werden die freien Elektronen durch das elektrische Feld auf eine kinetische Energie von ca.  $E_{\text{kin}} = 0.3 \text{ eV}$  innerhalb einer Schwingungsperiode des Wechselfeldes beschleunigt. Nur die Elektronen, denen mit einem elastischen/teilelastischen Stoß mit dem Neutralgas eine Überlagerung der Beschleunigung aus dem elektrischen Wechselfeld  $E$  widerfährt, können über die Ionisationsenergie des Reaktionsgases  $E_{\text{ion}}$  beschleunigt werden und eine Ionisation

bewirken (s. Abb. (8.5)). Die Energieübertragung des Wechselfeldes erfolgt dabei mittels geeigneter Antennen, die das Gas „elektrodenlos“ anregen.

**Abb. (8.5)** Durch Mikrowelleninduktion erzeugte Bromgasentladung mit dem elektrischen Wechselfeld  $E$ , der kinetischen Energie der Elektronen  $E_{kin}$  und der Ionisation des Reaktionsgases bei Erreichen der Ionisationsenergie  $E_{ion}$ .

Eine Gleichspannung wird zur kontrollierten Drift der erzeugten Ladungsträger überlagert.

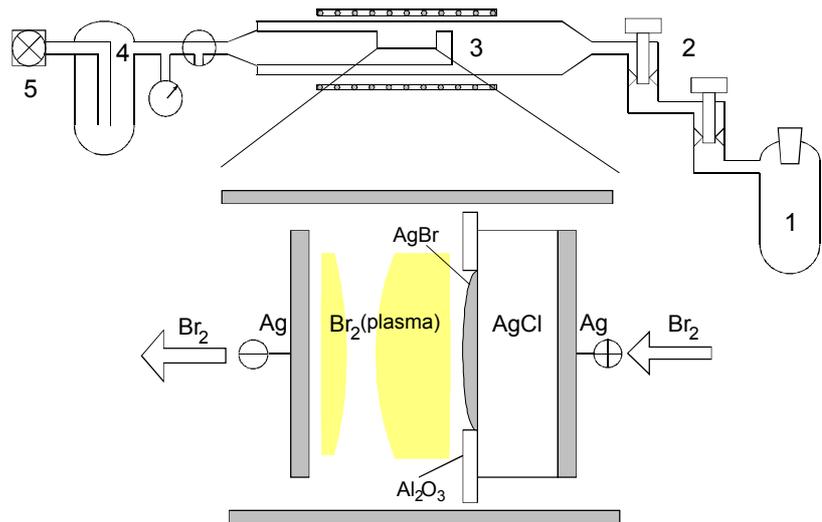


Mit separaten Elektroden kann eine Drift der erzeugten Ladungsträger im Reaktionsraum erzeugt werden. Gegenüber der Glimmentladung bietet die Hochfrequenzentladung die Möglichkeit, die elektrische Drift der Ladungsträger von den Transporteigenschaften des Elektrolyten zu trennen. Die Leistung, die in ein Hochfrequenzplasma eingespeist wird, übersteigt deutlich die Leistungsaufnahme der DC-Glimmentladung. Daraus ergibt sich ein höherer Ionisationsgrad und eine höhere Leitfähigkeit der Hochfrequenzentladung gegenüber der DC-Glimmentladung.

### 8.2.1 Experimenteller Aufbau der Plasmareaktionsapparaturen

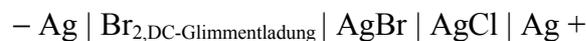
In Abb. (8.6) und Abb. (8.8) sind die DC-Glimm- und die Hochfrequenzentladungsapparatur gezeigt. Abb. (8.6) zeigt die Ausführung für eine gleichspannungsinduzierte Glimmentladung.

**Abb. (8.6)** Versuchsaufbau einer Glimmentladungsapparatur mit Bromvorratsbehälter 1, Young-Ventilen 2, Reaktionskammer 3, Kühlfalle 4 und Ölrotationspumpe 5



In der zylinderförmigen Entladungskammer wurden zwei Silberbleche (8mm·5mm·0.05mm) im Abstand von  $d = 5$  cm positioniert. Auf der Silberanode wurde ein Silberchlorideinkristall (8 mm · 8 mm · 4 mm) mit Leitsilber befestigt und mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Maske überdeckt. In der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Maske befand sich eine quadratische Bohrung (4 mm · 4 mm), durch die die Glimmentladung auf der Oberfläche des Silberchloridsubstrates fokussiert wurde. Außerdem schirmte die Maske die Silberanode gegen eine elektronische Kurzschlußleitung zur DC-Glimmentladung ab.

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Maske wurde mechanisch durch einen Glasstempel gegen das Substrat gedrückt. Über den Probenhalter wurde ein abgeschirmtes Ni | NiCr-Thermoelement zugeführt und die Reaktionskammer von außen durch einen Widerstandsofen geheizt. Mit einer Ölrotationspumpe wurde die Reaktionskammer auf einen Druck von  $p = 260$  Pa evakuiert und über den Widerstandsofen auf eine Temperatur von  $T = 300$  °C aufgeheizt. Ein kontinuierlicher Bromfluß von  $800 \text{ cm}^3/\text{h}$  wurde eingeregelt. Eine Klemmenspannung von  $E = 800$  V führte zur Zündung der Glimmentladung, die im Anodenraum gelblich-grün gefärbt war und im Kathodenraum rötlich-blau erschien. Zwischen den beiden Entladungszonen war der dunkle Faraday-Raum deutlich zu erkennen. Nach der Zündung der Glimmentladung war eine Spannung von  $E = 600$  V ausreichend, um die Glimmentladung aufrechtzuerhalten. Über die elektrochemische Kette

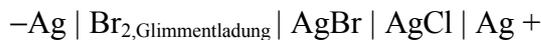


konnte ein Stromfluß zwischen  $I = 0.5 \text{ mA} - 1 \text{ mA}$  gemessen werden, der durch die Geometrie des Reaktionsraumes beeinflußt wurde. In einem typischen Experiment blieb die Leistungsaufnahme des Gleichspannungsplasmas unter  $P = 1 \text{ Watt}$ .

Der Einsatz einer Gleichspannungsentladung zur Erzeugung der Glimmentladung bringt in diesem Modellsystem folgende Nachteile mit sich:

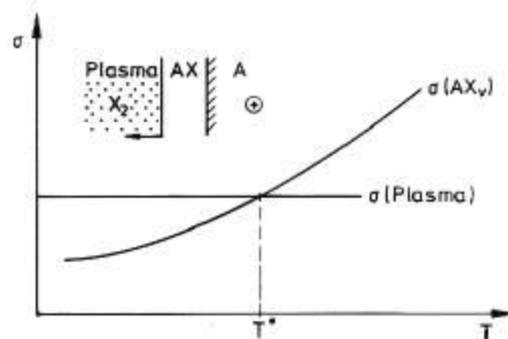
Zum einen kann durch Sputtereffekte das Metall der im Reaktionsraum angebrachten Elektroden in die Produktschicht gelangen. Desweiteren sollte im Experiment die Wachstumsmorphologie der Produktschicht aus AgBr untersucht werden, die durch die Temperatur des Reaktionsraumes entscheidend beeinflußt wird: Für die Stabilität der wandernden Phasengrenze  $\text{Br}_{2,\text{plasma}} | \text{AgX}$  wurde als entscheidender Parameter das Verhältnis der Leitfähigkeiten von  $\sigma(\text{Br}_{2,\text{plasma}})$  zu  $\sigma(\text{AgX})$  angenommen. Die ionische Leitfähigkeit der Festelektrolyte AgBr und AgCl hängt über das Frenkelgleichgewicht und die elektrische Defektbeweglichkeit  $u_i$  exponentiell von der Temperatur ab, während die elektrische Leitfähigkeit der DC-Glimmentladung unabhängig von der Temperatur ist (s. Abb. (8.7)).

Der elektrische Widerstand der elektrochemischen Kette



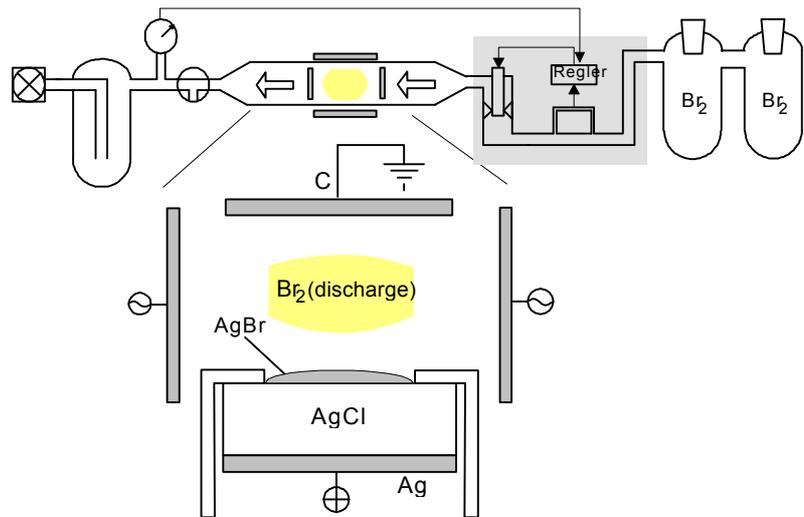
wird mit der Temperaturverringerung zu groß, um die Entladung zu zünden. Daher wurde eine von der Ladungsträgererzeugung getrennte elektrochemische Kette in den Tieftemperaturexperimenten mit Hilfe einer Hochfrequenzentladung nötig.

**Abb. (8.7)** Verhältnis der ionischen Leitfähigkeit des Festelektrolyten zur elektrischen Leitfähigkeit des Plasmas aus [JANEK (1997)]



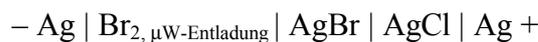
In Abb. (8.8) ist der Aufbau einer mikrowelleninduzierten Glimmentladung gezeigt. Die Entladung wird mittels eines Hochspannungsfunken gezündet. Die Gasentladung wird mit Hilfe des Mikrowellengenerators aufrechterhalten, der die Entladung durch geeignete Elektroden überträgt.

