

**Pulsuntersuchungen an Ag/AgCl-  
Polymerelektroden in wässrigen Elektrolyten  
im Frequenzbereich 1 Hz bis 1000 Hz**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Tobias Boehme

Kiel 2001

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>4</b>
2.1	Elektrolytlösungen.....	4
2.1.1	Bewegung der Ionen im elektrischen Feld.....	4
2.1.2	Hydrathülle.....	5
2.1.3	pH-Werte bei Salzlösungen mit starken Basen und schwachen Säuren.....	8
2.2	Elektroden.....	11
2.2.1	Inerte Redoxelektroden.....	11
2.2.2	Metall/Metallion-Elektroden.....	12
2.2.3	Metall/Metallsalz-Elektroden.....	12
2.3	Wechselwirkungen Elektrode-Elektrolyt.....	15
2.3.1	Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt im elektrochemischen Gleichgewicht.....	15
2.3.2	Nernstsche Gleichung.....	20
2.3.3	Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt im dynamischen elektrochemischen Gleichgewicht.....	21
2.3.4	Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt bei zeitlichen Veränderungen des äußeren Potentials.....	26
<b>3</b>	<b>Messanordnungen und Messverfahren</b>	<b>32</b>
3.1	Elektroden und Elektrodenmaterialien.....	32
3.1.1	Silber/Silberchlorid-Elektroden, Herstellung und Eigenschaften.....	32
3.1.2	Elektrodengeometrie und Feldlinienverteilung.....	34
3.1.3	Elektroden aus Polymer- und Dickfilmpasten, Verarbeitungseinschränkungen und Eigenschaften.....	36
3.1.4	Verbrauch des Elektrodenmaterials.....	39
3.1.5	Elektrochemische Vorbehandlung der Elektroden.....	43
3.2	Küvettengeometrie und Flüssigkeitsaustausch.....	44
3.2.1	Küvettengeometrie.....	45
3.2.2	Flüssigkeitsaustausch.....	45
3.2.3	Höhe des Küvetteninnenraumes.....	47
3.3	Versuchsaufbau.....	48
3.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	50
3.4.1	Prinzip der Messmethode.....	50
3.4.2	Versuchsdurchführung.....	51
3.4.3	Fehler der elektrochemischen Messungen.....	52

3.5	Elektrochemische Pulsanregung.....	53
3.5.1	Prinzip der Messmethode.....	55
3.5.2	Versuchsdurchführung.....	57
3.5.3	Spezifikation der elektronischen Komponenten.....	58
3.5.4	Automatisiertes Messprogramm.....	60
3.5.5	Fehler der elektrochemischen Messung.....	62
3.5.6	Reproduzierbarkeit der Systemantworten.....	63
3.5.7	Messwertaufbereitung.....	64
<b>4</b>	<b>Voruntersuchungen</b>	<b>65</b>
4.1	Qualifizierung der Elektroden durch Impedanzspektroskopie.....	65
4.1.1	Elektrochemische Impedanz von Elektroden/Elektrolyt-Systemen bei verschiedenen Frequenzbereichen.....	65
4.1.2	Impedanzuntersuchungen an verschiedenen Elektrodenmaterialien.....	66
4.1.3	Impedanzspektren verschiedener Elektrolytlösungen.....	69
4.2	Untersuchungen zur Pulsanregung.....	72
4.2.1	Zusammenhang zwischen Stromantwort- und Potentialantwort.....	72
4.2.2	Veränderungen der Systemantworten durch die Strömungsgeschwindigkeit.....	78
4.2.3	Abhängigkeit der Systemantworten von der Pulsspannung.....	82
4.2.4	Irreversible Veränderungen der Elektroden durch Fremdionen.....	89
<b>5</b>	<b>Messungen und Ergebnisse der Pulsanregung</b>	<b>95</b>
5.1	Systemantworten für verschiedene Pulsfrequenzen bei unterschiedlichen Salzlösungen.....	95
5.2	Konzentrationsabhängigkeit der Systemantworten bei Chlorid- und Sulfatlösungen.....	104
5.3	Systemantworten bei unterschiedlichen Kationen in Chlorid- und Nitratlösungen.....	110
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>

## **Anhang**

## **Literatur**

# 1 Einleitung

Die Weltmeere, die mehr als 70 Prozent der Erdoberfläche bedecken, spielen für unser Klima eine ebenso große Rolle wie die Atmosphäre. Als Puffer fast aller klimarelevanter Gase steht dieses System Ozean/Atmosphäre in einem empfindlichen Gleichgewicht. Durch Ästuar- und Küstengewässer werden mannigfaltige umweltrelevante Schadstoffe in die offenen Ozeane eingetragen [1]. Die anthropogenen Einflüsse auf diese sensiblen Ökosysteme und die klimatischen Veränderungen durch diese Stoffeinträge bekommen in naher Zukunft eine immer größere Bedeutung [2, 3]. Die Erforschung der komplexen Zusammenhänge sowie das Monitoring der Gewässer erfordert sowohl eine flächendeckende als auch eine zeitlich hoch auflösende Bestimmung unterschiedlicher physikalischer und chemischer Parameter [4]. Die Anforderungen an die Messsysteme werden deshalb immer anspruchsvoller, da neben den konservativen Messgrößen wie Temperatur, Druck und Leitfähigkeit die chemische Zusammensetzung und verschiedene biologische Größen immer exakter bestimmt werden müssen.

Bei den vielfältigen chemischen Parametern der Gewässer haben neben den gelösten Gasen und organischen Verbindungen auch die gelösten ionalen Bestandteile eine wesentliche Bedeutung. Die Konzentration und Zusammensetzung dieser Ionen werden meist mit aufwändigen nasschemischen Methoden im Labor analysiert bzw. bei der in situ Überwachung mit ionenselektiven Messsystemen bestimmt. Die Sensoren dieser in situ Systeme basieren auf elektrochemischen Methoden und arbeiten mit Membranen, die nur für spezielle Ionen permeabel sind; ein wartungsfreier Einsatz ist wegen der eingeschränkten Standzeit solcher Membranen meist nicht möglich.

Diese Arbeit stellt den Versuch dar, eine simultane Unterscheidung von verschiedenen gelösten Ionen im Wasser durch eine einzige Messung zu ermöglichen, ohne auf nasschemische Analyseverfahren bzw. membrangetrennte Elektrodensysteme zurückgreifen zu müssen. Ziel ist es, einen Vorstoß in das weitgehend unbekanntes Gebiet der ionenselektiven Messung zu wagen und dabei Möglichkeiten und Chancen von Pulsanregungen auf neuartige elektrochemische Elektroden/Elektrolyt-Systeme zu untersuchen. Fernziel ist die Entwicklung einer neuen Messmethode zur Bestimmung der ionalen Zusammensetzung von Salzwasser voranzutreiben.

Die vorliegende Arbeit steht im Zusammenhang mit einem Verbundprojekt<sup>1</sup> des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMFT), in dem ein kostengünstiges, langzeitstabiles und miniaturisiertes Elektrodenmesssystem entwickelt werden sollte, mit dem neben Temperatur und Leitfähigkeit auch die ionalen Bestandteile von natürlichen Gewässerproben bestimmt werden können. Zusätzlich zu den messtechnischen Fragestellungen, die in der Arbeitsgruppe des Zentrums für Angewandte Meereswissenschaften (ZAM) bearbeitet wurden, sollte das Messsystem so ausgelegt werden, dass es wartungsfrei und automatisiert bis zu einem Jahr in situ arbeiten kann.

Als Sensorelemente sollten neuartige Elektrodensysteme zum Einsatz kommen, die durch Siebdrucktechniken aus Dickfilm- und Polymerpasten in großen Stückzahlen hergestellt werden können (Kap. 3.1). Die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Elektrodensysteme werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit umfangreich untersucht und deren Eignung für die vorliegende Aufgabenstellung durch elektrochemische Impedanzspektroskopie qualifiziert (Kap. 4.1).

Der wissenschaftliche Schwerpunkt der Arbeit liegt auf elektrochemischen Grundlagenuntersuchungen der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und des Elektrolyten im Nahbereich der Elektrode. In diesem Phasenbereich der Elektrode werden Ladungen ausgetauscht, wobei der Ladungstransport von der Ionenleitung in Elektrolytlösungen zur Elektronenleitung im Metall wechselt bzw. umgekehrt. Im Gegensatz zum Metall sind bei Elektrolytlösungen die Ladungsträger sehr unterschiedlich; sowohl positive als auch negative Ionen mit verschiedenen Größen, Ladungen und Wechselwirkungen sind daran beteiligt.

Die Transportmechanismen der Ionen in Elektrolyten und die Wechselwirkungen mit der Elektrode sind stark von der ionalen Zusammensetzung der Lösung und der Beschaffenheit der Elektrode abhängig. Im Nahbereich der Elektrode und auf der Elektrodenoberfläche entstehen Ladungsverteilungen, und durch Ladungsaustauschprozesse wird die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten vor der Elektrode verändert. Diese elektrochemischen Prozesse sind selbst im chemischen Gleichgewicht stark von den ionalen Bestandteilen der Lösung abhängig. Mittels Anregung von Elektroden/Elektrolyt-Systeme durch äußere Potentiale werden zusätzliche elektrochemische Prozesse angeregt, die bei der Konzeption des

---

<sup>1</sup> Verbundpartner: ZAM - Zentrum für Angewandte Meereswissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 4H Jena engineering GmbH, Jena, IFW - Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung GmbH, Jena.

Messsystems ausgenutzt werden sollten, um auf die ionale Zusammensetzung schließen zu können (s. Kap. 2).

Im experimentellen Teil der Arbeit wurden Grundlagenuntersuchungen mit bipolaren potentiostatischen Pulsfolgen als Anregungsfunktionen durchgeführt. Diese Experimente wurden erstmals an neuartigen Ag/AgCl-Elektroden Polymerpaste ausprobiert. Da keinerlei Erfahrungen mit diesen Elektroden vorlagen, mussten durch umfangreiche Voruntersuchungen Rahmenbedingungen erarbeitet werden, die es ermöglichten für verschiedene Stoffgruppen charakteristische Systemantworten zu erhalten (s. Kap 4.2). Ein Schwerpunkt lag in der Fragestellung, ob es Pulsfrequenzen gibt, mit denen es möglich ist, mit einer einzigen Messung und der nachfolgenden Auswertung der Systemantworten Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Lösung zu treffen. Das Ziel dieser Arbeit bestand nicht darin, den zeitlichen Verläufen der Systemantworten elektrochemische Prozesse zuzuordnen, sondern zu untersuchen, ob sich mit Ag/AgCl-Elektroden charakteristische Systemantworten ergeben, die es ermöglichen, unterschiedliche Elektrolyte zu unterscheiden (Kap. 5.1).

Neben der Abhängigkeit von apparativen Größen wie Fließgeschwindigkeit des untersuchten Mediums, Pulsspannung und Pulsfrequenz werden die komplexen Zusammenhänge der Systemantworten von inneren Größen, wie Elektrolytkonzentration und Elektrolytzusammensetzung ausführlich dargestellt (Kap. 5).

## 2 Theorie

### 2.1 Elektrolytlösungen

#### 2.1.1 Bewegung der Ionen im elektrischen Feld

Ionen in einer Elektrolytlösung bewegen sich ohne äußere Einflüsse auf zufälligen Wegen in der Lösung. Der Mittelwert dieser Bewegung ist Null. Die Bewegungen werden gerichtet, sobald auf die geladenen Teilchen ein elektrisches Feld wirkt. Die Kraft durch das elektrische Feld steht im Gleichgewicht mit der Reibungskraft der Ionen in der Lösung, dadurch bewegt sich im freien Elektrolyten<sup>1</sup> das Ion mit konstanter mittlerer Geschwindigkeit. Es entsteht ein Ionenfluss durch die Lösung. Für kleine elektrische Felder ist dieser Ionenfluss proportional zum elektrischen Feld. Der Proportionalitätsfaktor wird als Leitwert (früher elektrolytische Leitfähigkeit) bezeichnet. In der praktischen Anwendung hat sich die spezifische elektrolytische Leitfähigkeit  $\kappa$  durchgesetzt, die als der Proportionalitätsfaktor zwischen der Stromdichte und dem elektrischen Feld definiert ist. Die spezifische Leitfähigkeit ist als Zustandsgröße für Elektrolytlösungen von Konzentration, Temperatur und Druck abhängig. Alle in dieser Arbeit dargestellten Messwerte wurden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt, deshalb wird auf die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von diesen Größen nicht eingegangen. Für kleine Konzentrationen ist die spezifische Leitfähigkeit proportional zur Konzentration. Bei Konzentrationen größer  $10^{-3}$  mol/l gilt dieser lineare Zusammenhang nicht mehr. Die Bewegung der Ionen wird durch ionale Wechselwirkungen behindert. Die Äquivalenzleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{eq}} = \kappa / (cn_e)$ , das ist die mit der molaren Konzentration  $c$  und der Äquivalenzzahl<sup>2</sup>  $n_e$  normierte spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$ , nimmt mit steigender Konzentration deutlich ab.

Bei verschiedenen Salzen unterscheiden sich die spezifischen Leitfähigkeiten bei gleich großen Konzentrationen z.T. erheblich. Um eine Bewertung der spezifischen Leitfähigkeit der Salze durchführen zu können, werden über die Wanderungsgeschwindigkeiten der jeweiligen Ionen spezifische ionale Äquivalenzleitfähigkeiten  $\Lambda^{+/-}$  definiert [5, 6]. Für die Kationen<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> Da in den späteren Messungen das elektrische Feld durch elektrochemisch aktive Elektroden erzeugt wird, seien als freier Elektrolyt im weiteren die Ionen definiert, die so weit von der Elektrode entfernt sind, dass sie sich nicht an den elektrochemischen Prozessen der Elektrode beteiligen.

<sup>2</sup> Absolutzahl der bei der Dissoziation eines Elektrolyten freigesetzten positiven oder negativen Ladung.

<sup>3</sup> Der Ladungstransport wird bei  $\text{H}^+$ -Ionen (bzw.  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen) und  $\text{OH}^-$ -Ionen durch Protonen (Tunneleffekt) übernommen, weshalb deren Äquivalenzleitfähigkeiten deutlich größer sind als die der andere Ionen.[6].

einer Gruppe des Periodensystems nimmt die Äquivalenzleitfähigkeit  $\Lambda^+$  mit der Periode zu, was in der kleiner werdenden Hydrathülle begründet liegt (s. Kap. 2.1.2). Bei den Anionen einer Gruppe ist die Äquivalenzleitfähigkeit  $\Lambda^-$  nahezu unabhängig von der Periode (s. Tab. 2.1).

**Tabelle 2.1:** Spezifische ionale Äquivalenzleitfähigkeit  $\Lambda^{+/-}$  einiger Ionen bei 25°C [5, 6].

Kation	$\Lambda^+$ [S/cm <sup>2</sup> ]	Anion	$\Lambda^-$ [S/cm <sup>2</sup> ]
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	198,5
Li <sup>+</sup>	38,7	Cl <sup>-</sup>	76,3
Na <sup>+</sup>	50,1	Br <sup>-</sup>	78,4
K <sup>+</sup>	73,5	I <sup>-</sup>	76,8
1/2 Ca <sup>2+</sup>	59,8	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5
		1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80,8

Bei den später dargestellten Ergebnissen liegt das Hauptaugenmerk auf den elektrochemischen Prozessen im Nahbereich der Elektrode. Die spezifische Leitfähigkeit des freien Elektrolyten bleibt während einer Messung konstant und ist von der Konzentration und dem gelösten Salz abhängig. Dieser Unterschied wird an den ionalen Äquivalenzleitfähigkeiten deutlich.

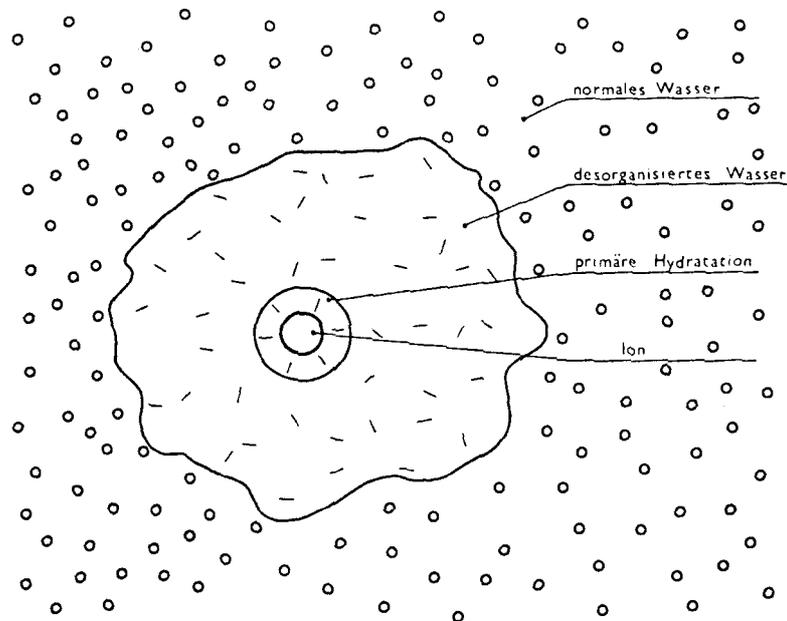
Die Leitfähigkeit des Elektrolyten steuert die Nettostromdichte bei potentiostatischen Untersuchungen, indem sie den Ladungstransport durch das System limitiert. Bei geringeren Leitfähigkeiten werden weniger Ladungen pro Zeiteinheit an den Elektroden ausgetauscht und der Phasenbereich Elektrode/Elektrolyt geringer beeinflusst. Somit hat die Leitfähigkeit des freien Elektrolyten indirekt Einfluss auf den Nahbereich der Elektrode.

## 2.1.2 Hydrathülle

Zwischen geladenen Ionen einer Lösung und den polaren Bestandteilen des Lösungsmittels besteht durch elektrostatische Anziehung eine Wechselwirkung. Im weiteren betrachten wir als Lösungsmittel reines Wasser, da im Zusammenhang mit dieser Arbeit nur wässrige anorganische Elektrolytlösungen untersucht werden.

Beim Wassermolekül wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen stark in Richtung Sauerstoff verschoben, dadurch besitzt das Wassermolekül starke Dipoleigenschaften. Das Dipolmoment beträgt  $\mu = 6,14 \cdot 10^{-30}$  Cm (1.87 Debye) bei einer Dipollänge von 0,04 nm. Der Valenzwinkel des Moleküls beträgt 104,45° [6]. Durch diese Dipoleigenschaften können große Mengen Salz in Wasser gelöst werden. Hierbei lagern sich um die Ionen

Wassermoleküle. Anionen werden von Wasserdipolen so umringt, dass die Wasserstoffatome des Wassers zum Anion zeigen. Entsprechend umgekehrt richten sich die Wasserdipole um ein Kation, so dass das Sauerstoffatom des Wassermoleküls zum Kation zeigt. Diese Anlagerung wird im Allgemeinen als Solvatation und bei dem Lösungsmittel Wasser als Hydratation



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung der Hydrathülle eines Ions [7].

bezeichnet. Die angelagerten Ionen werden als Solvathülle und entsprechend bei Wasser als Hydrathülle bezeichnet (s. Abb. 2.1). Die Größe dieser Hydrathülle hängt im wesentlichen von der Ladungsdichte der entsprechenden Ionen ab. So sind Anionen stets größer als die entsprechenden neutralen Teilchen (Atome bzw. Moleküle), da sich wegen des zusätzlichen Elektrons die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aller Elektronen auf größere Volumina ausweiten. Entsprechend umgekehrt verhält es sich bei Kationen. Deshalb sind in der Regel Anionen weniger stark hydratisiert als Kationen. Bei Ionen komplexer Moleküle kann sich dieses Verhalten auflösen, insbesondere bei Wasser sind das Hydroxid ( $\text{OH}^-$ ) und Hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) nahezu gleich stark hydratisiert [7].

In der Literatur werden sehr verschiedene Angaben zur Größe der Hydrathülle gemacht. Der Unterschied liegt im wesentlichen an verschiedenen Definitionen und unterschiedlichen Messmethoden [5]. Wird die primäre, innere Hydrathülle als Anzahl der Wassermoleküle definiert, die ihre eigenen Translationsfreiheit aufgegeben haben, oder als diejenigen, deren Dipole sich entsprechend der Ladung des Ions ausgerichtet haben, so wird die

Übereinstimmung der Angaben deutlich größer. Bei dieser Definition sind die Wassermoleküle der primären Hydrathülle an das Ion gebunden und wandern mit ihm zusammen durch die Lösung [5]. Dennoch werden mehr Wassermoleküle in ihrer ungestörten Bewegung behindert, als durch die innere Hydrathülle angegeben sind: “Desorganisiertes Wasser“ (s. Abb. 2.1).

In Tabelle 2.2 sind ionenspezifische Daten wie Radius des Ions  $r$ , Volumen  $V$ , Ladungsdichte  $qV^{-1}$  und Anzahl der Wassermoleküle  $N$  einer primären, inneren Hydrathülle aus verschiedener Literaturangaben zusammen gestellt [5, 6, 8].

**Tabelle 2.2:** Radius  $r$ , Volumen  $V$ , Ladungsdichte  $q/V$  und Anzahl der Wassermoleküle einer primären, inneren Hydrathülle  $N$  spezieller Ionen [5; 8; 6].

Ion	$r$ [nm]	$V$ [ $10^{-3}$ nm <sup>3</sup> ]	$qV^{-1}$ [ $10^{-17}$ C nm <sup>-3</sup> ]	$N$ aus [5]	[8]	[6]
Li <sup>+</sup>	0,06	0,9	17,8	5±1	5	14
Na <sup>+</sup>	0,095	3,5	4,6	5±1	5	8,4
K <sup>+</sup>	0,133	9,8	1,6	4±1	4	5,4
F <sup>-</sup>	0,136	10,5	1,5	4±1		
Cl <sup>-</sup>	0,181	24,8	0,65	1±1	1	<1
Br <sup>-</sup>	0,195	31,0	0,52	1±1	1	<1
J <sup>-</sup>	0,216	42,0	0,38	1±1	1	<1

Die Veränderung der Struktur des Wasser durch Hydratation von Ionen erklärt die Phänomene der Siedepunktserhöhung, der geringeren Kompressibilität, der höheren Dichte und der Aufhebung der Dichteanomalie bei Salzlösungen. Die spezifische Leitfähigkeit von Elektrolyten wird über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im Elektrolyten definiert. Sie ist deshalb von der Hydratation der Ionen abhängig.

Bei Elektrolytlösungen mit gleichem Anion nimmt die Leitfähigkeit mit zunehmender Periode stark zu, da die Größe der Hydrathülle mit der Periode abnimmt und dadurch die Wanderungsgeschwindigkeit im Elektrolyten zunimmt. Zum Beispiel steigt die Leitfähigkeit vom Li<sup>+</sup> über Na<sup>+</sup> zum K<sup>+</sup> in Elektrolytlösungen mit gleichem Anion deutlich an.

Bei Elektrolytlösungen mit gleichem Kation verringert sich die Leitfähigkeit mit zunehmender Periode minimal. Da die Anionen weniger stark hydratisiert sind, wird die Leitfähigkeit auch von der Größe der Ionen beeinflusst. Hier nimmt beispielsweise die Leitfähigkeit vom F<sup>-</sup> über Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup> zum I<sup>-</sup> in Elektrolytlösungen mit gleichem Kation geringfügig ab.

In der vorliegenden Arbeit werden die elektrochemischen Prozesse zwischen Elektrode und Elektrolyt untersucht, und die Leitfähigkeit ist von untergeordneter Bedeutung. Die

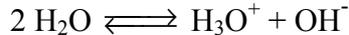
Hydrathülle wirkt sich aber auch auf die elektrochemischen Prozesse der Elektrode aus, da die Kationen erst ihre Hydrathülle überwinden müssen, um sich an den elektrochemischen Prozessen beteiligen zu können, während die unbedeutend hydratisierten Anionen direkt in Wechselwirkung mit der Elektrode treten können.

### 2.1.3 pH-Werte bei Salzlösungen mit starken Basen und schwachen Säuren

Werden Salze (z.B.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) in Wasser gelöst, bei denen das Kation aus dem Basenrest einer starken Base ( $\text{NaOH}$ ) und das Anion aus dem Säurerest einer schwachen Säure ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) besteht, wird der pH-Wert ins Alkalische verschoben. Die Konzentration der Hydroxidionen kann dadurch die Größenordnung der Konzentration der gelösten Salze annehmen. Bei elektrochemischen Messungen solcher Salzlösungen überlagern sich die Signale der Hydroxidionen als Störung.

#### Autoprotolyse und Definition des pH-Wertes

Reines Wasser besitzt eine geringe elektrolytische Leitfähigkeit. Diese elektrolytische Leitfähigkeit entsteht durch Spaltung von Wassermolekülen, welche als Autoprotolyse bezeichnet wird.



Über die Gleichgewichtskonstante  $k$  wird das Ionenprodukt  $K_w$  definiert.

$$k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_w := [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

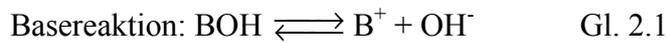
Dieses Ionenprodukt hängt bei reinem Wasser nur von der Temperatur ab und beträgt bei  $22^\circ\text{C}$   $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ . Entsprechend ist die Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  gleich und beträgt  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$  [9]. Der pH-Wert einer Lösung wird als negativer dekadischer Logarithmus der  $\text{H}_3\text{O}^+$  Konzentration definiert.

$$\text{pH-Wert} := -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Für reines Wasser ergibt sich bei Raumtemperatur ein pH-Wert von 7. Als saure Lösungen werden Lösungen bezeichnet, die eine  $\text{H}_3\text{O}^+$  Konzentration von größer als  $10^{-7} \text{ mol/l}$  aufweisen. Demnach ist deren pH-Wert kleiner als 7. Umgekehrt werden Lösungen mit größeren pH-Werten als alkalisch bezeichnet.

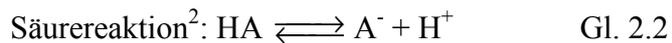
## pH-Werte von Salzlösungen

Besteht ein gelöstes Salz aus einem Basenrest<sup>1</sup> einer starken Base (z.B.: LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, etc.) und einem Säurerest einer starken Säure (z.B.: HCl, HBr, HI, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.) bleibt die Lösung neutral, und der pH-Wert verschiebt sich nicht. Die Gleichgewichte der chemischen Gleichungen 2.1 und 2.2 liegen vollständig auf den rechten Seiten.



BOH: Base

B<sup>+</sup>: Basenrest

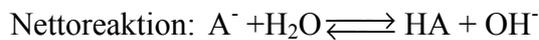


HA: Säure

A<sup>-</sup>: Säurerest

Wird andererseits ein Salz in Wasser gelöst, das aus dem Basenrest einer starken Base und dem Säurerest einer schwachen Säure (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, etc.) besteht, verschiebt sich der pH-Wert ins alkalische. Das Gleichgewicht der Gleichung 2.1 bleibt vollständig auf der rechten Seite, während sich das Gleichgewicht der Gleichung 2.2 nach links verschiebt.

Der pH-Wert solcher Salze, wie z.B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, lässt sich wie folgt abschätzen [9]:



$$K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$$

$$K_s = \frac{c_{\text{A}^-} \cdot c'_{\text{H}^+}}{c_{\text{HA}}}$$

Im Gleichgewicht gilt  $c_{\text{H}^+} = c'_{\text{H}^+}$

$$\Rightarrow \frac{K_w}{K_s} = \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$$

Bei der Nettoreaktion entstehen gleich viele Säuren (HA) wie Hydroxidionen (OH<sup>-</sup>)

$c_{\text{HA}} = c_{\text{OH}^-}$ , und mit dem Ionenprodukt des Wassers  $K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$  ergibt sich:

$$\frac{K_w}{K_s} = \frac{(c_{\text{OH}^-})^2}{c_{\text{A}^-}} = \frac{\left(\frac{K_w}{c_{\text{H}^+}}\right)^2}{c_{\text{A}^-}}$$

$$\Rightarrow c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_w \cdot K_s / c_{\text{A}^-}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_w + pK_s + \log(c_{\text{A}^-})) \quad \text{Gl. 2.3}$$

<sup>1</sup> Basenreste (bzw. Säurereste) werden auch als konjugierte Säuren (bzw. konjugierte Basen) bezeichnet [9].

<sup>2</sup> Zur Vereinfachung H<sup>+</sup> statt H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

Gleichung 2.3 beschreibt die Abhängigkeit des pH-Wertes von der Konzentration eines vollständig dissoziierten Salzes, das aus dem Basenrest einer starken Base und dem Säurerest einer schwachen Säure besteht. Der pH-Wert steigt mit der Konzentration des gelösten Salzes. In Tabelle 2.3 sind die Säurekonstanten einiger Anionen zusammengestellt. Bei den Alkali- bzw. Erdalkalisalzen aus Phosphat- und Karbonat, deren Säuren sehr schwach sind (s. Tab. 2.3), verschieben sich die pH-Werte sehr stark (s.u.).

**Tab. 2.3:** Säurekonstanten der Anionen für die im weiteren verwendeten Salze [9, 10, 11, 12].

Säure	Säurerest	$pK_s = -\log(K_s)$	Säure	Säurerest	$pK_s = -\log(K_s)$
HI	$I^-$	-11	$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	1,96
HBr	$Br^-$	-9	$H_2CO_3$	$HCO_3^-$	6,35
HCl	$Cl^-$	-7,0	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	7,21
$H_2SO_4$	$HSO_4^-$	-3	$HCO_3^-$	$CO_3^{2-}$	10,33
$HNO_3$	$NO_3^-$	-1,37	$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	12,33
$H_3O^+$	$H_2O$	0	$H_2O$	$OH^-$	14,00

### pH-Werte von gelösten Karbonatsalzen

Der  $pK_s$ -Wert für das Karbonation beträgt 10,33 (s. Tab. 2.3). Daraus berechnen sich die in Tabelle 2.4 dargestellten pH-Werte. Bei der Abschätzung wurden die Auswirkungen des Hydrogenkarbonats auf den pH-Wert vernachlässigt.

**Tab. 2.4:** pH-Werte für gelöste Karbonatsalze in Wasser.

$CO_3^{2-}$ Konzentration [mol/l]	pH-Wert	$OH^-$ Konzentration der Lösung [mol/l]	Verhältnis der Karbonationen zu den Hydroxidionen
0,001	10,7	0,0005	2,0
0,01	11,2	0,0016	6,3
0,1	11,7	0,005	20,0
1	12,2	0,016	62,5

Bei Lösungen mit geringer Karbonatkonzentration liegt die Hydroxid-Konzentration in der gleichen Größenordnung wie die Konzentration der Karbonationen.

### pH-Werte von gelösten Phosphatsalzen

Analog lassen sich für  $HPO_4^{2-}$  mit einem  $pK_s$ -Wert von 12,33 (s. Tab. 2.3) die in Tabelle 2.5 aufgeführten pH-Werte berechnen. Auch hier wurden die Auswirkungen des Hydrogenphosphats auf den pH-Wert vernachlässigt.

**Tab. 2.5:** pH-Werte für gelöste Phosphatsalze in Wasser

PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Konzentration [mol/l]	pH-Wert	OH <sup>-</sup> Konzentration der Lösung [mol/l]	Verhältnis der Phosphationen zu den Hydroxidionen
0,001	11,7	0,0045	0,22
0,01	12,2	0,014	0,71
0,1	12,7	0,045	2,22
1	13,2	0,14	7,14

Bei den Lösungen mit geringen Phosphatkonzentrationen übersteigt die Konzentration der Hydroxidionen die der Phosphationen.

Bei den in Kapitel 5 dargestellten Ergebnissen wurden auch Phosphat- und Carbonatsalze untersucht. Bei elektrochemischen Experimenten mit diesen Elektrolytlösungen können die Hydroxid-, Hydrogencarbonat- und Hydrogenphosphatkonzentrationen nicht vernachlässigt werden.

## 2.2 Elektroden

### 2.2.1 Inerte Redoxelektroden

Bei inerten Redoxelektroden werden an den Elektroden Stoffe oxidiert bzw. reduziert, wodurch Elektronen zwischen Elektrode und den jeweiligen Stoffen in der Elektrolytlösung ausgetauscht werden [6, 13]. Die Elektrodenmaterialien bleiben von den Ladungsübertritten idealerweise unbeeinflusst und wirken nur als Katalysatoren der Redoxreaktion. Die chemische Reaktion für den Stoff S ist in Gleichung 2.4 dargestellt [6].



S<sub>ox</sub>: oxidiertes Stoff S

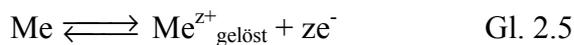
S<sub>red</sub>: reduzierter Stoff S

An der Anode werden Elektroden aufgenommen und die jeweiligen Stoffe oxidiert. Umgekehrt werden an der Kathode Elektroden abgegeben und die Stoffe reduziert. In Gleichung 2.4 ist nur die Bruttoreaktion dargestellt, und auf Zwischenschritte einer chemischen Reaktionskette ist in der Darstellung verzichtet worden. Die Zwischenschritte können das elektrochemische Verhalten bei äußeren Anregungen u.U. stark beeinflussen. Weit verbreitete Materialien für inerte Redoxelektroden sind Edelmetalle wie Platin und Gold, aber auch Titan und Graphit finden in praktischen Anwendungen ihren Einsatz. Obwohl die Elektroden chemisch nicht reagieren, kann sich das elektrochemische Verhalten der

Elektroden während einer Messung stark verändern. So lagert sich z. B. in der Oberfläche von Platinelektroden verstärkt Sauerstoff ein, wodurch sich das Redoxpotential der Elektrode verändert [14, 15]. An diesen Elektroden wurden und werden unterschiedlichste elektrochemische Messmethoden entwickelt.

### 2.2.2 Metall/Metallionen-Elektroden

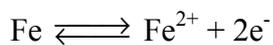
Bei reinen Metall/Metallionen-Elektroden sind die Ladungsträger zwischen Elektrode und Elektrolyt die positiven Metallionen. Hierbei geht einerseits ein geladenes Metallion in Lösung und andererseits lagert sich ein Metallion an der Elektrode an (s. Gl. 2.5) [13, 16].



$\text{Me}^{\text{z}+}_{\text{gelöst}}$ : gelöstes Metallion

An der Kathode scheidet sich das Metall ab, während an der Anode das Metall in Lösung geht. Die Elektrode verändert sich durch den Ladungsaustausch. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen, wie z.B. beim Versilbern, werden solche Prozesse ausgenutzt. Diese Prozesse sind neben der angelegten Spannung stark vom Elektrolyten abhängig, da für die Metallabscheidung genügend Metallionen im Elektrolyten vorhanden sein müssen.

Ein typisches Beispiel für eine Metallion-Elektrode ist die Eisenelektrode mit der folgenden Reaktionsgleichung:



Bei idealen Metall/Metallionen-Elektroden sind die Kationen die Ladungsträger.

### 2.2.3 Metall/Metallsalz-Elektroden

Bei reinen Metall/Metallsalz-Elektroden sind die Ladungsträger zwischen Elektrode und Elektrolyt die Anionen [13]. Hierbei löst sich an der Kathode vom Metallsalz das Anion und geht in Lösung bzw. umgekehrt. Die folgende Reaktionsgleichung stellt diesen Ladungstransfer dar:



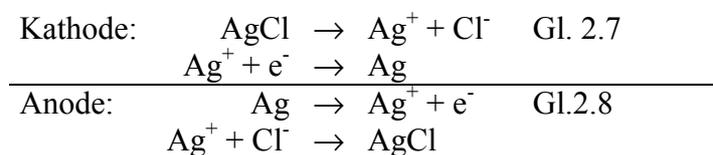
Me: Metall

$\text{A}^{\text{z}-}_{\text{gelöst}}$ : gelöstes Anion

Im Gegensatz zu den Redoxelektroden findet dieser Ladungsaustausch auch ohne äußere Anregung statt. Weit verbreitete Beispiele solcher Elektroden sind die Silberchlorid- und

Kalomel<sup>1</sup>-Elektroden. Hierbei steht die Elektrode mit der gesättigten Lösung des Metallsalzes im elektrochemischen Gleichgewicht. Für Potentialmessungen werden solche Elektroden/Elektrolyt-Systeme<sup>2</sup> als Bezugspotential benutzt, da sich schnell ein sehr stabiles und reproduzierbares Gleichgewichtspotential an der Elektrode einstellt.

In der vorliegenden Arbeit werden Experimente an Silber/Silberchlorid-Elektroden, im weiteren Ag/AgCl-Elektroden, durchgeführt. Hierbei werden von außen Potentiale auf die Elektroden aufgeprägt. Dadurch befindet sich der Nahbereich des Elektroden/Elektrolyt-Systems nicht im chemischen Gleichgewicht, wodurch die gemessenen Potentiale stark von denen des Gleichgewichts abweichen (s. Kapitel 2.3). Die chemischen Reaktionen der Ag/AgCl-Elektrode sind in den Doppelgleichungen 2.7 und 2.8 dargestellt:



An der Kathode werden Ag<sup>+</sup>-Ionen unter Aufnahme von Elektronen abgeschieden und Chloridionen gehen in Lösung. An der Anode geht Silber unter Abgabe von Elektronen in Lösung, und es bildet sich in chloridhaltigen Lösungen Silberchlorid. Mit Gleichspannung können Silberelektroden durch elektrolytische Abscheidung an der Anode in Ag/AgCl-Elektroden umgewandelt werden. Neben dem Chlorid (s. Gl. 2.8) kann auch das Silber (s. Gl. 2.7) den Ladungstransport zwischen Elektrode und Elektrolyt übernehmen. Da bei den Experimenten keine Elektrolytlösungen aus Silbersalzen<sup>3</sup> benutzt wurden, löst sich die Elektrode in chloridfreien Lösungen langfristig auf.

Neben Silberchlorid können sich bei Messungen in chloridfreien Lösungen andere Silbersalze und Silberoxide an der Elektrode anlagern [17]. Dadurch werden die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode verändert. In Tabelle 2.6 sind die bisher beschriebenen Elektrodenprozesse zusammengestellt.

---

<sup>1</sup> Kalomel steht für Quecksilberchlorid.

