

Jörg Baran

Untersuchungen zur Problematik
elektrochemischer Messungen an
elektrolytisch erzeugten
Oxiddünnschichten

Diplomarbeit

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 1996 Diplomica Verlag GmbH
ISBN: 9783832413064

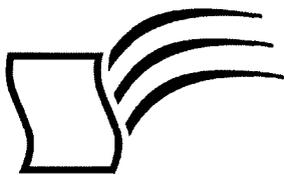
Jörg Baran

**Untersuchungen zur Problematik elektrochemischer
Messungen an elektrolytisch erzeugten Oxiddünnschich-
ten**

Jörg Baran

Untersuchungen zur Problematik elektrochemischer Messungen an elektrolytisch erzeugten Oxiddünnschichten

**Diplomarbeit
an der Universität Dortmund
September 1996 Abgabe**



Diplomarbeiten Agentur
Dipl. Kfm. Dipl. Hdl. Björn Bedey
Dipl. Wi.-Ing. Martin Haschke
und Guido Meyer GbR

**Hermannstal 119 k
22119 Hamburg**

**agentur@diplom.de
www.diplom.de**

ID 1306

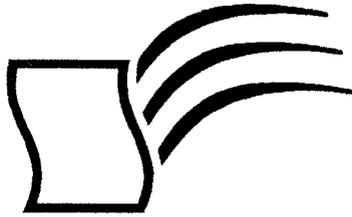
Baran, Jörg: Untersuchungen zur Problematik elektrochemischer Messungen an elektrolytisch erzeugten Oxiddünnschichten / Jörg Baran - Hamburg: Diplomarbeiten Agentur, 1999
Zugl.: Dortmund, Universität, Diplom, 1996

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden, und die Diplomarbeiten Agentur, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Dipl. Kfm. Dipl. Hdl. Björn Bedey, Dipl. Wi.-Ing. Martin Haschke & Guido Meyer GbR
Diplomarbeiten Agentur, <http://www.diplom.de>, Hamburg
Printed in Germany



Diplomarbeiten Agentur

Wissensquellen gewinnbringend nutzen

Qualität, Praxisrelevanz und Aktualität zeichnen unsere Studien aus. Wir bieten Ihnen im Auftrag unserer Autorinnen und Autoren Wirtschaftsstudien und wissenschaftliche Abschlussarbeiten – Dissertationen, Diplomarbeiten, Magisterarbeiten, Staatsexamensarbeiten und Studienarbeiten zum Kauf. Sie wurden an deutschen Universitäten, Fachhochschulen, Akademien oder vergleichbaren Institutionen der Europäischen Union geschrieben. Der Notendurchschnitt liegt bei 1,5.

Wettbewerbsvorteile verschaffen – Vergleichen Sie den Preis unserer Studien mit den Honoraren externer Berater. Um dieses Wissen selbst zusammenzutragen, müssten Sie viel Zeit und Geld aufbringen.

<http://www.diplom.de> bietet Ihnen unser vollständiges Lieferprogramm mit mehreren tausend Studien im Internet. Neben dem Online-Katalog und der Online-Suchmaschine für Ihre Recherche steht Ihnen auch eine Online-Bestellfunktion zur Verfügung. Inhaltliche Zusammenfassungen und Inhaltsverzeichnisse zu jeder Studie sind im Internet einsehbar.

Individueller Service – Gerne senden wir Ihnen auch unseren Papierkatalog zu. Bitte fordern Sie Ihr individuelles Exemplar bei uns an. Für Fragen, Anregungen und individuelle Anfragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung. Wir freuen uns auf eine gute Zusammenarbeit

Ihr Team der *Diplomarbeiten Agentur*

Dipl. Kfm. Dipl. Hdl. Björn Bedey –
Dipl. Wi.-Ing. Martin Haschke —
und Guido Meyer GbR —————

Hermannstal 119 k —————
22119 Hamburg —————

Fon: 040 / 655 99 20 —————
Fax: 040 / 655 99 222 —————

agentur@diplom.de —————
www.diplom.de —————

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März bis September 1996 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen P. Pohl im Fachbereich Chemie an der Universität Dortmund durchgeführt.

Ich möchte mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Jürgen P. Pohl für die vielseitige und interessante Aufgabenstellung, sowie für die wertvollen Diskussionen bedanken. Den MitarbeiterInnen der Arbeitsgruppe, Katja Wortmann, Jörg Karper und Jeon Ho-Deok, danke ich für die vielen wichtigen Ratschläge, Gespräche und für die freundliche Aufnahme.