**Abb. (8.8)** Versuchsaufbau für die mikrowelleninduzierte Gasentladung von Brom. Die Kontrolle des Gasflusses erfolgt über Massendurchflußregler

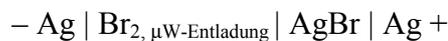


Wie im Fall der Gleichspannungsglimmentladung erscheint die Bromentladung gelblich-grün. Die Probenheizung erfolgte durch die Abwärme der Mikrowellenentladung. Der Probenhalter wurde in einigen Experimenten gekühlt. Bei einer typischen Halogenentladung bei  $p = 200$  Pa wurde eine Leistung von  $P = 40$  Watt in das Plasma eingespeist.

Durch Einsatz von Massendurchflußreglern konnte ein exakter Druck im Reaktionsraum eingestellt werden und über die Ansteuerung mehrerer Massendurchflußregler das Mischungsverhältnis von Reaktionsgas zu Trägergas (Inertgas) eingestellt werden. Über die elektrochemische Kette



bzw.

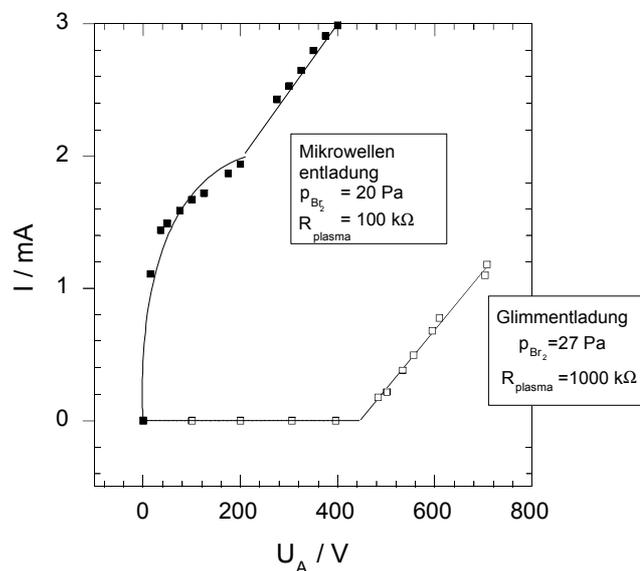


wurde im folgenden ein Spannung von  $U_{\text{pol}} = 200$  V eine Stromstärke von  $I = 1$  mA gemessen, womit sich eine um den Faktor 10 höhere elektrische Leitfähigkeit der mikrowelleninduzierten Glimmentladung gegenüber der gleichspannungsinduzierten Glimmentladung ergibt.

Die grundlegenden Unterschiede der Ladungsträgererzeugung von Mikrowellen- und gleichspannungsinduzierter Entladung sind in den Strom-Spannungskennlinien wiederzufinden (s. Abb. (8.9)). Die Glimmentladung zündet bei einer Klemmenspannung von ca.  $U_{\text{pol}} = 500$  V. Mit zunehmender Spannung steigt die Stromdichte über die elektrochemische Kette  $+\text{Pt} \mid \text{Br}_2, \text{DC-Glimmentladung} \mid \text{AgBr} \mid \text{Ag} -$  linear an. Der Widerstand der Glimmentladung ergibt sich

zu  $R \cong 1000 \text{ k}\Omega$ . In der Mikrowellenentladung sind Ladungsträgererzeugung und Stromfluß über die Kette voneinander entkoppelt. Die eingespeiste Leistung von  $P = 50 \text{ Watt}$  erzeugt im Entladungsraum eine konstante Ladungsträgermenge, die bei einer überlagerten Gleichspannung zu einem Stromfluß führt. Durch die begrenzte Anzahl an ionisierten Gaspunkten resultiert ein Grenzstrom. Wird eine Klemmenspannung von  $U_A = 200 \text{ V}$  erreicht, so steigt der Strom durch die Überlagerung einer Glimmentladung linear mit zunehmender Spannung an. Die differentielle Zunahme des Stromflusses  $dI$  mit der Spannung  $dU_A$  entspricht der einer DC-Glimmentladung (s. Abb. (8.9)).

**Abb. (8.9)** Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien von gleichspannungsinduzierter und mikrowelleninduzierter Bromgasentladung



## 8.2.2 Experimente zur chemischen/elektrochemischen Erzeugung ionenleitender Schichten auf ionenleitenden Substraten

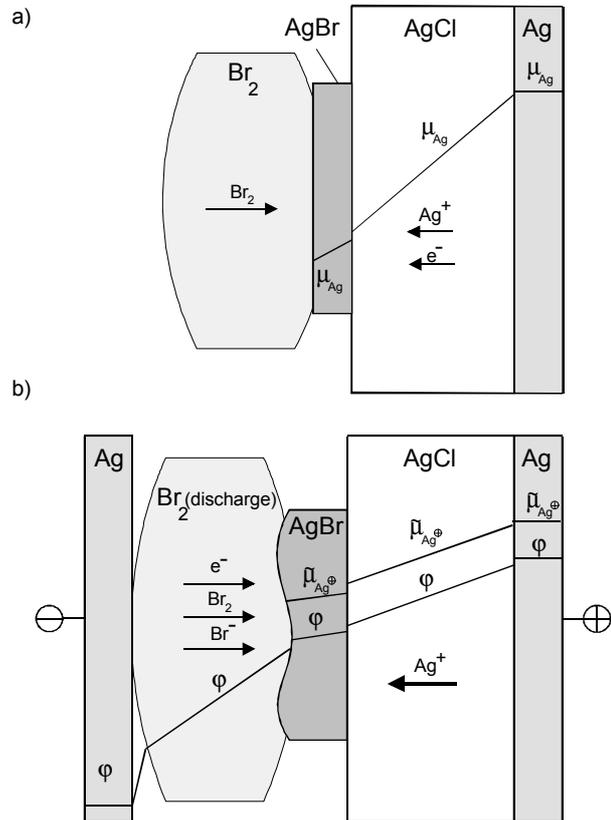
Chemische Anlaufschicht von AgY auf AgX: Wird ein binärer Kristall AgX in einen Gradienten seiner Komponentenpotentiale,  $\nabla\mu_{\text{Ag}}$  oder  $\nabla\mu_{\text{Br}}$ , gebracht, so diffundiert die mobile Komponente Silber im Gradienten ihres chemischen Potentials,  $\nabla\mu_{\text{Ag}}$  (s. Abb. (x.69)). Dabei werden die ionischen und elektronischen Ladungsträger ( $\text{Ag}^+$ ,  $e^-$ ) im Gradienten ihrer elektrochemischen Potentiale,  $\tilde{\mu}_i$ , zur Phasengrenze  $Y_{2,\text{gas}} | \text{AgX}$  getrieben. Durch die Elektroneutralitätsbedingung sind die Teilflüsse aneinander gekoppelt ( $j_{\text{Ag}^+} = j_{e^-}$ ) und die Anlaufgeschwindigkeit ist durch den Fluß der elektronischen Minoritätsladungsträger ( $j_{e^-}$ ) limitiert. Sofern der Transport elementaren Silbers entlang der Korngrenzen vernachlässigt

werden kann, kann mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit die Geschwindigkeit der wandernden  $Y_{2,\text{gas}} | \text{AgY}$ -Phasengrenze zu  $\Delta x / \Delta t \cong 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  abgeschätzt werden. Die äußere Phasengrenze sollte hierbei morphologisch stabil bleiben (s. Abb. (8.10a)).

**Abb. (8.10)** Schematische Darstellung zweier Wachstumsversuche von AgBr-Schichten auf AgCl-Substraten.

a) Chemische Umsetzung von AgCl mit Brom: Das Wachstum der AgBr-Schicht verläuft morphologisch stabil

b) Plasma-elektrochemische Abscheidung von AgBr auf AgCl: Das Wachstum der AgBr-Schicht verläuft instabil, entsprechend der geringeren Leitfähigkeit des Plasmas gegenüber der aufwachsenden AgBr-Schicht



In der plasma-elektrochemischen Abscheidung von AgY auf AgX (s. Abb. (8.10b)) werden die Ladungsträger durch den Gradienten des elektrischen Potentials  $\phi$  über die elektrochemische Kette  $-\text{Ag} | Y_{2,\text{DC-Glimmentladung}} | \text{AgX} | \text{Ag} +$  getrieben. Die kathodisch polarisierte Grenzfläche  $Y_{2,\text{DC-Glimmentladung}} | \text{AgX}$  ermöglicht als „berührungsfreie Elektrode“ den elektronischen Durchtritt [JANEK (1997)]. Die Silberionen werden von der Silberanode durch das ionenleitende Substrat AgX gezogen. An der Phasengrenze  $Y_{2,\text{Glimmentladung}} | \text{AgX}$  reagieren die Silberionen mit geladenen (und neutralen) Glimmentladungsteilchen (Elektronen, Halogenanionen und molekularem Halogengas) zu AgY. Da der Elektronenfluß über die Halogenentladung getragen wird, ist die Anlaufgeschwindigkeit nicht mehr limitiert durch die chemische Diffusion des Silbermetalls durch das Silberhalogenid, sondern durch die elektronische Leitfähigkeit der Glimmentladung.