<sup>2</sup> In der Literatur wird zur Vereinfachung häufig das Elektroden/Elektrolyt-System als Bezugs elektrode bezeichnet, was zu Verwirrungen führen kann, da der Elektrolyt eine wesentliche Rolle bei der Potentialeinstellung spielt. Das Elektrodenpotential ist stark von der Konzentration des Elektrolyten abhängig.

<sup>3</sup> Die Konzentrationen der in Lösung gehenden Silberkationen sind vernachlässigbar.

**Tabelle 2.6:** Zusammenstellung einiger chemischer Reaktionen der Silber/Silberchlorid-Elektrode, bei denen Ladungen durch Ionen zwischen Elektrode und Elektrolyt ausgetauscht werden.

Elektrolyt	Kathode (Bruttoreaktionen)	Anode (Bruttoreaktionen)
chloridhaltig	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$
nicht chlorhaltig	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ Andere Anionenreaktion, z. B. $\text{Ag} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + \text{e}^-$

Neben dem beschriebenen Ladungsaustausch durch Anlagerung von Ionen, können auch Elektronen durch reine Redoxprozesse ausgetauscht werden. Auf diese Prozesse wird später bei den jeweiligen Untersuchungsergebnissen explizit eingegangen.

Metall/Metallsalz-Elektroden dissoziieren in wässrigen Elektrolyten in Abhängigkeit ihres Löslichkeitsproduktes. Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid beträgt  $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ , weshalb sich die Oberfläche bei Ag/AgCl-Elektroden nur in geringem Maße durch Dissoziation verändert. [6]. In Tabelle 2.7 sind die Löslichkeitsprodukte einiger Silbersalze zusammengestellt.

**Tabelle 2.7:** Löslichkeitsprodukte von Silbersalzen in destilliertem Wasser [9,  $\text{AgNO}_3$  aus Merkkatalog berechnet].

Silbersalz	Löslichkeitsprodukt [ $\text{mol}^2/\text{l}^2$ ]
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$
AgJ	$8,5 \cdot 10^{-17}$
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$6,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{AgNO}_3$	$\sim 170$
AgOH	$2,0 \cdot 10^{-8}$

Bei elektrochemischen Experimenten mit nitrathaltigen Elektrolytlösungen bildet sich an der Oberfläche der Elektrode Silbernitrat. Dadurch löst sich die Elektrode langfristig auf. Im Gegensatz dazu bleibt bei Experimenten mit jodidhaltigen Lösungen das gebildete Silberjodid auf der Elektrodenoberfläche erhalten. Die Veränderungen der Elektrodenoberfläche sind teilweise irreversibel und beeinflussen die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden sehr stark. Die Auswirkungen der Oberflächenveränderungen auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit noch ausführlich dargestellt und diskutiert (s. Kap. 3.1 und 4.2.4)

## **2.3 Wechselwirkung Elektrode-Elektrolyt**

Durch Ladungsverteilungen an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt verändert sich die chemische Zusammensetzung im Nahbereich der Elektrode. Diese elektrochemischen Prozesse sind zusätzlich zu ihren stoffspezifischen Eigenschaften, die bereits im Gleichgewicht bestehen, stark von äußeren Potentialen und Strömen abhängig. Die angeregten zeitlichen Veränderungen der elektrochemischen Prozesse an der Phasengrenze und deren Abhängigkeit vom Elektrolyten bilden einen Schwerpunkt der Messungen. Im folgenden Kapitel werden neben den elektrochemischen Prozessen im Gleichgewicht die zeitlichen Veränderungen der Phasengrenze als Antwort auf Potentialanregungen dargestellt.

### **2.3.1 Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt im elektrochemischen Gleichgewicht**

Bei chemischen Gleichgewichtsbedingungen sind in der Elektrolytlösung alle Teilchen statistisch gleichverteilt. Die Wasserdipole<sup>1</sup> besitzen keine Orientierung, und in jedem Volumenelement sind gleich viele positive und negative Ladungen. Die zeitlich gemittelten Kräfte sind in alle Richtungen und an allen Punkten gleich. Die Teilchen folgen statistischen Wegen.

An den Phasengrenzen der Elektrolytlösung werden auf die Teilchen Kräfte ausgeübt. Im Nahbereich der Elektrode stellen sich andere Verhältnisse als im ungestörten Elektrolyten ein. Die zeitlich gemittelten elektrostatischen Kräfte sind im Bereich vor der Elektrode gerichtet. Entsprechend dieser Kräfte verschieben sich auch die Ladungen an der Oberfläche der Elektrode, und es entstehen Potentialdifferenzen am Übergang Elektrode/Elektrolyt, die sogenannten Doppelschichten. Solche Doppelschichten bilden sich nicht nur an den Elektroden, sondern an allen Phasengrenzen von Elektrolyten aus. Beispiele hierfür sind Membranen, Suspensionen (z.B. Öl in Wasser), Glas, PVC und Luft [15].

Im folgenden werden die Phänomene dargestellt, bei denen sich durch verschiedene Ionen oder Moleküle unterschiedlich ausgeprägte Ladungsverteilungen ergeben.

#### **Orientierung der Wasserdipole vor der Elektrode**

Die Ausrichtung der Wasserdipole an der Elektrode ist von der Elektronenkonfiguration der Metalloberfläche abhängig. Stellt sich auf der Metalloberfläche eine positive Ladungsvertei-

---

<sup>1</sup> Die Wasserdipole der Hydrathülle bleiben hier unberücksichtigt.

lung ein, lagern sich im Verhältnis zum statistischen Mittel mehr Wassermoleküle mit dem elektronegativeren Sauerstoff an die Elektrode an. Entsprechend umgekehrt verhält es sich bei negativer Ladungsverteilung. Obwohl die Orientierung von statistischer Natur ist, wird sie dennoch in der Literatur als starre Verteilung vorgestellt.

### **Bindung spezifischer Ionen an die Elektrodenoberfläche**

Ionen, die nur partiell hydratisiert sind, werden durch van-der-Waals Kräfte an die Elektrodenoberfläche gebunden. Diese Ionen sind im wesentlichen Anionen, da deren Hydrathülle deutlich kleiner ist als die der Kationen (s. Kapitel 2.1.2). Die Ladung der Ionen muss nicht entgegengesetzt der Ladungsverteilung der Elektrodenoberfläche sein, da die van-der-Waals Kräfte größer sein können als die Abstoßung der Ladungsverteilung.

Die Orientierungen der Wasserdipole und der spezifisch adsorbierten Ionen bilden die erste Schicht über der Elektrodenoberfläche. Diese wird sowohl als starre Doppelschicht als auch als innere Helmholtzschicht bezeichnet [6, 16, 17]. Als Schichtdicke wird der mittlere Abstand der Ionenmittelpunkte von der Elektrodenoberfläche definiert. Die Dicke der Schicht liegt in der Größenordnung einiger zehntel Nanometer, und die angegebenen Zahlenwerte liegen zwischen 0,1 nm und 1 nm [6].

### **Anlagerung hydratisierter Ionen vor die Elektrode**

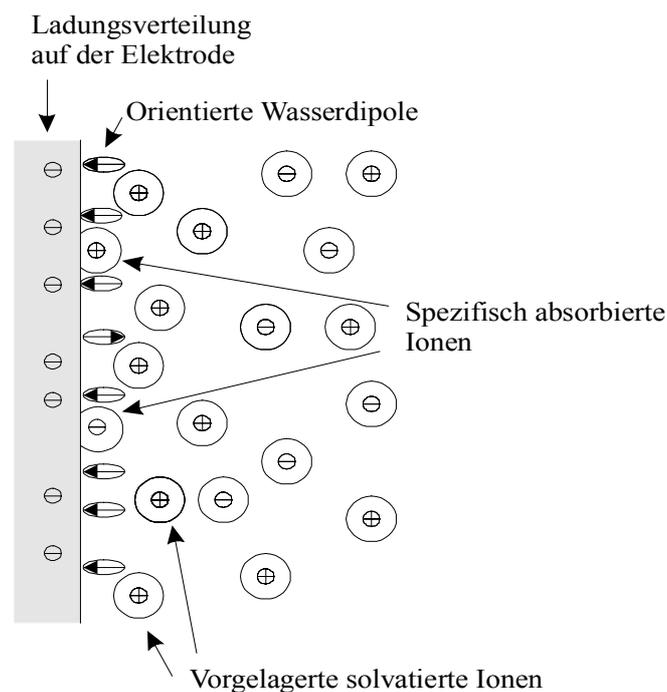
Von ausgerichteten Wasserdipolen umringte Ionen lagern sich vor diejenige Elektrode, zu deren Elektrodenoberfläche sie entgegengesetzt geladen sind. Dadurch ist vor der Elektrode im statistischen Mittel ein Ionentyp stärker vorherrschend. Es entsteht eine Ladungsverteilung vor der Elektrode.

Die erhöhte Konzentration des hydratisierten Ions nimmt mit dem Abstand zur Elektrode ab. Die Dicke dieser Schicht höherer Konzentration wird wie oben als mittlerer Abstand der Ionenmittelpunkte von der Elektrode definiert. Diese Schicht wird als diffuse Doppelschicht oder äußere Helmholtzfläche bezeichnet [6, 15, 16]. Ihre Dicke variiert sehr stark mit der Konzentration des Elektrolyten und kann bei geringen Konzentrationen bis zu 10 nm betragen [6]. Bei Konzentrationen über 0,1 mol/l kann sie sehr viel kleiner werden und die Größenordnung der starren Doppelschicht von einigen zehntel Nanometer annehmen.

## Anlagerung neutraler Teilchen an die Elektrode

Neben den bisher beschriebenen Ionen können sich unpolare, ungeladene Moleküle, wie z. B. Sauerstoff ( $O_2$ ), Chlor ( $Cl_2$ ) und Wasserstoff ( $H_2$ ), an der Elektrodenoberfläche anlagern. Diese Anlagerungen erzeugen keine eigene Ladungsverteilung, können aber an der Oberfläche elektrisch isolierend wirken und das Potential der Elektrode verändern. Diese Phänomene sind sehr vielfältig und sollen hier nicht weiter behandelt werden.

Die Größe und die Entstehungsmechanismen der Doppelschichten werden phänomenologisch durch die freie Energie bzw. durch das chemische Potential beschrieben. Die Stärke und Ausrichtung der Potentialdifferenzen zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt hängt stark von den chemischen Potentialen der Elektrode, der Zusammensetzung des Elektrolyten sowie der Konzentration der geladenen Teilchen ab. In Abbildung 2.2 sind die bisher beschriebenen Ladungsverteilungen schematisch dargestellt.



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung der Ladungsverteilung im Phasenbereich der Elektrode.

In der theoretischen Elektrochemie wird versucht, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Doppelschichten durch elektronische RC-Ersatzschaltbilder zu quantifizieren [6, 16, 18, 19, 20]. Untersuchungen zur Doppelschicht werden in der Regel nur

nahe des elektrochemischen Gleichgewichtszustandes durchgeführt, so dass chemische Veränderungen im Nahbereich der Elektroden vernachlässigt werden können.

Die beschriebenen Ladungsverteilungen beeinflussen den Ladungsaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt, da die Ionen Teile des Potentialwalls der Ladungsverteilung überwinden müssen, bevor es zu einem Ladungsaustausch mit den Elektronen in der Elektrodenoberfläche kommen kann. Durch die Quantenmechanik konnten erstmals physikalische Modelle entwickelt werden, die die Überwindung von Potentialwällen ohne äußere Kräfte theoretisch erklären. Dieser sogenannte Tunneleffekt hängt von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen auf der Elektrodenoberfläche (Elektronenkonfiguration) und dem Abstand der Ionen vor der Elektrode ab [21]. Für komplexe elektrochemische Systeme scheidet bis heute die theoretische Beschreibung durch quantenmechanischen Modelle.

Im Gleichgewicht fließt kein Nettostrom durch das System, deshalb ist der Ladungsaustausch nicht messbar und kann nur durch indirekte Methoden abgeschätzt werden. Dennoch beeinflusst der Ladungsaustausch im Gleichgewicht die Ladungsverteilung zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Betrachten wir im weiteren die folgende elektrochemische Reaktion (s. Gl. 2.9), bei der sich der Ladungsaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt im Gleichgewicht befindet. Die Gleichung gilt streng nur für reversible Elektrodenprozesse. Die Diffusion der Reaktionspartner muss vernachlässigt werden.



Die Austauschraten  $k$  sind im Fall des elektrochemischen Gleichgewichtes in beiden Richtungen gleich. Unabhängig von den Mechanismen des konkreten Ladungsaustausches muss unter Umständen das Elektron beim Übergang vom Metall zum Ion im Phasenbereich<sup>1</sup> der Elektrode einen anderen Potentialwall überwinden als umgekehrt, weshalb ein Symmetriefaktor  $\beta$  eingeführt wird [6, 15].

Im Gleichgewicht sind die Austauschstromdichten  $\vec{i}$  und  $\bar{i}$  in beiden Richtungen gleich  $\vec{i} = \bar{i}$ . Diese Austauschstromdichten werden als Gleichgewichtsaustauschstromdichten  $i_0$

---

<sup>1</sup> Unter dem Begriff Phasenbereich wird im weiteren sowohl die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt als auch der Elektrolyt im Nahbereich vor der Elektrode zusammengefasst.

bezeichnet. Sie sind sehr stark von dem Elektrolyten und der Elektrode abhängig und können sich um mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden. Die Gleichgewichtsaustauschstromdichte wird durch die Butler Gleichung beschrieben (s. Gl. 2.10) [6, 15].

$$i_0 = \vec{i} = \bar{i} = F\vec{k}_A j_A e^{-\beta F \Delta\phi_{gl}/RT} = F\vec{k}_B j_B e^{(1-\beta)F \Delta\phi_{gl}/RT} \quad \text{Gl.: 2.10}$$

$i_0$  : Gleichgewichtsaustauschstromdichte /  $\text{Am}^{-2}$

$F = 96484,56 \text{ Cmol}^{-1}$  (Faradaysche Konstante)

$\vec{k}, \bar{k}$  : Austauschraten /  $\text{s}^{-1}$

$j_X$  : Anzahl der Mole des Stoffes  $X$ , die durch eine Einheitsfläche fließen /  $\text{molm}^{-2}$

$\beta$  : Symmetriefaktor des Potentials vor der Elektrode

$\Delta\phi_{gl}$  : Potentialdifferenz Elektrode/Elektrolyt im Gleichgewichtszustand /  $\text{V}$

Bei großen Potentialdifferenzen mit starken Doppelschichten ist die Austauschstromdichte im Gleichgewicht gering, da für den Ladungsaustausch die Ionen bzw. Elektronen das starke Feld der Doppelschicht überwinden müssen. Hier wird deutlich, dass die Ladungsverteilungen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt einen erheblichen Einfluss auf die Gleichgewichtsaustauschstromdichte haben, zumal sich der Phasenbereich zwischen Elektrode und Elektrolyt dynamisch entwickelt.

Dieser Ladungsaustausch im Gleichgewicht beeinflusst die bereits schon erwähnten statischen Doppelschichten und stellt für sich selbst eine Ladungsverteilung dar. Die reduzierten bzw. oxidierten Moleküle bilden zusätzliche Ladungen, die sich im Phasenbereich der Elektrode aufhalten.

Wie schon beschrieben, kann die Gleichgewichtsaustauschstromdichte nicht direkt gemessen werden, da kein Nettostrom fließt. Indirekte Messungen bestätigen jedoch das aufgestellte Modell. Wird z.B. ein Silberblech in eine gesättigte Lösung mit Silbernitrat getaucht, gehen genauso viele Silberionen des Bleches in Lösung, wie sich Silberionen der Lösung an das Blech anlagern. Es ist äußerlich keine Veränderung zu beobachten. Dieser Ionenaustausch lässt sich durch die Verwendung von radioaktiven Silberisotopen in der Lösung nachweisen, die nach einer gewissen Zeit im Silberblech auftreten [6].

### 2.3.2 Nernstsche Gleichung

In Kapitel 2.3.1 wurde die Gleichgewichtsaustauschstromdichte betrachtet. Wird die Butler Gleichung (s. Gl. 2.10) nach dem Gleichgewichtspotential zwischen Elektrode und Elektrolyt aufgelöst

$$\begin{aligned}
 i_0 = \vec{i} = \bar{i} &= F\bar{k}j_A e^{-\beta F\Delta\phi_{gl}/RT} = F\bar{k}j_B e^{(1-\beta)F\Delta\phi_{gl}/RT} \\
 \Rightarrow e^{F\Delta\phi_{gl}/RT} &= \frac{\bar{k} j_A}{\bar{k} j_B}, \text{ mit } \frac{j_A}{j_B} = \frac{c_A}{c_B} \\
 \Rightarrow \Delta\phi_{gl} &= \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\bar{k}}{\bar{k}}\right) + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{c_A}{c_B}\right)
 \end{aligned} \tag{Gl. 2.11}$$

und der erste Summand als Standard-Gleichgewichtspotential  $\Delta\phi_{gl}^0$  bezeichnet, erhalten wir die Nernstsche Gleichung (Gl 2.12):

$$\Delta\phi_{gl} = \Delta\phi_{gl}^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{c_A}{c_B}\right) \tag{Gl. 2.12}$$

Die Nernstsche Gleichung (s. Gl. 2.12) wurde sehr früh von Walter Nernst im 19. Jahrhundert aus thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen hergeleitet [22, 23]. Sie ist die Grundlage der elektrochemischen Spannungsreihe und beschreibt die Potentialdifferenz zwischen einer Elektrode und dem Elektrolyten im elektrochemischen Gleichgewicht sowie deren Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur. Die Potentialdifferenz zwischen einer Elektrode und dem Elektrolyten kann generell nie gemessen werden; es kann nur die Summe der Potentialdifferenzen zwischen zwei Elektroden und dem Elektrolyten bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde die Normal-Wasserstoffelektrode eingeführt, bei der ein Platindraht mit Wasserstoff umspült wird, der in eine Lösung mit Protonenaktivität<sup>1</sup> 1 mol/l taucht. Die Potentiale, die sich zwischen der Normal-Wasserstoffelektrode und anderen sich im Gleichgewicht befindenden Metall- bzw. Redoxsystemen bei 25°C und 101,325kPa<sup>2</sup> einstellen, werden als Standardbezugspotentiale  $E_0(A,B) = \Delta\phi_{gl}^0(A,B/Pt,H_2)$  bezeichnet [6, 15, 24]. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass diese Potentialdifferenz nur die Potentialdifferenz zweier Elektroden/Elektrolyt-Systeme beschreibt. Hier ist das Bezugspotential die Normal-Wasserstoffelektrode. Es ist nicht möglich, vom

<sup>1</sup> Die Aktivität ist die wirksame Menge der Ionen im Elektrolyten [10].

<sup>2</sup> Standard Atmosphärendruck

Standardbezugspotential  $\Delta\phi_{gl}^0(A, B / Pt, H_2)$  auf das Gleichgewichtspotential eines einzelnen Elektroden/Elektrolyt-Systems  $\Delta\phi_{gl}^0(A, B)$  zu schließen.

Dennoch können durch diesen Bezugspunkt zur Normal-Wasserstoffelektrode die Standard-Gleichgewichtspotentiale zwischen beliebigen Elektroden/Elektrolyt-Systemen berechnet werden. Dieses Standard-Gleichgewichtspotential zwischen den Elektroden/Elektrolyt-Systemen stellt sich real ein, wenn die Aktivität der Lösungen 1 mol/l beträgt. Wenn beispielsweise die Metalle Kupfer und Zink in Lösungen ihres Ions mit der Aktivität 1 mol/l tauchen und über einen elektrolytischen Schlüssel leitend verbunden sind, berechnet sich das Standard-Gleichgewichtspotential zwischen  $Cu/Cu^{2+}$  und  $Zn/Zn^{2+}$  wie folgt:

$$\Delta\phi_{gl}^0(Cu, Cu^{2+}/Zn, Zn^{2+}) = \Delta\phi_{gl}^0(Cu, Cu^{2+}/Pt, H_2) - \Delta\phi_{gl}^0(Zn, Zn^{2+}/Pt, H_2) = E_0(Cu, Cu^{2+}) - E_0(Zn, Zn^{2+}) = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

Das Potential, das sich zwischen den Elektroden in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur einstellt, kann mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berechnet werden.

Sobald ein Nettostrom durch das System fließt, verliert die Nernstsche Gleichung ihre Gültigkeit (s. Kap. 2.3.3). Das Standard-Gleichgewichtspotential wird auch als Redoxpotential und als Gleichgewichtsspannung bezeichnet [10]. Leider wurde und wird die Nernstsche Gleichung in der Elektrochemie oft überinterpretiert. Sie gilt nur für den Fall, dass kein äußeres Potential an den Elektroden anliegt und kein Nettostrom durch das System fließt. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden/Elektrolyt-Systemen muss also stromfrei, hochohmig gemessen werden, um das Gleichgewichtspotential annähernd bestimmen zu können.

### **2.3.3 Phasengrenze Elektroden/Elektrolyt im dynamischen elektrochemischen Gleichgewicht**

#### **Potentialverteilung durch äußere elektrische Felder**

Wird an ein Elektrodensystem eine äußere Spannung angelegt, wirkt auf die geladenen Teilchen und Dipole im Elektrolyten eine Kraft. Dadurch werden die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Ladungsverteilungen vor der Elektrode verändert, und es kommt zu einem gerichteten Ladungsaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt. Zusätzlich wird durch den Ladungsaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt die chemische Zusammensetzung im Nahbereich der Elektrode verändert. Die Potentialunterschiede zwischen Elektrode und Elektrolyt stehen nicht mehr im elektrochemischen Gleichgewicht. Vielmehr stellen sich dynamische Prozesse

ein. In der Literatur wird versucht, die elektrochemischen Prozesse des Phasenbereichs Elektrode/Elektrolyt entsprechend ihrer Entstehung zu unterscheiden.

### **Ideal polarisierbare Elektroden**

Zunächst sollen ideal polarisierbare Elektroden betrachtet werden, um die Elektrodenpotentiale im äußeren Feld ohne Nettoströme zu beschreiben. Wird an zwei ideal polarisierbaren Elektroden eine Spannung angelegt, muss über die zwei Phasengrenzen Elektrode/Elektrolyt das gesamte angelegte Potential abfallen. Der Potentialabfall über dem freien Elektrolyten wird, nachdem der Prozess der Umordnung vor der Elektrode vollzogen ist, zu Null. Dadurch stellen sich veränderte Potentialdifferenzen in der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt ein, die das erhöhte äußere Potential kompensieren. Die Wasserdipole richten sich erneut aus, hydratisierte Ionen lagern sich neu bzw. anders vor die Elektroden und die Verteilung der spezifisch angelagerten Ionen an den Elektroden verändert sich [15]. Die sich einstellenden Ladungsverteilungen unterscheiden sich deutlich von denen im Gleichgewicht ohne äußere Spannungen: Wenn z.B. eine Elektrode mit negativer Ladungsdichte auf der Elektrodenoberfläche als Anode angeschlossen wird, müssen sich die angelagerten Wasserdipole drehen, die vorgelagerten hydratisierten Ionen werden abgestoßen und die entgegengesetzten angezogen. Die spezifisch angelagerten Ionen lösen sich, andere Ionen werden gebunden. Es fließt kurzfristig ein aus diesen Umladungsprozessen resultierender Strom. Einleuchtend ist auch, dass diese Ladungsverteilungen vor den Elektroden sehr stark und nicht linear von dem äußeren Potential abhängen. Solche idealen Elektroden gibt es in der Natur nicht. Inerte Elektroden mit geringen äußeren Potentialen (<50 mV) und Quecksilbertropfelektroden kommen diesem Verhalten nahe [25].

### **Reale Elektroden mit Ladungsaustausch**

An zwei Elektroden, die in den selben Elektrolyten mit den zwei Komponenten A und B tauchen, wird ein Potential angelegt. Zunächst verändern sich die Ladungsverteilungen in den Grenzschichten der Elektroden analog der oben beschriebenen ideal polarisierbaren Elektroden. Zusätzlich findet an den Phasengrenzen ein Ladungsaustausch statt, wodurch sich der Grenzbereich zwischen Elektrode und Elektrolyt elektrochemisch verändert. Zwischen Elektrode und Elektrolyt fließt ein Nettostrom, wir gehen dabei zunächst von einem konstanten Strom aus<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Auf den Prozess, wie sich der Nettostrom eingestellt, wird in Kapitel 2.3.4 eingegangen.

Durch das äußere elektrische Feld wird eine Richtung des Ladungsaustausches verstärkt, und es fließt ein Nettostrom, der vom äußeren Feld abhängt.



Betrachten wir zunächst nur den Fall der Kathode (untere Gleichung), bei der die Austauschrate der Reduktion größer ist als die der Oxidation. Dadurch wird die Austauschstromdichte  $\vec{i}$  größer als  $\vec{i}$ . Die Nettostromdichte berechnet sich aus der Differenz  $i = \vec{i} - \vec{i}$ . Wird in der Butlergleichung (s. Gl. 2.10) das allgemeine Potential  $\Delta\phi$  zwischen Elektrode und Elektrolyt eingeführt, kann die Nettostromdichte berechnet werden (s. Gl. 2.13) [15].

$$i = \vec{i} - \vec{i} = F\vec{k}_A e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT} - F\vec{k}_B e^{-\beta F\Delta\phi/RT} \quad \text{Gl.: 2.13}$$

Wird die Potentialdifferenz  $\Delta\phi$  in das Gleichgewichtspotential  $\Delta\phi_{gl}$  und ein zusätzlich entstandenes Potential  $\eta$  aufgeteilt ( $\Delta\phi = \Delta\phi_{gl} + \eta$ ), dann nimmt Gleichung 2.13 mit Gleichung 2.10 folgende Form an:

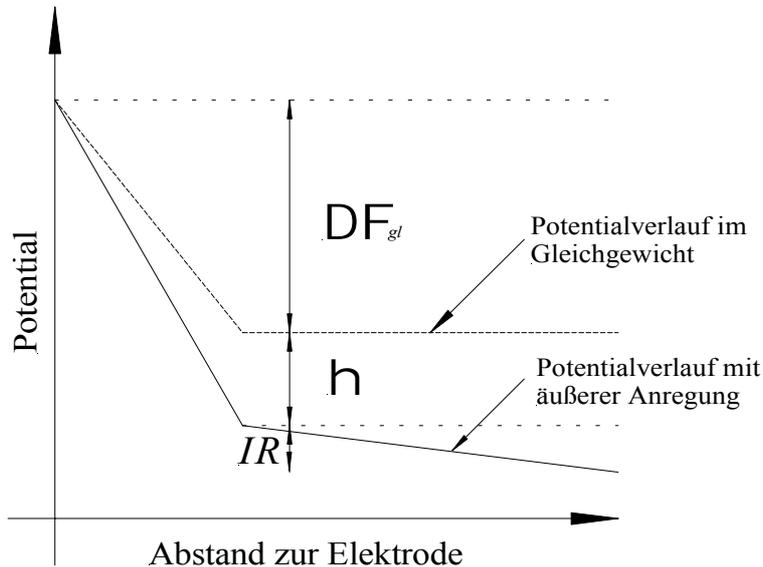
$$\begin{aligned} i = \vec{i} - \vec{i} &= F\vec{k}_A e^{(1-\beta)F\Delta\phi_{gl}/RT} e^{(1-\beta)F\eta/RT} - F\vec{k}_B e^{-\beta F\Delta\phi_{gl}/RT} e^{-\beta F\eta/RT} \\ &= i_0 (e^{(1-\beta)F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT}) \end{aligned} \quad \text{Gl.: 2.14}$$

Die Austauschstromdichte  $i$  wird vom äußeren Potential abhängig. Durch dieses äußere Potential wird die Ladungsverteilung vor der Elektrode verändert, und es entsteht neben dem Gleichgewichtspotential  $\Delta\phi_{gl}$  die zusätzliche Potentialdifferenz  $\eta$ . Diese Potentialdifferenz wird als Elektrodenüberspannung bezeichnet [6, 15].

Die Elektrodenüberspannung kann die Potentialdifferenz des Gleichgewichts verstärken, aber auch abschwächen. Leider beschreibt diese Aufspaltung in Gleichgewichtspotential und Elektrodenüberspannung die elektrochemischen Vorgänge im Phasenbereich der Elektrode nur unzureichend, da durch das äußere Feld die Ladungsverteilung der Doppelschicht vollständig verändert wird und u.U. die Ladungsverteilung ein gänzlich anderes Aussehen als im Gleichgewicht hat (s. o.). Die einschlägige Literatur der Elektrochemie folgt jedoch dieser Aufspaltung, weshalb auch hier daran festgehalten wird.

In Abbildung 2.3 zeigt sich, dass das Potential zwischen Elektrode und Elektrolyt im stromdurchflossenen Fall deutlich größer ist. Die Elektrodenüberspannung ist stark vom

Elektrodenmaterial und dem verwendeten Elektrolyten abhängig. Zusätzlich zum Potentialabfall über den Grenzschichten der Elektroden fällt beim stromdurchflossenen Fall ein Teil des Potentials über dem Elektrolyten ab. Dieser Potentialabfall ist von der Leitfähigkeit abhängig und im freien Elektrolyten linear ( $U=RI$ ).



**Abb. 2.3:** Veränderung des Potentials zwischen Elektrode und Elektrolyt durch äußere Anregung und resultierendem Strom. Der Potentialabfall setzt sich aus dem Elektrodenpotential im Gleichgewicht  $\Delta\Phi_{gl}$ , der Elektrodenüberspannung  $\eta$  und dem Potentialabfall  $IR$  des freien Elektrolyten zusammen

Wird Gleichung 2.14 für kleine Elektrodenüberspannungen  $\eta$  um Null entwickelt und werden die höheren Terme vernachlässigt, so kommen wir zu folgender Gleichung:

$$i = i_0 (e^{(1-\beta)F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT})$$

$$i \cong i_0 \left( 1 + \frac{(1-\beta)F\eta}{RT} - 1 + \frac{\beta F\eta}{RT} \right)$$

$$i \cong i_0 \frac{F\eta}{RT} \quad \text{Gl. 2.15}$$

Dieser Ansatz ist nur für kleine Elektrodenüberspannungen gültig. Unabhängig von dieser Einschränkung soll an diesem linearen Ansatz die Polarisierbarkeit der Elektroden durch Nettostromdichten diskutiert werden. Lösen wir Gleichung 2.15 nach  $\eta$  auf, so zeigt sich, dass die Elektrodenüberspannung proportional zum Reziproken der Gleichgewichtsaustauschstromdichte  $i_0$  ist.

$$\eta \cong \frac{RT}{i_0 F} i \quad \text{Gl. 2.16}$$

Für kleine Gleichgewichtsaustauschstromdichten ist der Phasenübergang Elektrode/Elektrolyt stark durch die Nettostromdichte polarisierbar. Betrachten wir den Extremfall, in dem  $i_0$  gegen Null konvergiert ( $i_0 \rightarrow 0$ ). Hierbei erzeugen selbst geringste Ströme ( $i$ ) eine gegen unendlich gehende Elektrodenüberspannung  $\eta$ . Das Elektroden/Elektrolyt-System entspricht dem oben diskutierten, ideal polarisierbaren. Die Quecksilber-Tropfelektrode ist eine der wenigen Elektroden, deren Phasengrenze sich in wässrigen Elektrolyten über einen großen Bereich ideal polarisieren lässt. Ihre Gleichgewichtsaustauschstromdichte liegt in der Größenordnung zwischen  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> und  $10^{-12}$  A/cm<sup>2</sup> [6, 15]. Die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ist bei der Quecksilber-Tropfelektrode bis zu einer Elektrodenüberspannung von 2V polarisierbar. Deshalb wurde diese Elektrode in der Vergangenheit für viele Doppelschichtexperimente eingesetzt [15].

Umgekehrt gilt für große Gleichgewichtsaustauschstromdichten  $i_0$ , dass die Nettostromdichte den Phasenübergang Elektrode/Elektrolyt unerheblich polarisieren kann. Auch hier sei wieder diskutiert, dass im Extremfall  $i_0$  gegen unendlich konvergiert ( $i_0 \rightarrow \infty$ ). In diesem Fall kann die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt nicht durch äußere Nettostromdichten polarisiert werden, und es entsteht nahezu keine Elektrodenüberspannung. Das Elektroden/Elektrolyt-System ist ideal *nicht* polarisierbar. Der Potentialunterschied zwischen Elektrode und Elektrolyt liegt im stromdurchflossenen Fall in der gleichen Größenordnung wie im Gleichgewichtsfall. Als Beispiele werden die Kalomel- und Silber/Silberchlorid-Elektroden genannt, deren Austauschstromdichten in der Größenordnung von 13 A/cm<sup>2</sup> und 0,1 A/cm<sup>2</sup> liegen [6].

Bei gut polarisierbaren Elektroden/Elektrolyt-Systemen, wie z.B. der Quecksilber-Tropfelektrode in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung, fließt bei kleinen äußeren Spannungen nur minimal Strom. Die Elektrodenüberspannung wächst stark bei minimalen Nettostromdichten. Nach Überschreiten der Zersetzungsspannung der Bestandteile im Elektrolyten (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O) nimmt die Nettostromdichte mit der Zunahme der äußeren Spannung stark zu. Die Stoffe werden oxidiert bzw. reduziert. Die Polarisierbarkeit der Elektroden/Elektrolyt-Systeme ist nur noch geringem Maße von der weiteren Zunahme der Nettostromdichte abhängig. Der lineare Ansatz (s. Gl. 2.16) gilt nicht mehr, und Gleichung 2.15 liefert eine exponentielle Lösung [15].

### 2.3.4 Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt bei zeitlichen Veränderungen des äußeren Potentials

Bei den bisherigen Beschreibungen sind wir von idealen Elektroden/Elektrolyt-Systemen ausgegangen, an denen sich zeitlich konstante elektrochemische Bedingungen sowohl mit als auch ohne Nettostromdichte zwischen Elektrode und Elektrolyt eingestellt haben. Bei dieser Betrachtung wurden Transportprozesse aus dem Elektrolyten in den Nahbereich der Elektrode vernachlässigt. Im folgenden sollen Ansätze beschrieben werden, wie sich bei äußeren Anregungen der Phasenbereich zwischen Elektrode und Elektrolyt zeitlich verändert. Die Kinetik des elektrochemischen Systems wird als Strom- bzw. Spannungsantwort und Strom-Zeit-Charakteristik des Systems bezeichnet [6, 26]. Verschiedene Anregungsfunktionen, wie z.B. Sprünge, Pulse, Rechtecke, Rauschen, periodische Rampen, Rampen mit überlagerten Sinusfunktionen u.a., werden benutzt, um die zeitlichen Prozesse von Elektroden/Elektrolyt-Systemen zu untersuchen [15, 27]. Hier sollen nur die potentiostatischen und periodischen Pulse dargestellt werden, da diese einen Schwerpunkt im experimentellen Teil der Arbeit darstellen.

#### Potentiostatischer Puls

Betrachten wir ein Elektroden/Elektrolyt-System, das sich zu Beginn im Gleichgewicht ohne Nettostrom befindet.

$$\forall t < 0 \quad i(t) = 0, U(t) = 0 \Rightarrow \eta(t) = 0$$

An dieses System wird ein potentiostatischer Puls angelegt.

$$\forall t \geq 0 \quad U(t) = U_0 = \text{konstant}$$

Die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt soll nur durch Ladungsaustauschprozesse und Stofftransporte beeinflusst werden. Spezifische Absorption, gekoppelte chemische Reaktionen und andere Elektroden und chemische Effekte werden vernachlässigt.

Nach dem Einschalten des potentiostatischen Pulses steigt der Nettostrom sprunghaft an und nimmt mit der Zeit deutlich ab. Zum Zeitpunkt des Einschaltens liegt an der Phasengrenze der Elektroden die chemische Zusammensetzung des Gleichgewichtes vor. Bedingt durch die äußere Spannung beginnt ein Strom zu fließen, zwischen Elektrode und Elektrolyt werden Ladungen ausgetauscht. Durch diesen gerichteten Ladungsaustausch finden chemische Veränderungen des Elektrolyten im Phasenbereich Elektrode/Elektrolyt statt. Die Stoffe, die am Ladungstransport beteiligt sind, beginnen an den Phasengrenzen zu verarmen. Je länger der Ladungsaustausch anhält, desto größer wird das Verarmungsgebiet der elektrochemisch

aktiven Komponenten [6, 15, 17]. Die Stoffe, die sich am Ladungsaustausch beteiligen, müssen durch dieses Verarmungsgebiet diffundieren, um Ladungen mit der Elektrode austauschen zu können. Zusätzlich zum elektrischen Feld durch das äußere Potential wird der Stofftransport durch den Konzentrationsunterschied angetrieben.

Aus der Kontinuitätsgleichung resultiert das Ficksche Gesetz (Gl. 2.17), das die Diffusion der Teilchen an die Elektrode beschreibt [5, 6, 13, 28].

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 2.17}$$

$D$ : Diffusionskoeffizient

$c$ : Konzentration

Es stellt sich ein zeitlich und räumlich abhängiger Konzentrationsgradient zwischen Elektrode und Elektrolyt ein. Der Konzentrationsgradient, die treibende Größe für den Stofftransport bei Diffusion, nimmt mit zunehmender Zeit ab. Dadurch wird zum einen die Kraft durch Konzentrationsunterschiede auf die Teilchen geringer und zum anderen das Verarmungsgebiet der elektrochemisch aktiven Komponenten größer. Immer weniger Teilchen pro Zeiteinheit erreichen den Bereich vor der Elektrode, in der der Ladungsaustausch<sup>1</sup> stattfindet. Dadurch nimmt der Nettostrom mit der Zeit ab (s. Abb. 2.4).