Inhalt

1.	Einleitung und Motivation	4
2.	Bleidioxid als Elektrode	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Überlegungen zur Thermodynamik der Bleidioxid-Elektrode	9
2.3	Überlegungen zur Kinetik der Bleidioxid-Elektrode	18
3.	Die Meßapparatur	24
3.1	Die elektrochemische Zelle	24
3.2	Die Elektroden	29
3.3	Die Meßwertaufnahme	32
3.4	Genauigkeit der Messungen	33
4.	Cyclovoltammetrie	36
5.	Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen	47
5.1	Messungen in KOH an einem Platinblech	47
5.2	Messungen in KOH an einer gesputterten Platin-Schicht	51
5.3	Messungen mit KOH an plattinierten Kupferblechen	54
5.4	Messungen von Fe-II/Fe-III an einer Platin-Schicht	55
5.5	Messungen mit Bleiperchlorat an einer Platin-Schicht	59
6.	Potentialsprungmessungen	63
6.1	Theorie	63
6.2	Ergebnisse am System Fe-II/Fe-III	65
7.	Computer-Simulation	68
8.	Ergebnisse der Simulationsrechnungen	80
9.	Hochempfindliche Untersuchungen	85
9.1	Messungen mit IR-Kompensation	85
9.2	Impedanzmessungen	92
10.	Zusammenfassung	96
11.	Literatur	98
12.	Anhang	101
12.1	Pourbaix-Diagramm von Blei	101
12.2	REM-Aufnahmen der gesputterten Platin-Schicht	102
12.3	Cyclovoltammogramme von Bleiperchlorat	105
12.4	Punkt-Programm S	107
12.5	Punkt-Programm J	111
12.6	Box-Programm J	116
12.7	Geräte- und Chemikalienverzeichnis	120

1. Einleitung

Oxidschichten mit metallähnlichen Leitungseigenschaften oder mit Halbleiterverhalten sind für viele verschiedene Anwendungen von Interesse. Beispielhaft genannt seien hier die sogenannten TCO-Schichten (transparent conductive oxide), die nicht zuletzt in der Photovoltaik bei Dünnschichtsolarzellen von Bedeutung sind, sowie Titandioxid-Schichten, ebenfalls mit Anwendungsmöglichkeiten in der Photovoltaik (Halbleiter-Elektrode bei der elektrochemischen Solarzelle). Von besonderer technischer Bedeutung sind die elektrochemisch abscheidbaren Oxide Bleidioxid und Mangandioxid („Braunstein“) als wesentliche Grundstoffe der Bleiakkumulatoren, sowie der sogenannten „Trockenbatterien“ (Leclanché-Systeme und „alkaline-manganese“-Systeme).

Beide Oxide sind auch theoretisch von Interesse, da es sich um Substanzen mit elektrochemisch variierbarer Stöchiometrie handelt. Dies bedeutet, daß „Wasserstoff“ in Form von Protonen aus dem Elektrolyten und Elektronen aus dem elektrischen Zuleiter kathodisch in die Oxide eingebaut bzw. anodisch wieder ausgebaut werden kann. Andererseits können diese Oxide - wie oben schon erwähnt - auf elektrochemischem Wege anodisch abgeschieden bzw. kathodisch aufgelöst werden.

Zu der genannten Problematik - nämlich, daß die Oxide PbO_2 und MnO_2 elektrochemisch sowohl als „Einlagerungselektroden“ für Wasserstoff, als auch als „Abscheidungs- oder Auflösungsselektroden“ arbeiten - sind bereits eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden, insbesondere auch in der Physikalischen Chemie der Universität Dortmund. Es erscheint jedoch sinnvoll, unter der Anwendung neuerer Meßmethoden weiterführende Untersuchungen durchzuführen.

Ziel dieser Arbeit war es, die Grundlagen für solche Untersuchungen zu legen. Dazu gehört an erster Stelle der Aufbau einer multifunktionalen Meßzelle, mit deren Hilfe Oxid-Schichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung auf verschiedenen Unterlagen untersucht werden können.

Ebenso wichtig erschien eine Einarbeitung in die elektrochemische Meßmethodik und die zugehörige Meßdatenerfassung und -verarbeitung. Da bei elektrochemischen Untersuchungen zu den o.g. Reaktionsmöglichkeiten der Oxide Transportprozesse (z.B.

Diffusionsvorgänge im Elektrolyten, aber insbesondere auch in den festen Oxidphasen) die Ergebnisse bestimmen oder zumindest mitbestimmen, erschien es sinnvoll, zusätzlich zu den Arbeiten zur Meßzelle und zur Meßmethodik, die Grundlagen der Computer-Simulation von Transportprozessen aufzuarbeiten. Dies sollte zunächst am Beispiel relativ einfacher Diffusionsprobleme erfolgen, bei denen die entsprechenden analytischen Lösungen der Diffusionsgleichungen bekannt sind. Die Möglichkeit, den Ablauf solcher Prozesse unter beliebigen Randbedingungen zu simulieren, kann von großem Vorteil sein. Dies gilt besonders dann, wenn die Lösung der Diffusionsgleichungen unter den gegebenen Randbedingungen kompliziert ist und einen hohen Aufwand erfordert.