### 8.2.3 Morphologie der aufgewachsenen Produktschichten

Die ionischen Ladungsträger der Silberhalogenide werden durch die Drift im elektrischen Feld der DC-Glimmentladung und im Gradienten des chemischen Komponentenpotentials des Silbers zur Phasengrenze  $Y_{2,DC\text{-Glimmentladung}} | \text{AgY}$  getrieben. Um den Anteil der durch chemische Diffusion entstandenen Produktschicht von der plasma-elektrochemischen Schichtbildung zu separieren, wurde in einem Blindexperiment die Reaktivität des AgCl-Substrates gegen die Bromatmosphäre von  $p = 200 \text{ Pa}$  bei einer Temperatur von  $T = 300 \text{ °C}$  getestet. Aufgrund der Transporteigenschaften des AgBr kann die Schichtbildung durch chemische Diffusion nach einer Zeit von  $t = 60 \text{ min}$  zu  $d = 1.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$  abgeschätzt werden. Auf dem AgCl-Substrat war entsprechend kein Reaktionsprodukt zu erkennen.

Die plasma-elektrochemisch abgeschiedene Produktschicht kristallisiert in Form einer hellgelben Schicht auf der Oberfläche und konnte anhand von Röntgenpulverdiffraktometrie und energiedispersiver Röntgenanalyse als AgBr identifiziert werden. Abb. (8.11) zeigt das Anfangsstadium einer plasma-elektrochemisch erzeugten Schicht von AgBr auf einem einkristallinen AgCl-Substrat.

Das Produkt kristallisiert in kleinen Keimen auf der Oberfläche (1). Ausgehend von diesen Keimen wächst eine geschlossene Schicht auf (2). Die weitere Abscheidung auf dieser Schicht führt zu einer Aufrauung der Oberfläche mit einer zerklüfteten Struktur (3). Auf dieser Struktur wachsen kolumnare Strukturen von  $3 \text{ }\mu\text{m} - 4 \text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser auf (4).

**Abb. (8.11)** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines AgCl Einkristalls mit aufgewachsenem AgBr in einem frühen Stadium der Abscheidung

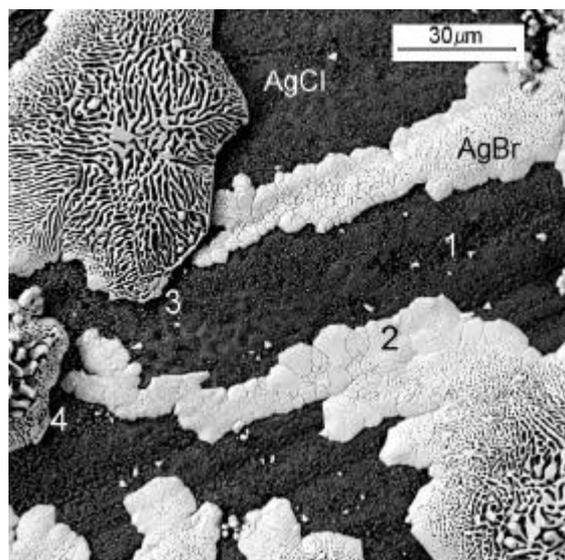
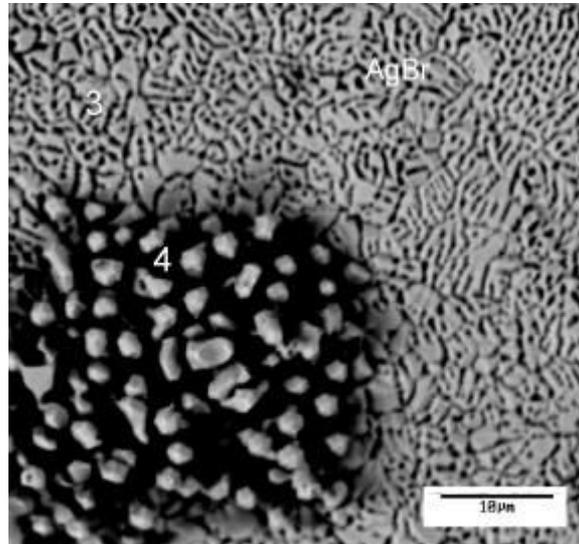


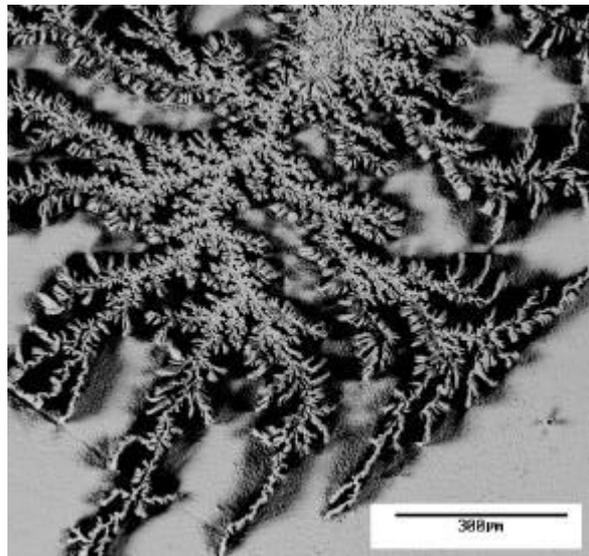
Abb. (8.12) zeigt im Detail die zerklüftete Struktur (3) und kolumnare Strukturen (4) der aufgewachsenen AgBr-Schicht.

**Abb. (8.12)** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der aufgewachsenen Struktur von AgBr mit der zerklüfteten Struktur (3) und kolumnare Kristalliten (4)



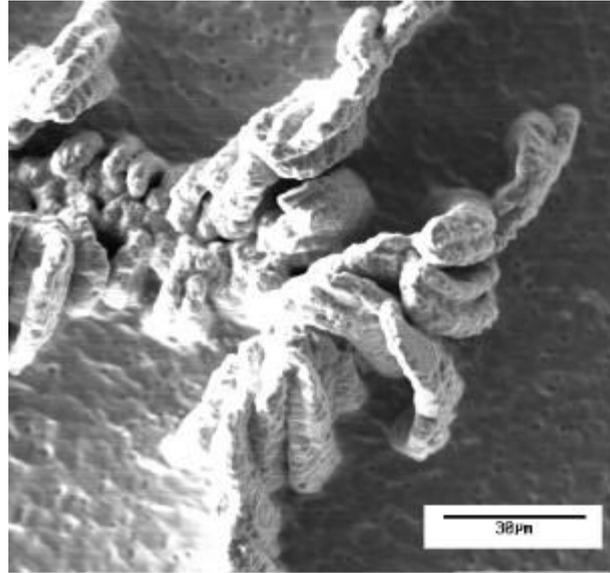
Das instabile Wachstum der Produktschicht zeigte sich auch in den Versuchen, eine Schicht von AgCl auf einem AgCl-Substrat aufzuwachsen. Hierbei bildeten sich fraktale Strukturen aus (s. Abb. (8.13)).

**Abb. (8.13)** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines AgCl Einkristalls mit aufgewachsenem AgCl in einer dendritischen Struktur



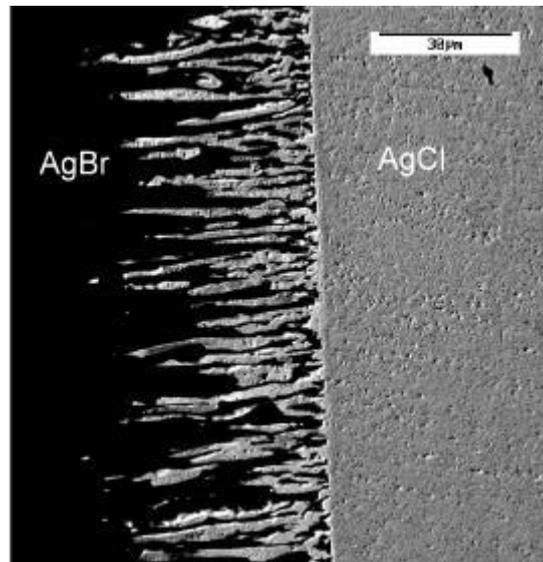
Diese dendritischen Strukturen setzen sich aus einzelnen kolumnaren Strukturen aus AgCl zusammen (s. Abb. (8.14)).

**Abb. (8.14)** REM-Aufnahme des AgCl Substrates mit dendritisch aufgewachsenem AgCl; Detailvergrößerung aus Abb. (8.13)



Die aufgewachsene Schicht aus AgBr ist hochporös und hat nach einer Reaktionszeit von  $t = 82$  min einen Durchmesser von  $d = 40 \mu\text{m}$ . Abb. (8.15) zeigt den Längsschnitt durch das AgCl-Substrat und die aufgewachsene AgBr-Schicht. Aufgrund der geflossenen Ladungsmenge hätte bei einer Stromstärke von  $I = 0.5 \text{ mA}$  die Schichtdicke  $d = 30 \mu\text{m}$  betragen sollen. Dieser Unterschied erklärt sich durch die hohe Porosität der Produktschicht.

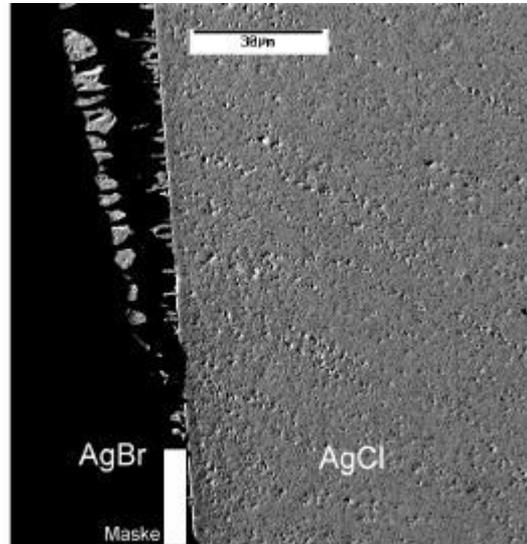
**Abb. (8.15)** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnittes eines AgCl Einkristalls (rechts) mit aufgewachsenen Struktur von AgBr (links). Das Wachstum der AgBr-Schicht verläuft morphologisch instabil



Die ursprüngliche Oberfläche des Substrates AgCl wird beim plasma-elektrochemischen Aufwachsen von AgBr nicht vom Bromplasma zerstört. Abb. (8.16) zeigt einen Längsschnitt durch den Randbereich der Reaktionszone auf der AgCl-Oberfläche. Die AgCl-Oberfläche

unter der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Maske ist von der plasma-elektrochemischen Umsetzung unberührt und gibt eine Referenz für die Lage der  $\text{AgBr} | \text{AgCl}$ -Phasengrenze im Bereich der Reaktionszone.