Die für den Ladungsaustausch interessante zeitliche Veränderung der Konzentration an der Elektrodenoberfläche ( $x=0$ ) ist eine Lösung der Fickschen Gleichung (s. Gl. 2.17) [5, 6, 15, 26]. Hierbei wurde angenommen, dass der Ladungstransport nur durch Diffusion bedingt ist und dass zu Beginn der Messung ( $t=0$ ) an der Elektrodenoberfläche die Konzentration des freien Elektrolyten vorliegt. Werden die Diffusionskonstante und andere konstante Größen des Elektroden/Elektrolyt-Systems in  $P$  zusammengefasst, beschreibt Gleichung 2.18 die zeitliche Abhängigkeit der Konzentration an der Elektrodenoberfläche (s. Abb. 2.4) [15]:

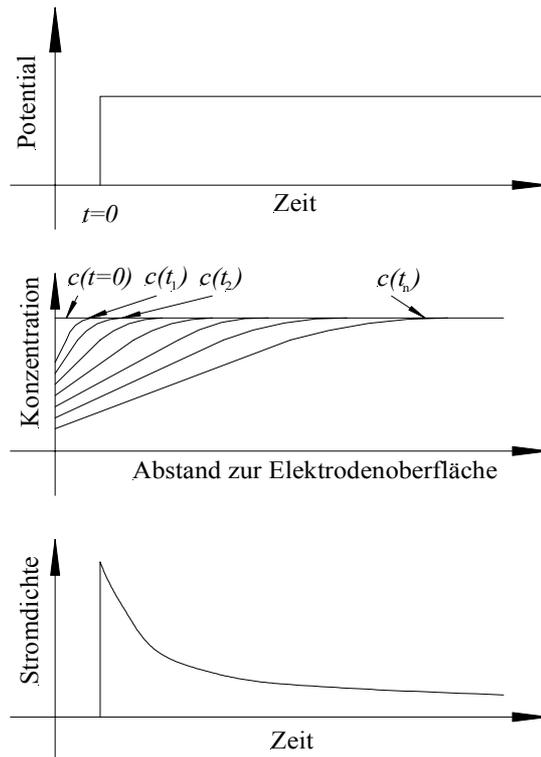
$$c_{x=0}(t) = c_0 - P\sqrt{t} \quad \text{Gl. 2.18}$$

$P$  := Konstante des Elektroden/Elektrolyt Systems

$c_0$  := Elektrolyt Konzentration

---

<sup>1</sup> In der Literatur wird der Abstand, in dem der Ladungsübertritt stattfindet, als äußere Helmholtzfläche angegeben. Der genaue Abstand ist für jedes Elektroden/Elektrolyt System unterschiedlich, weshalb diese Entfernung der äußeren Helmholtzfläche als ein Maximum im Potentialwall zum Vergleichen der Systeme sinnvoll erscheint [15].



**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung vom Wachstum der Diffusionsschicht und der zeitlichen Veränderung der Stromdichte beim potentiostatischen Puls.

Bei diesem Modell ist die zeitliche Veränderung der Ladungsträgerkonzentration an der Elektrodenoberfläche die limitierende Größe für den Ladungsaustausch.

Die daraus resultierende zeitliche Veränderung der Nettostromdichte wird durch Gleichung 2.19 beschrieben [6, 13, 15]. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Diffusionskonstanten  $D$  aller am Ladungsaustausch beteiligten Teilchen gleich sind und der Ladungsaustausch symmetrisch ( $\beta=0,5$ ) ist.

$$i(t) = i(0)e^{\lambda^2 t} \operatorname{erfc}(\lambda\sqrt{t}) \quad \text{Gl. 2.19}$$

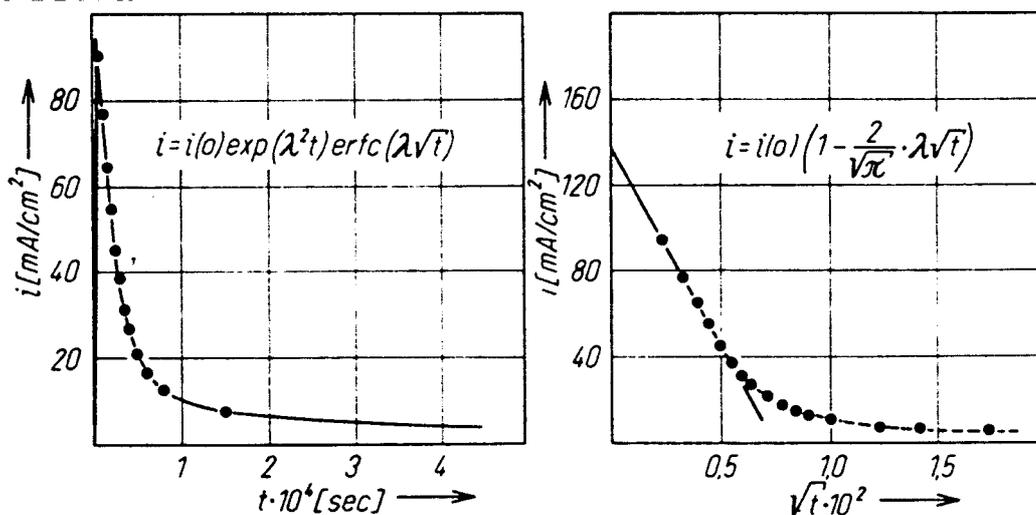
mit

$$i(0) = i_0 e^{F\eta/2RT}$$

$$\lambda = \frac{i_0}{c_0 \sqrt{DF}} e^{F\eta/2RT}$$

$$\operatorname{erfc}(\lambda\sqrt{t}) = \text{error function complement}(\lambda\sqrt{t}) = 1 - \int_0^{\lambda\sqrt{t}} e^{-x^2} dx$$

In Abbildung 2.5 ist der Funktionsverlauf für eine Nickelelektrode in 1 n KOH dargestellt.



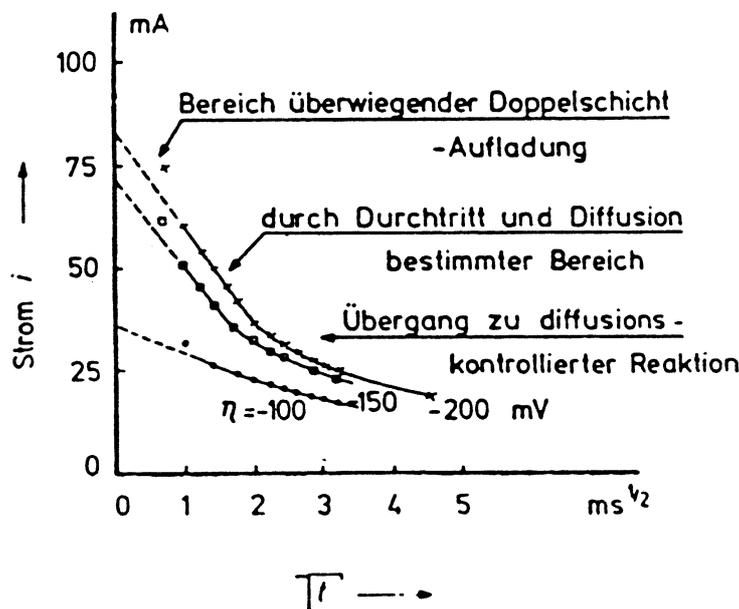
**Abb. 2.5:** Zeitliche Veränderung der Nettostromdichte einer Nickelelektrode in 1 n KOH-Lösung.  $i(0)$  kann nur durch Extrapolation bestimmt werden [16].

Die Nettostromdichte  $i(t)$  nimmt mit der Zeit schnell ab. Für große Gleichgewichtsaustauschstromdichten  $i_0$  und  $\lambda t \ll 1$  vereinfacht sich Gleichung 2.19 [6, 13] zu:

$$i(t) = i(0) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda \sqrt{t}\right) \quad \text{Gl. 2.20}$$

Gleichungen 2.19 und 2.20 beschreiben prinzipiell die zeitliche Abhängigkeit der Nettostromdichte für Elektroden/Elektrolyt Prozesse, die durch Stofftransport limitiert sind (s. Abb. 2.5). Bei Pulsanregungen überlagern sich unterschiedliche Prozesse mit verschiedenem Beitrag (s. Abb. 2.6). Nach dem Einschalten des Spannungspulses fließt für sehr kurz Zeit ein Strom, der aus den Veränderungen der Doppelschicht resultiert. Diese elektrochemischen Umladungsprozesse sind schnell und unterhalb einer Millisekunde abgeschlossen [6]. Mit zunehmender Zeit setzen Durchtrittsreaktionen ein, und der Nettostrom wird durch diesen Ladungsaustausch beeinflusst. Durch den Ladungsaustausch wird der Nahbereich der Elektrode chemisch verändert und die Nettostromdichte wird immer stärker durch den Stofftransport bestimmt. Bei großen Gleichgewichtsaustauschstromdichten  $i_0$  überlagern sich die Ladungsaustauschprozesse der Durchtrittsreaktionen zeitlich mit denen der Diffusion (s. Abb. 2.6).

Nach einer gewissen Zeit ( $t \rightarrow \infty$ ) stagniert der Nettostrom und verläuft asymptotisch gegen den als Diffusionsgrenzstrom  $i_g$  bezeichneten Wert. Ladungstransport durch Diffusion und



**Abb. 2.6:** Zeitliche Veränderung der Nettostromdichte eines Elektroden/Elektrolyt-Systems, bestehend aus einer glatten Platinelektrode,  $\text{Fe}^{2+/3+}$  (0,02 mol/l) in Schwefelsäure (1 mol/l), für verschiedene Elektrodenüberspannungen [6].

Ladungsaustausch stehen dann im Gleichgewicht. Der Diffusionsgrenzstrom ist für jeden Elektrolyten unterschiedlich und hängt von der Diffusionskonstante der Stoffe ab. Bei großen Konzentrationsgradienten setzt zudem spontan Konvektion als Ladungstransport ein, wodurch der Diffusionsgrenzstrom größer und variabler wird.

Die Verarmung der Ladungsträger vor der Elektrode erzeugt eine zusätzliche, zeitlich abhängige Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt. Diese Potentialdifferenz wird als Diffusionsüberspannung  $\eta_{diff}(t)$  bezeichnet. Die zeitliche Veränderung der Diffusionsüberspannung beim potentiostatischen Puls wird aus Gleichung 2.14 hergeleitet und ist durch Gleichung 2.21 gegeben [6, 15].

$$\eta_{diff}(t) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{x=0}(t)}{c_0} \quad \text{Gl. 2.21}$$

Der Betrag der Diffusionsüberspannung nimmt mit der Zeit und damit mit der größer werdenden Verarmung der Ladungsträger vor der Elektrode zu (s. Gl. 2.21). Die Diffusionsüberspannung  $\eta_{diff}(t)$  kann sich für Anode und Kathode deutlich unterscheiden.

Bislang wurde ein System diskutiert, das in der Praxis sehr selten vorkommt. Es wurde auf zwei Ionen, gleiche Elektroden, gleiche  $\beta$  und als Anregung den potentiostatischen Puls reduziert. Gleichzeitig wurden etliche Annahmen gemacht. Dennoch sind die beschriebenen Gleichungen derart komplex, dass ihnen nur untergeordnet ein elektrochemischer Inhalt zugewiesen werden kann, sie dienen lediglich der mathematischen Beschreibung. Ihre Form kann nur angenähert durch die verursachenden Prozesse begründet werden.

Elektrochemische Systeme, bei denen verschiedene Redoxprozesse an der Elektrode stattfinden und Reaktionsketten im Elektrolyten nachgelagert sind, werden in ihrer theoretischen Beschreibung noch erheblich komplexer [15]. Die vorgestellten Gleichungen verlieren dann weitgehend ihre Gültigkeit, was auch bezüglich der nachfolgend dargestellten und diskutierten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit festzustellen ist (s. Kap. 4.2 und Kap. 5).

### Periodische Pulsfolgen

Im weiteren werden periodische Pulsfolgen betrachtet. Hierbei werden die Elektroden mit einer definierten Pulsfrequenz  $f$  schnell umgepolt. Die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden bleibt bei beiden Polungen gleich, das Vorzeichen gibt die Richtung der Polung an.

Zu Beginn des Experiments ist das Elektroden/Elektrolyt-System im Gleichgewicht ( $t < 0$ ). Dann ( $t = 0$ ) wird eine bipolare kontinuierliche Potentialfolge an die Elektroden angelegt. Beim ersten Puls der Potentialfolge setzen die oben beschriebenen elektrochemischen Prozesse zwischen Elektrode und Elektrolyt zum ersten Mal ein. Bei der Umpolung werden

$$\begin{aligned} \forall t < 0 \quad U(t) &= 0 \\ \forall t \in \left[ \frac{n}{f}, \frac{(2n+1)}{2f} \right] \quad n \in \mathbb{N} \quad U(t) &= U_0 \\ \forall t \in \left[ \frac{(2n+1)}{2f}, \frac{n+1}{f} \right] \quad n \in \mathbb{N} \quad U(t) &= -U_0 \end{aligned}$$

Kathode und Anode vertauscht. Einige der elektrochemischen Prozesse des vorhergehenden Pulses laufen in umgekehrter Richtung ab. Es überlagern sich die Prozesse der Rückreaktionen und die der neu einsetzenden elektrochemischen Prozesse. Diese Phänomene werden Kapitel 4.2 ausführlich dargestellt.

## **3 Messanordnungen und Messverfahren**

### **3.1 Elektroden und Elektrodenmaterialien**

Im Zusammenhang mit dem in der Einleitung beschriebenen Verbundprojekt wurden unterschiedliche Pastenmaterialien, deren Hauptbestandteile aus Silber bzw. Silberchlorid bestanden, auf ihre Tauglichkeit als Elektrodenmaterial getestet. Es bestand der Anspruch, kleine, reproduzierbare und billige Elektrodensysteme zu entwickeln, mit denen die Leitfähigkeit und spezielle Ionengruppen einer Elektrolytlösung bestimmt werden können.

Durch Siebdrucktechniken können auf einem Keramikträger mit einer Fläche von  $60 \text{ cm}^2$  bis zu 50 Sensorsysteme gleichzeitig gefertigt werden, wodurch bei großen Stückzahlen der einzelne Sensor sehr kostengünstig herzustellen wäre (geschätzter Stückpreis unter 2 €). Die Elektrodengeometrie und -anordnung wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Füge-technik und Werkstoffprüfung (IFW) entsprechend den Verarbeitungseinschränkungen der verwendeten Technik entwickelt und Prototypen hergestellt. Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bestand daher darin, die Eigenschaften neuartiger Silber/Silberchlorid-Elektroden aus Polymerpasten zu untersuchen und ihre Tauglichkeit als elektrochemisches Sensorelement zu qualifizieren.

#### **3.1.1 Silber/Silberchlorid-Elektroden, Herstellung und Eigenschaften**

Ag/AgCl-Elektroden wurden und werden in der Elektrochemie im wesentlichen zur Potentialbestimmung im elektrochemischen Gleichgewicht eingesetzt. Die reproduzierbaren Potentiale, einfache Handhabung und weite Verbreitung verdrängen frühere Referenzelektroden, wie die Kalomel und die Normal-Wasserstoffelektrode. Durch die sehr hohe Austauschstromdichte und geringe toxische Wirkung wird diese Elektrode neben der klassischen Elektrochemie in vielen Bereichen der Medizin und Biologie eingesetzt.

##### **Herstellung**

Ag/AgCl-Elektroden werden mit unterschiedlichen Methoden hergestellt. Im weiteren wird nur auf die elektrolytische Abscheidung und die Siebdrucktechnik genauer eingegangen. Bei den anderen Methoden, wie z.B. das Auftragen von Ag/AgCl-Mooren, sei auf die weiterführende Literatur der Werkstoffkunde und Industrie verwiesen.

## **Elektrolytische Abscheidung**

Ausgangsprodukt sind reine Silberelektroden in den unterschiedlichsten Bauformen. Durch elektrolytische Abscheidung wird die Oberfläche der Silberelektrode in Silberchlorid umgewandelt. Hierbei wird die Silberelektrode als Anode in einer Chloridlösung geschaltet und mit geringen Strömen chloriert. Dadurch bilden sich Silberchlorid-Moleküle an der Oberfläche, die durch eine bräunliche Färbung des Metalls sehr gut sichtbar werden. Die Dicke der Schicht ist von der Dauer der elektrolytischen Abscheidung abhängig. Durch elektrolytische Methoden können Ag/AgCl-Elektroden hergestellt werden, die mit einer Genauigkeit im Elektrodenpotential von  $\pm 3$  mV übereinstimmen [29].

## **Siebdrucktechniken**

### **Dickfilmpasten**

Metallische Silberpasten werden durch Siebdrucktechniken auf verschiedene Materialien, meist Aluminiumoxid-Keramiken, aufgebracht. Diese Strukturen werden nach dem Austreiben des Lösungsmittel bei hohen Temperaturen zwischen 500 °C und 1500 °C aufgeschmolzen. Dadurch versintern Silberzusammenschlüsse, wodurch sich ein elektrisch leitender Verbund bilden kann. Beim Abkühlen erstarrt der Binder der Paste, und es bleibt eine gut haftende Struktur auf dem Trägersubstrat zurück. Diese Struktur wird als Schichtmatrix bezeichnet, ihre Höhe beträgt zwischen 10 µm und 50 µm. Sie besteht aus größeren Zusammenschlüssen von elementarem Silber und dem Binder. Die genaue chemische Zusammensetzung des Binders bleibt meist Firmengeheimnis, besteht bei den verwendeten Dickfilmpasten aber zum größten Teil aus Siliziumdioxid.

Die Schichtmatrix stellt einen elektrisch sehr gut leitenden Verbund dar. Diese Technik ist bei der Strukturierung von Leiterbahnen in der elektrotechnischen Industrie weit verbreitet. Dickfilmstrukturen können auch als Elektroden eingesetzt werden, da sie gegenüber Elektrolytlösungen sehr gut leitend sind. Die Siebdrucktechnik ermöglicht vielfältige Elektrodenstrukturen.

Durch das beschriebene Verfahren werden Elektrodenstrukturen aus reinem Silber erzeugt. Das Silber wird, wie bei konventionellen Silberelektroden, durch elektrolytische Verfahren in Silberchlorid umgewandelt.

## Polymerpasten

Analog den Dickfilmpasten werden hier Ag/AgCl-Polymerpasten mit Siebdrucktechniken auf Trägermaterialien, meist Keramik oder Polyethylen, aufgebracht. Diese Polymerpasten bestehen neben Silber und Silberchlorid aus organischen Verbindungen. Die organischen Binder der Polymerpasten können nur bei deutlich geringeren Temperaturen zwischen 80°C und 200°C verarbeitet werden. Hier wird die Bindung des Silbers und Silberchlorids durch organische Polymere erzeugt, die sich durch den Verarbeitungsprozess vernetzen und ein Schichtgefüge auf der Oberfläche des Trägersubstrats bilden. Dadurch entstehen Ag/AgCl-Elektroden, ohne dass zusätzliche elektrochemische Arbeitsschritte nötig sind. Diese Ag/AgCl-Elektroden sind sowohl innerhalb ihrer Struktur als auch gegenüber Elektrolytlösungen sehr gut leitend und können deshalb als Elektrodenmaterial eingesetzt werden. Diese Eigenschaften werden in der vorliegenden Arbeit ausgiebig mit dem Ziel untersucht, einen elektrochemischen Sensor zu entwickeln (s. Kap. 4 und 5).

### 3.1.2 Elektrodengeometrie und Feldlinienverteilung

Im Zusammenhang mit dem beschriebenen Verbundprojekt wurde eine miniaturisierte Elektrodenanordnungen aus vier Einzelelektroden entwickelt. Die Elektroden sind kreisförmig angeordnet, wodurch ein symmetrisches elektrisches Feld während den elektrochemischen Messungen entsteht.

#### Elektrodengeometrie

In Abbildung 3.1 ist ein Ag/AgCl-Elektrodensystem aus Polymerpaste dargestellt. Die innere



**Abb. 3.1:** Ag/AgCl Polymerelektrodensystem, bestehend aus vier Einzelelektroden. Zum Größenvergleich wurde eine Bleistiftspitze neben die Elektroden gelegt.

und die äußere Elektrode werden bei den elektrochemischen Messungen als Arbeitselektroden eingesetzt. Auf diese werden bei den später dargestellten Experimenten äußere Anregungen aufgeprägt und elektrochemische Prozesse angeregt. Die dazwischen liegenden Elektroden werden stromlos als Referenzelektroden verwendet (s. Kap. 3.4 und 3.5). Für die später dargestellten Messungen genügen drei Elektroden. Das Elektrodensystem ist dennoch als Vier-Elektrodensystem ausgelegt

wurden, damit zusätzlich zu den Doppelschichtexperimenten die Leitfähigkeit mittels Vier-Elektroden-Technik<sup>1</sup> bestimmt werden kann.

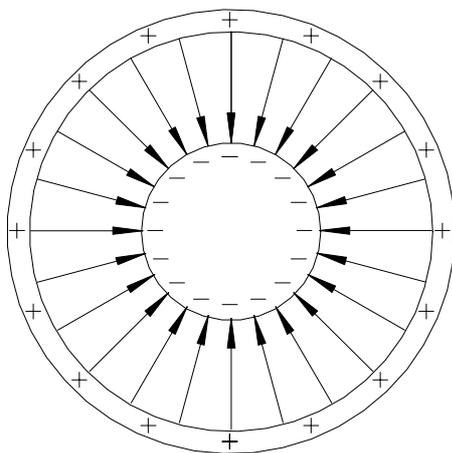
Durch die Siebdrucktechnik konnte bei den verwendeten Pastenmaterialien eine minimale Strukturbreite von 0,3 mm realisiert werden. Die Radien und daraus resultierenden Flächen der Elektroden sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Die Breite der drei äußeren Ringelektroden ist entsprechend der minimalen Breite von 0,3 mm gewählt worden. Der Durchmesser der inneren Elektrode ist so ausgelegt, dass die Flächen der Arbeitselektroden die gleiche Größenordnung haben. Damit stehen für die elektrochemischen Prozesse an Anode und Kathode nahezu gleiche Elektrodenoberflächen zur Verfügung. Die Höhe der Elektroden liegt zwischen 30 µm und 40 µm.

**Tabelle 3.1:** Zusammenstellung einiger geometrischer Größen der Einzelelektroden

Elektrode	Innenradius [mm]	Außenradius [mm]	Fläche [mm <sup>2</sup> ]
Innen		1,2	4,6
Mitte innen	1,5	1,8	3,1
Mitte außen	2,1	2,4	4,2
Außen	2,7	3,0	5,4

## Feldlinienverteilung

In Abbildung 3.2 ist schematisch die horizontale Feldlinienverteilung des Elektrodensystems



**Abb. 3.2:** Schematische Feldlinienverteilung, bei aufgeprägten Potentialen.

dargestellt. Durch die kreisförmige Anordnung der Elektroden konnte ein punktsymmetrisches elektrisches Feld zwischen den Arbeitselektroden erzeugt werden. An der inneren Elektrode ist die Dichte der Feldlinien größer, wodurch stärkere Kräfte auf die geladenen Teilchen im Elektrolyten wirken. An Kanten und Ecken entstehen hohe elektrische Feldstärken, wodurch in kleinen Gebieten im Phasenbereich der Elektrode die elektrochemischen Prozesse schneller und stärker einsetzen [30]. Der größte Teil der Elektroden wird erst bei länger andauernden Experimenten elektrochemisch

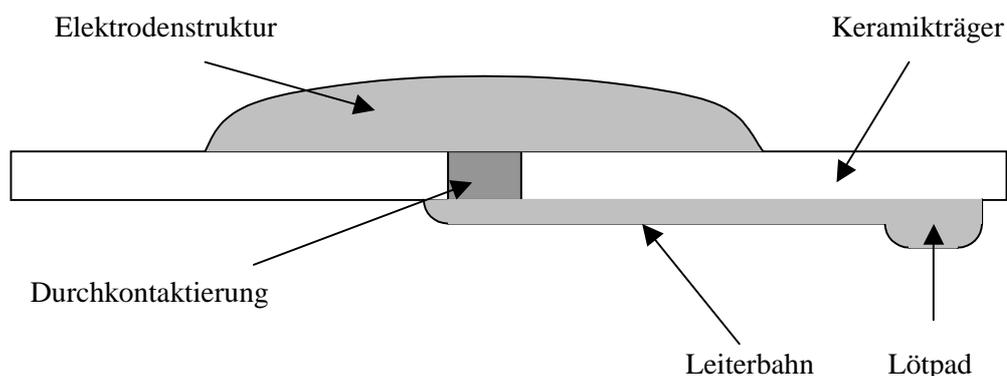
<sup>1</sup> Bei der Leitfähigkeitsmessung wird auf die Arbeitselektroden eine potentiostatische Wechselspannung von 1 kHz aufgeprägt. An den dazwischenliegenden Referenzelektroden kann der Spannungsabfall des freien Elektrolyten gemessen werden. Die störenden elektrochemischen Effekte der Arbeitselektroden können dadurch minimiert werden.

aktiv. Veränderungen der Elektrodenoberfläche an Ecken und Kanten haben große Auswirkungen auf die Ergebnisse und damit auf die Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Messung. Bei der kreisförmigen Anordnung konnten Kanten und Ecken vermieden werden. Dennoch wird der Randbereich der Arbeitselektroden zuerst elektrochemisch aktiv, wodurch auch bei diesen Elektrodenformen systematische Fehler bei Langzeitexperimenten entstehen.

### 3.1.3 Elektroden aus Polymer- und Dickfilmpasten, Verarbeitungseinschränkungen und Eigenschaften

Die Elektrodenstrukturen sollten keine Ecken und Kanten aufweisen, um deren störenden Effekte bei der elektrochemischen Messung zu verhindern (s. Kap. 3.1.2). Deshalb wurden die Elektroden durch den Keramikträger von der Rückseite kontaktiert, wodurch symmetrische, kreisförmige Elektrodenstrukturen realisiert werden konnten. Die Produktion wurde dadurch technologisch aufwendiger, da an die Arbeitsschritte bei der Herstellung höhere Ansprüche gestellt werden mussten. Die Herstellung der Elektroden bestand aus drei Arbeitsschritten: Zuerst wurden die Löcher der Kontaktierungen gefüllt, danach wurden die Leiterbahnen auf der Rückseite aufgebracht und zuletzt wurden die Elektrodenstrukturen auf die Vorderseite gefertigt.

In Abbildung 3.3 ist der prinzipielle Aufbau einer Elektrode im Querschnitt dargestellt.



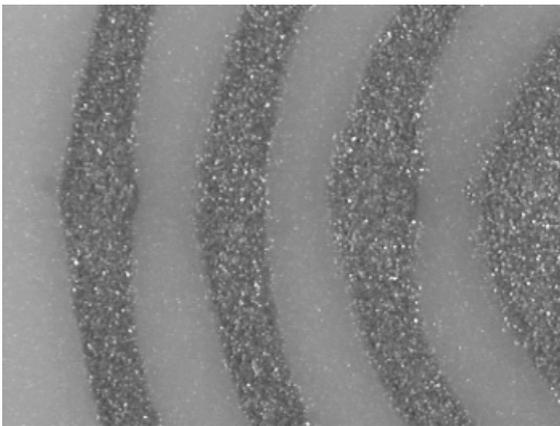
**Abb.3.3:** schematische Darstellung der Elektrode im Querschnitt.

Die Löcher mussten vollständig verschlossen werden, um zu verhindern, dass die Elektrolytlösung auf die Rückseite des Keramikträgers gelangen konnte. Außerdem durfte das Pastenmaterial nicht über die Löcher hinausragen bzw. Mulden bilden, da ansonsten die Homogenität der Elektrodenoberfläche nicht gewährleistet wäre.

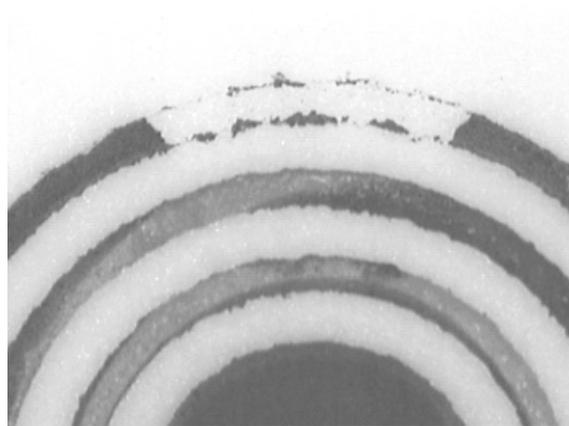
Drei Dickfilmpasten und vier Polymerpasten wurden auf ihre Tauglichkeit als Elektrodenmaterial untersucht (s. Tab. 3.2). Die Herstellung und die mechanischen Eigenschaften der Elektroden aus den verschiedenen Pastentypen wurden umfangreich untersucht.

Aus vier der Pasten konnten aus folgenden Gründen keine Elektroden in ausreichender Präzision gefertigt werden:

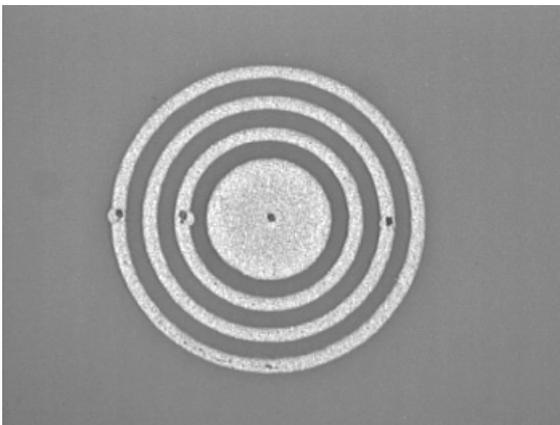
- Die Paste verlief während des Verarbeitungsprozesses, wodurch die Strukturbreiten der Elektroden stark variierten (Abb. 3.4).
- Das Pastenmaterial haftete unzureichend auf dem Keramikträger, wodurch sich Teile der Elektrodenstrukturen bei den elektrochemischen Untersuchungen vom Trägermaterial ablösten (Abb. 3.5).
- Die Durchkontaktierungen konnten nicht vollständig von der Elektrodenstruktur überdeckt werden, wodurch eine inhomogene Elektrodenoberfläche entstand (Abb. 3.6).



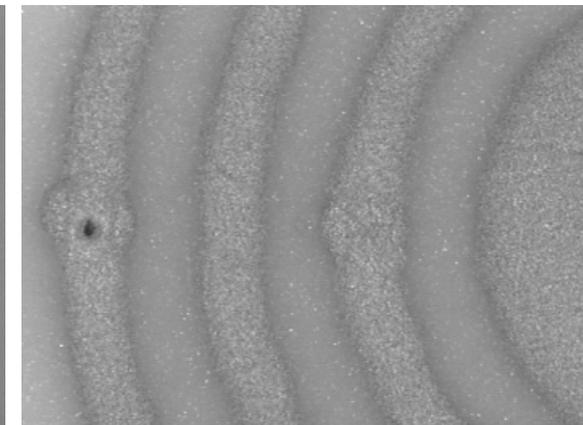
**Abb. 3.4:** Die Paste verlief während der Verarbeitung, wodurch die Strukturbreiten der Elektroden stark variierten (Paste ELS 1112).



**Abb. 3.5:** Die Haftung des Elektrodenmaterials auf dem Keramikträger war unzureichend (Dupont E89392).



**Abb. 3.6:** Die Durchkontaktierung konnte nicht überdeckt werden bzw. verlief bei den Durchkontaktierungspunkten (links Paste Haereus 4412, rechts Paste ELS 1902).



Einige Mängel der Elektrodenstrukturen zeigten sich erst bei den elektrochemischen Untersuchungen durch Impedanzspektroskopie (s. Abb. 3.5). Eine detaillierte Darstellung dieser Ergebnisse würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen, weshalb die jeweiligen Pasten im weiteren aufgeführt sind und lediglich in Stichworten auf ihre Mängel bzw. Eignung eingegangen wird.

**Tab. 3.2:** Zusammenstellung und Bewertung der untersuchten Pasten.

Paste	Hersteller	Zusammensetzung	Verarbeitungseigenschaften	Elektrochemische Eigenschaften
Ag-Dickfilmpaste H-4412	Haereus	<b>Ag</b> sonst. metallische Bestandteile <1%	Gut zu verarbeiten, zu geringe Höhe der Elektrodenstrukturen (<10µm), unbefriedigender Verschluss der Durchkontaktierungen (s. Abb. 3.6), unbefriedigende Haftung.	Keine reproduzierbaren Messergebnisse, geringe Standzeit.
Ag-Dickfilmpaste DP QS175	DuPont	<b>Ag</b> sonst. metallische Bestandteile <1%	Gut zu verarbeiten, ausreichende Überdeckung der Durchkontaktierungen, befriedigende Haftung.	Gut reproduzierbare Messergebnisse, befriedigende Standzeit (s. Kap.4.1.2).
Ag/AgPd-Dickfilmpaste DP-7474	DuPont	<b>Ag 80%</b> <b>Pd 20%</b> sonst. metallische Bestandteile <1%	Sehr gut zu verarbeiten, gute Überdeckung der Durchkontaktierung, sehr gute Haftung.	Gut reproduzierbare Messergebnisse, keine reine Metall/Metallion-Elektrode, sehr gute Standzeit (s. Kap. 4.1.2).
Ag/AgCl-Polymerpaste DP-E89392	DuPont Forschungsabteilung	<b>Ag ca. 40%</b> <b>AgCl ca. 60%</b> keine Angaben zu sonst. metallischen Bestandteilen	Ausreichend zu verarbeiten, sehr homogene Oberfläche, gute Überdeckung der Durchkontaktierung, geringe Haftung (s. Abb. 3.5), wurde aus dem Sortiment von DuPont genommen und durch H654 ersetzt.	Gut reproduzierbare Messergebnisse, keine Chlorierung nötig, gute Standzeit.
Ag/AgCl-Polymerpaste DP-H654	DuPont	<b>Ag 45-55%</b> <b>AgCl 20-30%</b> sonst. metallische Bestandteile <1%	Befriedigend zu verarbeiten, sehr homogene Oberfläche, gute Überdeckung der Durchkontaktierung, Paste vor der Verarbeitung sehr lichtempfindlich, geringe Haftung.	Gut reproduzierbare Messergebnisse, keine Chlorierung nötig, gute Standzeit, (s. Kap. 4.1.2).
Ag/AgCl-Polymerpaste 1112	ELS	<b>Ag ca. 60%</b> <b>AgCl ca. 40%</b> keine Angaben zu sonst. metallischen Bestandteilen	Keine reproduzierbare Verarbeitung möglich, geringe Viskosität und Entmischung der Komponenten, Sieb verklebt nach erstem Druck, ungleichmäßige Strukturbreiten (s. Abb.3.4), schlechte Überdeckung der Durchkontaktierungen.	Es wurden keine elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt.
Ag/AgCl-Polymerpaste 1902	ELS	<b>Ag ca. 60%</b> <b>AgCl ca. 40%</b> keine Angaben zu sonst. metallischen Bestandteilen	Schlecht zu verarbeiten, Entmischung der Komponenten, ungleichmäßige Strukturbreite, unbefriedigende Überdeckung der Durchkontaktierung (s. Abb. 3.6).	Es wurden keine elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt.

Die Polymerpasten werden bei geringer Temperatur zwischen 80 °C und 200 °C verarbeitet (s. Kap 3.1.1), wodurch es nicht möglich ist, mehrere Arbeitsschritte hintereinander durchzuführen, da ansonsten Strukturen aus vorhergehenden Arbeitsschritten zerstört würden. Aus diesem Grund musste bei den Polymerpasten die Durchkontaktierung mit einer Dickfilmpaste gefüllt werden, die bei sehr hohen Temperaturen zwischen 1000 °C und 1500 °C verarbeitet wird. Die Ag/AgPd-Paste lieferte die besten Verarbeitungseigenschaften bei der Durchkontaktierung, weshalb bei den Ag/AgCl-Polymerpasten sowohl die Durchkontaktierung als auch die rückseitigen Leiterbahnen und Löt pads mit der Ag/AgPd-Paste realisiert wurden.

Aus drei Pasten (Ag-Dickfilmpaste DP-QS175, Ag/AgPd-Dickfilmpaste DP-7474 und Ag/AgCl Polymerpaste DP-H654) konnten Elektrodenstrukturen in ausreichender Qualität gefertigt werden (s. Tab. 3.2). Die elektrochemischen Eigenschaften der drei Pasten werden in Kapitel 4.1.2 ausführlich dargestellt und bewertet.

### **3.1.4 Verbrauch des Elektrodenmaterials**

Durch die elektrochemischen Experimente wird die Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche chemisch verändert. Teile aus der Oberfläche lösen sich heraus bzw. dissoziieren, und das Elektrodenvolumen wird kleiner. Außerdem wird die Elektrode in immer größeren Tiefen elektrochemisch umgewandelt, wodurch Teile der umgewandelten Volumina nicht mehr an den elektrochemischen Prozessen teilnehmen. Diese Phänomene werden im weiteren als Verbrauch der Elektrode bezeichnet.

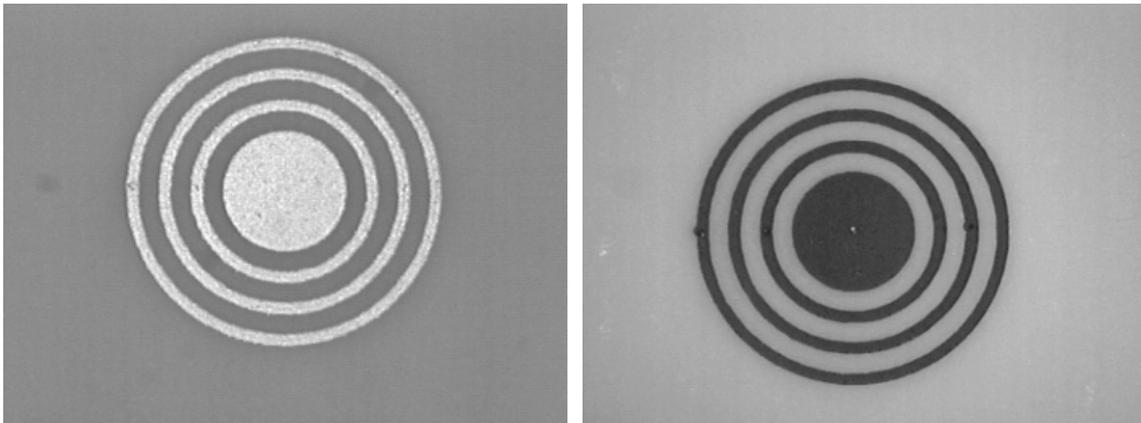
Bei Metall/Metallsalz-Elektroden lösen sich Teile der Elektrodenoberfläche auch ohne elektrische Anregung auf, da das Metallsalz entsprechend seines Löslichkeitsprodukts dissoziiert (s. Kap. 2.2.3). Bei den Laborexperimenten wird die Elektrode kontinuierlich überspült, weshalb sich die Elektrode speziell in nicht chlorhaltigen Lösungen schneller auflöst. Bei Ag/AgCl-Elektroden verringert eine Lagerung in hoch konzentrierter Chloridlösung die Auflösung der Elektroden. Da das Löslichkeitsprodukt von AgCl sehr klein ist, löst sich die Elektrode im Gleichgewicht sehr langsam auf. Diese Auflösung kann im Vergleich zur Belastung durch äußere Spannungen in der Regel vernachlässigt werden.