2. Bleidioxid als Elektrode

2.1 Einleitung

Die erstellte Apparatur dient zu elektrochemisch-kinetischen Untersuchungen an Bleidioxid-Elektroden, die als dünne Schichten auf inerte Unterlagen abgeschieden werden. Bleidioxid-Schichten können elektrochemisch oder physikalisch hergestellt werden. Elektrochemisch wird die Bleidioxid-Schicht durch anodische Abscheidung aus sauren, Pb^{2+} -haltigen Lösungen hergestellt. Als Unterlage werden in diesem Fall Inertelektroden, z.B. Platin-Bleche, verwendet. Wie in der Literatur berichtet (Carr, Hampson, 1972) ist die Abscheidung von Bleidioxid durch Reaktiv-sputtern in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ist ebenfalls möglich. Die Sauerstoffkonzentration im Argon-Inertgas beträgt dabei mindestens 25 %. Die Schichten können so auf eine Quarz- oder Glasunterlage aufgebracht werden.

In der Apparatur können prinzipiell beide Arten von Schichten untersucht werden. Sowohl die Kontaktierung von PVD-Schichten auf Quarz- oder Glasunterlage, als auch die Verwendung von elektrochemischen Schichten auf Metallunterlagen sind möglich.

Die Bleidioxid-Elektrode ist von großer technischer Bedeutung. Neben der wohl wichtigsten Anwendung als positive Platte im Bleiakкумуляtor wird sie zunehmend auch als inerte Anode bei verschiedenen technischen Prozessen eingesetzt. Wegen der hohen Leitfähigkeit, der chemischen Beständigkeit, der hohen Reaktionshemmung für die Sauerstoffentwicklung und des günstigen Preises im Vergleich zu Edelmetall-Elektroden wird Bleidioxid in Verbindung mit unterschiedlichen Trägermaterialien als stabiles Anodenmaterial verwendet (J. P. Pohl, H. Rickert, 1980).

Die wichtigste Anwendung ist die Verwendung von Bleidioxid im Bleiakкумуляtor. 1859 entwickelte Planté den ersten praxistauglichen Bleiakкумуляtor, in dem bei Entladung Bleidioxid, metallisches Blei und Schwefelsäure zu Bleisulfat umgesetzt werden. Die Bruttoreaktion (Zellreaktion) für den Entladevorgang läßt sich vereinfacht folgendermaßen zusammenfassen:



Die EMK dieser Reaktion beträgt etwa 2,0 V. Durch Umkehrung der Zellreaktion wird der Blei-Akkumulator wieder geladen. In dieser Schreibweise wird die Bleidioxid-Elektrode nur als Auflösungselektrode behandelt (bzw. als Abscheidungselektrode bei der Umkehrung der Zellreaktion). Blei und Sauerstoff lösen sich beim Entladen im Verhältnis 1 : 2 auf und scheiden sich während des Ladens im gleichen Verhältnis aus dem Elektrolyten ab.

Seit den fünfziger Jahren ist bekannt, daß man Metalloxid-Elektroden insbesondere im Kontakt mit festen Elektrolyten als Metall- und als Sauerstoff-Elektroden betrachten kann. Dies ist deshalb möglich, weil sich die Aktivitäten der Metall- und der Sauerstoffkomponente im Inneren des Oxids prinzipiell innerhalb weiter Grenzen ändern können. Sie werden dabei natürlich durch Gleichgewichte mit dem Elektrolyten festgelegt. Mit den Aktivitäten ändert sich auch die Stöchiometrie einer Verbindung. Somit treten Fehlordnungen innerhalb des Gitters auf.

Die Bleidioxid-Elektrode wurde z. B. in der Dissertation von J. P. Pohl (1975) als nicht-stöchiometrische Elektrode behandelt. Dies kann durch die Schreibweise $\text{PbO}_{2-\delta}$ zum Ausdruck gebracht werden. Die Variable δ gibt die Abweichung von der idealen Stöchiometrie an.

Bleidioxid enthält neben den Komponenten Blei und Sauerstoff auch noch Wasserstoff bzw. Wasser. Mit elektrochemischen Methoden wurde eine hohe Permeabilität von Wasserstoff in Bleidioxid festgestellt (J. P. Pohl, H. Rickert, 1980). Das Vorkommen von Wasserstoffatomen in Bleidioxid kann durch H-NMR nachgewiesen werden (R. J. Hill, A. M. Jessel, 1987). Durch Neutronen-Streuungsexperimente können Untersuchungen zur Beweglichkeit der Protonen angestellt werden. Es wurden hauptsächlich zwei Protonen-Bewegungen festgestellt: eine Rotations-ähnliche Bewegung mit einem Radius von 0,11 nm, sowie eine Translationsbewegung, die einem Diffusionskoeffizienten von $D = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ entspricht (J. R. Gavarrí, P. Garnier, P. Boeher, A. J. Dianoux, 1988).

Die Abweichung von der idealen Stöchiometrie ist im wesentlichen auf den Einbau bzw. den Ausbau von Wasserstoff zurückzuführen. Untersuchungen zur Löslichkeit und zur Diffusion von Wasserstoff in Bleidioxid bestätigen diese Annahme. Dabei geht man davon aus, daß Wasserstoff in Form von Protonen auf Zwischengitterplätzen und Elektronen im Leitungsband eingebaut wird.