**Abb. (8.16)** Querschnittes eines  $\text{AgCl}$  Einkristalls (rechts) mit aufgewachsenen Struktur von  $\text{AgBr}$  (links) (vergl. Abb. (8.15)). Der Randbereich der Abscheidung zeigt im unteren Bildteil die unberührte  $\text{AgCl}$  Oberfläche.



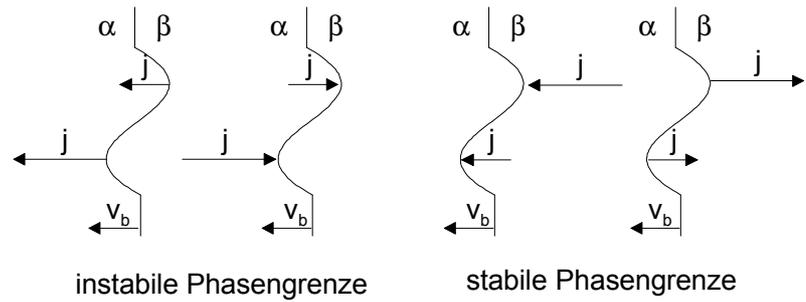
## 8.2.4 Diskussion der plasma-elektrochemischen Experimente

Die Experimente zeigen, daß mit Hilfe plasma-elektrochemischer Abscheidung ionenleitende Schichten auf ionenleitenden Substraten erzeugt werden können. Die Morphologie dieser aufgewachsenen Schichten ist hochporös.

### 8.2.4.1 Morphologische Stabilität der wandernden $\text{Br}_2 | \text{AgBr}$ -Phasengrenze:

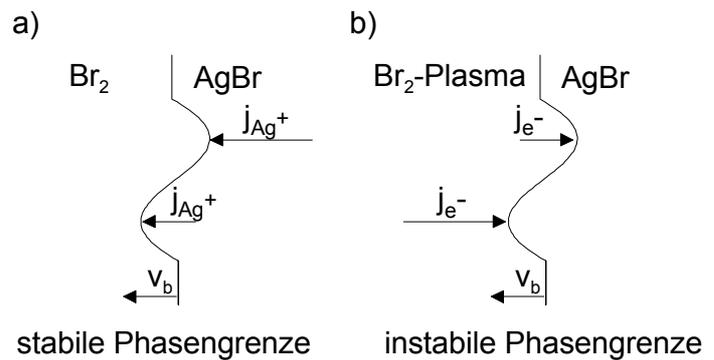
Die morphologische Stabilität einer wandernden Phasengrenze kann durch die Betrachtung der Bewegungsrichtung der Phasengrenze  $v_b$  und der Richtung der Teilchenflüsse  $j$ , die die Bewegung der Phasengrenze kontrollieren, verstanden werden (s. Abb. (8.16)) [SCHMALZRIED (1995)]. Zeigt der Geschwindigkeitsvektor  $v_b$  der Phasengrenze in die Phase, die den geschwindigkeitsbestimmenden Teilchenfluß beherbergt, so sollte sich die Phasengrenze morphologisch instabil bewegen (s. Abb. (8.16a) und Abb. (8.16.b)).

**Abb. (8.17)** Stabilitätskriterien für eine wandernde Phasengrenze (Geschwindigkeitsvektor  $v_b$  und reaktiver Teilchenfluß  $j$ )  
aus SCHMALZRIED(1995)



In der chemischen Anlaufkinetik nach WAGNER (1933) wird ein AgCl-Kristall in einen Aktivitätsgradienten der Metallkomponente gebracht. Es werden die gekoppelten ionischen und elektronischen Ladungsträger durch die treibende Kraft ( $\nabla\mu_{Ag}$ ) zur Phasengrenze AgX | Y<sub>2</sub>(gas) getrieben (s. Abb. (8.10a)). Der Geschwindigkeitsvektor  $v_b$  der äußeren Phasengrenze ist dabei in die Gasphase gerichtet (s. Abb. (8.18a)), und das Kriterium einer morphologisch stabilen Grenzfläche ist erfüllt.

**Abb. (8.18)** Vergleich der morphologischen Stabilität der wandernden Br<sub>2</sub>|AgBr Phasengrenze in (a) dem chemischen Anlaufexperiment und (b) der plasma-elektrochemischen Schichterzeugung

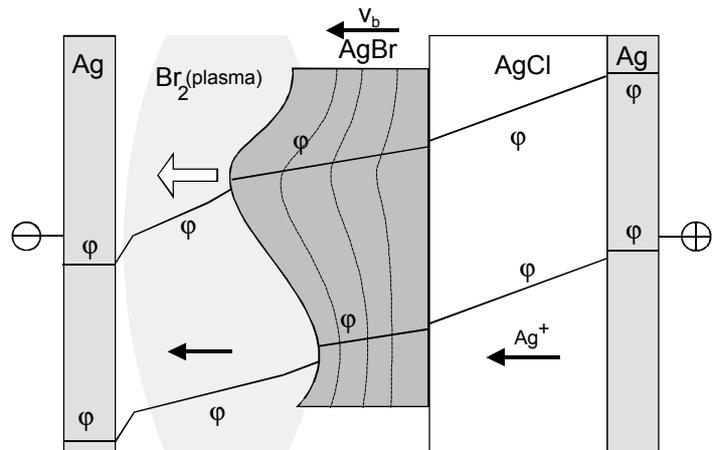


Im Fall der plasma-elektrochemisch wachsenden AgBr-Schicht (s. Abb. (8.18b)) sind die ionischen Transporteigenschaften der Silberhalogenide für die Betrachtung der Stabilität der wandernden Phasengrenze Br<sub>2,plasma</sub> | AgBr entscheidend. Bei einer Reaktionstemperatur von  $T = 300$  °C limitiert der Fluß der elektronischen Ladungsträger im Br<sub>2</sub>-Plasma die Bewegung der Phasengrenze Br<sub>2,plasma</sub> | AgBr. Da die Br<sub>2,plasma</sub>-Phase den geschwindigkeitsbestimmenden Teilchenfluß beherbergt, wächst die Produktschicht in Richtung der langsameren Reaktionsteilnehmer und die Br<sub>2,plasma</sub> | AgBr-Phasengrenze bewegt sich morphologisch instabil. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten von Br<sub>2,plasma</sub>-Phase zu AgBr-Produktschicht zeigt sich in den Gradienten des elektrischen Potentials  $\phi$  über die elektrochemische Kette - Ag | Br<sub>2,plasma</sub> | AgBr | AgCl | Ag + (s. Abb. (8.19)).

**Abb. (8.19)** Verlauf des elektrischen Potentials  $\phi$  über die plasma-elektrochemische Kette



Die  $Br_2$ -Plasma-Phase zeigt eine geringere elektrische Leitfähigkeit gegenüber der ionisch leitenden Produktschicht

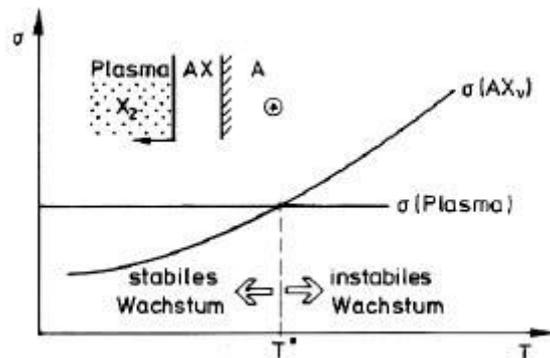


Durch die niedrigere Leitfähigkeit des Plasmas gegenüber dem Silberhalogenidsubstrat verläuft der Gradient des elektrischen Potentials  $\phi$  an hervortretenden Positionen auf der Substratoberfläche steiler als in den Tälern der Struktur. Der Gradient des elektrischen Potentials,  $\nabla\phi$ , ist die treibende Kraft für die geschwindigkeitsbestimmenden Ladungsträgerspezies, die Elektronen. Dadurch verläuft das Wachstum der AgBr-Schicht an diesen Positionen wesentlich schneller als in den Tälern der Struktur und das Wachstum der Schicht wird instabil.

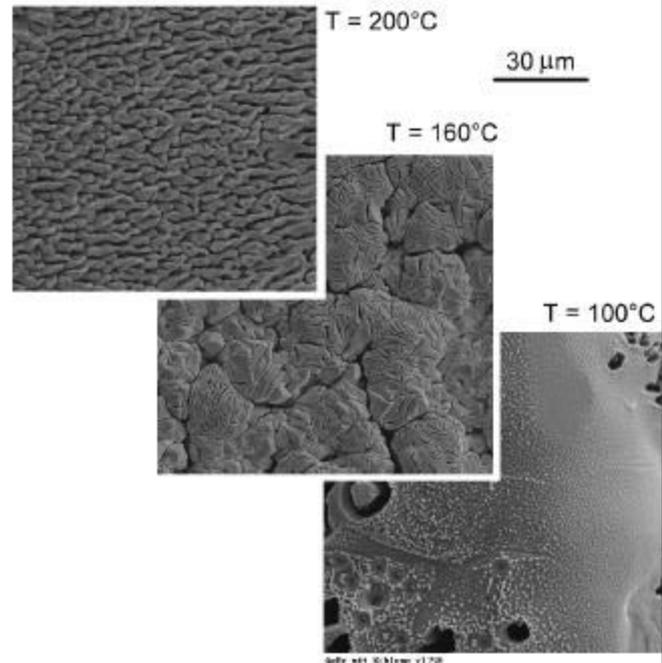
Wenn die ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten AgBr erhöht wird, so verschiebt sich das Verhältnis der Leitfähigkeiten an der Phasengrenze  $Br_{2-plasma}|AgBr$  zugunsten der ionischen Leitfähigkeit und die Phasengrenze sollte morphologisch stabil wandern. Bei einer Reaktionstemperatur von  $T = 160\text{ °C}$  unterschreitet die ionische Leitfähigkeit  $\sigma_{AgY}$  des AgBr die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{Plasma}$  des Brom-Plasmas (s. Abb. (8.20)).