Wird an das Elektroden/Elektrolyt-System eine Spannung angelegt, beginnt ein Strom zu fließen. Bei Ag/AgCl-Elektroden gehen an der Kathode Chloridionen in Lösung, und an der Anode bildet sich in chloridhaltigen Lösungen Silberchlorid (s. Kap. 2.2.3). Bei

Wechselspannungen wären diese Prozesse theoretisch reversibel. Die Elektrode würde sich nur in geringem Maße verbrauchen. Hier wirkt sich der kontinuierliche Flüssigkeitsaustausch negativ aus, da die Chloridionen, die sich an der Kathode bilden, weggespült werden und bei chloridfreien Lösungen nach der Umpolung für die Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Diese Elektrodenprozesse wurden in Kapitel 2.2.3 in allgemeiner Form dargestellt. Im weiteren sollen die Phänomene, die bei den elektrochemischen Experimenten mit Ag/AgCl-Elektroden aus Dickfilm- und Polymerpasten aufgetreten sind, beschrieben werden.

### **Ag/AgCl-Elektroden aus Ag-Dickfilmpaste**

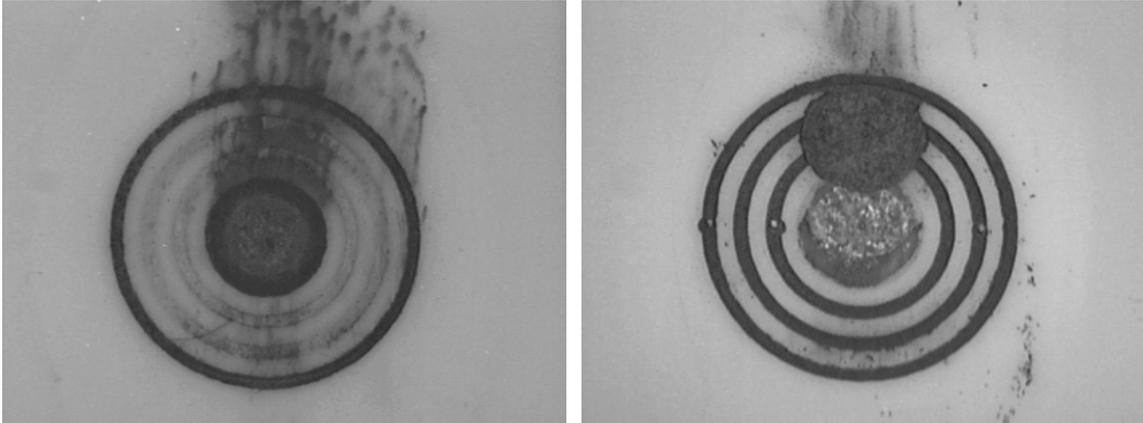
Die Elektroden aus Ag-Dickfilmpaste wurden elektrolytisch in Ag/AgCl-Elektroden umgewandelt (s. Kap. 3.1.1). Dadurch verfärbte sich die silbern glänzende Oberfläche dunkel mit leicht bräunlicher Schattierung (s. Abb. 3.7).



**Abb. 3.7:** Die Elektroden aus Ag-Dickfilmpaste sind zuerst silbern glänzend (links) und verfärben sich durch die elektrolytische Chlorierung dunkel (rechts).

Dieser dünne Belag aus Silberchlorid haftet relativ gut auf der Elektrodenoberfläche. Bei Experimenten mit einer Wechselspannung von 100 mV (ca. 0,3 mA) und 100 Hz in einer NaCl-Lösung der Konzentration 1 mol/l zeigte sich, dass die Elektrodenprozesse nicht vollständig reversibel sind und sich Teile der Elektrodenoberfläche aus dem Verbund herauslösen. Bei den Dickfilmstrukturen wird die Haftung der Silberzusammenschlüsse durch den Binder realisiert (s. Kap. 3.1.1). Diese Haftung könnte durch die elektrochemische Behandlung eingeschränkt sein. Unter Umständen werden durch die Umwandlung ganze Zusammenschlüsse des reinen Silbers aus der Schichtmatrix gelöst. Nach mehreren Stunden elektrochemischer Dauerbelastung verlieren Teile der Elektrode ihre Haftung auf dem Keramikträger. Im Extremfall löst sich die gesamte Elektrode ab und wird mit der Strömung

weggeführt (s. Abb. 3.8). Dadurch ist die Lebensdauer dieser Elektroden limitiert, und sie müssen in entsprechenden Zeitabständen ausgetauscht werden.



**Abb. 3.8:** Nach elektrochemischer Dauerbelastung lösen sich Teile aus der Elektrode (links). Im Extremfall kann sich eine Elektrode, hier die mittlere, vollständig ablösen (rechts).

Bei einem in situ Langzeitexperiment in natürlichen Gewässern<sup>1</sup> konnten bei einem Messintervall von 1 h und einer Messzeit von 1 min Standzeiten bis zu einem Monat erreicht werden. Als problematisch erwies sich, dass der Verbrauch des Elektrodenmaterials zeitlich nicht eindeutig zu kalkulieren war und dass für Elektrodensysteme einer Herstellungsladung die Standzeit bei Dauerbelastungsexperimenten um mehrere Stunden variierten.

Bei Langzeitexperimenten zur Leitfähigkeitsmessungen zeigte sich, dass den Messwerten eine Drift zu höheren Werten überlagert ist. Eine eindeutige chemische Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden. Es ist zu vermuten, dass die elektrochemisch umgewandelten Teile innerhalb der dreidimensionalen Matrixstruktur schwächer bzw. nicht mehr leitend sind, weshalb für den Ladungsaustausch im statistischen Mittel größere Eindringtiefen überwunden werden müssen. Daraus würde ein immer größer werdender Widerstand resultieren. Deshalb müssen die Elektrodensysteme in regelmäßigen Abständen kalibriert werden. Dieser Vorgang ist bei den kleinen Elektrolytvolumina der Küvette (s. Kap. 3.2) technisch kein Problem und kann automatisiert realisiert werden.

Bei elektrochemischen Experimenten mit Nitratlösungen werden die Elektroden sehr viel schneller verbraucht.  $\text{AgNO}_3$  hat ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt. Dadurch dissoziiert das elektrochemisch gebildete  $\text{AgNO}_3$  sehr schnell und wird weggespült. Die Elektrodenprozesse sind nicht mehr reversibel, und die Elektrode wird mit der Zeit vollständig aufgelöst. Bei Elektrolytlösungen aus Phosphat- und Carbonatsalzen zeigte sich ein ähnliches Verhalten,

---

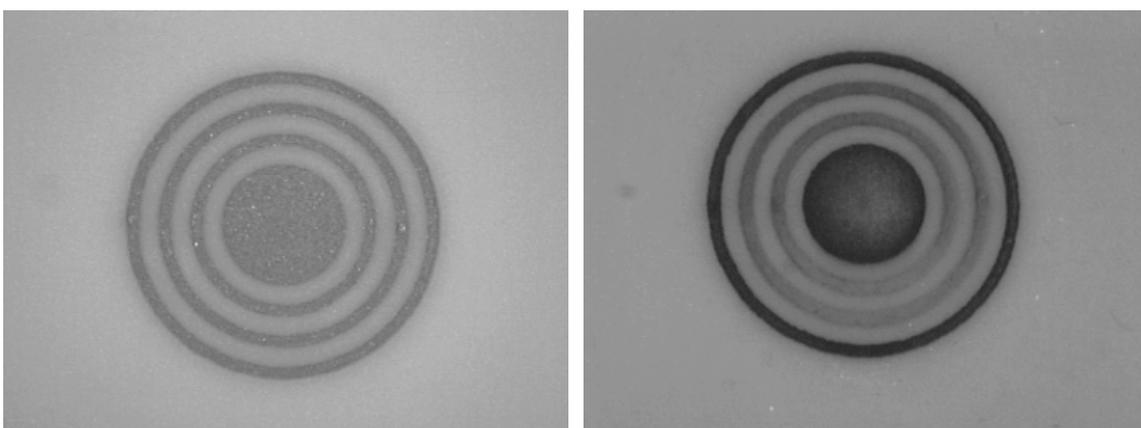
<sup>1</sup> Die Untersuchungen wurden in der Schwentinemündung durchgeführt, in der sich Süßwasser der Schwentine mit dem Wasser der Ostsee vermischt, wodurch der anionische Anteil im wesentlichen aus Chlorid besteht.

wobei hier der hohe pH-Wert mit großer Hydroxidkonzentration berücksichtigt werden muss (s. Kap. 2.1.3). Elektrochemische Untersuchungen mit Nitrat-, Phosphat- und Carbonatlösungen konnten nicht in ausreichender Standzeit durchgeführt werden. Eine Vorbehandlung der Elektroden mit Jodid, wie sie bei den Polymerelektroden durchgeführt wird (s. Kap. 3.1.5), zeigte bei den Elektroden aus Ag-Dickfilmpaste keine deutliche Standzeitverlängerung bzw. Passivierung gegenüber den elektrochemischen Prozessen bei Nitrat-, Phosphat- und Carbonatlösungen.

### **Ag/AgCl-Elektroden aus Ag/AgCl-Polymerpaste**

Bei den Elektroden aus Ag/AgCl-Polymerpaste bildet sich bei der Aushärtung während des Brennvorganges ein stabiles Schichtgefüge aus Ag und AgCl (s. Kap. 3.1.1). Dieses Gefüge haftet schlecht am Keramikträger und kann mechanisch leicht abgerieben werden. Dennoch zeigte sich, dass die Haftung am Keramikträger durch die elektrochemischen Prozesse nicht zerstört wird und selbst bei langer elektrochemischer Behandlung erhalten bleibt. Diese Erkenntnis ist ein Indiz, dass sich beim Abkühlen der Polymere ein stabiles vernetztes dreidimensionales Gefüge bildet, in dem das Silber und Silberchlorid leitend und fest eingefügt ist. Elektrochemische Umwandlungen an der Oberfläche zerstören diese Netzstruktur der Polymere nur untergeordnet.

Die Elektroden sind am Anfang grau und werden durch die elektrochemischen Prozesse zuerst am Rand und dann vollständig dunkel (s. Abb. 3.9). Eine leichte Verfärbung stellt sich auch bei einer Lagerung über mehrere Wochen in konzentrierte NaCl-Lösung ein, was in der



**Abb. 3.9:** Die Elektroden aus Ag/AgCl-Polymerpaste sind zuerst grau (links) und verfärben sich durch die elektrochemischen Messungen dunkel (rechts).

großen Gleichgewichtsaustauschstromdichte der Elektroden begründet liegt. Die Standzeit der Elektroden ist bei gleicher äußerer Belastung (100 mV, 100 Hz, 1 M NaCl-Lösung, ca.

0,3 mA) viermal so groß wie bei den Elektroden aus Ag-Dickfilmpaste und kann im Dauerexperiment mehrere Tage betragen.

Auch die Drift bei Leitfähigkeitsuntersuchungen ist deutlich geringer, jedoch nicht vernachlässigbar. Deshalb müssen auch diese Elektroden kalibriert werden, wenn auch in deutlich größeren Zeitintervallen als die Elektroden aus Ag-Dickfilmpaste.

Die Elektroden verbrauchen sich bei elektrochemischen Experimenten mit Elektrolytlösungen aus Nitrat-, Phosphat- und Carbonatsalzen etwas langsamer als bei den Elektroden aus Ag-Dickfilmpaste; die daraus resultierenden Standzeiten sind dennoch unzureichend.

Wie in Kapitel 3.1.3 dargestellt, besteht die Durchkontaktierung der Ag/AgCl-Polymer-elektroden aus Ag/Pd-Dickfilmpaste. Während der Experimente zeigte sich dadurch ein unvorhergesehener Vorteil: Sobald die Elektroden aus der Ag/AgCl-Polymerpasten durch elektrochemische Prozesse verbraucht sind, steht die Ag/AgPd-Paste mit der Elektrolytlösung in Kontakt. Dadurch verändern sich die elektrochemischen Eigenschaften sehr deutlich, und an den Messwerten kann die Zerstörung der Elektroden eindeutig erkannt werden.

### **3.1.5 Elektrochemische Vorbehandlung der Elektroden**

Während vielfältiger Experimente mit unterschiedlichen Elektrolytlösungen zeigte sich, dass der Verbrauch der Elektroden nach Messungen mit jodidhaltiger Elektrolytlösung wesentlich verringerte. An der Elektrodenoberfläche bildet sich Silberjodid, das sich irreversibel an die Elektroden anlagert. Diese Veränderung der Elektrodenoberfläche bleibt auch bei Messungen mit jodidfreien Elektrolytlösungen erhalten. Die Reproduzierbarkeit der Systemantworten und die Standzeit des Elektrodensystems verbessert sich durch eine elektrochemische Vorbehandlung mit Jodid um ein Vielfaches. Deshalb wurden die Arbeitselektroden vor jeder Messung durch das im weiteren beschriebenen Verfahren vorbehandelt:

Das Elektrodensystem wird in das Fluidikmodul (s. Kap. 3.2) eingebaut und mit einer Jodidlösung der Konzentration 0,05 mol/l überspült. An die Elektroden wird eine Wechselfspannung von 100 mV und der Frequenz 100 Hz angelegt. Nach fünf Minuten ist der Vorbehandlungsprozess abgeschlossen.

Diese elektrochemische Vorbehandlung ist in allen Parametern unkritisch. Sie kann auch mit Gleichstrom, geringeren oder höheren Frequenzen (<500 Hz), anderen Spannungen und anderen Konzentrationen durchgeführt werden. Wesentlich für die Vorbehandlung ist, dass mindestens eine elektrische Ladung von größer 0,1 C zwischen Elektrode und Elektrolyt

ausgetauscht wird. Danach verändert sich das elektrochemische Verhalten des Elektroden Systems auch bei längerer Vorbehandlung<sup>1</sup> nur noch untergeordnet.

Durch diesen elektrochemischen Prozess wird die oberste Schicht der Polymermatrix verändert, und es bildet sich Silberjodid. Dadurch wird die Oberfläche der Polymerelektrode passiviert. Diese veränderte Oberfläche bleibt auch bei elektrochemischen Messungen mit jodidfreien Elektrolytlösungen stabil erhalten. Außerdem wird das Elektrodensystem durch diese Vorbehandlung resistent gegenüber alkalischen und nitrathaltigen Lösungen. Dadurch können Messungen solcher Elektrolytlösungen mit sinnvollen Standzeiten durchgeführt werden.

Die Elektroden behalten, trotz der elektrochemischen Vorbehandlung mit Jodid, dennoch ihre große Gleichgewichtsaustauschstromdichte. Dies konnte durch Experimente mit geringen äußeren Spannungen und daraus resultierenden große Nettostromdichten bewiesen werden. Einerseits bleibt die hohe Gleichgewichtsaustauschstromdichte erhalten, andererseits ist diese Schicht stabil bei elektrochemischen Messungen mit jodidfreien Elektrolytlösungen.

Die elektrochemisch mit Jodid vorbehandelten Elektroden aus der Ag/AgCl-Polymerpaste (DP H654) lieferten in den elektrochemischen Experimenten die besten Ergebnisse und wurden für die Untersuchungen der Pulsanregung ausgewählt (s. Kap. 4.2 und Kap. 5).

### **3.2 Küvettengeometrie und Flüssigkeitsaustausch**

Wie in der Einleitung beschrieben, sollte im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ein Sensorsystem entwickelt werden, mit dem Standzeiten bis zu einem Jahr erreicht werden können. Die Standzeiten elektrochemischer Sensorsysteme<sup>2</sup> variieren sehr stark und überschreiten in der Regel keine 14 Tage. Aus diesem Grund wurden zwei Wege parallel eingeschlagen. Zum einen sollten billige redundante Sensorelemente entwickelt werden, so dass diese entsprechend häufig ausgetauscht werden können (s. Kap. 3.1.1). Zum anderen sollte das Flüssigkeitsvolumen über der elektrochemischen Zelle minimiert werden, damit es möglich wird, durch geringe Mengen an Kalibrierflüssigkeit den Sensor automatisch in situ kalibrieren zu können. Im weiteren werden die Rahmenbedingungen und Experimente zur Minimierung des Flüssigkeitsvolumens dargestellt.

---

<sup>1</sup> Die Elektrodenoberfläche wird auch durch Lagerung in jodidhaltiger Lösung ohne äußere Spannung langfristig verändert (s. Kap. 2.3.3).

<sup>2</sup> Leitfähigkeitsmessgeräte beruhen meist auch auf elektrochemischen Prinzipien und können sehr lange Standzeiten aufweisen. Diese für die physikalische Ozeanographie optimierten Geräte seien in der weiteren Argumentation ausgeschlossen.

### 3.2.1 Küvettengeometrie

Das Elektrodensystem konnte aus fertigungsbedingten Gründen nicht beliebig minimiert werden. Der äußerste Elektrodenring hat einen Durchmesser von 6 mm (s. Kap. 3.1.2). Fünf verschiedene Küvetten wurden entsprechend diesen Vorgaben mit einer Küvettenhöhe von 1,0 mm konstruiert und gefertigt. Bei drei Küvetten wurde eine kreisrunde, bei den beiden anderen eine ovale Form gewählt (s. Abb. 3.10 - 3.14). Die Ein- und Ausläufe wurden unterschiedlich realisiert, so dass die Flüssigkeit zum einen parallel zur Stirnfläche der Küvette ein- bzw. ausströmt und zum andern senkrecht auf die Stirnfläche der Küvette auftrifft.

### 3.2.2 Flüssigkeitsaustausch

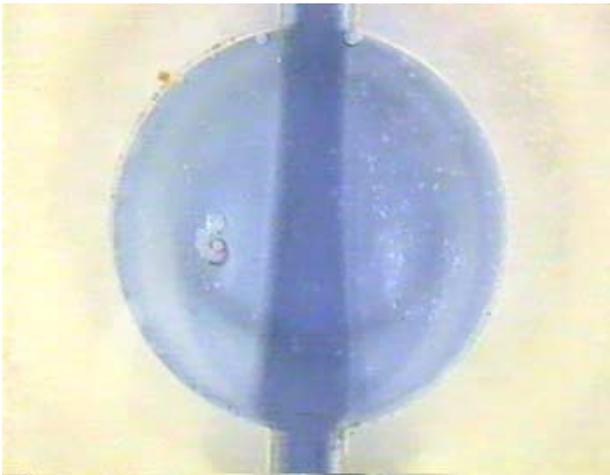
Die Untersuchungen zum Austauschverhalten der Küvetten wurden mit eingefärbten Flüssigkeiten durchgeführt. Der Austausch der Flüssigkeit wurde mit einer Videokamera aufgezeichnet und ausgewertet. In den Abbildungen 3.10 - 3.14 sind Aufnahmen der strömenden Flüssigkeit aller Küvetten dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei den Küvetten mit seitlichen Anschlüssen die Flüssigkeit in den Seitenbereichen unbefriedigend ausgetauscht wird (s. Abb. 3.10 - 3.12).

Im Gegensatz dazu wird bei den Küvetten mit senkrechten Anschlüssen (s. Abb. 3.13 - 3.14) das gesamte Volumen sehr homogen<sup>1</sup> ausgetauscht. Durch das senkrechte Auftreffen der Flüssigkeit entstehen große Scherkräfte, wodurch Verwirbelungen angeregt werden. Dadurch wird auch die Flüssigkeit in den Seitenbereichen der Küvette schnell ausgetauscht. Die Stirnseite der Küvette, in die später die Elektrode eingebaut ist, wird direkt angeströmt (s. Abb. 3.15). Dadurch wird der Elektrolyt im Nahbereich der Elektrode schnell und reproduzierbar ausgetauscht.

Das zum Flüssigkeitsaustausch benötigte Volumen ist bei den Küvetten mit senkrechten Anschlüssen (Küvette 4 und 5) signifikant geringer als bei den Küvetten mit seitlichen Anschlüssen (Küvette 1 - 3). In Tabelle 3.3 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

---

<sup>1</sup> Die in den Abbildungen sichtbaren gerichteten Ströme bei diesen Küvettenformen werden durch Riefen verursacht, die aus der Bearbeitung mit der CNC-Fräsmaschine stammen.



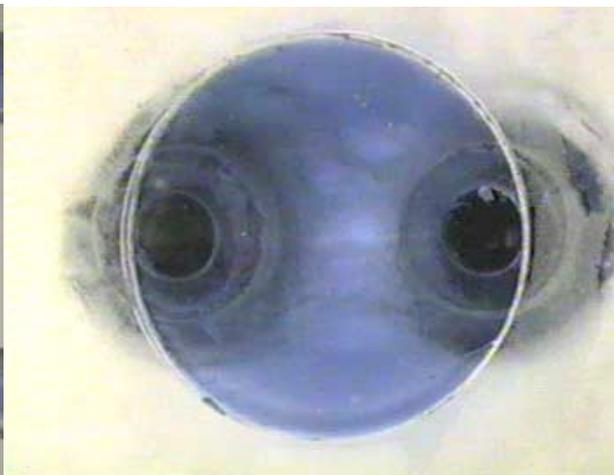
**Abb. 3.10:** Küvette 1, kreisrund mit seitlichem Ein- und Auslauf



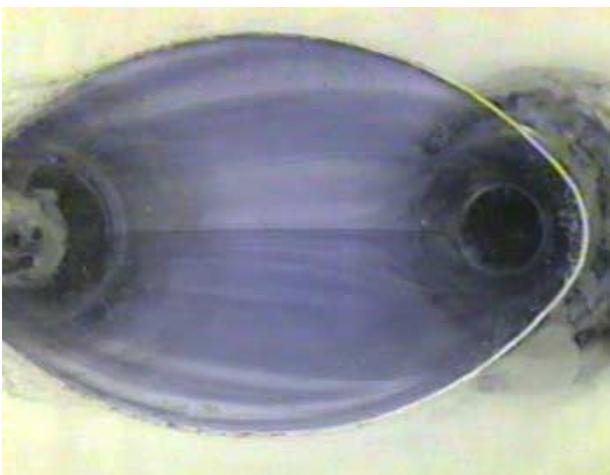
**Abb. 3.11:** Küvette 2, oval mit seitlichem Ein- und Auslauf



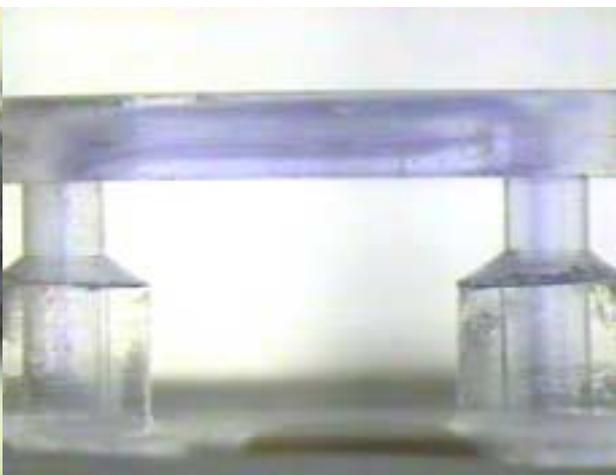
**Abb. 3.12:** Küvette 3, kreisrund mit parallelem, seitlichem Ein- und Auslauf



**Abb. 3.13:** Küvette 4, kreisrund mit senkrechtem Ein- und Auslauf



**Abb. 3.14:** Küvette 5, oval mit senkrechtem Ein- und Auslauf



**Abb. 3.15:** Küvette 5, seitliche Ansicht. Die Stirnseite wird von der Flüssigkeit angespült.

Das benötigte Volumen zum vollständigen Austausch des Elektrolyten nimmt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit leicht ab (s. Tab. 3.3). Die runden und ovalen Küvetten mit senkrechten Ein- und Auslauf zeigten nahezu gleiches Austauschverhalten. Für die weiteren Untersuchungen wurde die Küvette mit ovaler Form und senkrechten Anschlüssen ausgewählt.

**Tabelle 3.3:** Austauschverhalten von Flüssigkeiten für unterschiedliche Küvettenformen.

	Pumpleistung [ml/s]	Zeit bis zum vollständigen Austausch der Flüssigkeit [s]	Benötigtes Volumen bis zum vollständigen Austausch der Flüssigkeit [ml]
Küvette 1 (s. Abb. 3.10)	0.20	32	6.4
	1.10	5	5.5
	2.30	2	4.6
Küvette 2 (s. Abb. 3.11)	0.30	22	6.6
	1.00	5	5.0
	2.10	2	4.2
Küvette 3 (s. Abb. 3.12)	0.26	35	9.1
	1.20	5	6.0
	2.10	2	4.2
Küvette 4 (s. Abb. 3.13)	0.06	45	2.7
	0.30	5	1.5
	0.63	2	1.3
Küvette 5 (s. Abb. 3.14)	0.05	50	2.5
	0.25	8	2.0
	0.52	2	1.0

### 3.2.3 Höhe des Küvetteninnenraumes

Zusätzlich zur planaren Form der Küvette wurden Untersuchungen zur Höhe ihres Innenraumes durchgeführt, wobei das Strömungsverhalten von Küvetten mit unterschiedlichen Höhen von 0,5 mm, 1,0 mm und 1,5 mm verglichen wurde. Der Einfluss der vertikalen Ausdehnung des elektrischen Feldes auf die Messergebnisse ist mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht worden. Im Bereich zwischen 0,5 mm und 1,5 mm zeigte sich in Bezug auf die komplexen Größen keine Abhängigkeit der elektrochemischen Messwerte. Die Flüssigkeit wurde bei allen Höhen des Küvetteninnenraumes mit äquivalent gleichen Durchflussmengen ausgetauscht. Jedoch zeigte sich ein charakteristischer Unterschied: Je niedriger der Innenraum der Küvette ist, desto leichter füllt sich der Innenraum bläschenfrei bzw. mitgeführte Bläschen werden durch gespült.

Dadurch eignet sich die Küvette mit einer Höhe von 0,5 mm sowohl für den Laborgebrauch, bei dem die Flüssigkeiten oft gewechselt werden müssen, als auch für einen wartungsfreien Einsatz bei in situ Messungen am besten.

Für die weiteren Laborversuche wurde eine ovale Wechselküvette mit senkrechten Anschlüssen und einer Höhe des Innenraumes von 0,5 mm entwickelt (s. Abb. 3.16) und nachfolgend in großer Stückzahl produziert. Alle hier dargestellten elektrochemischen Untersuchungen wurden mit solchen Küvetten durchgeführt.

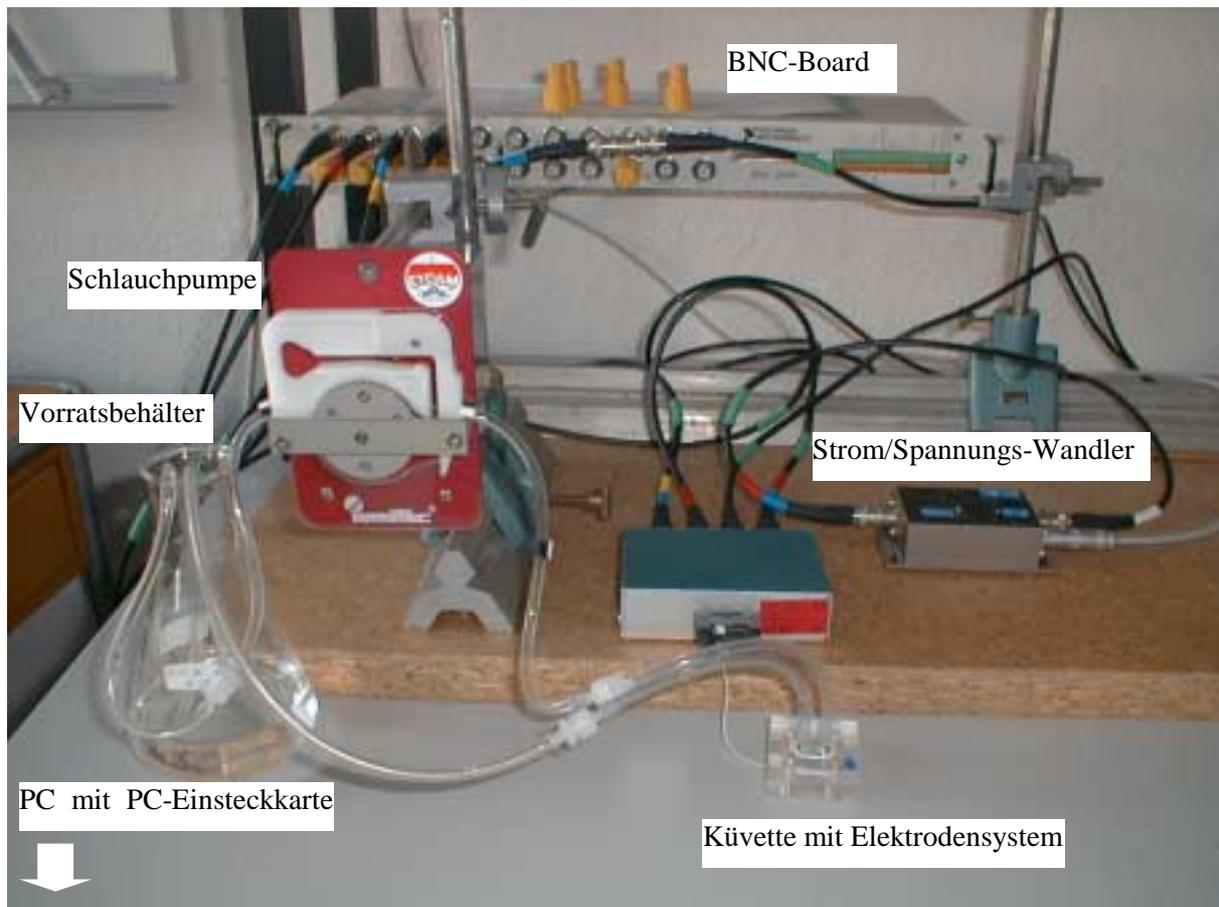


**Abb. 3.16:** Wechselküvette mit senkrechten Anschlüssen. Das Elektrodensystem ist in der Stirnfläche eingebaut.

### 3.3 Versuchsaufbau

Abbildung 3.17 zeigt den Versuchsaufbau mit allen elektronischen Komponenten, die zur Untersuchung der beschriebenen Elektrodensysteme notwendig sind. Dieser Aufbau erlaubte es, an ein und demselben Elektrodensystem mit einfachen Veränderungen sowohl elektrochemische Impedanzuntersuchungen als auch Pulsuntersuchungen durchzuführen.

Die verwendeten Elektrolytlösungen wurden aus einem Vorratsbehälter mit einer durchflussstabilisierten Schlauchpumpe der Firma Ismatec (MC-CA2-660) mit einer Pumpleistung von 0,5 ml/s kontinuierlich durch die Küvette gepumpt. Der Vorratsbehälter stellte dabei sicher, dass die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung, die aus den elektrochemischen Prozessen resultierten, vernachlässigt werden konnten. Auf der Rückseite der Wechselküvette war das Elektrodensystem eingebaut, das einfach ausgetauscht werden konnte. Die Kontakte der Elektroden wurden mit einem Flachbandkabel weggeführt und über einen Steckadapter an die unterschiedlichen elektronischen Komponenten der Messapparaturen angeschlossen.



**Abb. 3.17:** Versuchsaubau mit Fluidik und elektrischen Komponenten. PC mit Einsteckkarte steht unter dem Labortisch.

Für die Untersuchungen der elektrochemischen Impedanz wurde ein industrieller Impedanzmessplatz, der aus einem Potentiostaten (Solatron SI1287) und einem Frequenz-Analyser (Solatron SI1250) bestand, angeschlossen. Die relevanten Spezifikationen für die später dargestellten Ergebnisse werden im folgenden Kapitel 3.4 dargestellt.

Für die Pulsuntersuchungen wurde eine schnelle PC-Einsteckkarte (PCI6110 National Instruments) und ein Strom/Spannungs-Wandler (HCA-S Fempto) eingesetzt. Das Elektroden-system und der Strom/Spannungs-Wandler wurden dabei über einen BNC-Bord (BNC-2090 National Instruments) mit der PC-Einsteckkarte kontaktiert. Auch die Spezifikationen der elektronischen Komponenten der Pulsanregung werden nachfolgend in Kapitel 3.5 dargestellt.

## 3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird der komplexe Widerstand in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt. Er errechnet sich aus den gemessenen Größen Spannung, Strom und Phasenverschiebung. Ursprünglich wurde dieses Messverfahren zur Charakterisierung elektronischer Bauteile bzw. Schaltungen entwickelt. Dieses Messverfahren hat in den letzten 20 Jahren Eingang in elektrochemische Messungen bekommen und hat sich als anerkanntes Messverfahren durchgesetzt. Die Methode der Impedanzspektroskopie wird in der Elektrochemie im wesentlichen zur Charakterisierung von Elektrodenmaterialien bzw. Elektrodenoberflächen eingesetzt [18].

Bei impedanzspektroskopischen Untersuchungen in wässrigen Lösungen ist der Übergangsbereich zwischen Elektrode und Elektrolyt bzw. die Veränderung der Elektrodenoberfläche selbst, wie z.B. das Rosten von Metallen, von wesentlichem Interesse.

In der klassischen Beschreibung, speziell bei inerten Elektroden wie Platin, Gold, Titan u.a., bilden sich im Phasenbereich Elektrode/Elektrolyt Ladungsverteilungen aus (s. Kap. 2.3). In Modellen wird versucht diese Phänomene mit Hilfe von Kapazitäten und Widerständen als elektronische Ersatzschaltbilder zu beschreiben [6, 18]. Für die vorliegende Arbeit sind diese Beschreibungen von untergeordneter Bedeutung, da bei Ag/AgCl-Elektroden die Austauschstromdichte  $i_0$  sehr groß ist (s. Kap. 2.3). Dadurch bilden sich nur untergeordnet charakteristische Doppelschichten im Phasenbereich Elektrode/Elektrolyt aus. Bei Ag/AgCl-Elektroden erzeugen die chemischen Reaktionen und die daraus resultierenden Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung in der Grenzschicht der Elektrode den wesentlichen Anteil der Frequenzabhängigkeit des komplexen Widerstandes.

### 3.4.1 Prinzip der Messmethode

In Abb. 3.18 ist der prinzipielle Messaufbau dargestellt. Im Gegensatz zur Leitfähigkeitsmessung werden für die Impedanzspektroskopie nur drei Elektroden der in Kapitel 3.1.2 dargestellten vier Elektrodenzelle benötigt. Auf die beiden äußeren Elektroden werden potentiostatische Wechselspannungen<sup>1</sup> aufgeprägt. Diese Elektroden werden im weiteren als Arbeitselektroden bezeichnet, da an ihnen die elektrochemischen Prozesse

---

<sup>1</sup> In der vorliegenden Arbeit wurden nur Impedanzmessungen mit potentiostatischen Wechselspannungen durchgeführt. In der angewandten Elektrochemie sind auch galvanostatische Impedanzmessungen weit verbreitet.

ablaufen und der Ladungsaustausch stattfindet. Mit diesen Arbeitselektroden wird der Strom, der durch das System fließt, gemessen.

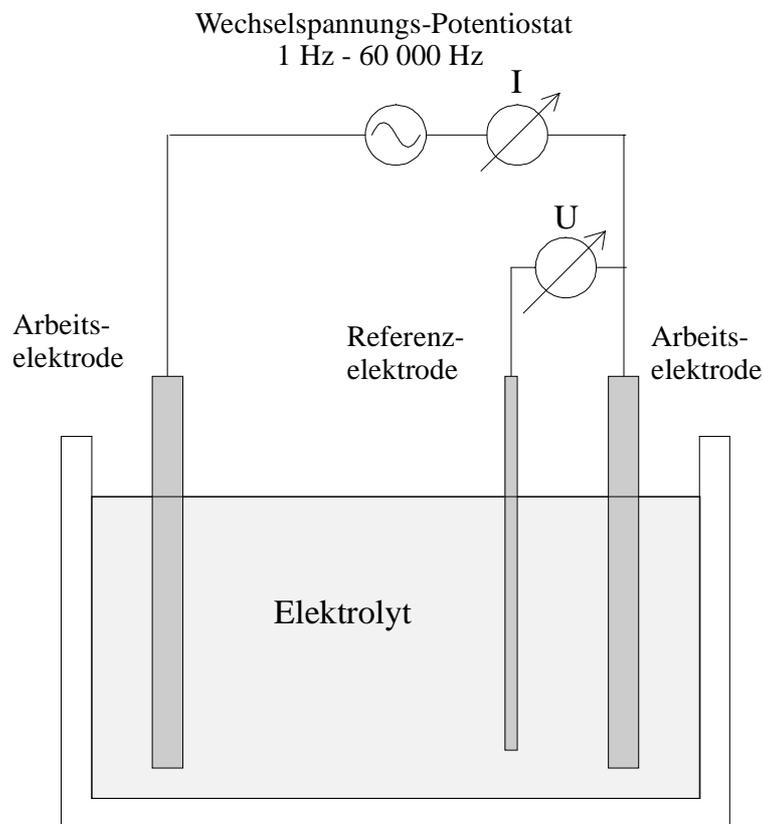


Abb. 3.18: schematischer Messaufbau der Impedanzspektroskopie.

Zwischen den Arbeitselektroden liegt eine unbelastete Elektrode, die als Referenzelektrode bezeichnet wird. Mit der Referenzelektrode wird der Potentialabfall über der Phasengrenze einer Arbeitselektrode und Teilen des freien Elektrolyten hochpräzise bestimmt. Durch die elektrochemischen Prozesse an den Arbeitselektroden sind Potentialabfall und Strom phasenverschoben. Potentialabfall, Strom und Phasenverschiebung sind frequenzabhängig. Für das Impedanzspektrum werden diese Größen für vorgegebene Frequenzen nacheinander bestimmt und der komplexe Widerstand berechnet.

### 3.4.2 Versuchsdurchführung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der komplexe Widerstand in einem Frequenzbereich zwischen 60 kHz und 1 Hz vermessen. Begonnen wurde mit der hohen Frequenz, und pro Dekade wurden in logarithmischer Abstufung 10 Messwerte aufgezeichnet. Wie bereits in Kap. 3.3 dargestellt, wurde hierfür ein Impedanz-Messplatz der Firma Solatron benutzt. Ein

Potentiostat (Solatron SI1287) erzeugt die potentiostatische Wechselspannung, und ein angeschlossener Frequenz Analysator (Solatron SI1250) bestimmt Strom, Spannung und Phasenverschiebung. Durch diesen Impedanzmessplatz konnten automatisierte Messungen durchgeführt werden.

Alle dargestellten Messungen wurden mit einer potentiostatischen Wechselspannung von 100 mV durchgeführt. Diese Wechselspannung von 100 mV stellt einen Kompromiss zwischen zwei konkurrierenden Phänomenen dar. Einerseits werden die Elektroden bei hohen Spannungen schnell elektrochemisch irreversibel verändert. Andererseits werden bei geringen Spannungen die Ströme bei Elektrolyten mit geringer Leitfähigkeit sehr klein. Dadurch können keine sinnvollen Phasenverschiebungen gemessen werden. Bei den gewählten 100 mV konnten für alle vermessenen Elektrolyte sinnvolle Ergebnisse erzielt werden. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt.

### **3.4.3 Fehler der elektrochemischen Messungen**

Die messtechnischen Fehler des Impedanzmessplatzes wurden mit unterschiedlichen Kombinationen aus RC-Netzwerken untersucht und mit einem Oszilloskop kontrolliert. Die Fehler der komplexen Widerstände nehmen mit Länge der Einzelmessung ab, da die Bestimmung der Phasenverschiebung mit zunehmender Anzahl der Perioden genauer wird. Diese Untersuchungen ergaben, dass die messtechnischen Fehler des Impedanzspektrometers gegenüber den systematischen Fehlern der elektrochemischen Messungen untergeordnet sind. Die systematischen Fehler der elektrochemischen Prozesse sind für die verschiedenen Frequenzbereiche deutlich unterschiedlich.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit elektronischen RC-Netzwerken streuen die elektrochemischen Messungen im Frequenzbereich über 20 kHz. Es ist unklar, ob diese Fehler in den elektrochemischen Prozessen oder in der fehlerhaften Bestimmung der Phasenverschiebung des Gerätes begründet liegen. Dieser Frequenzbereich spielt in der weiteren Betrachtung eine untergeordnete Rolle und wird in den Graphiken nur aus Gründen der Vollständigkeit mit eingetragen.

Im Messbereich zwischen 20 kHz und 100 Hz verhindert die schnelle Umpolung der Arbeitselektroden eine nachhaltige chemische Veränderung des Phasenbereichs zwischen Elektrode und Elektrolyt. Die Messungen in diesem Frequenzbereich sind gut reproduzierbar und liegen in der Größenordnung unterhalb 1 Prozent des Messwertes.

Im Frequenzbereich unterhalb 100 Hz finden elektrochemische Nettoreaktionen im Phasenbereich Elektrode/Elektrolyt statt. Dadurch verändert sich die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten im Nahbereich der Elektrode. Aufeinanderfolgende Einzelmessungen werden durch diese chemischen Veränderungen voneinander abhängig, so dass die jeweiligen Punkte in der komplexen Ebene nicht mehr voneinander unabhängig sind. Dieser prinzipielle Fehler geht in nahezu alle elektrochemischen Messungen mit unterschiedlicher Gewichtung ein und muss gezwungenermaßen in Kauf genommen werden. Die Untersuchungen mit Wechselspannungen und das darin implizierte Umpolen der Arbeitselektroden verringert diese systematischen Fehler.

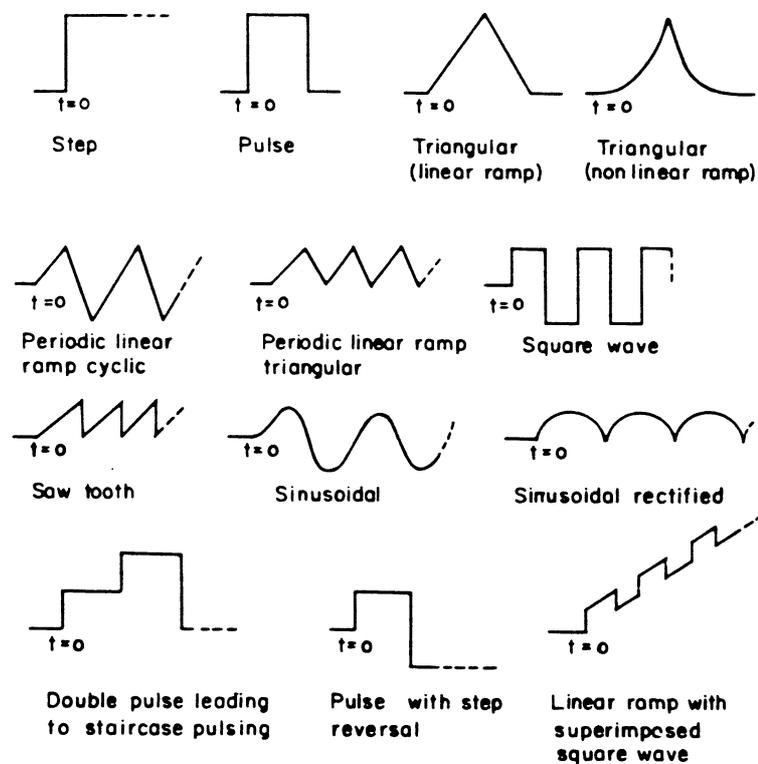
Zusätzlich zu diesen Fehlern aus den chemischen Nettoreaktionen ergibt sich im niederfrequenten Bereich ein systematischer Fehler dadurch, dass Strom und Spannung unsymmetrisch sind. Diese Unsymmetrie resultiert aus unterschiedlichen Potentialabfällen an Kathode bzw. Anode (s. Kap. 4.2.1 ff.). Zusätzlich sind die beiden Arbeitselektroden nicht gleich groß, wodurch unterschiedlich wirksame Elektrodenflächen an den elektrochemischen Prozessen beteiligt sind (s. Kap. 3.1.2). Außerdem sind Strom und Spannung keine sauberen Sinusfunktionen, da die chemischen Reaktionen bzw. Reaktionsketten unterschiedliche Reaktionskinetiken besitzen. Im weiteren wird dennoch von Impedanzen gesprochen, obwohl die erwähnten Unsymmetrien und die fehlende Unabhängigkeit der Einzelmessung den Voraussetzungen zur Impedanzmessung widersprechen. Diese systematischen Fehler unterscheiden sich für jedes Elektroden/Elektrolyt-System.

Bei den dargestellten Messwerten werden jeweils fünf unabhängige Impedanzspektren eingetragen. Die Streuung dieser fünf Spektren stellt die Größenordnung der systematischen Fehler der elektrochemischen Einzelmessung dar.

### **3.5 Elektrochemische Pulsanregung**

Bei der elektrochemischen Pulsanregung werden auf ein Elektroden/Elektrolyt-System sprunghafte Potential- bzw. Stromveränderungen angelegt, um das zeitliche Verhalten der elektrochemischen Prozesse zu untersuchen. Neben den Sprungfunktionen werden unterschiedlichste periodische und nicht periodische Anregungsfunktionen auf Elektrodensysteme gegeben, und das Antwortverhalten des Elektroden/Elektrolyt-Systems wird ausgewertet (s. Abb. 3.19) [27, 31]. Das elektrochemische System befindet sich in der Regel am Anfang im Gleichgewicht.

Im Gegensatz zur Impedanzspektroskopie, bei der das elektrochemische Gleichgewicht für unterschiedliche Wechselfspannungen untersucht wird, stehen bei der Pulsanregung die dynamischen Prozesse im Vordergrund. Idealerweise enthalten die Systemantworten bei bedeutend kürzeren Messzeiten die gleichen und u.U. mehr Informationen als das Impedanzspektrum. Während die Aufzeichnung eines klassischen Impedanzspektrums im Frequenzbereich zwischen 10 kHz und 0,01 Hz eine Messzeit von mehreren Stunden benötigt, ist die Aufzeichnung der Systemantworten eines potentiostatischen Pulses innerhalb weniger Minuten abgeschlossen. Durch schnelle AD-Wandlerkarten werden solche Methoden für eine kommerzielle Anwendung interessant und in den nächsten Jahren über den wissenschaftlichen Bereich hinaus immer häufiger vertreten sein.



**Abb. 3.19:** Verschiedene Anregungsfunktionen werden genutzt, um den Phasenbereich Elektrode/Elektrolyt zu untersuchen [15].

Neben den dargestellten Anregungsfunktionen werden elektrochemische Systeme auch durch Anregungen mit weißem Rauschen und Diracpulsen untersucht. Die Systemantworten auf solche Anregungen können durch mathematische Auswerteverfahren (z.B. Laplace- und Fouiertransformation) mit elektrochemischen Größen in Verbindung gebracht werden. Die Ableitung der ideal steilen Sprungfunktion liefert beispielweise den unendlich hohen Diracpuls, obwohl dazu nur minimale Spannungen an dem Elektrodensystem anliegen müssen. Durch diesen mathematischen Diracpuls kann z.B. über Fouieranalyse auf den

Frequenzraum geschlossen und das Impedanzspektrum berechnet werden [32]. Hierbei muss gewährleistet sein, dass sich die elektrochemischen Prozesse linear überlagern, da ansonsten die mathematischen Methoden nicht ineinander übergehen. Bei den meisten realen Elektroden/Elektrolyt-Systemen sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt (s. Kap. 2.3). Die mathematischen Modelle werden in der Regel an sehr speziellen Elektroden/Elektrolyt-Systemen getestet<sup>1</sup>. Bei Elektroden/Elektrolyt-Systemen mit komplexen elektrochemischen Prozessen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, scheitern zur Zeit mathematische Beschreibungen noch vollständig (s. Kap. 2.3.4).

In der Literatur und Veröffentlichungen zu Pulsanregungen werden, wie bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, im wesentlichen Experimente an inerten Elektroden wie Gold, Platin, Titan, Quecksilber u.a. dargestellt [6, 15]. Bei den Versuchen mit inerten Elektroden stehen die kapazitiven Effekte der Doppelschicht und Durchtrittsreaktionen im Vordergrund [15, 16, 33]. Auch hier wird versucht, die Messergebnisse mit Ersatzschaltbildern durch Widerstände und Kapazitäten durch mathematische Modelle zu beschreiben. Bei Metall/Metallsalz-Elektroden bilden sich nahezu keine Doppelschichten aus (s. Kap. 2.3). Deshalb können die später dargestellten Systemantworten nicht sinnvoll durch solche Modelle beschrieben werden, und bei der weiteren Beschreibung stehen Diffusionseffekte im Vordergrund.

### 3.5.1 Prinzip der Messmethode

In Abbildung 3.20 ist der prinzipielle Messaufbau dargestellt, der von der Anordnung der Elektroden identisch mit dem in Abbildung 3.18 dargestellten System ist. Anstelle der dort verwendeten sinusförmigen Wechselspannung werden hier auf die beiden äußeren Elektroden potentiostatische Pulsfolgen mit unterschiedlichen Pulsfrequenzen aufgeprägt. Diese Elektroden werden wieder als Arbeitselektroden bezeichnet, da an ihnen die elektrochemischen Prozesse ablaufen. Über die Arbeitselektroden wird das zeitliche Verhalten des Nettostroms  $I(t)$  auf die äußere Anregung untersucht. Die zeitliche Veränderung des Nettostroms wird im weiteren als *Stromantwort* bezeichnet.

---

<sup>1</sup> z.B. eine glatte Platinelektrode mit  $\text{Fe}^{2+/3+}$  (0,02 mol/l) in Schwefelsäure (1 mol/l) (s. Kap.2.3.4)

Zwischen den Arbeitselektroden liegt eine weitere Elektrode, die als Referenzelektrode bezeichnet wird. Mit dieser Referenzelektrode wird die zeitliche Veränderung der Potentialdifferenz  $U(t)$  zwischen einer Arbeitselektrode und dem Elektrolyten hochfrequent gemessen.

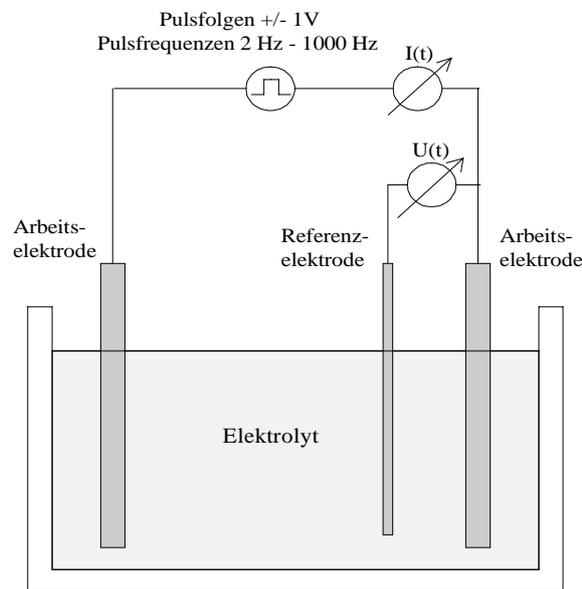


Abb. 3.20: schematische Darstellung des Messaufbaus.

Die Potentialdifferenz zwischen Referenz- und Arbeitselektrode setzt sich aus drei als unabhängig angenommenen Potentialdifferenzen zusammen: Dem Potentialabfall zwischen der Arbeitselektrode und dem Elektrolyten, dem Potentialabfall des freien Elektrolyten und dem Potentialabfall zwischen der Referenzelektrode und dem Elektrolyten. Über die Referenzelektrode fließt nur ein minimaler Strom ab, weshalb die daraus resultierenden elektrochemischen Prozesse während einer Messung vernachlässigt werden können. Der Potentialabfall des freien Elektrolyten  $U_{\text{Elektrolyt}}(t)$  ist proportional zum Nettostrom, da die Leitfähigkeit des freien Elektrolyten  $L$  während einer Messung konstant bleibt.

$$U_{\text{Elektrolyt}}(t) = \frac{I(t)}{L}$$

Dadurch setzen sich die zeitlichen Veränderungen der Potentialdifferenz aus dem Potentialabfall des Elektrolyten und dem Potentialabfall über der Arbeitselektrode, der im weiteren als *Elektrodenüberspannung*  $\eta(t)$  bezeichnet wird, zusammen.

$$U(t) = U_{\text{Elektrolyt}}(t) + \eta(t)$$

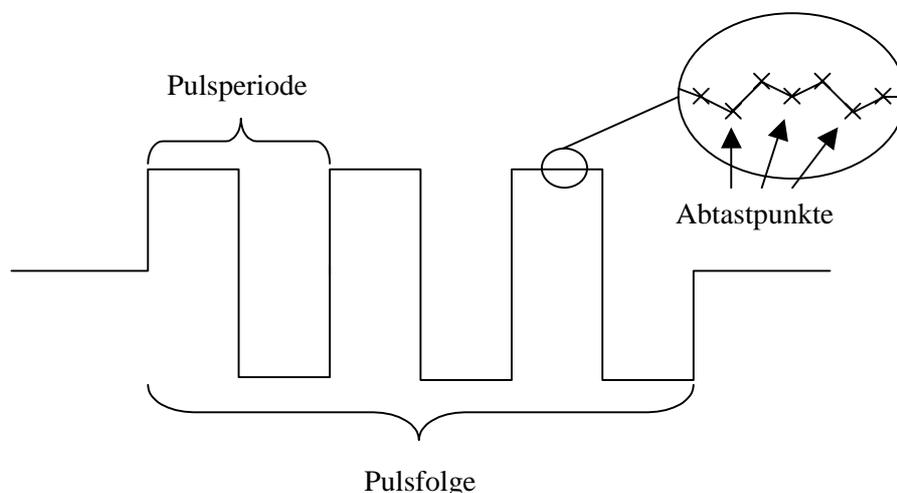
Die zeitliche Veränderung der Potentialdifferenz zwischen Referenz- und Arbeitselektrode  $U(t)$  wird im weiteren *Potentialantwort* genannt.

Potential- und Stromantwort weisen aufgrund komplexer Abhängigkeiten zwischen den Elektrodenüberspannungen  $\eta(t)$  und dem Nettostrom  $i(t)$  keine lineare Abhängigkeit auf (s. Kap. 2.3.3). Als *Systemantworten* des Elektroden/Elektrolyt-Systems werden im weiteren die Potential- und Stromantwort bezeichnet.

### 3.5.2 Versuchsdurchführung

Der verwendete Versuchsaufbau wurde in Kapitel 3.3 schon kurz dargestellt. Die potentiostatischen Pulsfolgen wurden durch einen analogen Ausgang einer PC-Einsteckkarte der Firma National Instruments (PCI 6110) generiert und an die Arbeitselektroden angelegt (s. Kap. 3.5.3). Die Stromantwort wurde durch einen schnellen Strom/Spannungs-Wandler der Firma Fempto (HCA-S) in einen dem Strom proportionalen Spannungswert gewandelt (s. Kap. 3.5.3). Sowohl die Potential- und Stromantwort als auch die angelegte Pulsfolge wurden durch drei analoge Eingänge der PC-Einsteckkarte aufgezeichnet und im Computer gespeichert. Der analoge Ausgang und die analogen Eingänge der PC-Einsteckkarte wurden durch ein automatisiertes Programm angesteuert und synchronisiert (s. Kap. 3.5.4).

Voruntersuchungen zeigten, dass nach zwei Pulsperioden keine neuen elektrochemischen Prozesse ausgelöst werden. Das heißt, die Systemantworten reproduzieren sich mit jeder weiteren Periode. Bei den Experimenten wurden dennoch die Systemantworten von drei Perioden aufgezeichnet, so dass deren Verhalten während der Untersuchungen weiterhin kontrolliert werden konnte. In Abbildung 3.21 ist eine solche Pulsfolge schematisch dargestellt, an der die benutzten Begriffe deutlich werden.



**Abb. 3.21:** Schematische Darstellung einer Pulsfolge.

Um den geforderten Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 1000 Hz abzudecken, wurden vier Pulsfrequenzen ausgewählt. Auf Grund der gewählten Versuchsbedingungen ergab sich als niedrigste Pulsfrequenz 2 Hz, da der interne Arbeitsspeicher von 4 MBit und die minimale Abtastrate der Einsteckkarte von  $1 \text{ kS/s}^1$  niedrigere Pulsfrequenzen nicht erlaubte (s. Kap. 3.5.3). Neben 2 Hz wurden die Pulsfrequenzen 10 Hz, 100 Hz und 1000 Hz ausgewählt. Mit der höchsten Frequenz beginnend, wurden die Systemantworten aller Frequenzen nacheinander automatisch aufgezeichnet.

Bei jeder Pulsfrequenz wurde das elektrochemische System mit fünf Pulsfolgen belastet, damit es sich stabilisiert. Danach wurden zehn Pulsfolgen aufgezeichnet und deren Mittelwert für jeden Abtastpunkt berechnet. Zwischen jeder Pulsfolge wurde eine Sekunde gewartet. Für die Aufzeichnung der Systemantworten einer Pulsfrequenz wurden also insgesamt fünfzehn Pulsfolgen auf das Elektrodensystem aufgeprägt. Die Aufzeichnung aller Pulsfrequenzen werden im weiteren als *Messzyklus*, die einer Pulsfrequenz als *Messung einer Pulsfrequenz* und die einer Pulsfolge als *Einzelmessung* bezeichnet.

Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt. Während der Messungen wurde das Elektrodensystem mit gleicher Strömungsgeschwindigkeit von der Elektrolytflüssigkeit überspült.

### **3.5.3 Spezifikation der elektronischen Komponenten**

Die Messwerte wurden mit eine A/D-Wandlerkarte der Firma National Instruments (PCI 6110E) aufgezeichnet. Mit dieser PC-Einsteckkarte können vier analoge Eingänge mit minimaler und maximaler Abtastrate von  $1 \text{ kS/s}$  und  $5 \text{ MS/s}$  und einer Auflösung von 12 Bit digital gewandelt werden. Die Spannungsbereiche der analogen Eingänge werden mit Hilfe des Messprogramms eingestellt. In Tabelle 3.4 sind die Spannungsbereiche mit zugehörigen Auflösungen und Signal/Rausch-Verhältnis zusammengestellt. Die Eingangsimpedanz der Differenzverstärker beträgt  $1 \text{ M}\Omega/100 \text{ pF}$ . Bei den vermessenen Elektrolytlösungen ist der Widerstand der Elektrolytlösung mindestens um den Faktor 1000 kleiner, so dass die Ergebnisse durch die Eingangsströme der Verstärker nur in geringem Maße verfälscht werden. Bei lang andauernden Experimenten verändert sich auch die Oberfläche der Referenzelektroden durch elektrochemische Prozesse, die aus diesen Eingangsströmen der

---

<sup>1</sup> S/s (samples per second) ist eine relativ neue Einheit in der Messtechnik und ist definiert als 1 Abtastpunkt pro Sekunde. Dadurch soll dem Abtasttheorem und der Unterscheidung zu analogen Frequenzen genüge getan werden [34].

Verstärker resultieren. Dies äußert sich in der Verfärbung der Referenzelektroden (s. Kap. 3.1.4).

**Tabelle 3.4:** Spannungsbereiche und Auflösung der vier analogen Eingänge.

Spannungsbereich [V]	Verstärkung	Auflösung [ $\mu$ V]	SNR [dB]
$\pm 10$	1	4880	50
$\pm 5$	2	2440	56
$\pm 2$	5	977	63
$\pm 1$	10	488	67
$\pm 0,5$	20	244	70
$\pm 0,2$	50	98	72

Neben diesen analogen Eingängen verfügt die Karte über zwei analoge Ausgänge, mit denen beliebige Signalformen zwischen  $\pm 10$  V und einer Auflösung von 16 Bit ausgegeben werden können. Die Ausgabefrequenz ist unterhalb von 2,5 MS/s frei wählbar. Die Pulsfolgen wurden durch einen der analogen Ausgänge generiert und an die Arbeitselektroden angelegt. Die Leistung des analogen Ausgangs ist eingeschränkt, weshalb bei Messungen von Elektrolytlösungen mit sehr hoher Leitfähigkeit und entsprechend hohem Nettostrom die ausgewählten Pulsspannungen nicht erreicht werden konnten. Die meisten Messungen wurden mit Elektrolytlösungen der Konzentration 0,05 mol/l, deren Leitwerte unterhalb von 2,5 mS (400 Ohm) liegen, durchgeführt. Bei diesen Leitwerten war die Leistung des analogen Ausgangs ausreichend. Ab einer Konzentration von 0,1 mol/l entstehen durch die eingeschränkte Leistung der analogen Ausgänge systematische Fehler, da zum einen die gewünschte Pulsspannung nicht erreicht wird und zum anderen die Form der Rechteckpulse in geringem Maße der Dynamik der Stromantworten folgt. Diese systematischen Fehler wurden in Kauf genommen, da, wie schon erwähnt, die meisten Untersuchungen bei geringeren Konzentrationen durchgeführt wurden. Bei Untersuchungen mit hohen Elektrolytkonzentrationen müssen den analogen Ausgängen spezielle Leistungsverstärker nachgeschaltet oder die real anliegende Pulsspannung muss zur Bewertung der Messwerte hinzugezogen werden. Bei den durchgeführten Experimenten wurde die real angelegte Pulsspannung aufgezeichnet und während der Experimente kontrolliert.

Zusätzlich zu den analogen Ein- und Ausgängen stehen 8 TTL Ein- und Ausgänge auf der Einsteckkarte zur Verfügung. Bei den Messungen wird nur einer der Ausgänge zum Triggern der Einzelmessungen verwendet (s. Kap. 3.5.4).

Der Nettostrom, der durch die Arbeitselektroden fließt, wird durch einen speziell angefertigten Strom/Spannungs-Wandler der Firma Femto (HCA-S) in einen Spannungswert gewandelt. Neben Gleichstrom können Frequenzen bis 1 MHz (-3 dB) unterhalb von 10 mA mit einer Verstärkung von 1 kV/A linear verstärkt und gewandelt werden.

Die Spezifikationen der elektronischen Komponenten wurden mit unterschiedlichen RC-Netzwerken getestet. Der Fehler der A/D Wandlerkarte und des Strom/Spannungs-Wandlers kann gegenüber den Fehlern der elektrochemischen Messung, mit der genannten Einschränkung bei hohen Elektrolytkonzentrationen, vernachlässigt werden.

### **3.5.4 Automatisiertes Messprogramm**

Die PC-Einsteckkarte wird mit einem Messprogramm, das in der Programmiersprache Labview entwickelt wurde, angesteuert. Der gesamte Messablauf wird automatisch für die verschiedenen Pulsfrequenzen vom Programm realisiert. Neben der Synchronisierung des internen Speichers der Einsteckkarte mit dem Arbeitsspeicher des Computers werden die aufgezeichneten Daten verrechnet, bewertet und gespeichert. Bei Abweichungen der Messwerte von den gestellten Qualitätskriterien wird das Programm automatisch gestoppt und eine Analyse möglicher Fehler ausgegeben.

#### **Schema eines Messzyklus**

Zu Beginn werden in einem Eingabefeld die Parameter für einen Messzyklus eingegeben. Als Parameter können Pulsfrequenzen zwischen 1 MHz und 2 Hz, Anzahl der Messungen zur Mittelwertbildung, Anzahl der Vormessungen, Zeit zwischen den Messungen, Spannung der Pulsanregung und Anzahl der Pulsperioden eingegeben werden.

Danach beginnt die eigentliche Messung. Die Vormessungen zur Stabilisierung des elektrochemischen System werden für die erste Pulsfrequenz ausgegeben und auf dem Bildschirm dargestellt. Danach werden die Systemantworten aufgezeichnet, der Mittelwert gebildet, die maximale Abweichung für jeden Abtastpunkt berechnet und die Qualität der Daten bewertet. Damit ist die Messung der ersten Pulsfrequenz abgeschlossen. Nach Verstreichen der gewählten Wartezeit werden die weiteren Pulsfrequenzen nacheinander in gleicher Weise vermessen. Nachdem die Messungen aller Pulsfrequenzen abgeschlossen sind, werden die aufgeprägte Pulsfolge sowie die Strom- und Potentialantworten mit ihren Fehlern in einer Datei abgespeichert.

## **Triggerung**

Bei den einzelnen Pulsfolgen werden der analoge Ausgang und die analogen Eingänge, über einen TTL Ausgang der Steckkarte getriggert. Der Triggerpunkt wird ausgewertet, und bei fehlerhafter Triggerung wird die Messung gestoppt und wiederholt. Die Werte der analogen Eingänge werden vor der Triggerung im zirkular betriebenen Zwischenspeicher der Einsteckkarte abgelegt, so dass nach erfolgtem Start der Pulsanregung auch Messwerte kurz vor dem Triggerpunkt zur Verfügung stehen.

## **Abtastrate**

Die Abtastraten der analogen Eingänge werden automatisch so an die Pulsfrequenzen angepasst, dass 100 Messpunkte pro Periode aufgezeichnet werden. Da die minimale Abtastrate der analogen Eingänge mit 1 kS/s limitiert ist, müssen bei Pulsfrequenzen unterhalb von 10 Hz entsprechend mehr Messpunkte pro Periode ausgewertet werden.

Prinzipiell können auch mehr Messpunkte bei den hohen Pulsfrequenzen aufgezeichnet werden, worauf wegen der entstehenden große Datenmengen verzichtet wurde. Pro Messzyklus entsteht eine Datenmenge der Größenordnung von mehreren MB<sup>1</sup>.

## **Messung einer Pulsfrequenzen**

Zuerst werden die Pulsfolgen der Vormessungen zur Stabilisierung des elektrochemischen Systems ausgegeben. Danach beginnt die Aufzeichnung der Systemantworten für die erste Pulsfrequenz. Im Arbeitsspeicher der Einsteckkarte werden die Systemantworten einer Pulsfrequenz zwischengespeichert und nach der Messung an den Arbeitsspeicher des Computers übergeben. Im Arbeitsspeicher des Computers werden die Mittelwerte gebildet und die Abweichung von diesem Mittelwert für jeden Abtastpunkt bestimmt. Liegt die Abweichung jedes Abtastpunktes unter einem Prozent des Mittelwertes, ist die Messung dieser Pulsfrequenz abgeschlossen. Hierbei werden die Messpunkte der Pulsflanken (Umpolung) nicht bewertet. Die Ungenauigkeit der Triggerpunkte im Zusammenspiel mit der Abtastrate erzeugt bei der Umpolung systematische Fehler<sup>2</sup>, die prinzipiell sehr groß sind. Hierbei werden zwei Abtastpunkte vor und nach den Flanken für die Bewertung der Messwerte nicht berücksichtigt. Liegt bei den anderen Punkten die maximale Abweichung größer 1 Prozent des

---

<sup>1</sup> 5 Pulsfrequenzen, 4 Perioden+2 Perioden nach Abschalten der Pulsfolge, 100 Messwerte pro Periode, 4 analoge Eingänge, und jeder Messwert eine 12 Bit Zahl ergeben ca. 3 MB Daten pro Messzyklus.

<sup>2</sup> Im Bereich der Umpolung kann, durch die hohe Abtastrate, der Mittelwert aus Messwerten mit unterschiedlicher Polung gebildet werden, wodurch ein großer Fehler entsteht.

Messwertes, wird eine Fehlermeldungen ausgegeben, und es besteht die Möglichkeit, die Messung abubrechen.

Bei positiver Bewertung der Messwerte wird nach Verstreichen der gewählten Wartezeit in gleicher Weise mit der nächsten Pulsfrequenz fortgefahren. Dieser Prozess wiederholt sich automatisch, bis die letzte Frequenz aufgezeichnet ist.

### **Graphische Darstellung**

Jede Pulsfolge, sowohl die der Vormessungen, als auch die der ausgewerteten Messungen, wird zur Begutachtung auf dem Bildschirm graphisch dargestellt. Nach Beendigung der Aufzeichnung einer Pulsfrequenz werden die Einzelmessungen, der Mittelwert und die minimale und maximale Abweichung zur Bewertung über den Bildschirm ausgegeben.

### **Datenspeicherung**

Für jeden Messablauf werden im Kopf der Datei alle messspezifischen Daten gespeichert. Neben Datum, Zeit, Pulshöhe, gewählter Pulsfrequenz, benutzter Abtastrate und Verstärkung der analogen Eingänge werden die Parameter der elektrochemischen Messung, die vor dem Speichern eingegeben wurden, im Kopf der Datei abgelegt. Zusätzlich können beliebige, sonstige Angaben zur Messungen in zwei Zeilen gespeichert werden. Der Kopf der Datei hat immer die gleiche Form. Darunter werden in Tabellenform die Systemantworten der Frequenzen angefügt. Zu jeder Pulsfrequenz werden die durchlaufende Nummer des Abtastpunktes und die Zeit nach der Triggerung der Messung als Spalte angefügt. Pro Pulsfrequenz werden somit 10 Spalten, bestehend aus der Identifizierungsnummer des Abtastpunktes, der Zeit nach Triggerung und den 4 analogen Eingängen mit zugehörigen Abweichungen gespeichert. Bei den meisten Messungen werden nur drei analoge Eingänge benutzt. Dennoch wird das Schema zur Datenspeicherung beibehalten, um die Daten datenbankfähig zu halten. Bei fünf Pulsfrequenzen entsteht eine Tabelle mit 50 Spalten.

### **3.5.5 Fehler der elektrochemischen Messung**

Wie bereits erwähnt, wurden für die Messung einer Pulsfrequenz 15 Pulsfolgen aufgezeichnet und der Mittelwert aus den letzten zehn Pulsfolgen gebildet (s. Kap.3.5.2). Es wurde gefordert, dass die Abweichung der 10 Einzelmessungen für jeden Abtastpunkt der Systemantworten unterhalb einem Prozent des Mittelwertes liegen muss. Ergebnisse, die diesem Kriterium nicht folgten, wurden verworfen. Die Abweichung der Einzelmessungen wurde automatisch aufgezeichnet und bewertet. Bei fehlerfrei gefertigten Elektrodensystemen

mussten bis zum Verbrauch des Elektrodenmaterials nahezu keine Ergebnisse verworfen werden<sup>1</sup>. Der Zeitpunkt, ab dem das Elektrodenmaterial verbraucht ist, lässt sich eindeutig durch die Form und Schwankung der Systemantworten bestimmen. Wenn das Elektrodenmaterial verbraucht ist, steht das Palladium der Durchkontaktierung mit der Elektrolytlösung in Kontakt, wodurch starken Schwankungen bei den elektrochemischen Prozessen entstehen (s. Kap. 3.1.4). Beim Ausbau der Elektroden aus der Küvette zeigte sich dann meistens, dass das Polymer nicht mehr an der Keramikoberfläche haftete.

### **3.5.6 Reproduzierbarkeit der Systemantworten**

Für jede Elektrolytlösung wurden fünf unabhängige Messzyklen hintereinander aufgezeichnet. Die Streuung dieser fünf Ergebnisse bildet ein Maß für den Fehler der elektrochemischen Messungen. In alle Graphiken werden jeweils diese fünf Ergebnisse eingetragen. Die Fehler werden mit geringer werdender Pulsfrequenz größer. Die Abweichung dieser fünf Messungen einer Pulsfrequenz ist für die hohen Pulsfrequenzen (1000 Hz und 100 Hz) kleiner als ein Prozent und für die niedrigen Pulsfrequenzen (10 Hz und 2 Hz) kleiner als fünf Prozent.

Während einer Messkampagne mit unterschiedlichen Elektrolytlösungen wurden zur Kontrolle Referenzmessungen mit einer KCl-Lösung in entsprechenden Konzentrationsbereichen, in den meisten Fällen 0,05 mol/l, durchgeführt. Die Abweichung dieser Referenzmessungen ist deutlich größer als die oben dargestellten Abweichungen der fünf Messungen einer Pulsfrequenz und hängt stark von der Reihenfolge der vermessenen Elektrolytlösungen ab (s. Kap. 4.2.4). Durch die elektrochemische Vorbehandlung der Elektroden mit Jodid konnte die Reproduzierbarkeit der Referenzmessungen deutlich verbessert werden. Die Auswertung von 100 Referenzmessungen zeigte, dass die Reproduzierbarkeit der absoluten Messwerte in der Größenordnung von zehn Prozent liegt. Die Form und Charakteristik der Systemantworten bleibt unabhängig von der Reihenfolge erhalten. Die Ursache liegt in der Veränderung der Elektrodenoberfläche durch den Ladungsaustausch begründet. Einerseits bilden sich unterschiedliche, nicht gewollte Silberverbindungen, wodurch das elektrochemische Verhalten verändert wird (s. Kap. 4.2.4). Andererseits verändern sich die aktiven Oberflächen der Elektroden, und daraus resultierend sukzessive auch die Feldverteilung und die Eindringtiefen für den Ladungsaustausch (s. Kap.3.1.4).

---

<sup>1</sup> Es sei hier noch mal erwähnt, dass das Elektroden/Elektrolyt-System vor dem Aufzeichnen der Messwerte mit fünf Pulsfolgen belastet wurde, wodurch sich das elektrochemische System stabilisiert.

Die Abweichungen der Referenzmessungen werden im weiteren als *Reproduzierbarkeit* der elektrochemischen Messung bezeichnet, während die Abweichungen der fünf Messungen einer Pulsfrequenz als *Fehler* der elektrochemischen Messung bezeichnet werden.

### **3.5.7 Messwertaufbereitung**

Durch die elektrochemischen Prozesse an den Arbeitselektroden verändert sich die chemische Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche. Dadurch bilden sich Gleichgewichtspotentiale zwischen den Arbeitselektroden und der Referenzelektrode (s. Kap. 2.3.2). Diese Gleichgewichtspotentiale addieren sich als konstante Spannung zu den Potentialantworten. Die Gleichgewichtspotentiale verändern sich nur, wenn die Anionen der Elektrolytlösungen chemische Verbindungen mit dem Silber der Elektrode eingehen. Deshalb sind diese Gleichgewichtspotentiale, im weiteren als Offset-Spannungen bezeichnet, von der Elektrolytlösung abhängig. Die Offset-Spannungen liegen in der Größenordnung einiger 10 mV und verändern sich nur beim Wechsel der Elektrolytlösung relevant. Während den Messungen mit einer Elektrolytlösung verändert sich die Offset-Spannung nur um einige mV. Es zeigte sich, dass diese Offset-Spannung verschwindet, wenn die Elektroden einige Stunden in einer Elektrolytlösung ohne äußere Anregung lagern. Die chemischen Veränderungen der Elektrodenoberflächen bauen sich wieder ab bzw. die Oberfläche der Referenzelektrode nimmt die gleiche chemische Zusammensetzung wie die der Arbeitselektroden an. Hier zeigt sich wieder die große Gleichgewichtsaustauschstromdichte der Metall/Metallion-Elektroden, da die Ionen aus der Elektrodenoberfläche abwandern bzw. sich an dieser anlagern (s. Kap. 2.2.3).

Diese beim Vergleich der Messergebnisse störenden Offset-Spannungen wurden bei den Potentialantworten korrigiert. Die real anliegende Offset-Spannung der Potentialantwort wurde am Anfang jeder Messung vor der eigentlichen Pulsanregung automatisch aufgezeichnet. Diese Offset-Spannung wurde von allen Abtastpunkten der Potentialantwort subtrahiert. Bei den Stromantworten wurden keine Korrekturen der Messwerte durchgeführt, da der Einfluss der veränderten Elektrodenoberflächen auf den Ladungsaustausch nicht geklärt werden konnte. Spezielle Datenaufbereitungen bei einigen Versuchen werden in den entsprechenden Kapiteln separat dargestellt.