**Abb. (8.20)** Skizze des Verhältnisses der ionischen Leitfähigkeit des Festelektrolyten zur elektrischen Leitfähigkeit des Plasmas. Die morphologische Stabilität der wandernden Phasengrenze  $Br_{2-plasma}|AgBr$  wird durch das Verhältnis der Leitfähigkeiten bestimmt.

[aus JANEK (1997)]



Die plasma-elektrochemische Bildung von AgBr auf Ag ergibt bei einer Temperatur von  $T \cong 100 \text{ }^\circ\text{C}$  eine geschlossene Schicht von AgBr (s. Abb. (8.21)).



**Abb. (8.21)** REM-Aufnahme der plasma-elektrochemisch erzeugten AgBr-Schicht auf einem Ag-Substrat bei  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C} - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
[aus PLAGGENBORG (1996)]

Mit abnehmender Reaktionstemperatur  $T$  wächst eine geschlossenerere Produktschicht auf.

#### 8.2.4.2 Mögliche Nebenreaktionen an der $\text{Br}_{2,\text{plasma}}|\text{AgBr}$ -Phasengrenze

Das in den oben beschriebenen Experimenten auftretende instabile Wachstum der  $\text{Br}_{2,\text{plasma}}|\text{AgBr}$ -Phasengrenze kann mit einfachen morphologischen Betrachtungen erklärt werden. Es können jedoch bei der plasma-elektrochemischen Abscheidung von AgBr auf Ag Nebenreaktionen auftreten, deren Wirkung auf die Morphologie der Produktschicht hier abgeschätzt werden soll:

a) Zersetzung des Produktes durch Elektronenbeschuß aus der Glimmentladung:

Das Auftreffen der hochbeweglichen Plasma-Elektronen auf die Produktschicht von AgBr mit kinetischen Energien im Bereich von  $E_{\text{kin}} = 1 \text{ eV} - 10 \text{ eV}$  [BOENIG (1988)] kann auf der Oberfläche eine Spaltung der Silber-Brom-Bindung (mit einer Bindungsenergie von  $E_{\text{kristallisation}} = 2.6 \text{ eV} - 3.0 \text{ eV}$  [HERZBERG (1950)]) bewirken und eine oberflächliche Zersetzung der Produktschicht auslösen. Wie auch das Wachstum der Produktschicht an den hervortretenden Stellen der Oberfläche bevorzugt abläuft, wird auch der dichteste Elektronenbeschuß im elektrischen Feld an diesen Positionen auftreten, wodurch eine Glättung der Oberfläche eintreten sollte.

b) Ionenaustausch der Anionenuntergitter:

Da das Silberchloridsubstrat in der Abscheidungsreaktion einer Bromatmosphäre ausgesetzt ist, kann durch das Verhältnis der chemischen Aktivität des Halogens der Gasphase zur chemischen Aktivität des Halogens im Festelektrolyten eine Austauschreaktion eintreten (s. Gl. (8.1)).



Durch die geringe Mobilität der Anionenuntergitter der Silberhalogenide ist jedoch nur im Oberflächenbereich des Substrates eine Austauschreaktion möglich, durch welche sich das Silberchloridsubstrat nur mit einer dünnen Deckschicht von Silberbromid überziehen würde. Daher beeinflusst diese Nebenreaktion die plasma-elektrochemische Erzeugung dickerer Schichten von AgBr ( $d = 40 \mu\text{m}$ ) nur unwesentlich. In der Literatur findet sich ein Beispiel für den oberflächlichen Halogenidaustausch Chlorid/Bromid in wäßriger Lösung [RHODES (1982)].

c) UV/VIS-Strahlung: In der Niederdruckentladung von Halogenen wird ein Teil der Ladungsträger-Rekombinationsenergie in elektromagnetische Strahlung im UV/VIS-Bereich umgesetzt. Da sich Silberhalogenide durch elektromagnetische Strahlung dieser Wellenlänge im photographischen Prozeß zersetzen, kann die UV/VIS-Strahlung die neu gebildete Silberbromidschicht wieder zerstören.

d) Anionensputtern: Durch Beschleunigung der Plasma-Anionen im elektrischen Feld der Glimmentladung kann es zu Sputtereffekten am Substrat oder der aufwachsenden Schicht kommen. Jedoch gelten für die morphologischen Auswirkungen die gleichen Kriterien wie im Fall des Elektronenbeschusses.

Die angeführten Nebenreaktionen der plasma-elektrochemischen Schichterzeugung von AgBr auf AgCl können sich auf die Morphologie der wandernden Phasengrenze  $\text{Br}_{2\text{-plasma}}|\text{AgBr}$  nur in stabilisierender Weise auswirken, also eine Glättung der unebenen Phasengrenze bewirken. Das Auftreten einer porösen AgBr-Produktschicht sowie die Abscheidung fraktaler Strukturen von AgCl auf AgCl kann daher weitestgehend den Leitfähigkeitsunterschieden zwischen Halogenplasma und der Festelektrolyt-Produktschicht zugeordnet werden.

Zusammenfassend bietet die plasma-elektrochemische Abscheidung ionenleitender Schichten auf ionenleitenden Substraten eine neuartige Methode zur Erzeugung von fest|fest-Phasengrenzen. Die morphologische Instabilität der wandernden Phasengrenze  $\text{Br}_2\text{-Plasma} | \text{AgBr}$  läßt sich anhand der Stabilitätskriterien nach SCHMALZRIED (1995) verstehen. Die elektro/chemische Anwendung dieser Stabilitätskriterien ist von MARTIN (1995) an fest|fest, fest|flüssig- und fest|gas-Phasengrenzen vorgestellt worden und läßt sich auch auf die Phasengrenze fest|plasma übertragen. Die Leitfähigkeitsunterschiede in der Halogenentladung und im Festelektrolytsubstrat bieten dabei die Möglichkeit, die Morphologie der wandernden Phasengrenze  $\text{Br}_2\text{-Plasma} | \text{AgBr}$  zu steuern.

### 8.2.5 Literatur zum Kapitel der plasma-elektrochemischen Schichterzeugung

- BECK (1997) Beck, G., Messung von Durchtrittswiderständen an inneren Phasengrenzen, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1997
- BOENIG (1988) Boenig, H. v., Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology, *Technomic Pub. Co. Lancaster* 1988
- GRILL (1994) Cold Plasmas in Materials Fabrication, *IEEE-Press New York* 1993
- HERZBERG (1950) Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules; 2<sup>nd</sup> ed.; 1950, p.502
- JANEK (1997) Janek, J. und Rosenkranz, C., Plasma-Electrochemical Growth of AgBr Layers on AgCl Substrates, *Journal of Phys.Chem.B*
- KLEMENC (1931) Klemenc, A. and Höhn, H. F., Über die Vorgänge in der Lösung und im Gasraum bei der Glimmlitelektrolyse, *Z.Phys.Chem. A* **154**(1931)385-420
- MARTIN (1995) Martin, M. , Tigelmann, P., Schimschal-Thölke, G. und Schulz, G., Solid State Reactions and Morpholgy, *Solid State Ionics* **75** (1995) 219-228
- OGUMI (1992) Ogumi, Z., Uchimoto, Y., Tsuji, Y. und Takehara, Z. Preparation of Thin Yttria-Stabilized Zirconia Films by Vapor

- Phase Electrolytic Deposition, *Solid State Ionics* **58** (1992) 345-350
- OGUMI (1995) Ogumi, Z., Uchimoto, Y. und Takehara, Z., Electrochemistry using Plasma, *Adv. Mater.* **7** (1995) 323
- PLAGGENBORG (1996) Plaggenborg, T., Bildung von ionenleitenden Schichten durch plasma-anodische Oxidation, *Diplomarbeit Universität Hannover*, 1996
- RHODES (1982) Rhodes, R. K. und Buck, R. P., Competitive Ion-Exchange Evaluation of the Bromide Interference on Anodized Silver|Silver Chloride Electrodes  
*Anal. Chim. Acta* **113** (1980) 67-78
- ROSENKRANZ(1995) Rosenkranz, C. und Janek, J., Determination of Local Potentials in Mixed Conductors - Two Examples, *Solid State Ionics* **82** (1995) 95-106
- SCHMALZRIED(1992) Schmalzried, H., Ullrich, M. und Wysk, H., Investigation of Metal Transport across AgJ|Ag<sub>2</sub>S-Interfaces with Miniaturized Solid State Galvanic Cells, *Solid State Ionics* **51** (1992) 91-96
- SCHMALZRIED(1995) Schmalzried, H., Chemical Kinetics of Solids, (VCH, Weinheim, 1995)
- UCHIMOTO(1994) Uchimoto, Y. et al., Vapour Phase Electrolytic Deposition: A Novel Method for Preparation of Orientated Thin Films, *J. Chem. Soc. - Chem. Comm.* (1994) 585
- WAGNER(1933) Wagner, C., Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges  
*Z. phys. Chemie Abt. B* **21** (1933) 25-41

## 9 Anhang

9 Anhang .....	159
9.1 Anhang A: Randbedingungen der diffusionskontrollierten Elektrodenkinetik .....	160
9.2 Anhang B: Lösung der inhomogenen Differentialgleichung des parallelen RC-Gliedes mit Störfunktion .....	161
9.3 Anhang C: Bestimmung der stationären Lösungen des Differentialgleichungssystems nach Talbot-Oriani .....	163
9.4 Anhang D: Verwendete Symbole sowie Konstanten der Modellrechnung an der Phasengrenze Ag  $\alpha$ -AgI .....	166
9.5 Anhang E: Programmablaufplan zur Modellrechnung der oszillierenden Überspannung an der Phasengrenze Ag  $\alpha$ -AgI .....	170
9.6 Anhang F: Verwendete Chemikalien.....	171

## 9.1 Anhang A: Randbedingungen der diffusionskontrollierten Elektrodenkinetik

Zur Lösung des Fickschen Gesetzes in Gl. (9.1) in den instationären Meßmethoden werden räumliche und zeitliche Randbedingungen benötigt.