## **4 Voruntersuchungen**

### **4.1 Qualifizierung der Elektroden durch Impedanzspektroskopie**

Wie in Kapitel 3.1.3 bereits dargestellt, wurden im Rahmen des Verbundprojektes verschiedene Elektrodenmaterialien aus Dickfilm- und Polymerpasten untersucht, die im weiteren durch elektrochemische Impedanzmessungen charakterisiert werden sollen. Zuerst wird die elektrochemische Impedanz von Elektroden/Elektrolyt-Systemen für verschiedene Frequenzbereiche in kurzer allgemeiner Form vorgestellt (s. Kap. 4.1.1). Danach wird das elektrochemische Verhalten der neuartigen Silber/Silberchlorid-Elektroden aus Polymerpaste mit den Elektroden aus anderen Pasten verglichen (s. Kap. 4.1.2). Schließlich werden die Möglichkeiten erörtert, aus den komplexen Widerständen auf die Zusammensetzung der Elektrolytlösung schließen zu können (s. Kap. 4.1.3).

#### **4.1.1 Elektrochemische Impedanz von Elektroden/Elektrolyt-Systemen bei verschiedenen Frequenzbereichen**

Die komplexen Widerstände von Elektroden/Elektrolyt-Systemen für verschiedene Frequenzbereiche resultieren aus unterschiedlichen elektrochemischen Prozessen. Diese Prozesse in den jeweiligen Frequenzbereichen gehen fließend ineinander über. Die Frequenzbereiche der im weiteren dargestellten Phänomene können sich für unterschiedliche Elektroden/Elektrolyt-Systeme stark verschieben. Die weitere Darstellung soll nur dem grundsätzlichen Verständnis dienen.

Im hohen Frequenzbereich von einigen Megahertz und höher spielen die Elektrodenprozesse eine untergeordnete Rolle, und die Dielektrizitätseigenschaften des Elektrolyten beeinflussen den komplexen Widerstand. Im Frequenzbereich einiger Kiloherz ist die Phasenverschiebung für die meisten Elektroden/Elektrolyt-Systeme sehr gering. Der Widerstand hat überwiegend reale Anteile und er ist im wesentlichen von der Leitfähigkeit des Elektrolyten abhängig. Aus diesem Grund wird bei den meisten konventionellen Leitfähigkeitsmessgeräten die Leitfähigkeit im Frequenzbereich einiger Kiloherz gemessen. Im Frequenzbereich zwischen einem Kiloherz und einigen Herz bilden sich Doppelschichten aus, deren Einfluss auf den Phasenbereich der Elektrode mit geringer werdender Frequenz von Ladungsaustauschprozessen zwischen Elektrode und Elektrolyt immer stärker abgelöst werden. Dadurch

verändert sich bei den niedrigen Frequenzen im Phasenbereich der Elektrode die chemische Zusammensetzung der Lösung. Diffusive Prozesse dominieren den komplexen Widerstand und erzeugen charakteristische Phasenverschiebungen, wodurch der imaginäre Anteil des komplexen Widerstandes größer wird. Im niederfrequenten Bereich von einigen Milli- bzw. Mikroherz beeinflussen zusätzlich gelöste Gase im Elektrolyten das Impedanzspektrum [35].

#### **4.1.2 Impedanzuntersuchungen an verschiedenen Elektrodenmaterialien**

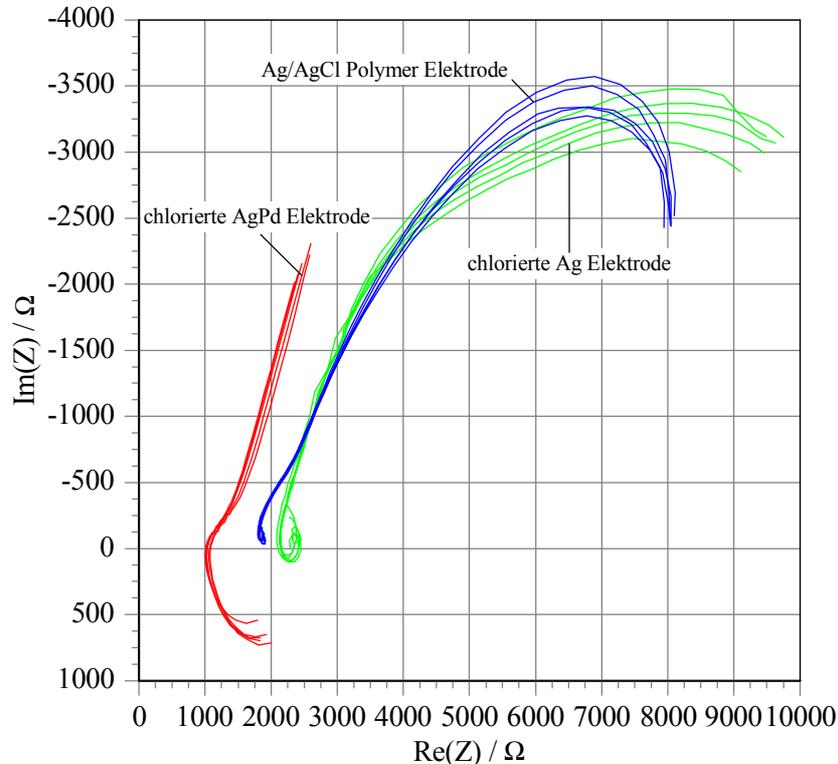
Mit den in Kapitel 3.4 beschriebenen Versuchsbedingungen wurden Impedanzspektren verschiedener Elektrodenmaterialien im Frequenzbereich zwischen 60 kHz und 1 Hz mit KCl-Lösung der Konzentration 0,05 mol/l aufgezeichnet. Reproduzierbare Impedanzspektren konnten mit Elektroden aus den drei Pasten Ag-Dickfilmpaste (DPQS175), AgPd-Dickfilmpasten (DP7474) und Ag/AgCl-Polymerpaste (DPH654) erzielt werden (s. Kap. 3.1.3). Die Elektroden aus der Ag-Dickfilmpaste wurden vor ihrem Messeinsatz elektrochemisch in Ag/AgCl-Elektroden umgewandelt (s. Kap. 3.1.1). Analog wurde mit den Elektroden aus AgPd-Dickfilmpaste verfahren, wodurch diese in eine Mischform aus Metall/Metallsalz- und inerte Metall-Elektrode umgewandelt wurden [10]. Im weiteren werden diese Elektroden als AgPd/AgCl-Elektroden bezeichnet.

Die Messungen der Elektroden aus den Dickfilmpasten zeigen bei Langzeituntersuchungen eine deutliche Drift zu höheren Widerständen. Diese Drift beeinflusst im wesentlichen die absoluten Messwerte und verändert die Form der Spektren nur untergeordnet. Es ist zu vermuten, dass sich im Laufe der Experimente die Silberchloridschicht auf der Elektrode immer weiter vergrößert, wodurch der Elektroden/Elektrolyt-Widerstand größer wird. Die geladenen Ionen müssen eine größere Tiefe überwinden, um mit dem reinen Silber der Elektrode reagieren zu können. Bei den früher oft benutzten Quecksilber-Tropfelektroden wurden diese Phänomene vermieden, indem der Tropfen mit der Zeit stetig vergrößert wird, so dass die Oberflächenvergrößerung der Belegung entgegenwirkt [6].

In den Abbildungen sind jeweils fünf unabhängige Messungen dargestellt. Die Fehler der elektrochemischen Messung liegen, neben dem genannten systematischen Fehler, in der Größenordnung der Streuung der fünf dargestellten Messungen.

In Abbildung 4.1 sind die frequenzabhängigen Widerstände der Elektrodensysteme in der komplexen Ebene dargestellt. Der Fehler der komplexen Widerstände nimmt bei allen Elektrodenmaterialien mit abnehmender Frequenz im hohen Widerstandsbereich deutlich zu. Die Form der Impedanzspektren zeigt, dass die Ag/AgCl-Elektroden ein ähnliches

elektrochemisches Verhalten aufweisen. Im Gegensatz dazu ist die Form des Impedanzspektrums der AgPd/AgCl-Elektroden deutlich unterschiedlich, was auf ein anderes elektrochemisches Verhalten schließen lässt.

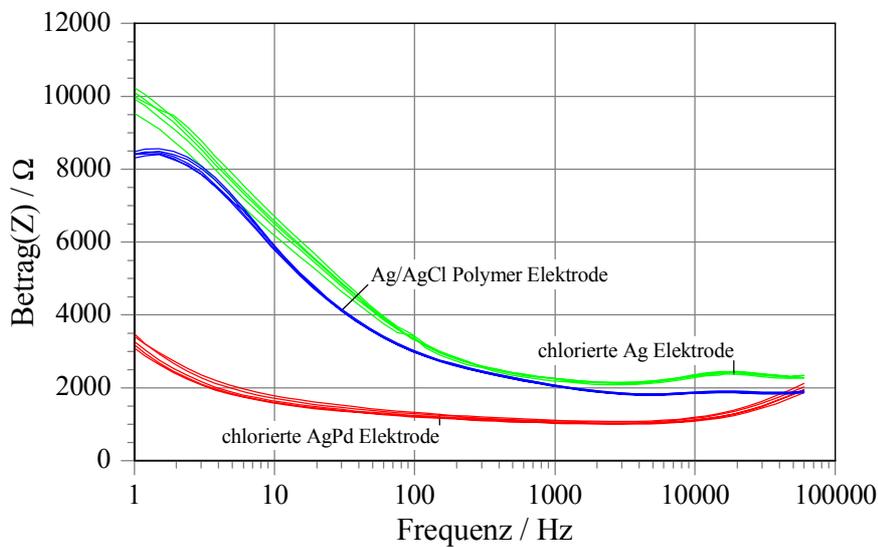


**Abb. 4.1:** Komplexer Widerstand für verschieden Elektrodenmaterialien einer KCl Lösung der Konzentration 0,05 mol/l

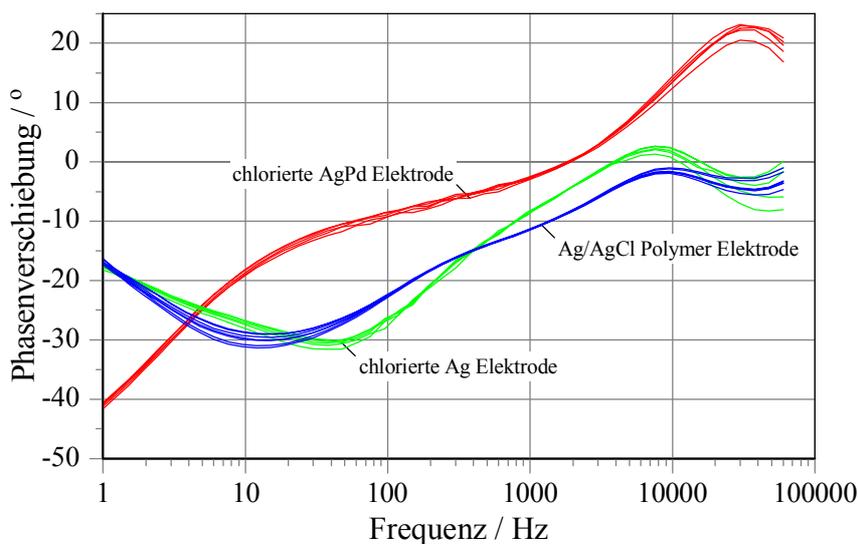
Mit kleiner werdender Frequenz nimmt der Betrag des komplexen Widerstandes deutlich zu (s. Abb. 4.2). Diese Zunahme lässt sich durch Verarmungserscheinungen der elektrochemisch aktiven Komponenten im Nahbereich der Elektrodenoberfläche erklären. Die frequenzabhängige Zunahme des Betrags des komplexen Widerstandes verhält sich bei den Ag/AgCl-Elektroden ähnlich. Im Frequenzbereich zwischen 60 kHz und 600 Hz liegt der Widerstand in der gleichen Größenordnung und steigt bis zur niedrigsten Frequenz um das fünffache. Im Gegensatz dazu nimmt der Betrag des komplexen Widerstandes bei den AgPd/AgCl-Elektroden im höherfrequenten Bereich (zwischen 60 kHz und 4 kHz) ab, um dann bis zur niedrigsten Frequenz wieder um das dreifache zuzunehmen (s. Abb.4.2). Bei den AgPd/AgCl-Elektroden überlagern elektrochemische Prozesse am inerten Palladium die Prozesse am reinen Ag/AgCl. Das frequenzabhängige Widerstandsverhalten dieser beiden Elektrodenmaterialien ist deutlich unterschiedlich.

Das zeigt sich besonders deutlich an der frequenzabhängigen Phasenverschiebung (s. Abb. 4.3). Die Ag/AgCl-Elektroden weisen über den gesamten Frequenzbereich ein

annähernd gleiches Verhalten in der Phasenverschiebung auf und unterscheiden sich hierin wiederum deutlich von dem der AgPd/AgCl-Elektroden (s. Abb. 4.3).



**Abb. 4.2:** Betrag des komplexen Widerstandes für verschiedene Elektrodenmaterialien einer KCl Lösung der Konzentration 0,05 mol/l



**Abb. 4.3:** Phasenverschiebung für verschiedene Elektrodenmaterialien einer KCl Lösung der Konzentration 0,05 mol/l

Diese Unterschiede sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet werden. Aufgrund der hier durchgeführten Untersuchungen und Messungen ist sichergestellt, dass die Elektroden aus dem neuartigen Ag/AgCl-Polymer in guter Näherung das gleiche elektrochemische Verhalten aufweisen, wie die Ag/AgCl-Elektroden aus Dickfilmpaste. Zusätzlich zeigte sich, dass die Impedanzspektren der Ag/AgCl-Elektroden aus Polymerpaste besser reproduzierbare Messwerte lieferten. Auch in der Langzeitstabilität waren die Ergebnisse deutlich besser. Dieses Verhalten wurde durch umfangreiche impedanz-

spektroskopische Experimente nachgewiesen, die im Zusammenhang mit dem in der Einleitung beschriebenen Verbundprojekt durchgeführt wurden.

Es bleibt zu erwähnen, dass bei baugleichen Elektrodensystemen einer Produktionscharge die absoluten Messwerte um bis zu 100 Prozent variierten. Die Ursache hierfür ist letztendlich unbekannt. Vermutlich liegen diese großen Abweichungen in den fertigungstechnischen Schwankungen bei der Kontaktierung der Elektroden durch den Keramikträger.

Absolute Messwerte können nur nach einer Kalibrierung verglichen werden. Aus diesem Grund wurde in der obigen Beschreibung im wesentlichen auf die Form der jeweiligen Elektrodensysteme eingegangen.

## **Ergebnis**

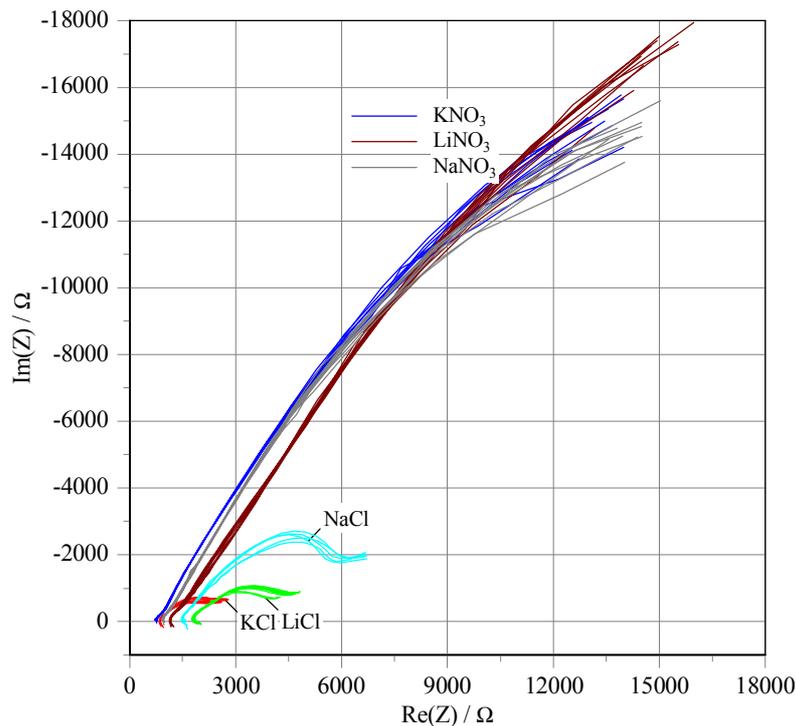
Durch elektrochemische Impedanzspektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich die Ag/AgCl-Elektroden aus Polymerpaste elektrochemisch annähernd gleich verhalten, wie chlorierte Ag-Elektroden aus Dickschichtpaste. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass das Füllmaterial der Pasten, einerseits ein organisches Polymer, andererseits Siliziumdioxid (Glas), einen untergeordneten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Elektroden hat. Alle weiteren Untersuchungen wurden mit Ag/AgCl-Elektroden aus Polymerpaste durchgeführt.

### **4.1.3 Impedanzspektren verschiedener Elektrolytlösungen**

Mit den in Kapitel 3.4 beschriebenen Versuchsbedingungen wurde der frequenzabhängige komplexe Widerstand im Frequenzbereich zwischen 60 kHz und 1 Hz für Elektrolytlösungen verschiedener Nitrat- und Chloridsalze gleicher Konzentration aufgezeichnet. Für jede Elektrolytlösung wurden jeweils fünf bis zehn Impedanzspektren aufgezeichnet. Die Streuung dieser Messwerte stellt wieder die Größenordnung der Fehler einer Einzelmessung dar. In Abb. 4.4 ist der komplexe Widerstand von Chlorid- und Nitratlösungen der Konzentration 0,05 mol/l dargestellt. Analog zu den bisher dargestellten Ergebnissen der Impedanzmessungen nimmt der Fehler mit kleiner werdender Frequenz im hohen Widerstandsbereich deutlich zu.

Die Impedanzspektren der Nitrat- und Chloridlösungen unterscheiden sich deutlich. Die niederfrequenten komplexen Widerstände der Nitratlösungen sind sowohl im realen als auch im imaginären Anteil deutlich größer als die der Chloridlösungen (s. Abb. 4.4). Dieses Verhalten zeigt sich auch im Betrag des komplexen Widerstandes und bei der Phasenverschiebung (s. Abb. 4.5 und 4.6). Es bilden sich charakteristische Frequenzverläufe

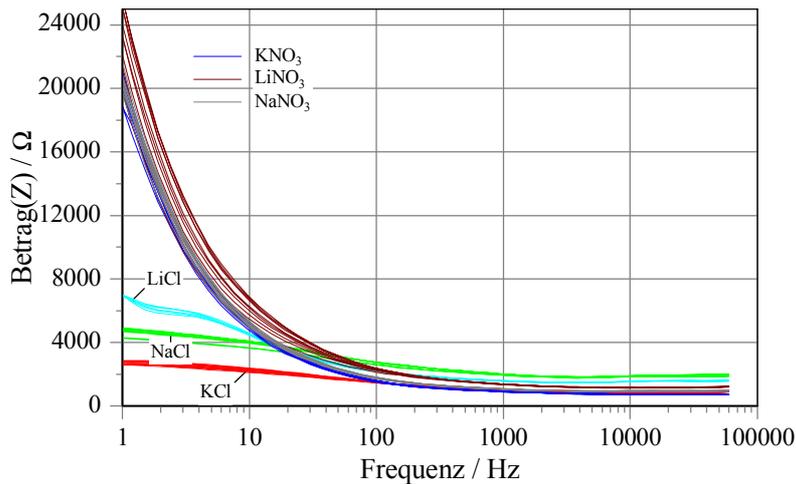
aller komplexen Größen für die Elektrolytlösungen der Nitrat- und Chloridsalze aus (s. Abb. 4.4 - 4.6).



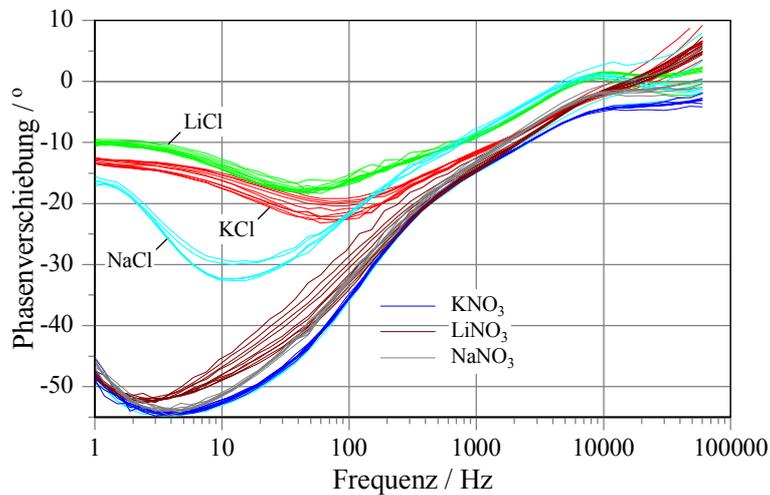
**Abb. 4.4:** Komplexer Widerstand für verschiedener Elektrolytlösungen der Konzentration 0,05 mol/l.

Die charakteristische Form der Impedanzspektren für Elektrolytlösungen verschiedener Chloridsalze ist nahezu gleich. Unterschiede in der Größe des komplexen Widerstands sind in den stark unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Lösungen begründet. Der komplexe Widerstand der chloridhaltigen Elektrolytlösungen nimmt im hohen Frequenzbereich vom Kalium über Natrium zum Lithium zu.

Die Austauschstromdichten der Ag/AgCl-Elektroden ist sehr groß (s. Kap. 2.3). Deshalb wird der Phasenbereich Elektrode/Elektrolyt im wesentlichen durch Diffusion beeinflusst. Die Verarmung des Phasenbereichs wird mit geringer werdender Frequenz größer, da mehr Zeit für einen Ladungsaustausch vorhanden ist. Aus diesem Grund nehmen die Beträge der komplexen Widerstände mit geringer werdender Frequenz stetig zu (s. Abb. 4.5). Die Form der Impedanzspektren kann nicht durch statische RC-Netzwerke beschrieben werden, und die klassischen Modelle versagen bei der Beschreibung der Impedanzspektren. Daher müssen frequenzabhängige Größen in die Modelle eingeführt werden [19]. Die Impedanzspektren und die frequenzabhängigen Phasenverschiebungen der Nitrate gleichen denen von Modellen, bei welchen der Phasenraum Elektrode/Elektrolyt nur durch Diffusion beeinflusst wird [19].



**Abb. 4.5:** Betrag des komplexen Widerstandes in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Elektrolytlösungen der Konzentration 0,05 mol/l.



**Abb. 4.6:** Phasenverschiebung für verschiedene Elektrolytlösungen der Konzentration 0,05 mol/l.

Bei den Chloridlösungen können die Impedanzspektren und Phasenverschiebungen durch Modelle beschrieben werden, bei denen sowohl Durchtritt als auch Diffusionsprozesse den Phasenraum Elektrode/Elektrolyt elektrochemisch verändern [19]. Da den frequenzabhängigen Größen in den Modellen keine eindeutigen elektrochemischen Vorgänge zugeordnet werden können, wird im weiteren auf die Beschreibung durch Modelle mit frequenzabhängigen Größen verzichtet.

Bei Impedanzuntersuchungen an Lösungen aus Gemischen von Nitrat- und Chloridsalzen zeigte sich, dass Ag/AgCl-Elektroden gegenüber Chlorid sehr selektiv sind. Erst ab einem Mischungsverhältnis mit 1000-fach größeren Nitratkonzentrationen zeigen sich Komponenten der komplexen Messgrößen des Nitrats. Im Gegensatz dazu verändern kleinste Ver-

unreinigungen, hervorgerufen durch Chloride in den Lösungen, die komplexen Größen des Nitrats stark. Die Impedanzspektren der gemischten Elektrolytlösungen lassen sich nicht durch Linearkombination der Impedanzspektren der Reinslösungen darstellen. Deshalb gelingt es nicht, den Gehalt der einzelnen Stoffe im Elektrolyten zu quantifizieren. Dies steckt implizit in den Modellen mit frequenzabhängigen Größen.

## **Ergebnis**

Die niederfrequenten komplexen Größen der Impedanzuntersuchungen sind sehr stark von der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten abhängig. Durch elektrochemischen Impedanzmessungen mit Ag/AgCl-Elektroden ist es möglich verschiedene Stoffgruppen zu unterscheiden. In gemischten Lösungen überlagern sich die komplexen Größen der Impedanz nicht linear. Bei Elektrolytlösungen aus Chlorid- und Nitratsalzen können erst ab einer 1000-fach höheren Nitratkonzentration diese nachgewiesen werden.

## **4.2 Untersuchungen zur elektrochemischen Pulsanregung**

### **4.2.1 Zusammenhang zwischen Strom- und Potentialantwort**

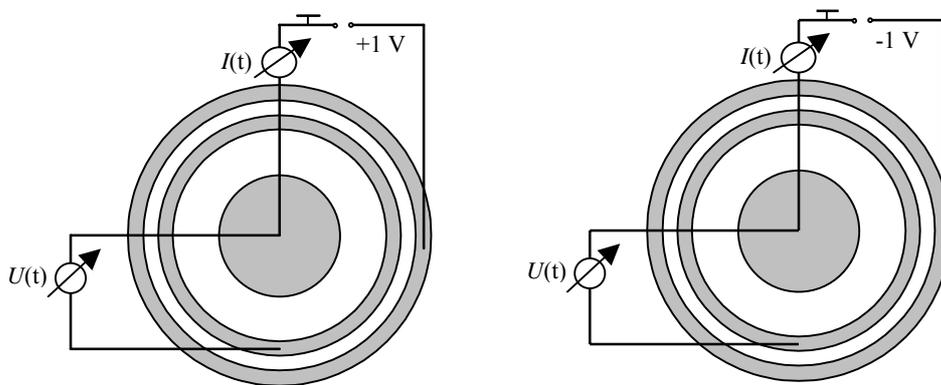
In diesem Kapitel werden an einem Beispiel die elektrochemischen Zusammenhänge zwischen Strom- und Potentialantwort einer Pulsfolge mit Rechteckpulsen wechselnder Polarität erläutert und die für die weitere Diskussion wesentlichen Begriffe festgelegt.

In Abbildung 4.7 ist die prinzipielle Beschaltung des Elektrodensystems dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in der Abbildung nur drei Elektroden des vier Elektrodensystems<sup>1</sup> gezeigt. Das Elektrodensystem befindet sich zunächst im chemischen Gleichgewicht. Dann wird zwischen der inneren und äußeren Elektrode sprunghaft eine Spannung von 1 V angelegt. Dabei wird die Potentialantwort  $U(t)$  über der Kathode gemessen (s. Abb. 4.7 links). Danach werden die Elektroden schnell umgepolt, indem auf die äußere Elektrode eine Spannung von  $-1$  V angelegt wird. Jetzt wird die Potentialantwort über der Anode gemessen (s. Abb. 4.7 rechts). Die mittlere Elektrode wird immer auf der Systemmasse gehalten. In Zeitabständen entsprechend der gewählten Pulsfrequenz wird danach solange umgepolt, bis die Pulsfolge beendet ist. Am Ende der Pulsfolge werden beide Arbeitselektroden über die Systemmasse kurzgeschlossen, so dass sich der Gleichgewichtszustand wieder einstellt. Über der inneren Elektrode wird mit dem Strom/Spannungs-

---

<sup>1</sup> Wie schon erwähnt, werden für die Leitfähigkeitsmessung vier Elektroden benötigt, während für die Pulsanregung drei Elektroden ausreichen (s. Kap. 3.5).

Wandler die Stromantwort zur Systemmasse gemessen. Bei der Umpolung wechselt die äußere Elektrode ihre Spannung von +1 V auf -1 V gegenüber der inneren Elektrode.



**Abb. 4.7:** Prinzipielle Darstellung der Beschaltung des Elektrodensystems während der Pulsfolge. Links: Beim ersten Puls ist die innere Elektrode als Kathode und die äußere Elektrode als Anode geschaltet. Die Elektrodenüberspannung  $U(t)$  wird über der Kathode gemessen. Rechts: Beim zweiten Puls verhält es sich entsprechend umgekehrt. Die Elektrodenüberspannung  $U(t)$  wird über der Anode gemessen.

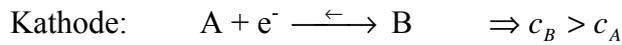
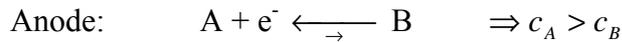
Die Ladungsverteilung vor der Elektrode wird durch den ersten Puls aus dem Gleichgewicht gebracht. Es fließt bei sehr hohen Pulsfrequenzen nur ein kapazitiver Strom, der aus den Umladungen der Doppelschichten resultiert. Nach der Umpolung fließt zum einen der kapazitive Entladestrom der vorher aufgeladenen Doppelschicht, und zum anderen addiert sich der gleichzeitig einsetzende kapazitive Strom, der für das Aufladen in umgekehrter Richtung nötig ist. Der kapazitive Anteil des Stromes ist deshalb höher als beim ersten Puls.

Diese kapazitiven Effekte sind im wesentlichen bei sehr hohen Pulsfrequenzen zu erwarten. Bei den später dargestellten Ergebnissen beträgt die höchste Pulsfrequenz 1000 Hz. Den kapazitiven Elektrodenprozessen überlagern sich auch schon bei 1000 Hz elektrochemische Effekte, die aus Ladungsaustausch und Diffusion resultieren<sup>1</sup>.

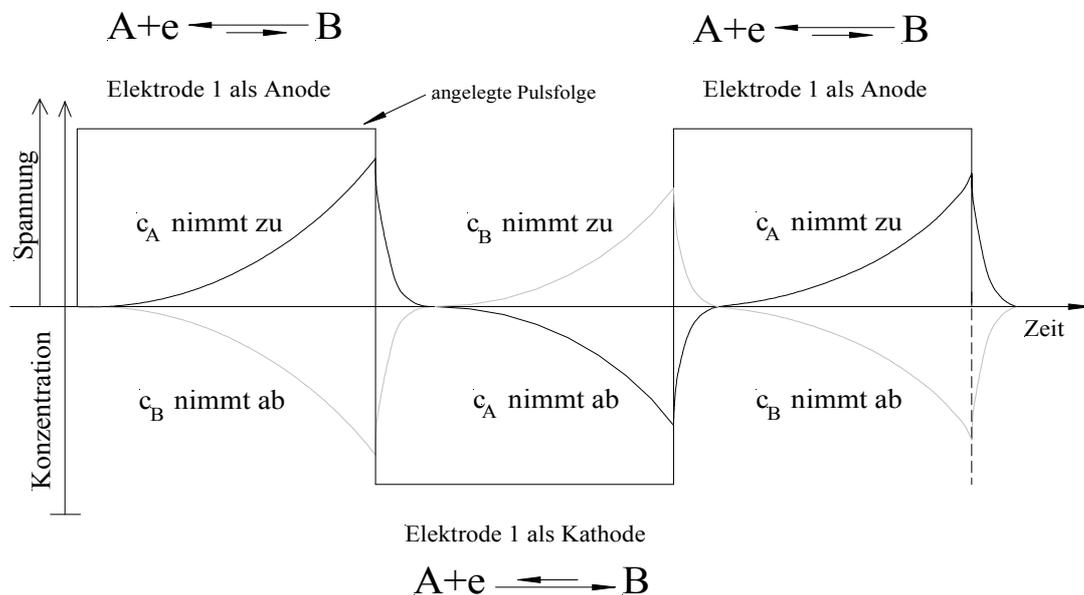
Bei kleineren Pulsfrequenzen liegen die Einzelpulse der Potentialfolge länger an den Elektroden an, und es fließt ein größerer Nettostrom durch das System. Dadurch entsteht ein gerichteter Ladungsaustausch an den Elektroden, und die chemische Zusammensetzung vor der Elektrode und an der Elektrodenoberfläche verändert sich innerhalb eines Einzelpulses.

<sup>1</sup> Wie schon beschrieben, stellen sich bei Silber/Silberchlorid-Elektroden, die eine große Gleichgewichtsaustauschstromdichte auszeichnet, nur untergeordnet Elektrodenüberspannungen durch Ladungsverteilungen ein.

Die folgenden Reaktionen beschreiben prinzipiell die Veränderung der chemischen Zusammensetzung an und vor der Elektrode:



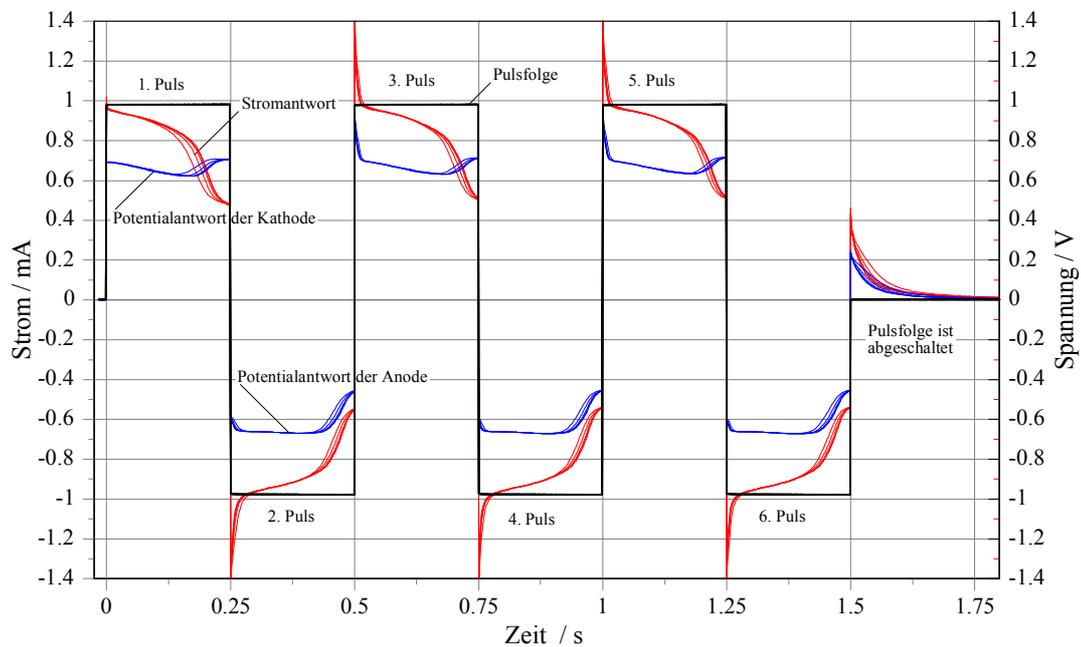
Werden die Elektroden umgepolt, so liegt am Anfang des zweiten Pulses eine erhöhte Konzentration der Endprodukte des vorhergehenden Pulses im Nahbereich der Elektrode vor. Die Rückreaktionen werden nach dem Umpolen angeregt, dadurch entsteht eine erhöhte Nettostromdichte im Vergleich zum ersten Puls. In Abb. 4.8 ist die prinzipielle Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Phasenbereich Elektrode/Elektrolyt während einer Pulsfolge dargestellt.



**Abb. 4.8:** Prinzipielle Darstellung zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Nahbereich **einer** Elektrode während einer Pulsfolge mit niedriger Pulsfrequenz.

Die elektrochemischen Prozesse der Rückreaktionen laufen in der Regel sehr viel schneller ab als die der Hinreaktionen. Nach dem Umpolen kann die Kinetik der Rückreaktionen ausgewertet werden. Beim weiteren Umpolen wiederholen sich diese Prozesse jeweils in umgekehrter Richtung. Mit analoger Argumentation verändern sich auch die Elektrodenüberspannungen während der Pulsfolge. Die durch den ersten Puls erzeugten Elektrodenüberspannungen bauen sich zunächst nach der Umpolung am Anfang der Pulse ab. Danach setzen die Elektroden/Elektrolyt-Prozesse des ungestörten Systems wieder ein, und die Nettostromdichten und Elektrodenüberspannungen verlaufen wie beim ersten Puls.

Im weiteren betrachten wir die Auswirkungen verschiedener elektrochemischer Prozesse von 2 Hz Pulsfolgen auf die Systemantworten einer NaCl-Lösung der Konzentration 0,05 mol/l (s. Abb. 4.9).



**Abb. 4.9:** Systemantworten einer NaCl-Lösung der Konzentration 0,05 mol/l. Es sind die angelegte Pulsfolge (2 Hz), Strom- und Potentialantwort eingetragen.

## 1. Puls

Sofort nachdem die Spannung des ersten Pulses angelegt wird, beginnt der Strom zu fließen, und die elektrochemischen Prozesse an den Arbeitselektroden setzen ein. Wie bereits dargestellt, verändert sich innerhalb kurzer Zeit die chemische Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche und des Elektrolyten im Nahbereich der Elektrode (s. Abb. 4.8). An der Elektrodenoberfläche werden durch elektrochemische Prozesse Ionen aus der Elektrode herausgelöst (bzw. vom Elektrolyten an die Elektrode gebunden). Im Nahbereich der Elektrode verändert sich die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten, da die aus der Elektrode herausgelösten (bzw. gebundenen) Ionen und die chemischen Produkte aus Redoxprozessen<sup>1</sup> sich vor die Elektrode lagern (s. Kap. 2.2 und 2.3). Diese chemischen Veränderungen der Elektrodenoberfläche und des Elektrolyten im Nahbereich der Elektrode werden im weiteren als *Verarmungserscheinungen* der elektrochemisch aktiven Komponenten bezeichnet. Durch diese Verarmungserscheinungen bildet sich ein charakteristischer Verlauf bei den Strom-

<sup>1</sup> Die Anlagerungen (bzw. Ablösungen) der Ionen an die Elektrodenoberfläche sind von der Definition her ebenfalls Redoxprozesse.

antwort  $I(t)$  aus (s. Abb. 4.9). Die Charakteristik der Stromantwort resultiert, neben der als konstant angenommenen elektrolytischen Leitfähigkeit der Lösung  $L$ , aus den kathodischen und anodischen Elektrodenprozessen.

Wie bereits in Kapitel 3.5.1 dargestellt, setzt sich die Potentialantwort  $U(t)$  aus der Elektrodenüberspannung  $\eta(t)$  und dem Potentialabfall des freien Elektrolyten  $U_{\text{Elektrolyt}}(t)$  zusammen:

$$U(t) = \eta(t) + U_{\text{Elektrolyt}}(t) = \eta(t) + \frac{I(t)}{L}$$

$$\text{mit } U_{\text{Elektrolyt}}(t) = \frac{I(t)}{L}$$

Der Spannungsabfall über dem freien Elektrolyten  $U_{\text{Elektrolyt}}(t)$  ist proportional zum Nettostrom und kann unter Umständen sehr viel größer als die Elektrodenüberspannung  $\eta(t)$  werden. Auch die Elektrodenüberspannung  $\eta(t)$  hängt vom Nettostrom und somit von den anodischen und kathodischen Elektrodenprozessen ab (s. Kap. 2.3.4). Deshalb können durch die Potentialantworten nicht die unabhängigen elektrochemischen Prozesse der jeweiligen Elektrode bewertet werden. Dennoch zeigen sich deutlich unterschiedliche Charakteristika für die Potentialantworten der Anode und Kathode (s. Abb. 4.9).