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (9.1)$$

Die erste räumliche Randbedingung verknüpft die Konzentration  $c_{\text{ox}}$  mit dem Elektrodenpotential. Für eine Variation des Elektrodenpotentials gilt:

$$E(t) = E_R - vt \quad (9.2)$$

Wird eine reversible Potentialbildung nach NERNST angenommen (s. Gl. (9.3)).

$$E = E_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}(0,t)}{c_{\text{Red}}(0,t)} \quad (9.3)$$

so gilt mit der Bedingung der Instationarität in Gl. (7.2) für die Ladungsträgerkonzentration:

$$\frac{c_{\text{Ox}}(0,t)}{c_{\text{Red}}(0,t)} = \exp \left[ \frac{zF}{RT} (E_R - vt - E_o) \right] \quad (9.4)$$

Die zweite räumliche Randbedingung beinhaltet eine semi-infinite Diffusionsstrecke (s. Gl. (9.5)).

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{ox}}(x,t) = c_{\text{ox}}^*(x,t) \quad (9.5)$$

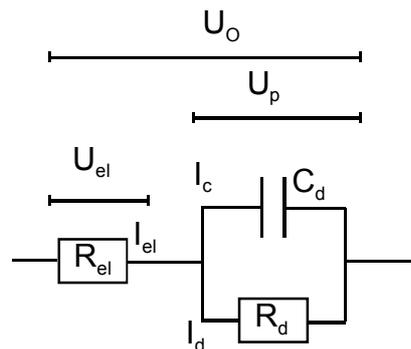
Die homogene Verteilung der Ladungsträger vor elektrolytischer Belastung stellt die zeitliche Randbedingung (s. Gl. (9.6))

$$c_{\text{Ox}}(x,0) = c_{\text{Ox}}^*(x,t) \quad (9.6)$$

## 9.2 Anhang B: Lösung der inhomogenen Differentialgleichung des parallelen RC-Gliedes mit Störfunktion

Um die Stromantwort der real reversiblen Phasengrenze bei Anwendung eines Potentialsprunges oder bei konstantem Potentialvorschub im Zyklovoltammogramm zu erhalten, wird vom Ersatzschaltbild der Phasengrenze ausgegangen (s. Abb. (4.15)).

**Abb. (4.15)** Ersatzschaltbild der real reversiblen Phasengrenze mit Potentialsprung  $U_o$ , Potentialabfall über den Elektrolyten  $U_{el}$  und über das parallele RC-Glied  $U_p$



Die bei einem Potentialsprung  $U_o$  über das Netzwerk von Ersatzschaltgrößen abfallende Spannung setzt sich aus dem Spannungsabfall  $U_p$  über das parallele RC-Glied und dem Spannungsabfall über den Widerstand  $R_{el}$  zusammen.

$$U_o = U_{el}(t) + U_p(t) \quad (9.7)$$

Mit der Kirchhoffschen Maschenregel folgt ( $\sum_{i, \text{Masche}} U_i = 0$ )

$$U_o = R_{el} \cdot I_{el}(t) + Q_C(t) \cdot C^{-1} \quad (9.8)$$

Da der Stromfluß über einen Knotenpunkt ohne Quellen und Senken verläuft ( $\sum_{i, \text{Knoten}} I_i = 0$ )

$$U_o = R_s \cdot [I_C(t) + I_p(t)] + Q_C(t) \cdot C^{-1} \quad (9.9)$$

$$U_o = R_s \cdot I_p(t) + R_s \cdot \dot{Q}_C(t) + Q_C(t) \cdot C^{-1} \quad (9.10)$$

Gesucht wird die zeitliche Änderung des Stromes über das parallele RC-Glied ( $I_p(t)$ ):

$$U_p = R_p \cdot I_p(t) = Q_C(t) \cdot C^{-1} \quad (9.11)$$

$$I_p(t) = R_p^{-1} \cdot Q_C(t) \cdot C^{-1} \quad (9.12)$$

Daraus folgt für die Entwicklung des kapazitiven Stroms:

$$U_o = R_s \cdot R_p^{-1} \cdot Q_C(t) \cdot C^{-1} + R_s \cdot \dot{Q}_C(t) + Q_C(t) \cdot C^{-1} \quad (9.13)$$

Aus Gl. (9.13) ergibt sich eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung:

$$\frac{U_o}{R_s} = \frac{(R_s \cdot R_p^{-1} + 1)}{R_s} \cdot Q_C(t) + \dot{Q}_C(t) \quad (9.14)$$

Aus der Integration mit der Startbedingung  $Q_C(0) = 0$  folgt für die zeitliche Änderung der Ladung des Kondensators:

$$Q_C(t) = - \frac{U \cdot R_p \cdot C \cdot \left( -1 + \exp\left( - \frac{(R_s + R_p)}{R_p R_s C} t \right) \right)}{R_s + R_p} \quad (9.15)$$

Damit folgt für den Stromfluß zur Ladung des Kondensators:

$$I_C(t) = \frac{\partial Q_C(t)}{\partial t} = \frac{U \exp\left( - \frac{(R_s + R_p)}{R_p R_s C} t \right)}{R_s} \quad (9.16)$$

Der Stromfluß über das parallele RC-Glied setzt sich aus dem Fluß über den ohmschen Widerstand und dem kapazitiven Stromfluß zur Aufladung des Kondensators zusammen:

$$I(t) = I_C(t) + I_p(t) \quad (9.17)$$

$$I_p(t) = R_p \cdot U_p^{-1}(t) \quad (9.18)$$

$$U_p(t) = Q_C(t) \cdot C^{-1} \quad (9.19)$$

Damit folgt für den

$$U_p(t_1) = Q_C(t_1) \cdot C^{-1} = C^{-1} \int_0^{t_1} Q(t) dt \quad (9.20)$$

Im Zyklovoltammogramm wird das Elektrodenpotential  $U_0$  kontinuierlich erhöht. Die inhomogene Differentialgleichung (s. Gl. (9.13)) wird um eine Störfunktion erweitert:

$$R_s \cdot I_s(t) + Q_C(t) \cdot C^{-1} = U_0 + v \cdot t \quad (9.21)$$

Die Lösung der Differentialgleichung erfolgte mit Hilfe des Computerprogramms Maple.

Die Phasengrenzen realer elektrochemischer Systeme besitzen normalerweise eine mit dem Elektrodenpotential veränderliche Kapazität. Für eine Gouy-Chapman-Raumladungszone ändert sich die Kapazität der Raumladungszone exponentiell mit dem Elektrodenpotential:

$$C_d = \sqrt{\frac{2e^2 \epsilon \epsilon_0 n_i^0}{kT}} \cosh\left(\frac{eU}{2kT}\right) = \text{const} \cdot \left[ \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{eU}{2kT}\right) \right] \quad (4.14)$$

Im Zyklovoltammogramm bewirkt diese veränderliche Kapazität eine weitere Störfunktion:

$$R_s \cdot I_s(t) + Q_C(t) \cdot \left[ \text{const} \cdot \left( \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{eU}{2kT}\right) \right) \right]^{-1} = U_0 + v \cdot t \quad (9.22)$$

a) Potentialsprung:  $\dot{Q}(t) + A \cdot Q(t) = B \quad (9.23)$

b) Zyklovoltammogramm:  $\dot{Q}(t) + A \cdot Q(t) = B + C \cdot t \quad (9.24)$

### 9.3 Anhang C: Bestimmung der stationären Lösungen des Differentialgleichungssystems nach Talbot-Oriani

Das zwei-dimensionale Differentialgleichungssystem der Elektrodenpassivierung nach Talbot-Oriani (1980) zeigt bei der Wahl bestimmter Parameter periodisch oszillierende Lösungen.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{ads.}}(1-\theta)c_{\text{MeOH}_z} \cdot f(\theta) - k_{\text{des.}}\theta \cdot g(\theta) \quad (3.13)$$

$$\frac{dc_{\text{Me}^{z+}}}{dt} = k_{\text{prod.}}(1-\theta) - k_{\text{diff.}}c_{\text{Me}^{z+}} \quad (3.14)$$

Wird eine Störung  $\Delta\theta$  auf das Differentialgleichungssystem in Gl. (3.14) und Gl. (3.15) gegeben, so kann deren zeitliche Änderung verfolgt werden (s. Gl. (9.25))

$$\Delta\theta = \theta - \theta_{ss} \quad \text{mit ss = stationärer Zustand} \quad (9.25)$$

Im stationären Zustand gilt:

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 = f\left(c_{\text{Me}^{z+}, \text{ss}} \theta_{\text{ss}}\right) \quad (9.26)$$

Als triviale Lösung ergibt sich in Gl. (9.27)

$$\Delta\theta(t) = 0 \quad (\text{keine Störung} > \text{keine Änderung!}) \quad (9.27)$$

Als nichttriviale Lösung wird aus der Taylor-Entwicklung eine kleine Störung des stationären Systems betrachtet:

$$\frac{d\Delta\theta}{dt} = \frac{d\theta}{dt} + \frac{d\left(\frac{d\theta}{dt}\right)\Delta\theta}{d\theta} + \frac{d\left(\frac{d\theta}{dt}\right)\Delta c_{\text{Me}^{z+}}}{dc_{\text{Me}^{z+}}} + \dots \quad (9.28)$$