## 2. Puls

Durch die Umpolung werden Anode und Kathode vertauscht. Im Phasenbereich der Elektrode liegen die aus dem vorhergehenden Puls resultierenden chemischen Endprodukte (s. Abb. 4.8). Durch die Umpolung werden die Rückreaktionen ausgelöst, wodurch ein großer Nettostrom am Anfang des zweiten Pulses fließt, der im weiteren als *Stromspitze* bezeichnet wird. Die Elektrodenüberspannung am Anfang des zweiten Pulses, die durch den ersten Puls aufgebaut wurde, wird durch die Rückreaktionen wieder abgebaut (s. Abb. 4.8 und 4.9). Die regulären<sup>1</sup> elektrochemischen Prozessen werden von den elektrochemischen Prozesse der Rückreaktionen überlagert.

Diese Rückreaktionsprozesse sind bei der NaCl-Lösung nach ca. 0,1 s abgeschlossen und die Systemantworten werden wieder durch die (rein) regulären elektrochemischen Prozesse dominiert. Die Dauer der Rückreaktionen kann bei anderen Elektrolytlösungen sehr viel ungenauer bestimmt werden, wie noch gezeigt wird (s. Kap. 5.1 und 5.3).

---

<sup>1</sup> Mit regulären elektrochemischen Prozessen sind die Prozesse gemeint, die beim ungestörten System einsetzen, wie es beim 1. Puls der Fall ist.

Am Anfang der Umpolung wirken die Elektrodenüberspannungen des vorhergehenden Pulses dem äußeren elektrischen Feld entgegen. Die Charakteristika der Potentialantworten des zweiten Pulses sind im wesentlichen von den elektrochemischen Prozessen der Anode dominiert und unterscheiden sich deutlich von denen der Kathode (s. 1. Puls).

### **3.-6. Puls**

Beim dritten bis sechsten Puls ereignen sich die gleichen elektrochemischen Prozesse wie beim zweiten Puls. Deshalb sind die Stromantworten ab dem zweiten Puls nahezu symmetrisch zur Zeitachse. Die minimale Unsymmetrie resultiert aus der unterschiedlichen Feldlinienverteilung der beiden Arbeitselektroden (s. Kap. 3.1.2). Die anodischen Prozesse werden bei den verwendeten Elektrolytlösungen elektrochemisch bevorzugt. Daher ist die Nettostromdichte minimal größer, wenn die innere Elektrode als Anode geschaltet ist. Die Potentialantworten des ersten, dritten und fünften Pulses werden durch die kathodischen (s. Abb. 4.9 positives Halbfeld<sup>1</sup>) und die des zweiten, vierten und sechsten Pulses durch die anodischen (s. Abb. 4.9 negatives Halbfeld) Elektrodenprozesse dominiert. Die Charakteristika der Systemantworten reproduziert sich nach dem ersten Puls mit jeder weiteren Periode.

### **Ausschalten der Pulsfolge**

Nachdem der letzte Puls der Pulsfolge abgeschaltet wurde, setzen die elektrochemischen Prozesse der Rückreaktionen ohne äußere Anregung und ohne Überlagerung der regulären Prozesse ein. Dadurch fließt ein Strom, der gegen Null konvergiert. Da keine äußere Anregung die Rückreaktionen beschleunigt, ist diese Stromspitze geringer als nach den Umpolungen. Entsprechend werden auch die Elektrodenüberspannungen abgebaut, und der Gleichgewichtszustand stellt sich wieder ein.

Während der Experimente wurden immer drei Pulsperioden aufgezeichnet, um sicherzustellen, dass sich bei allen benutzten Elektroden/Elektrolyt-Systemen reproduzierbare Elektrodenprozesse im Phasenbereich der Arbeitselektroden einstellen. Es zeigte sich, dass alle elektrochemischen Prozesse schon nach einer Pulsperiode bewertet werden können.

Die zeitlichen Veränderungen in den Verläufen der Systemantworten stehen mit unterschiedlichen elektrochemischen Prozessen in Verbindung. An den Stellen, an denen große Gra-

---

<sup>1</sup> Negatives bzw. positives Halbfeld beinhaltet alle Werte unterhalb bzw. oberhalb der Zeitachse.

dienten und Wendepunkte in den Systemantworten entstehen, dominieren neue elektrochemische Prozesse die Systemantworten. Die Charakteristika in den Systemantworten stehen mit der Kinetik einzelner elektrochemischer Prozesse in Verbindung. Das Ziel dieser Arbeit bestand nicht darin, den Charakteristika der Systemantworten elektrochemische Prozesse zuzuordnen, sondern zu untersuchen, ob sich mit Ag/AgCl-Elektroden charakteristische Systemantworten ergeben, die es ermöglichen, verschiedene Elektrolyte zu unterscheiden.

#### **4.2.2 Veränderungen der Systemantworten durch die Strömungsgeschwindigkeit**

Zur Erfassung und Charakterisierung von Versuchsparametern wurde die Abhängigkeit der Systemantworten von der Strömungsgeschwindigkeit der Elektrolytlösung in der Messküvette untersucht, deren Ergebnisse im weiteren dargestellt werden.

##### **Versuchsdurchführung und Messwertaufbereitung**

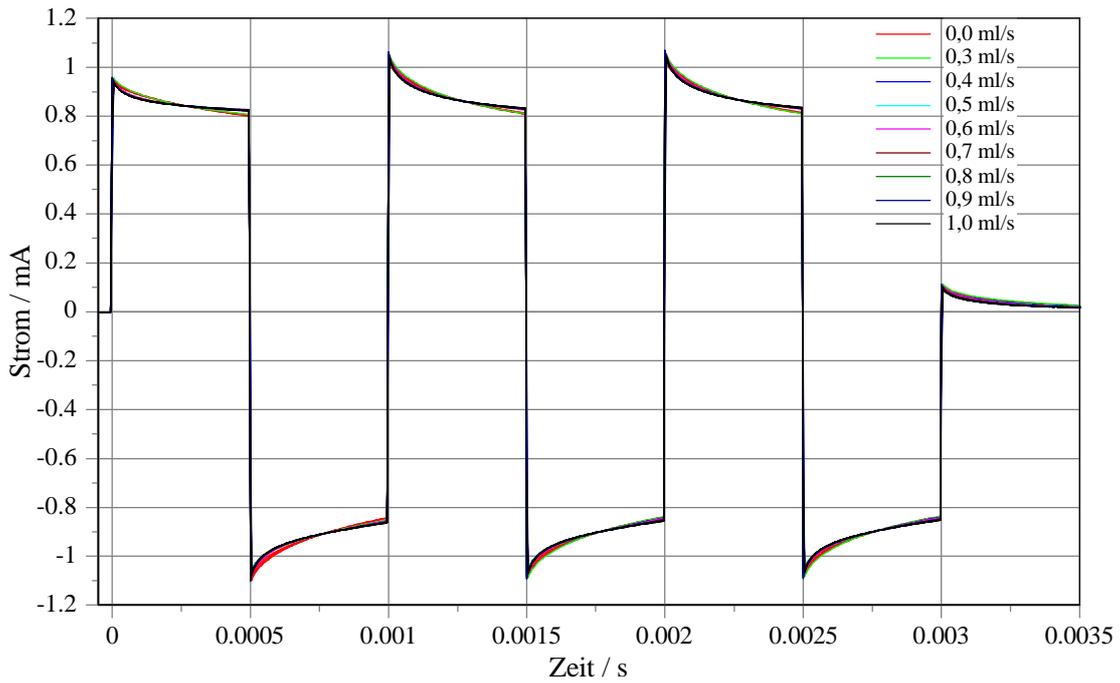
Die Küvette wurde an eine regelbare Schlauchpumpe angeschlossen. Die Förderleistung der Pumpe wurde im Vorfeld kalibriert. Es konnten Förderleistungen zwischen 0,3 ml/s und 1,0 ml/s realisiert werden. Das entspricht mittleren Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0,09 m/s und 0,30 m/s im Inneren der Küvette.

Das Elektrodensystem wurde durch Vorbehandlung mit einer jodidhaltigen Lösung stabilisiert (s. Kap. 3.1.5). Die Untersuchungen wurden mit einer NaCl-Lösung der Konzentration 0,05 mol/l mit einer Pulsspannung von  $\pm 1$  V durchgeführt. Im weiteren werden nur die Pulsfrequenzen 2 Hz und 1000 Hz betrachtet.

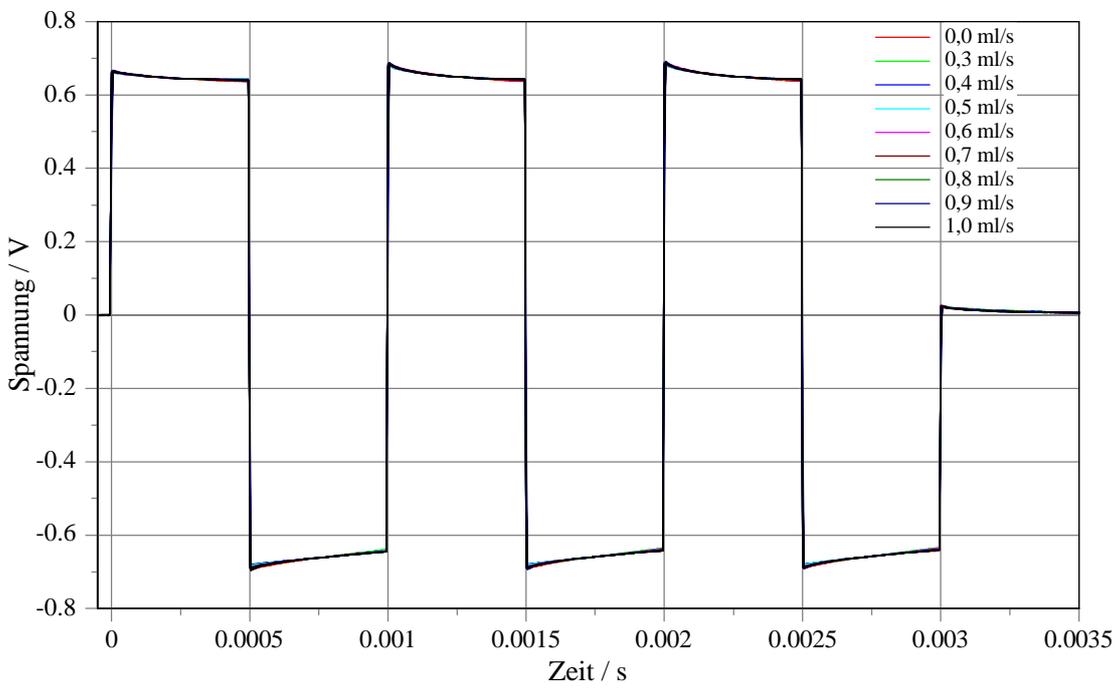
Den absoluten Werten der Systemantworten ist eine Drift durch den Alterungsprozess der Elektroden überlagert (s. Kap. 3.1.4). Diese Veränderung wurde bei jeder Pumpleistung als Konstante von den Messwerten subtrahiert. Der elektrochemische Fehler der jeweiligen Strömungsgeschwindigkeiten wird durch die fünf dargestellten Messungen repräsentiert.

##### **1000 Hz Pulsfrequenz**

Die Systemantworten sind sowohl in der Form als auch in ihren absoluten Werten unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit (s. Abb. 4.10 und 4.11). Die durch elektrochemische Prozesse veränderten Elektrolytvolumina reichen nicht bzw. nur minimal in den Bereich, der von der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Bei einer groben Abschätzung mit als ideal angenommenen Bedingungen werden innerhalb eines Einzelpulses sehr geringe



**Abb. 4.10:** Die Stromantworten einer 0,05 M KCl-Lösung sind bei der Pulsfrequenz 1000 Hz unabhängig von der Pumpleistung..



**Abb. 4.11:** Die Potentialantworten einer 0,05 M KCl-Lösung sind bei der Pulsfrequenz 1000 Hz unabhängig von der Pumpleistung.

Volumina (ca.  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$ ) der elektrochemisch aktiven Komponenten im Nahbereich der Arbeitselektrode elektrochemisch umgewandelt (s. Anhang).

Selbst bei der Annahme, dass sich nur in den Randbereichen der Elektrode, wegen der dort gegebenen höheren Stromdichte, die chemische Zusammensetzung verändert, sind diese Gebiete immer noch so klein, dass sie nicht durch die Strömung beeinflusst werden.

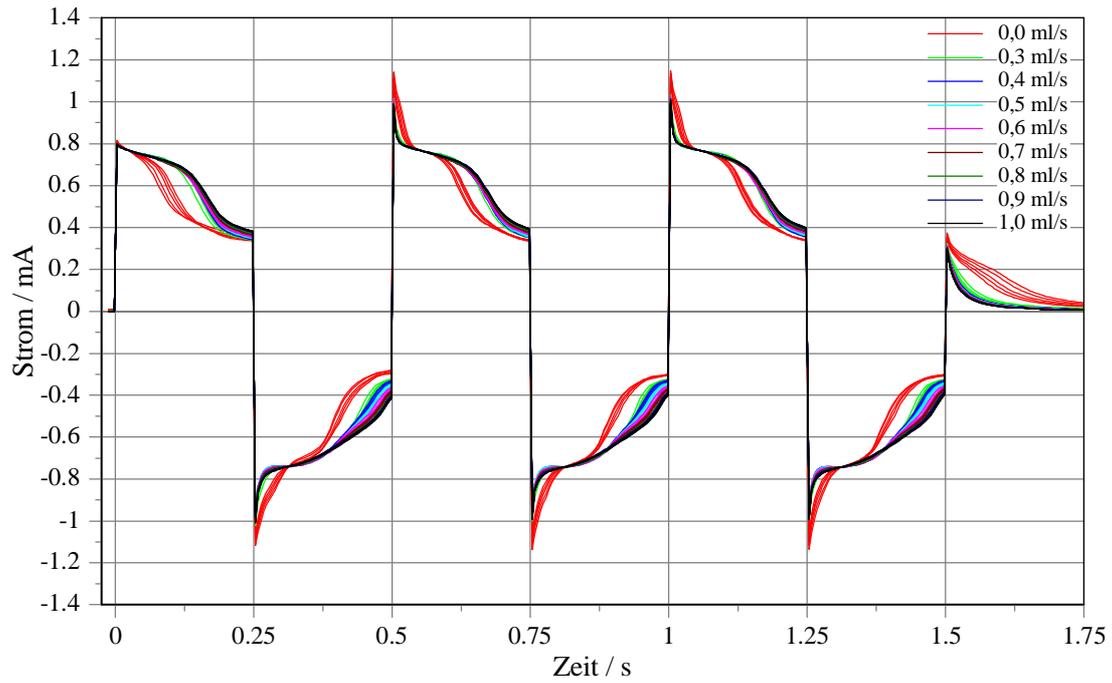
Die elektrochemischen Veränderungen des Phasenbereichs Elektrode/Elektrolyt durch kapazitive Effekte und Durchtrittsreaktionen sind bei 1000 Hz unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.

## **2 Hz Pulsfrequenz**

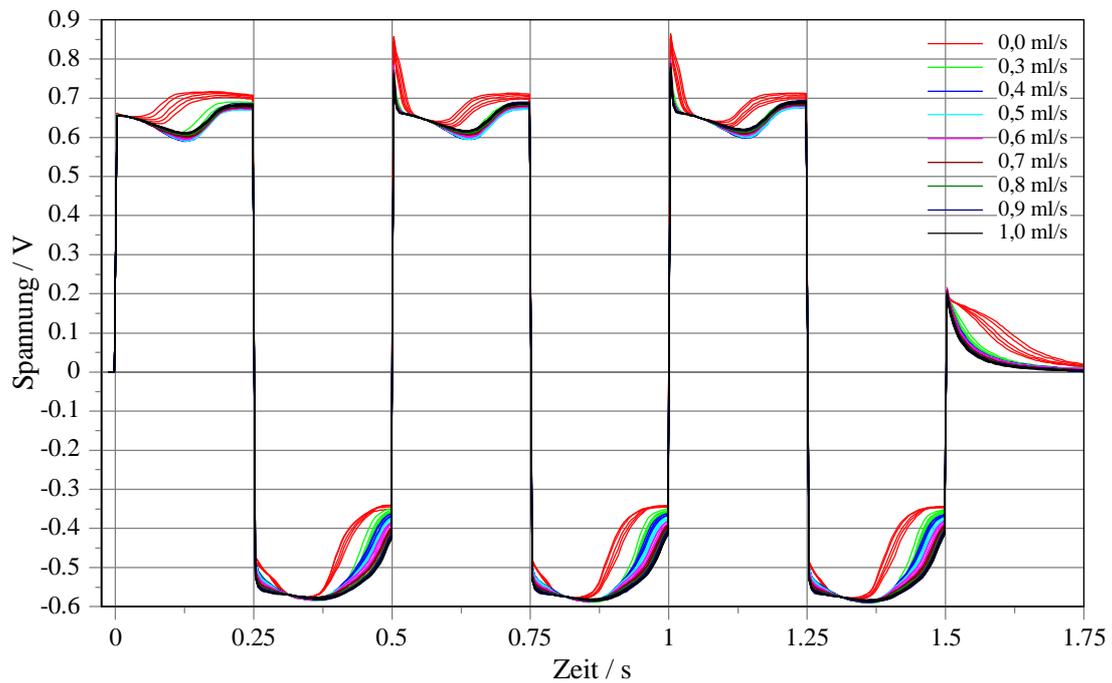
Für geringe Pulsfrequenzen sind die Systemantworten stark von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig (s. Abb. 4.12 und 4.13). Die Gebiete der Elektrolytlösung, die bei der Pulsfrequenz von 2 Hz innerhalb eines Einzelpulses elektrochemisch umgewandelt werden, erstrecken sich bis zu ca.  $9 \mu\text{m}$  (ca.  $0,042 \text{ mm}^3$ ) vor die Arbeitselektroden (s. Anhang). An den Rändern der Arbeitselektroden, an denen die Potentiale sehr groß werden, wird das chemisch veränderte Gebiet so groß, dass es in Bereiche mit relevanter Strömungsgeschwindigkeit hineinreicht. Dadurch wird ungestörte Elektrolytlösung nachgeliefert, und das Verarmungsgebiet der elektrochemisch aktiven Komponenten, wie es bei der ruhenden Elektrolytlösung entstände, wird kleiner. Der Nettostrom geht deshalb bei der ruhenden Elektrolytlösung beim ersten Puls deutlich früher zurück als bei der strömenden Elektrolytlösung (s. Abb. 4.12). Entsprechend steigt die Elektrodenüberspannung früher an (s. Abb. 4.13). Diese Veränderungen in den Systemantworten nehmen mit der Strömungsgeschwindigkeit leicht zu.

Am Anfang der Folgepulse stehen im Nahbereich der Arbeitselektroden ohne Flüssigkeitsaustausch größere, elektrochemisch beeinflusste Volumina für die Rückreaktionen zur Verfügung als mit Flüssigkeitsaustausch. Daraus resultieren die höheren Spitzen in den Stromantworten am Anfang der Umpolungen. Der Betrag der Elektrodenüberspannung am Anfang der Pulse, der aus der Verarmung der vorhergehenden Pulse resultiert, ist aus gleichem Grund ohne Flüssigkeitsaustausch größer.

Dieser Effekt verstärkt sich, wenn die innere Elektrode, mit größerer Feldliniendichte (s. Kap. 3.1.2) als Anode geschaltet ist (s. Abb. 4.12 negatives Halbfeld). Die mittlere Elektrode liegt in dem Bereich der Küvette, in dem die Strömungsgeschwindigkeit am größten ist. Aus diesem Grund spalten sich die Systemantworten, bei denen die mittlere Elektrode als Anode



**Abb. 4.12:** Die Stromantworten einer 0,05M KCl-Lösung sind bei der Pulsfrequenz 2 Hz stark von der Pumpleistung abhängig.



**Abb. 4.13:** Die Potentialantworten ein 0,05 M KCl-Lösung sind bei der Pulsfrequenz 2 Hz stark von der Pumpleistung abhängig.

geschaltet ist, mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit stärker auf als bei umgekehrter Schaltung. Dieser Unterschied zeigt sich sehr deutlich in der Verschiebung der Wendepunkte zu größeren Zeiten (s. Abb. 4.12 und 4.13 negative Halbfelder).

Am Ende der Pulsfolge bleibt der Nettostrom der Rückreaktionen und die Elektrodenüberspannung bei der ruhenden Flüssigkeit länger erhalten als bei der fließenden. Dieser Befund ist ein weiteres Indiz dafür, dass die in ihrer chemischen Zusammensetzung veränderten Gebiete vor den Elektrodenoberflächen in die Bereiche relevanter Strömungsgeschwindigkeit reichen.

Die Fehler der elektrochemischen Messung sind bei der ruhenden Flüssigkeit am größten.

## **Ergebnis**

Die Systemantworten bei hohen Pulsfrequenzen sind nicht von der Strömungsgeschwindigkeit in der Küvette abhängig. Bei geringer Pulsfrequenz wird die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten über den Arbeitselektroden elektrochemisch verändert, und mit zunehmender Fließgeschwindigkeit werden diese chemisch veränderten Gebiete aus dem Nahbereich der Elektrode weggeführt<sup>1</sup>. Bei niedrigen Pulsfrequenzen werden deshalb die Systemantworten von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Bei allen weiteren Experimenten wurde deshalb eine Schlauchpumpe mit einer stabilisierten Pumpleistung von 0,5 ml/s eingesetzt.

### **4.2.3 Abhängigkeit der Systemantworten von der Pulsspannung**

Bei diesen Voruntersuchungen soll geklärt werden, ab welcher Potentialanregung charakteristische Systemantworten entstehen, mit denen es möglich wird, unterschiedliche Elektrolytlösungen zu erkennen.

## **Versuchsdurchführung**

Die Abhängigkeit der Systemantworten von der Pulsspannung wird an verschiedenen Elektrolytlösungen untersucht. Für die folgende Darstellung wurden die Ergebnisse einer NaCl- und einer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung der Konzentration 0,05 mol/l ausgewählt. Diese Salzlösungen weisen deutlich unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften auf, sie repräsentieren chloridhaltige und chloridfreie Lösungen.

---

<sup>1</sup>Die chemisch veränderten Gebiete können sich auch durch Turbulenzen mit der ungestörten Elektrolytlösung vermischen, wodurch die chemische Zusammensetzung im Nahbereich auch verändert werden.

Das elektrochemische System wird mit Pulsspannungen zwischen  $\pm 0,25$  V und  $\pm 2$  V angeregt, wodurch ein breiter Spannungsbereich repräsentiert ist, der die wesentlichen Redoxpotentiale der in den Elektrolytlösungen enthaltenen Komponenten abdeckt. Als Pulsfrequenzen wurden ebenfalls 1000 Hz und 2 Hz ausgewählt. Das Elektrodensystem wurde wieder durch Vorbehandlung mit einer jodidhaltigen Lösung stabilisiert (s. Kap. 3.1.5). Den absoluten Werten der Systemantworten ist auch hier eine Drift durch Alterungserscheinungen überlagert. Da hier, im Gegensatz zu Kapitel 4.2.2, mit unterschiedlichen Elektrolytlösungen gearbeitet wurde, überlagern sich zusätzliche systematische Fehler durch den Wechsel der Elektrolytlösungen, weshalb hier die Drift nicht korrigiert wurde. Die Systemantworten, sowohl Strom- als auch Potentialantwort, wurden mit der angelegten Pulsspannung normiert, um diese besser vergleichen zu können.

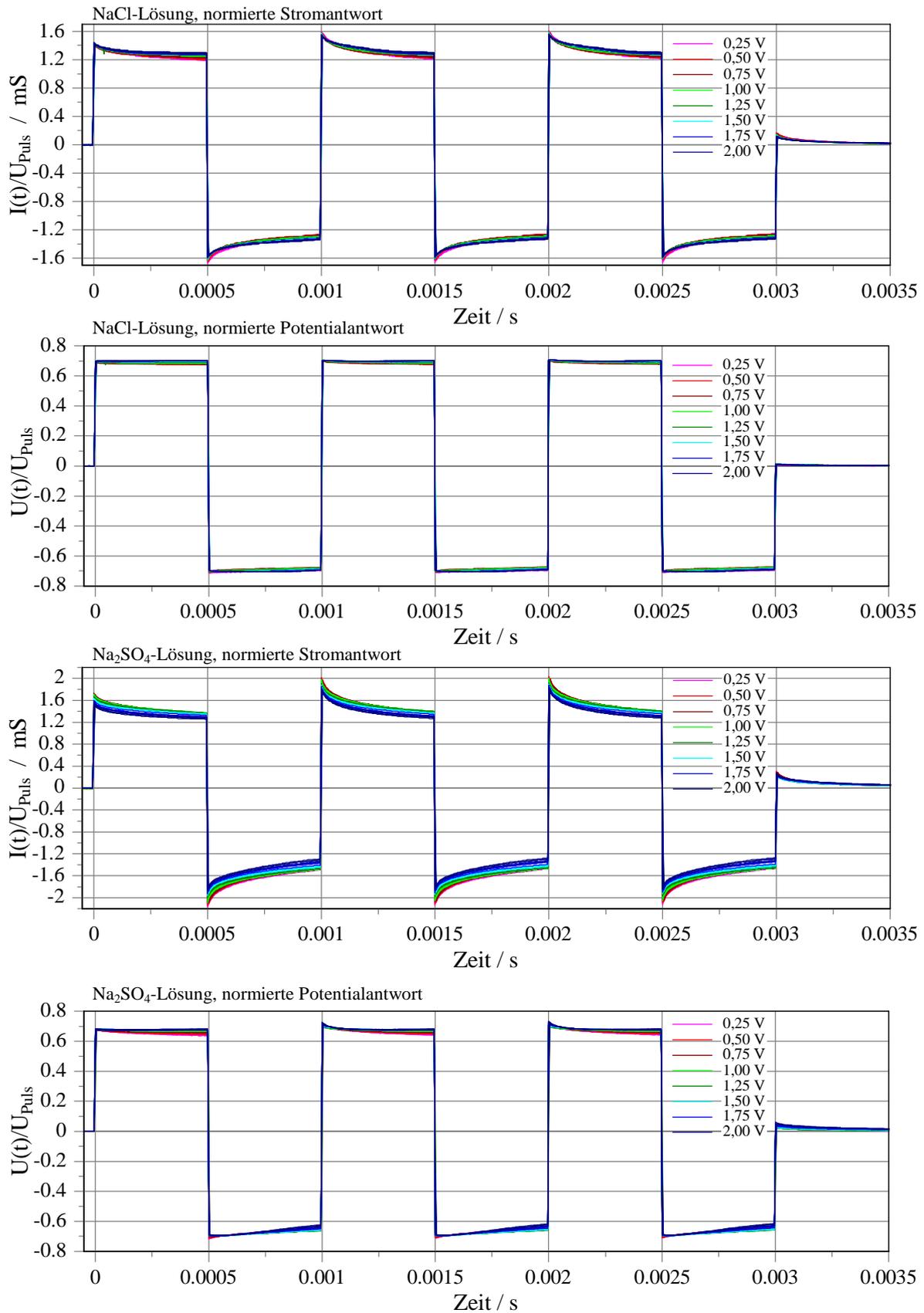
Für jede Pulsspannung wurden fünf unabhängige Messungen der beiden Pulsfrequenzen aufgezeichnet, deren Streuung wieder die Größenordnung des Fehlers der elektrochemischen Messungen darstellt.

### **Systemantworten der Pulsfrequenz 1000 Hz für verschiedene Pulsamplituden**

Bei der hohen Frequenz von 1000 Hz sind die Charakteristika der normierten Systemantwort nahezu unabhängig von der angelegten Pulsspannung (s. Abb. 4.14 - 4.17). Die elektrochemischen Prozesse an den Arbeitselektroden beeinflussen die Systemantworten nur untergeordnet. Die den Ladungsaustausch behindernden Prozesse sind unabhängig von der Größe der äußeren Anregung.

Sowohl bei der NaCl-, als auch bei der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung liegen die Veränderungen der normierten Systemantworten in Abhängigkeit von der Pulsspannung in der Größenordnung von 5 Prozent. Dies liegt in der Größenordnung des Fehlers der elektrochemischen Messung, weshalb die Charakteristika der Systemantworten bei 1000 Hz als unabhängig von der Pulsspannung angesehen werden müssen.

Bei beiden Lösungen nehmen die Werte der normierten Stromantworten innerhalb eines Pulses für alle Pulsspannungen ab (s. Abb. 4.14 und 4.16). Der Abfall des normierten Nettostroms von 0,7 mS (mA/V) bei der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung ist deutlich größer als bei der NaCl-Lösung mit 0,4 mS. Der Phasenbereich der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wird schon bei 1000 Hz stärker durch elektrochemische Prozesse beeinflusst. Dies spiegelt sich auch in den Potentialantworten der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wider, die sich am Ende der Einzelpulse minimal aufspalten (s. Abb. 4.17). Der Nettostrom wird durch die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung bestimmt, weshalb die normierten Stromantworten  $I(t)/U_{Puls}$  übereinander liegen.



**Abb. 4.14-4.17:** Normierte Systemantworten der Pulsfrequenz 1000 Hz von NaCl- und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen der Konzentration 0,05 mol/l. Die Form der Systemantworten ist von der Pulsspannung im Bereich zwischen 0,25 V und 2,00 V nahezu unabhängig.

## Systemantworten der Pulsfrequenz 2 Hz für verschiedene Pulsamplituden

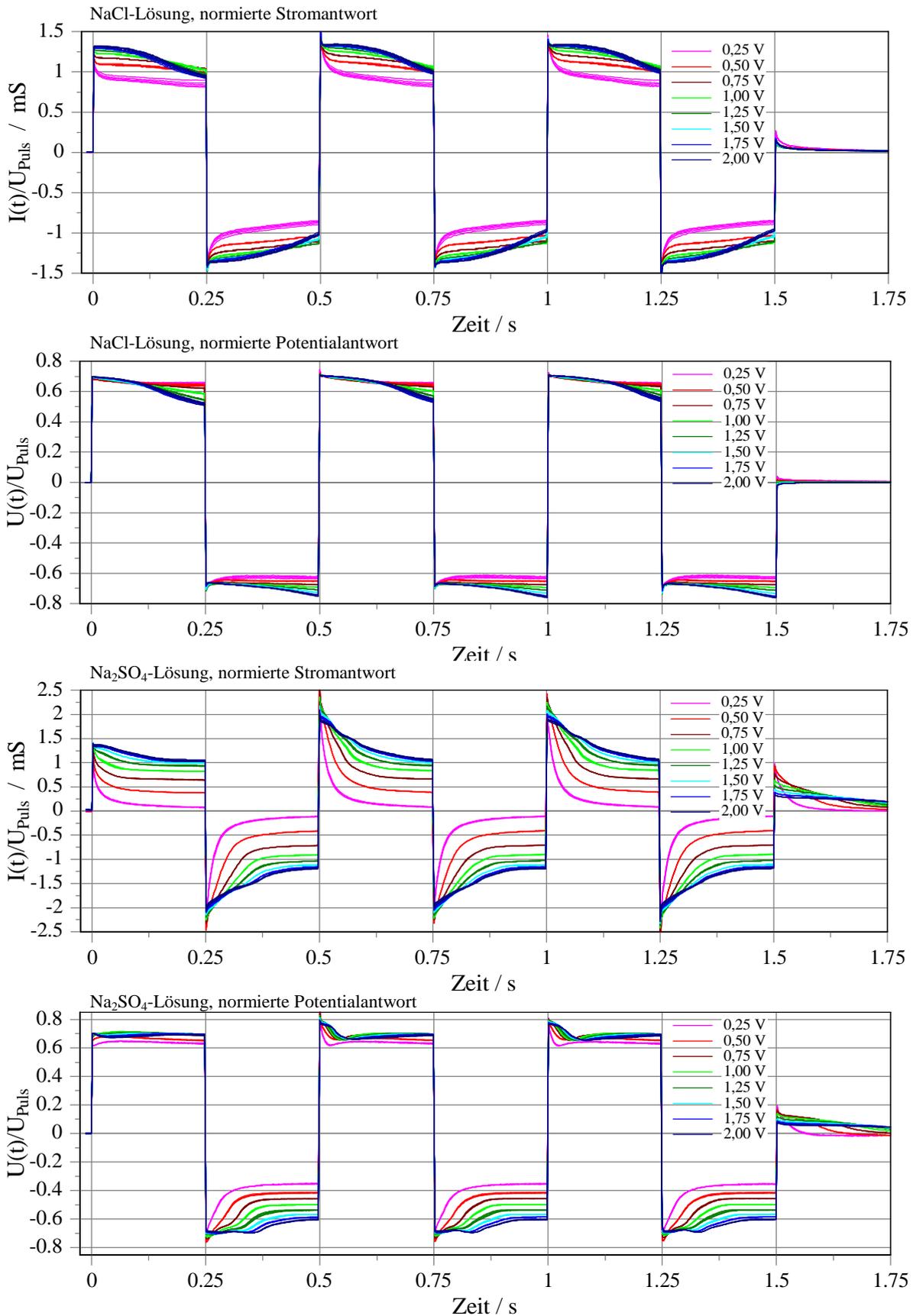
Die normierten Systemantworten bei der niedrigen Frequenz von 2 Hz sind für beide Elektrolytlösungen stark von der aufgeprägten Pulsspannung abhängig (s. Abb. 4.18 - 4.21). Ab einer Pulsspannung größer  $\pm 0,75$  V bilden sich bei allen Systemantworten deutliche Charakteristika aus. Der Nettostrom<sup>1</sup> wird mit zunehmender Pulsspannung immer größer (z.B. bei  $\pm 2$  V ca. 2,5 mA), woraus ein größer werdender Ladungsaustausch resultiert. Bei einer Länge der Einzelpulse von 0,25 s verändert sich die chemische Zusammensetzung im Phasenbereich der Elektrode mit zunehmender Pulsspannung immer stärker. Das Verarmungsgebiet der elektrochemisch aktiven Komponenten nimmt mit der Pulsspannung zu. Ab der Pulsspannung von  $\pm 1$  V setzen sehr wahrscheinlich weitere Ladungsaustauschprozesse durch Redoxreaktionen ein, die aus der Spaltung des Lösungsmittels resultieren. Dadurch wird die chemische Zusammensetzung im Nahbereich der Arbeitselektroden zusätzlich verändert. Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Gleichgewichtspotentiale geben einen Anhaltspunkt, bei welcher Pulsspannung bestimmte Redoxprozesse relevant angeregt werden können. Ausdrücklich sei hier noch mal erwähnt, dass diese nur im stromlosen Gleichgewicht gelten, weshalb sie für die Erklärung der Systemantworten nur als Anhaltspunkt dienen können (s. Kap. 2.3).

**Tabelle 4.1:** Zusammenstellung einiger Gleichgewichtspotentiale für die Normal-Wasserstoff- ( $E_{\text{NH}}^0$ ) und Ag/AgCl-Referenzelektrode ( $E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ ) [24].

Kathode (-) Reduktion	$E_{\text{NH}}^0$ [V]	$E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ [V]	Anode (+) Oxidation	$E_{\text{NH}}^0$ [V]	$E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ [V]
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83	-1,05	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	1,23	1,01

Bei den in Tabelle 4.1 dargestellten Redoxprozessen ist eine eindeutige Zuordnung zu den Charakteristika der Systemantworten nicht möglich.

<sup>1</sup> Hierbei handelt es sich um den nicht normierten Nettostrom, der sich aus dem normierten durch Multiplikation mit der Pulsspannung errechnet.



**Abb. 4.18-4.21:** Normierte Systemantworten der Pulsfrequenz 2 Hz von NaCl- und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen der Konzentration 0,05 mol/l. Die Form der Systemantworten der 2 Hz Pulsfrequenz ist von der Pulsspannung im Bereich zwischen 0,25 V und 2,00 V stark abhängig. Ab der Pulsspannung 0,75 V bilden sich deutliche Charakteristika in den Systemantworten aus.

## **2 Hz Systemantworten der NaCl-Lösung für verschiedene Pulsamplituden**

Die Form der normierten Systemantworten der NaCl-Lösung bleibt bis zur Pulsspannung von  $\pm 0,75$  V erhalten (s. Abb. 4.18 und 4.19). Danach beginnen sich, die Charakteristika der Systemantworten mit zunehmender Pulsspannung immer deutlicher auszubilden. Ab der Pulsspannung von  $\pm 1,5$  V setzen keine zusätzlichen relevanten Redoxprozesse mehr ein, und die normierten Systemantworten liegen übereinander.

Der Betrag der normierten Potentialantwort der Anode (s. Abb. 4.19 negatives Halbfeld) steigt mit zunehmender Pulsspannung, während er sich bei der Kathode (s. Abb. 4.19 positives Halbfeld) im hinteren Teil der Einzelpulse verringert. Die Charakteristik der normierten Stromantwort wird durch das Zusammenspiel beider elektrochemischer Prozesse gesteuert. Im vorderen Bereich steigt der normierte Nettostrom mit der Pulsspannung an, wobei die anodischen Prozesse dominieren. Ab einer Pulsspannung von  $\pm 1$  V setzen sich die kathodischen Prozesse immer stärker durch, weshalb der normierte Nettostrom am Ende der Einzelpuls zurückgeht und sogar die normierten Stromantworten der geringeren Pulsspannungen schneidet. Die Form der Systemantwort der Einzelpulse ist bei der NaCl-Lösung kaum von den vorhergehenden Pulsen abhängig.

Die Streuung der fünf unabhängigen Messungen ist bei Pulsspannungen zwischen  $\pm 0,75$  V und  $\pm 1,5$  V am geringsten.