Daraus ergibt sich die Jacobi-Matrix der Störungsentwicklung am stationären Zustand:

$$J_{\circ} = \begin{bmatrix} \frac{d\left(\frac{d\theta}{dt}\right)}{d\theta} & \frac{d\left(\frac{d\theta}{dt}\right)}{dc_{\text{Me}^{z+}}} \\ \frac{d\left(\frac{dc_{\text{Me}^{z+}}}{dt}\right)}{d\theta} & \frac{d\left(\frac{dc_{\text{Me}^{z+}}}{dt}\right)}{dc_{\text{Me}^{z+}}} \end{bmatrix} \quad (9.29)$$

$$\frac{d\Delta\theta}{dt} = J_{\circ} \cdot \Delta\theta \quad (9.30)$$

Mit den Eigenwerten  $\lambda_1, \lambda_2$  der Jacobi Matrix folgt für das Differentialgleichung:

$$\frac{d\Delta\theta}{dt} = c_1 \cdot \exp(\lambda_1 \cdot t) + c_2 \cdot \exp(\lambda_2 \cdot t) \quad (9.31)$$

$$\frac{d\Delta c_{\text{Me}^{z+}}}{dt} = c_3 \cdot \exp(\lambda_1 \cdot t) + c_4 \cdot \exp(\lambda_2 \cdot t) \quad (9.32)$$

Aus den Eigenwerten der Jacobi Matrix ergeben sich die stationären und instationären Lösungen des Differentialgleichungssystems. Dazu wird die Matrix zunächst in die charakteristische Gleichung  $(J_{\circ} - \lambda i) = 0$  überführt, mit Hilfe der Einheitsmatrix  $i$ :

$$J_{\circ} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \xrightarrow{-\lambda i} = \begin{bmatrix} a_{11} - \lambda i & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda i \end{bmatrix} \quad (9.33)$$

Die Eigenwerte der Jacobi Matrix werden aus Spur  $\text{tr}(J_{\circ})$  und Determinante  $\det(J_{\circ})$  der Matrix bestimmt:

$$\det(J_{\circ}) = (a_{11} - \lambda)(a_{22} - \lambda) - (a_{12} - a_{21}) = 0 \quad (9.34)$$

$$\lambda^2 - \lambda \text{tr}(J_{\circ}) - \det(J_{\circ}) = 0 \quad (9.35)$$

und für die Eigenwerte  $\lambda_i$  folgt

$$\lambda_{1,2} = \frac{\text{tr}(J_{\circ})}{2} \pm \sqrt{\frac{\text{tr}(J_{\circ})^2 - 4\det(J_{\circ})}{2}} \quad (9.36)$$

oder :

$$\lambda_{1,2} = a_{1,2} + i \cdot b_{1,2} \quad (9.37)$$

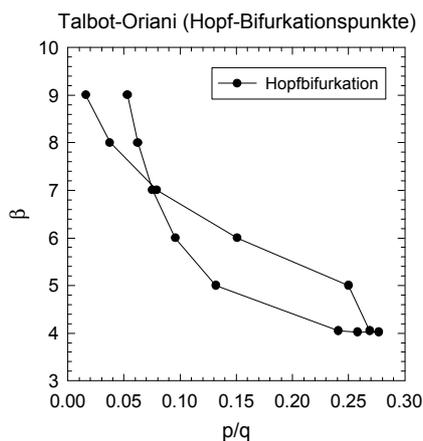
Oszillationen setzen ein, wenn die Eigenwerte rein imaginär sind. Daher gilt für das Auftreten einer Hopf-Bifurkation:

$$\lambda_{1,2} = \pm i \cdot b_{1,2}$$

### Hopf-Bifurkationen

$$\text{tr}(J_{\circ}) = 0$$

$$\det(J_{\circ}) > 0$$

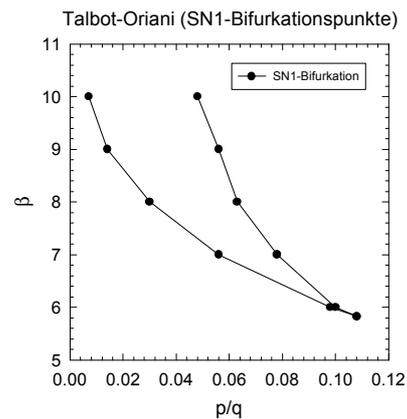


### Multiple stationäre Zustände (MSS)

#### Sattel-Knoten-Bifurkation

$$\text{tr}(J_{\circ}) < 0$$

$$\det(J_{\circ}) = 0$$



## 9.4 Anhang D Verwendete Symbole sowie Konstanten der Modellrechnung an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI

### Kapitel 2 – Elektrodenkinetik:

$i(t)$	Stromdichte in $[A \cdot cm^{-2}]$
$i_0$	Austauschstromdichte in $[A \cdot cm^{-2}]$
$\alpha$	Durchtrittsfaktor der Butler-Volmer-Gleichung
$\tilde{\mu}_i$	Elektrochemisches Bauelementpotential der Komponente $i$ in $[J \cdot mol^{-1}]$
$F$	Faraday-Konstante $F = 9,6485 \cdot 10^4 [C \cdot mol^{-1}]$
$R$	Allgemeine Gaskonstante $R = 8,31441 [J \cdot K^{-1} mol^{-1}]$
oder	
$R$	Ohmscher Widerstand in $[\Omega]$
aus dem Kontext ersichtlich	
$k$	Boltzmann-Konstante $[1,3 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}]$
$T$	Temperatur in $[K]$
$z_i$	Ladungszahl der Komponente $i$
$\lambda_0$	Charakteristische Diffusionsstreckenlänge auf den Stufen der Metalloberfläche $[m]$
$x_0$	Halbe Stufenbreite der Metalloberfläche $[m]$
$c_i, c_{i,\infty}$	Konzentration der Komponente $i$ in $[mol \cdot cm^{-3}]$
$\tilde{D}_i$	Chemischer Diffusionskoeffizient der Komponente $i$ in $[cm^2 \cdot sec^{-1}]$
$\mu_i$	Chemisches Komponentenpotential der Komponente $i$ in $[J \cdot mol^{-1}]$
$L_i$	Transportkoeffizient der Komponente $i$ in $[mol^2 \cdot (m \cdot J \cdot sec)^{-1}]$
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $i$ , meist 2.Ordnung: $[\ ]$
$v_i$	Reaktionsrate der Reaktion $i$ $[\ ]$
$\theta$	Bedeckungsgrad einer Oberfläche $[0 < \theta < 1]$
$\Delta H_i$	Enthalpie der Umsetzung $i$ in $[J \cdot mol^{-1}]$
$C$	Kapazität eines Kondensators in $[F]$
$L$	Induktivität einer Spule in $[H]$
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} [C^2(J \cdot m)^{-1}]$
$\epsilon$	Relative Dielektrizitätskonstante des Mediums
$\rho$	Ladungsdichte in $[C \cdot cm^{-3}]$
$\Phi, \Phi_\infty$	Elektrisches Potential in $[V]$
$K_f, K_{el}$	thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Reaktion $K_f$ = Frenkelreaktion, $K_{el}$ = elektronisch in $[mol^2 \cdot cm^{-6}]$
$N_A$	Avogadro Konstante $[6 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen} \cdot mol^{-1}]$
$n_i$	Teilchendichte der Sorte $i$ in $[\text{Teilchen} \cdot m^{-3}]$

$Ag_{Ag}^x$	Strukturelement des Kristalls $A_B^q \equiv$ Teilchen A im Gitter B mit einer Ladung q relativ zum Gitter ( $^x \equiv q = 0$ ; $' \equiv q = -1$ ; $\bullet \equiv q = 1$ )
$U_A$	Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode in [V]
$I$	Stromfluß über die elektrochemische Kette in [A]
$Q$	Ladungsmenge in [C]
$\tau$	Charakteristische Zeit der Sand-Gleichung in [s]
$Z(\omega)$	Frequenzabhängiger Widerstand [ $\Omega$ ]
$Re(\omega)$	Realteil des komplexen Widerstandes [ $\Omega$ ]
$Im(\omega)$	Imaginärteil des komplexen Widerstandes [ $\Omega$ ]
$\Psi$	Phasenwinkel in [ $^\circ$ ]
$A_0$	Anregungsamplitude der Wechselspannungsmessungen in [V]

## Kapitel 3 :

$\dot{X}, \dot{Y}$	Zeitliche Änderung der Variablen $X$ und $Y$
$J_\circ$	Jacobi Matrix entwickelt an der stationären Lösung des Differentialgleichungssystems aus $\dot{X}, \dot{Y}$
$\lambda_i$	i.ter Eigenwert der Jacobi-Matrix
$tr(J_\circ)$	Spur der Jacobi Matrix
$\det(J_\circ)$	Determinante der Jacobi Matrix
$f(\theta), g(\theta)$	Wechselwirkungsfunktionen der adsorbierten Teilchen im Talbot-Oriani-Modell
$\beta$	Wechselwirkungsparameter der adsorbierten Teilchen im Talbot-Oriani-Modell [ ]
$\dot{V}$	Zeitliche Volumenänderung in [ $cm^3 \cdot s^{-1}$ ]
$f_N$	Nyquist-Frequenz in [Hz]
$S(\omega)$	Frequenzdomäne der Fourier-transformierten Zeitreihe [ ]
$P(\omega)$	Gesamtenergie einer Frequenz der Frequenzdomäne [ ]
$K_U(\tau)$	Autokorrelationsfunktion
$A$	Attraktor im Phasenraum [je nach Dimensionalität]

## Kapitel 5:

$\omega$	Frequenz der Zeitreihe in [Hz]
$j_i$	Fluß der Komponente $i$ in $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}]$
$L_i$	Transportkoeffizient der Komponente $i$ in $[\text{mol}^2 \cdot (\text{m} \cdot \text{J} \cdot \text{sec})^{-1}]$
$\tilde{\mu}_i$	Elektrochemisches Komponentenpotential der Komponente $i$ in $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$\sigma_i$	Leitfähigkeit der Komponente $i$ in $[\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$
$i_{el}$	Elektronische Stromdichte in $[\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$
$t_i$	Überführungszahl der Komponente $i$ [ ]
$\delta$	Stöchiometrieabweichung des $\text{Ag}_{1+\delta}\text{Br}$
$a_i$	Aktivität der Komponente $i$
$\xi$	Laufvariable: $\xi(L) = 1$
$u_i$	Elektrochemische Beweglichkeit der Komponente $i$ in $[\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}]$

## Kapitel 6 - Simulation:

$i_o$	Austauschstromdichte = $0.001 [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$
$i_{o, \text{deco}}$	Austauschstromdichte der Zersetzung in $[\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$
$\alpha = 0.7$	Durchtrittsfaktor an der Phasengrenze $\text{Ag} \text{AgI}$
$T = 533 \text{ K}$	Reaktionstemperatur
$I = 0.0016 \text{ A}$	Stromstärke
$V_{m, \text{Ag}} = 10.578 \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$	Molvolumen des Silbers
$V_{m, \text{AgI}} = 39.13 \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$	Molvolumen des Silberiodides
$x_{o, \text{Ag}} = 2.6 \cdot 10^{-10} [\text{m}]$	Höhe einer monoatomaren Stufe des Silbers
$x_{o, \text{AgI}} = 4.0 \cdot 10^{-10} [\text{m}]$	Höhe einer monoatomaren Stufe Silberiodid
$\Delta H_{\text{Adsorption}} = 155 \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	Adsorptionswärme (Langmuir Isotherme)
$R_{\text{gesamt}}, R_{\text{durchtritt}}, R_{\text{zersetzung}}$	Ohmscher Widerstand der Gesamtreaktion, des direkten Durchtritts und der Zersetzung des Festelektrolyten

## Kapitel 7:

$\rho$  Ladungsdichte in [ $\text{C} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]

## Hochgestellte Symbole:

$\infty$  Entfernungsangabe der infiniten Diffusionsstrecke

$^{\circ}$  Gleichgewichtskonzentration der Ladungsträger

## Tiefgestellte Symbole:

resistiv, kapazitiv Betrachtung der faradayschen und kapazitiven Elektrodenprozesse

ox., red. Oxidierte und reduzierte Ladungsträgerspezies an einer Redoxelektrode

Ad. Adatom (-konzentration)

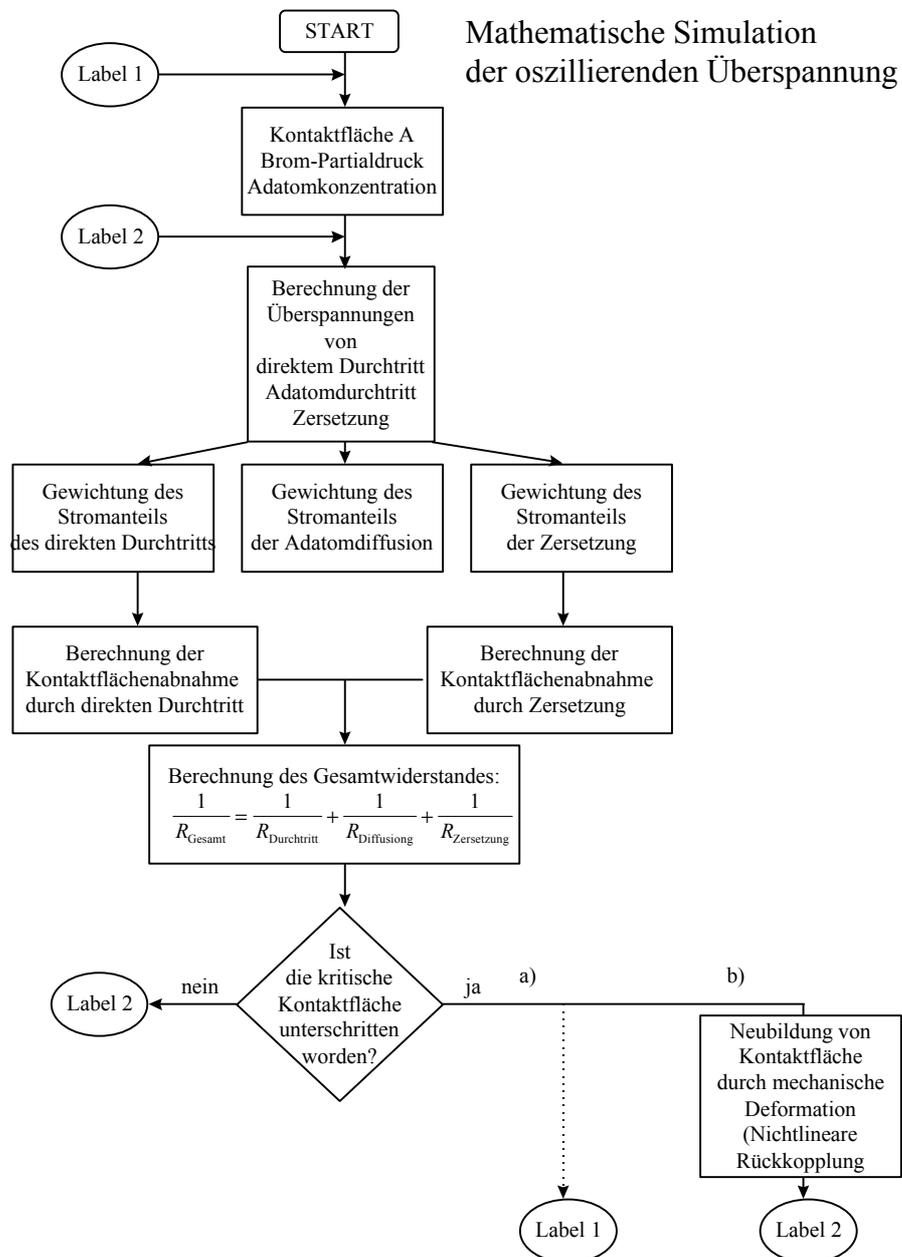
el., d. el.: (Fest-)Elektrolyt, d.: Phasengrenzdurchtritt

kathod.abgeschied. Kathodisch abgeschiedene Silberschicht an der Phasengrenze  $\text{Ag}|\alpha\text{-AgI}$

Maximum Strommaximum der diffusionskontrollierten Elektrodenreaktion

AE, RE, GE Arbeitselektrode, Referenzelektrode, Gegenelektrode

## 9.5 Anhang E: Programmablaufplan zur Modellrechnung der oszillierenden Überspannung an der Phasengrenze Ag| $\alpha$ -AgI



## 9.6 Anhang F: Verwendete Chemikalien

Aceton	99.95%	Riedel de Haen	ca.5l	gesammelt zur Wiederaufarbeitung
Ag	99.97%	Degussa	10g	gesammelt zur Wiederaufarbeitung
Ag	99.999%	Kristall-Labore Göttingen	10g	gesammelt zur Wiederaufarbeitung
AgCN	99%	Riedel de Haen	4g	gesammelt zur Wiederaufarbeitung
AgI	99%	Fluka	30g	gesammelt zur Wiederaufarbeitung
Br <sub>2</sub>	99.9%	Riedel de Haen	100ml	gesammelt zur Wiederaufarbeitung
Cu	99.9%	Degussa	20g	gesammelt zur Wiederaufarbeitung
HCl	16%	Riedel de Haen	1l	Neutralisiert
KCN	97%	Janssen	10g	mit KMnO <sub>4</sub> umges. und entsorgt
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99%	Janssen	20g	
KMnO <sub>4</sub>	99.5%	Riedel de Haen		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.5%	Riedel de Haen		
Pt	99.97%	Degussa	10g	gesammelt zur Wiederaufarbeitung

# LEBENS LAUF



## Persönliche Daten

Name Christian Rosenkranz  
Geburtsdatum 06.06.68  
Geburtsort 37603 Holzminden  
Familienstand ledig  
Staatsangehörigkeit Deutsch

## Schulbildung

08.74 / 06.78 Grundschule Woltorf, Peine  
08.75 / 06.87 Gymnasium am Silberkamp, Peine  
06.87 Abitur

## Wehrdienst

07.87 / 06.89 in Minden/Westfalen, Abendkurse im Bereich EDV durch den Berufsförderungsdienst der BW

## Hochschulstudium

10.89 / 11.94 Diplomstudium Chemie, Universität Hannover  
09.91 Vordiplom  
11.94 Diplomprüfung, Diplomarbeit zum Thema: „Lokal aufgelöste Potentialmessungen in Ionenkristallen“

## Auslandsstudium

10.92 / 04.93 Schwerpunktpraktikum in der Molecular Modelling group am Imperial College in London im Rahmen des Hauptstudiums Chemie (EU-Stipendiat, Erasmus-Projekt)

## Wissenschaftlicher Mitarbeiter

01.95 - 02.98 Promotionsstudium Chemie im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover  
05.02.98 Promotionsprüfung im Fach Physikalische Chemie  
Dissertationsschrift: "Zur periodisch oszillierenden Elektrodenkinetik an der fest | fest-Phasengrenze Me | AgX"

## Besondere Kenntnisse

seit 10.91 Programmiersprachen: Basic, Pascal, Fortran, JavaScript  
seit 04.95 Netzwerkadministrator des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
seit 02.96 Tutor im Rahmen des BMBF-Projektes „Endnutzerförderung Chemiedatenbanken“ zur Online-Datenbanken-Recherche  
Weiterbildung an der Universität Hannover in den Kursen: Rhetorik, BWL, Gesprächsführung, Patentwesen, Windows NT 4.0-Netzwerke, Spanisch

Hannover im April '98