## **2 Hz Systemantworten der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung für verschiedene Pulsamplituden**

Die Verläufe der normierten Systemantworten der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung sind deutlich unterschiedlich zu denen der NaCl-Lösung. Bis zur Pulsspannung von  $\pm 0,5$  V bilden sich keine ionenspezifischen Charakteristika in den Systemantworten aus (s. Abb. 4.20 und 4.21). Ab der Pulsspannung von  $\pm 0,75$  V beginnen verschiedene elektrochemische Prozesse die Systemantworten zu beeinflussen, und es bilden sich Wendepunkte in den Systemantworten aus, deren Ausprägungen mit der Pulsspannung zunehmen. Diese Charakteristika der Systemantworten bilden sich sehr deutlich erst nach dem ersten Einzelpuls aus. Die elektrochemischen Prozesse der Rückreaktionen erzeugen hier die Charakteristika in den Systemantworten. Die Zeitkonstanten der Rückreaktionen sind kleiner, weshalb sie die Systemantworten im vorderen Teil der Einzelpulse dominieren.

Dieser Einfluss der Rückreaktionen auf die Systemantworten spiegelt sich auch am Ende der Pulsfolge wider. Auch hier bilden sich ab der Pulsspannung von  $\pm 0,75$  V zwei Wendepunkte aus, deren Ausprägungen mit zunehmender Pulsspannung deutlicher werden und sich zu

größeren Zeiten verschieben. Es ist zu vermuten, dass Redoxprozesse und Reaktionsketten aus Sulfat und Sulfit die Charakteristika der Systemantworten beeinflussen.

Die normierten Stromantworten im hinteren Bereich der Einzelpulse werden durch Verarmung vor der Anode dominiert, da der Betrag der normierten Potentialantwort mit der Pulsspannung stetig zunimmt (Abb. 21 negatives Halbfeld). Der normierte Diffusionsgrenzstrom der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung wächst mit der Pulsspannung und stagniert ab  $\pm 1,5$  V. Dieser Diffusionsgrenzstrom bildet sich bei allen Pulsspannungen schon am Ende des ersten Pulses aus und erreicht bei den folgenden Pulsen nahezu den gleichen Wert. Beim Diffusionsgrenzstrom bildet sich (wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben) ein konstanter Konzentrationsgradient aus. Ladungsaustausch und Diffusion stehen im Gleichgewicht. Mit größerem Nettostrom, der aus den größeren Pulsspannungen resultiert, wird auch das Verarmungsgebiet der elektrochemisch aktiven Komponenten größer und reicht in Bereiche mit relevanter Strömungsgeschwindigkeit hinein, wo sie mit der Flüssigkeit weggeführt werden. Deshalb stellt sich das Gleichgewicht aus Ladungsaustausch und Diffusion auf höherem Niveau ein, das in einem mit der Pulsspannung größer werdenden normierten Diffusionsgrenzstrom sichtbar wird. Die Systemantworten der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung sind viel stärker durch Diffusionsprozesse beeinflusst als die der  $\text{NaCl}$ -Lösung.

Die Streuung der fünf Einzelmessungen ist zwischen  $\pm 0,5$  V und  $\pm 1,5$  V am geringsten.

## **Ergebnis**

Im hohen Frequenzbereich, repräsentiert durch die Pulsfrequenz 1000 Hz sind die Charakteristika der Systemantworten nahezu unabhängig von der angelegten Pulsspannung.

Im niedrigen Frequenzbereich, repräsentiert durch die Pulsfrequenz 2 Hz bilden sich ab der Pulsspannung von  $\pm 0,75$  V bei beiden Elektrolytlösungen deutliche Charakteristika in den Systemantworten aus. Ab der Pulsspannung von  $\pm 1,25$  V verändert sich die Form der Systemantworten nicht mehr signifikant, weshalb keine weiteren Informationen über die elektrochemischen Prozesse an den Arbeitselektroden gewonnen werden können. Die Fehler der elektrochemischen Messungen sind bei beiden Elektrolytlösungen zwischen  $\pm 0,75$  V und  $\pm 1,25$  V am geringsten. Für hohe Pulsspannungen werden die Arbeitselektroden schneller verbraucht, und die Standzeit des Sensors wird unzureichend, weshalb für die weiteren Messungen die Pulsspannung von  $\pm 1$  V gewählt werden. Bei dieser Pulsspannung sind die Fehler der elektrochemischen Messungen gering, und alle elektrochemischen Prozesse bilden bereits deutliche Charakteristika in den Systemantworten aus.

#### 4.2.4 Irreversible Veränderungen der Elektroden durch Fremdionen

In Voruntersuchungen wurde versucht zu quantifizieren, welche Elektrolytlösungen die Elektrodenoberfläche irreversibel verändern und welche Auswirkungen diese auf die Systemantworten der folgenden Messungen haben. Hierfür wurden die Systemantworten einer NaCl-Lösung der Konzentration 0,05 mol/l vor und nach einer elektrochemischen Vorbehandlung mit unterschiedlichen Elektrolytlösungen aufgezeichnet und die resultierenden Veränderungen der Systemantworten bewertet. Im folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst, und nur die Veränderungen der Systemantworten durch eine Vorbehandlung mit Jodid werden ausführlich dargestellt (s.u.).

##### **Sulfat, Phosphat und Carbonat**

Das Silber der Elektrodenoberfläche geht mit den verschiedenen Anionen der Lösung chemische Verbindungen ein. Bei der elektrochemischen Vorbehandlung mit Sulfat-, Phosphat- und Carbonatlösungen entstehen an den Oberflächen der Elektroden die Silbersalze<sup>1</sup>  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$ , wobei das  $\text{Ag}_2\text{O}$  durch Elektrodenreaktion mit  $\text{OH}^-$ -Ionen in den alkalischen Lösungen der Phosphat- und Carbonatsalze entsteht. Durch diese Veränderung der Elektrodenoberfläche bleiben generell die Charakteristika der Systemantworten der NaCl-Lösung erhalten, und es verändern sich nur die absoluten Messwerte. Diese Veränderungen bauen sich schnell wieder ab, was sehr wahrscheinlich in den Gleichgewichtspotentialen von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  begründet liegt, die alle deutlich größer sind als das Gleichgewichtspotential von Silberchlorid (s. Tab. 4.2). Dadurch werden diese in der Elektrodenoberfläche bei der Messungen mit chloridhaltiger Elektrolytlösung schnell wieder durch  $\text{AgCl}$  ausgetauscht, und die Systemantworten nehmen wieder die alten Werte an.

##### **Jodid, Bromid**

Durch eine elektrochemische Vorbehandlung mit jodid- und bromidhaltiger Lösung verändern sich die Charakteristika der Systemantworten der NaCl-Lösung sehr stark, und diese Veränderungen der Elektrodenoberfläche sind nahezu irreversibel. Die elektrochemischen Veränderungen der Elektrodenoberfläche durch Bromid bauen sich etwas schneller ab als die durch Jodid<sup>2</sup>. Eine Ursache liegt auch hier in den Gleichgewichtspotentialen von  $\text{AgBr}$  und

---

<sup>1</sup> Die Veränderungen durch Nitratlösungen sind durch das sehr große Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgNO}_3$  von anderer Relevanz (s. Kap. 3.1.4) und werden hier nicht noch einmal explizit aufgeführt.

<sup>2</sup> Die elektrochemischen Veränderungen der Elektrodenoberfläche durch Jodid werden auch abgebaut, können aber im Verhältnis zur Standzeit des Sensorsystems vernachlässigt werden.

AgI, die zum einen beide unter dem von AgCl liegen und zum anderen vom AgBr zum AgI immer negativer werden (s. Tab. 4.2). Trotz dieser Veränderungen entstehen sehr charakteristische Systemantworten, die reproduzierbar erhalten bleiben. Außerdem wird die Elektrodenoberfläche passiviert. Die Standzeit der Sensorsysteme erhöht sich gegenüber stark alkalischen und nitrathaltigen Lösungen, wodurch elektrochemische Messungen an solchen Elektrolytlösungen in ausreichender Standzeit möglich werden.

**Tabelle 4.2:** Zusammenstellung der Gleichgewichtspotentiale von Silber-salzen gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode ( $E_{\text{NH}}^0$ ) und Ag/AgCl-Referenzelektrode ( $E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ ) [24].

Reaktionsgleichung des chemischen Gleichgewichts	$E_{\text{NH}}^0$ [V]	$E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ [V]
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0,65	0,43
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	0,47	0,25
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,34	0,12
$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22	0
$\text{AgBr} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,07	-0,15
$\text{AgI} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,15	-0,37

Im weiteren werden nur die Veränderungen der Systemantworten durch eine elektrochemische Vorbehandlung mit jodidhaltiger Lösung ausführlich diskutiert, da die Veränderungen sehr lange an der Oberfläche der Elektroden erhalten bleiben und durch diese die Systemantworten nahezu unabhängig von der Reihenfolge der weiteren Messungen werden.

### Versuchsdurchführung

Für die Darstellung der Veränderungen der Systemantworten wurden erneut NaCl- und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen der Konzentration 0,05 mol/l ausgewählt. Dadurch sind wieder chloridhaltige und chloridfreie Lösungen repräsentiert. Die Systemantworten wurden vor und nach der elektrochemischen Behandlung mit jodidhaltiger Lösung aufgezeichnet. Das Elektroden-system wurde zwischen den Messungen, wie in Kapitel 3.1.5 dargestellt, mit jodidhaltiger Lösung elektrochemisch vorbehandelt. Dieser Vorgang wird im weiteren als Jodierung bezeichnet. Für die folgende Diskussion werden wieder die Ergebnisse der Pulsfrequenzen

1000 Hz und 2 Hz dargestellt und die fünf unabhängigen Messungen stellen wieder ein Maß für den Fehler der elektrochemischen Messung dar.

### **Systemantworten der Pulsfrequenz 1000 Hz**

Bei der Pulsfrequenz 1000 Hz sind die Charakteristika der Systemantworten nahezu unabhängig von der Vorbehandlung der Elektroden (s. Abb. 4.22 und 4.23). Der Ladungsaustausch wird durch die Jodierung bei der Sulfatlösung schon bei der Pulsfrequenz von 1000 Hz leicht behindert, weshalb der Nettostrom aller Abtastpunkte etwas geringer wird. Deshalb nimmt auch der Betrag der Potentialantwort durch die Jodierung etwas ab, was aus dem geringeren Spannungsabfall im freien Elektrolyten resultiert. Die Charakteristika der Potentialantworten bei der Lösungen sind nahezu unabhängig von der Jodierung.

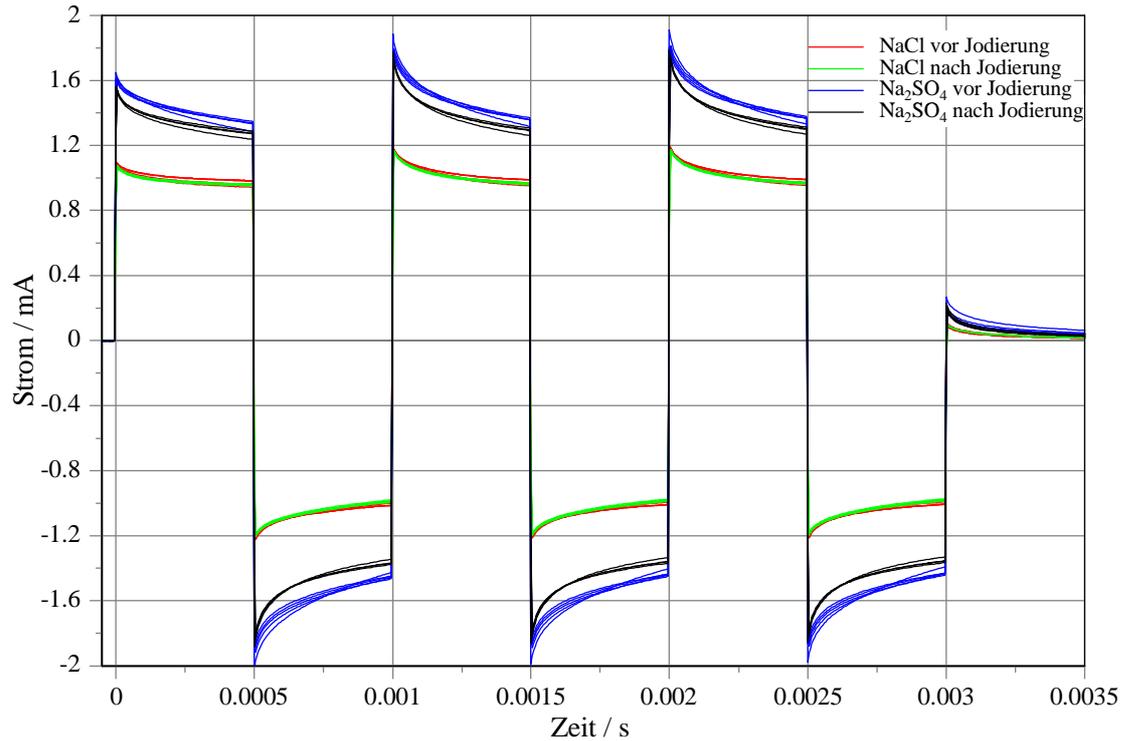
Die Stromantwort geht nach der Jodierung innerhalb der Einzelpulse bei der Sulfatlösung etwas schneller zurück. Dies ist ein Indiz dafür, dass schon bei der Pulsfrequenz von 1000 Hz die Verarmung im Phasenbereich der Elektrode durch die Jodierung in größere Volumina reicht.

### **Systemantworten der Pulsfrequenz 2 Hz**

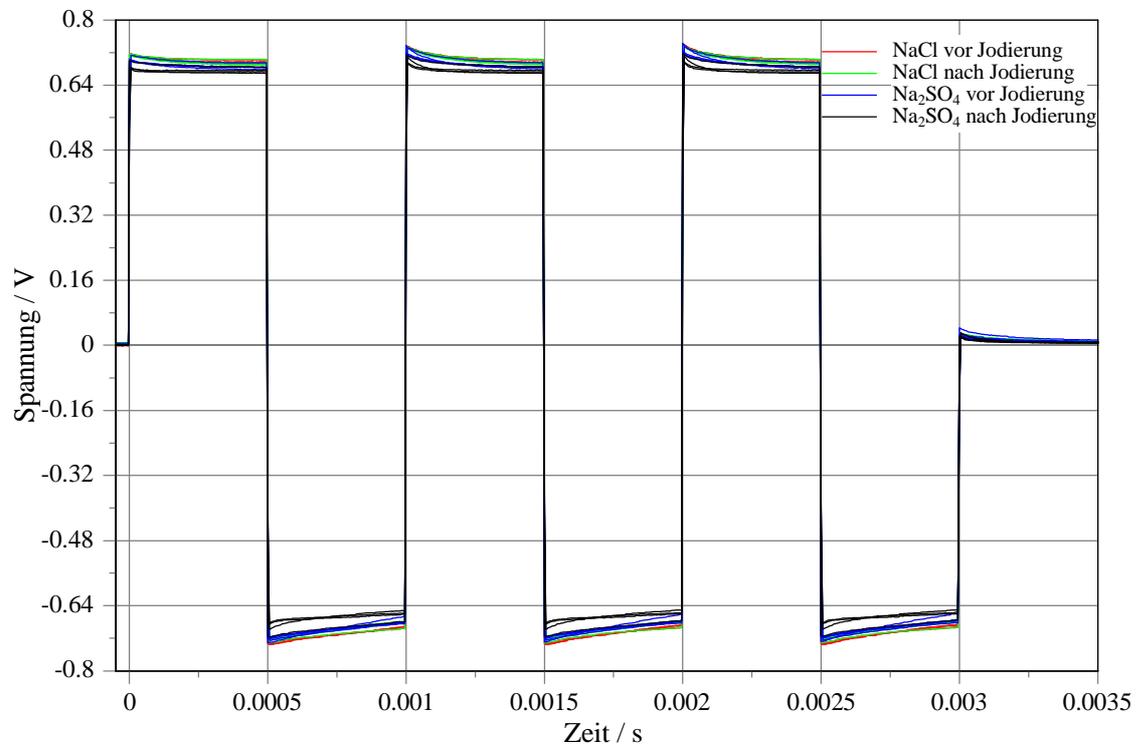
Die Systemantworten der Pulsfrequenz 2 Hz sind stark von der Jodierung der Elektroden abhängig (s. Abb. 4.24 und 4.25).

Der Nettostrom nimmt durch die Jodierung bei beiden Lösungen ab (s. Abb. 4.24). Durch die Jodierung müssen die Ionen größere Eindringtiefen überwinden um sich am Ladungsaustausch beteiligen zu können. Hieraus resultiert ein größerer Widerstand und ein geringerer Nettostrom.

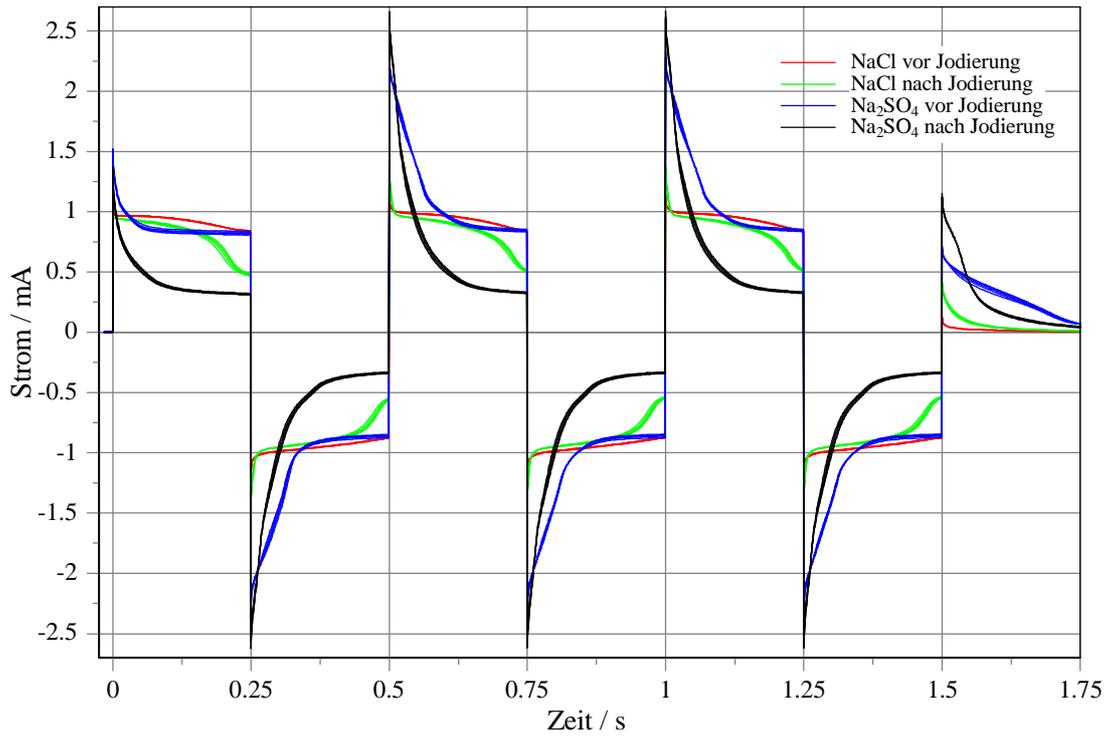
Viel interessanter als die Veränderungen der Stromantworten sind die der Potentialantworten (s. Abb. 4.25). Die Potentialantwort der Chloridlösung verändert ihre Charakteristik schon innerhalb des ersten Pulses sehr deutlich. Der Anstieg im hinteren Teil des Pulses liegt in einer durch die Jodierung hervorgerufenen Veränderung der Elektrodenüberspannung der Kathode begründet, da die Potentialantwort nach der Jodierung größer wird, obwohl der Nettostrom des gesamten Pulses geringer und deshalb der Potentialabfall des freien Elektrolyten kleiner wird (s. Abb. 4.24 und 4.25).



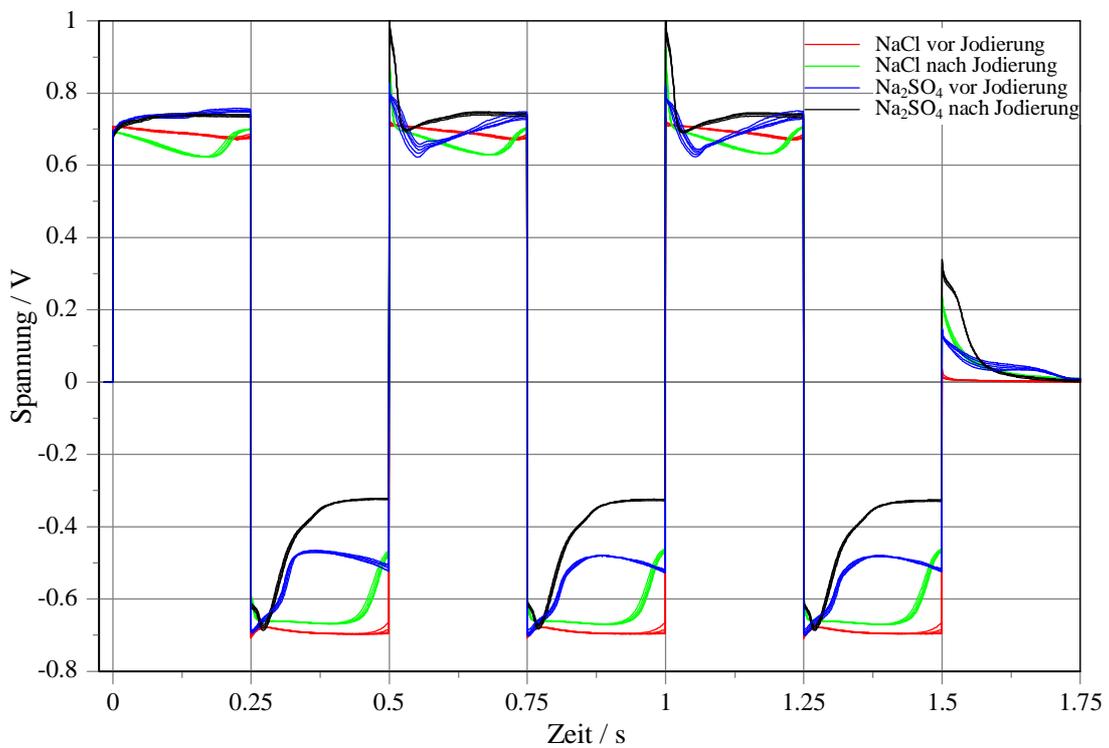
**Abb. 4.22:** Stromantworten vor und nach der elektrochemischen Vorbehandlung durch jodidhaltige Lösung der Pulsfrequenz 1000 Hz. Die Charakteristika der Stromantworten verändert sich durch die Jodierung nur untergeordnet.



**Abb. 4.23:** Potentialantworten vor und nach der elektrochemischen Vorbehandlung mit jodidhaltiger Lösung der Pulsfrequenz 1000 Hz. Die Charakteristika der Potentialantworten sind unabhängig von der Jodierung.



**Abb. 4.24:** Stromantworten vor und nach der elektrochemischen Vorbehandlung durch jodidhaltige Lösung der Pulsfrequenz 2 Hz. Sowohl die Charakteristika der Stromantworten, als auch die Größe der Messwerte verändert sich durch die Jodierung.



**Abb. 4.25:** Potentialantworten vor und nach der elektrochemischen Vorbehandlung durch jodidhaltige Lösung der Pulsfrequenz 2 Hz. Sowohl die Charakteristika der Potentialantworten, als auch die Größe der Messwerte verändert sich durch die Jodierung.

Ab dem zweiten Puls verändern sich die Charakteristika der Potentialantworten beider Elektrolytlösungen sehr stark durch die Jodierung. Im vorderen Bereich der Pulse bilden sich sehr viel deutlicher die Elektrodenüberspannungen, die durch die vorhergehenden Pulse aufgebaut wurden, aus. Ebenso zeigt sich nach dem Abschalten der Pulsfolge bei beiden Lösungen eine viel größere Elektrodenüberspannung. Durch die Veränderung der Elektrodenoberflächen mit Jodid werden die Zeitkonstanten der Rückreaktionen größer.

Da selbst vor der Jodierung die Dynamik der Systemantworten nur unbefriedigend durch konkrete Elektrodenprozesse beschrieben werden konnte, werden durch die Veränderung der Elektrodenoberfläche mit Jodid die möglichen Elektrodenprozesse und Reaktionsketten nochmals vielseitiger. Unabhängig davon bilden sich ionenspezifische Charakteristika bei den Systemantworten sowohl mit als auch ohne elektrochemische Vorbehandlung der Elektroden mit Jodid aus.

Die Fehler der Systemantworten werden durch die Jodierung geringer. Die Systemantworten der fünf unabhängigen Messungen, speziell bei der chloridfreien Lösung, streuen nach der Jodierung der Elektroden in geringerem Maße (s. Abb. 4.15 - 4.18). Doch von viel wesentlicherer Bedeutung ist, dass sich die Reproduzierbarkeit der Referenzmessungen deutlich erhöht, wodurch das Sensorsystem in bedeutend größeren Zeitintervallen kalibriert werden muss.

Die Systemantworten nahezu aller anderen Elektrolytlösungen verändern sich in ähnlicher Weise durch die Jodierung, weshalb hier nur die Ergebnisse der Sulfat- und Chloridlösung dargestellt wurden.

## **Ergebnis**

Die Oberflächen der Elektroden verändern sich irreversibel durch elektrochemische Prozesse. Vielfältige Experimente zeigten, dass eine elektrochemische Vorbehandlung mit Jodid die Reproduzierbarkeit der Systemantworten deutlich verbessert und die Standzeiten der Sensorsysteme verlängert werden. Die Elektrodenoberfläche wird dadurch passiviert und es werden Messungen von Nitrat-, Phosphat- und Carbonatlösungen möglich. Alle im weiteren dargestellten Ergebnisse wurden mit jodierten Elektroden aufgezeichnet.

## 5 Messungen und Ergebnisse der Pulsanregung

### 5.1 Systemantworten für verschiedene Pulsfrequenzen bei unterschiedlichen Salzlösungen

Bei diesen Experimenten soll untersucht werden, ab welcher Pulsfrequenz charakteristische Systemantworten entstehen, die eine Erkennung unterschiedlicher Stoffgruppen ermöglichen. Zusätzlich zu den Systemantworten werden hier deren zeitliche Ableitungen betrachtet, um die Möglichkeit darzustellen, verschiedene Stoffgruppen durch geschickte Algorithmen automatisiert zu unterscheiden.

#### Versuchsdurchführung und Datenaufbereitung

Es werden die Systemantworten von sieben verschiedenen Natriumsalzlösungen mit den Pulsfrequenzen 1000 Hz, 100 Hz, 10 Hz und 2 Hz betrachtet. Außerdem werden in diesem Kapitel die zeitlichen Ableitungen der 2 Hz-Systemantworten dargestellt und diskutiert. Wie sich später zeigen wird, lassen sich die 2 Hz-Systemantworten nicht in trivialer Weise durch analytische Funktionen beschreiben. Deshalb werden sie numerisch nach der Zeit abgeleitet. Für diese Ableitungen wurden die fortlaufenden Mittelwerte aus 11 Abtastpunkten

$\bar{U}_j = \left( \sum_{i=j-5}^{j+5} U_i \right) / 11$  bzw.  $\bar{I}_j = \left( \sum_{i=j-5}^{j+5} I_i \right) / 11$  gebildet und diese numerisch nach der Zeit abgeleitet  $\frac{d\bar{U}_j}{dt} = \frac{\bar{U}_{j-1} - \bar{U}_j}{\Delta t}$  bzw.  $\frac{d\bar{I}_j}{dt} = \frac{\bar{I}_{j-1} - \bar{I}_j}{\Delta t}$ . Die Systemantworten werden dadurch ge-

glättet, was zu systematischen Fehlern bei den Extremwerten und Wendepunkten führt.

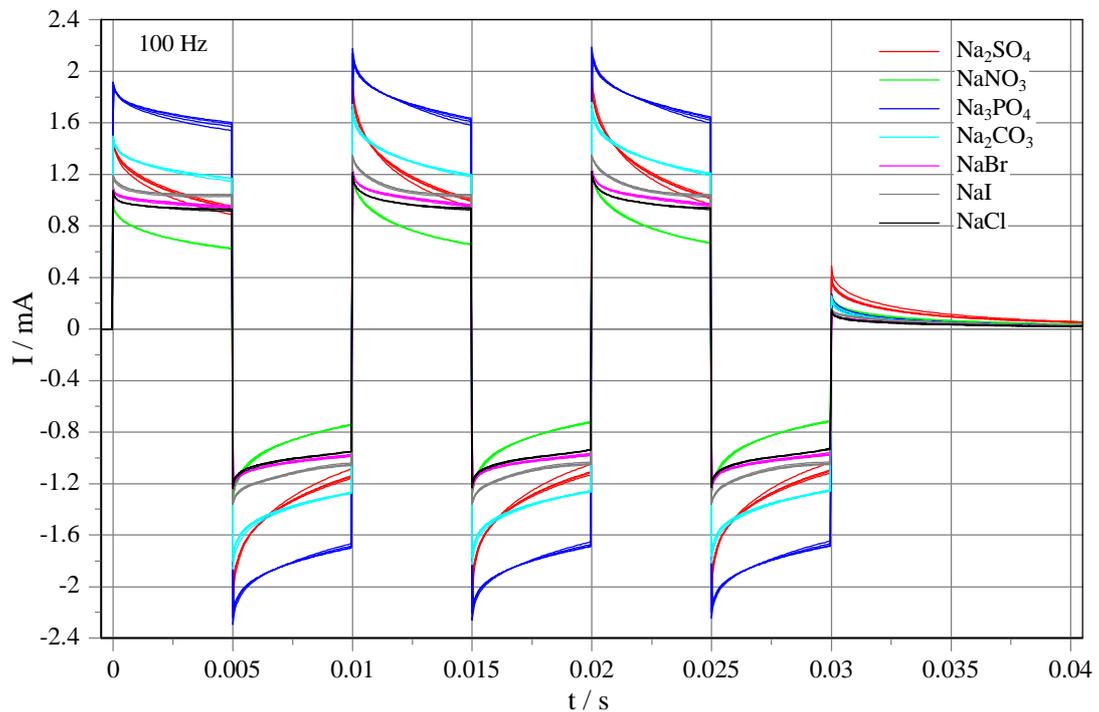
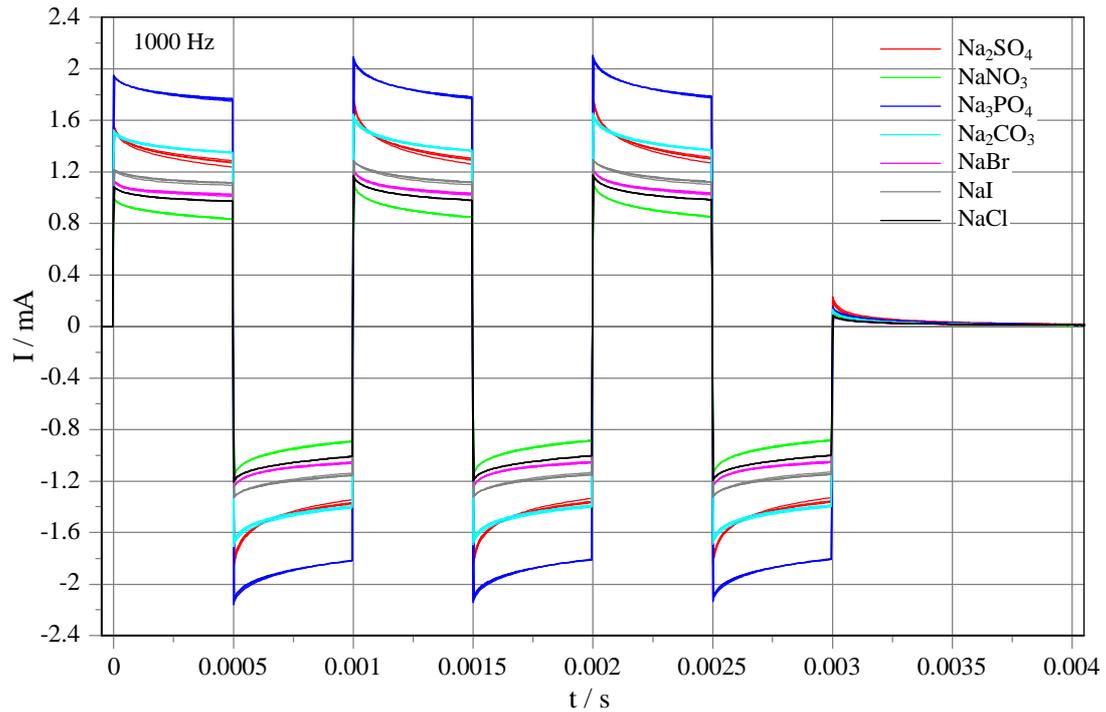
Es werden wieder fünf unabhängige Messungen in den Graphiken dargestellt, die die Größenordnung des Fehlers der elektrochemischen Messung darstellen.

#### Abhängigkeit der Systemantworten von der Pulsfrequenz

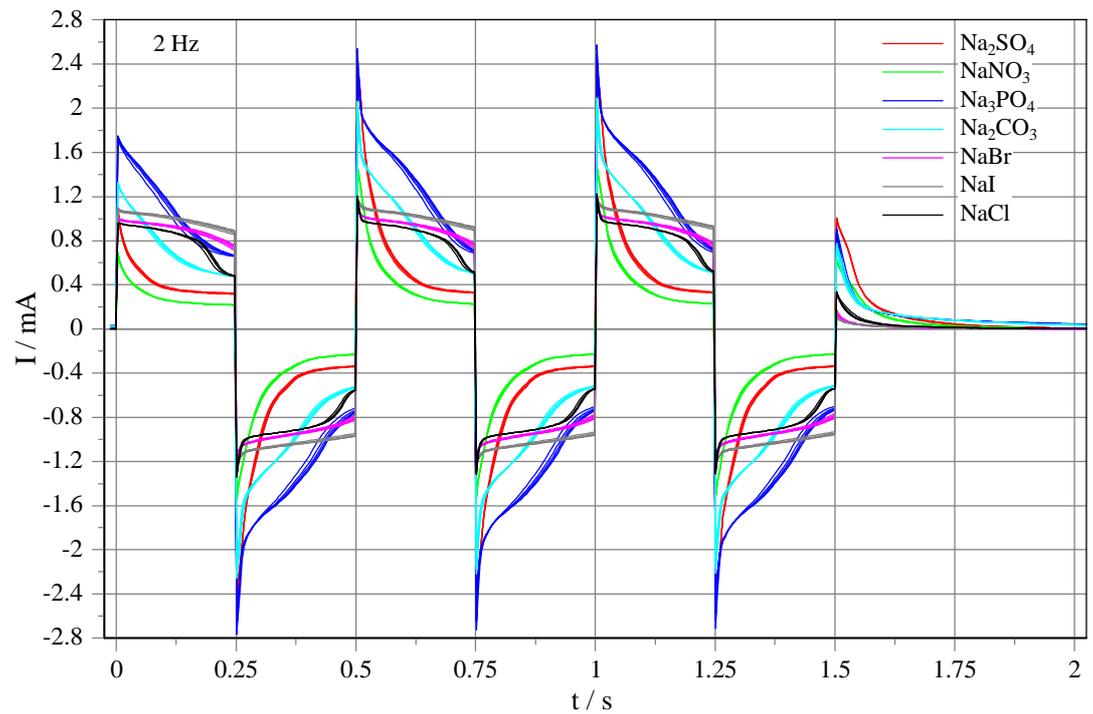
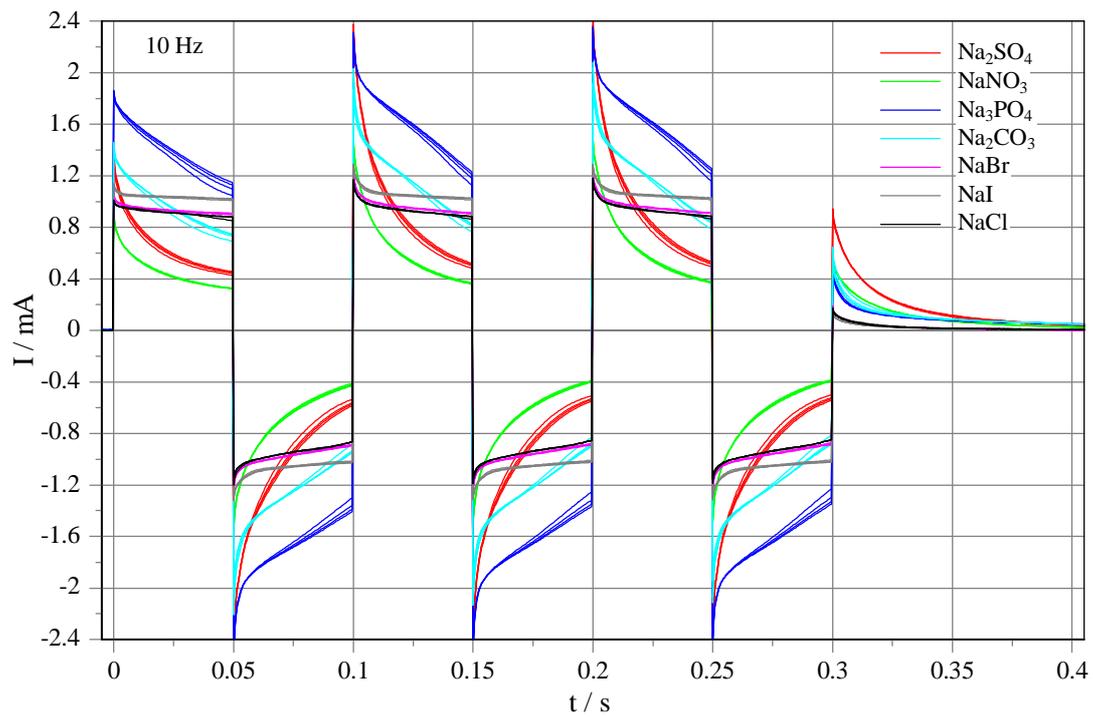
Bei den Pulsfrequenzen 1000 Hz und 100 Hz sind die Stromantworten im wesentlichen von der elektrolytischen Leitfähigkeit der Salzlösung abhängig (s. Abb. 5.1 und 5.2), die in der Reihenfolge  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaNO}_3$  abnimmt (s. Anhang).

---

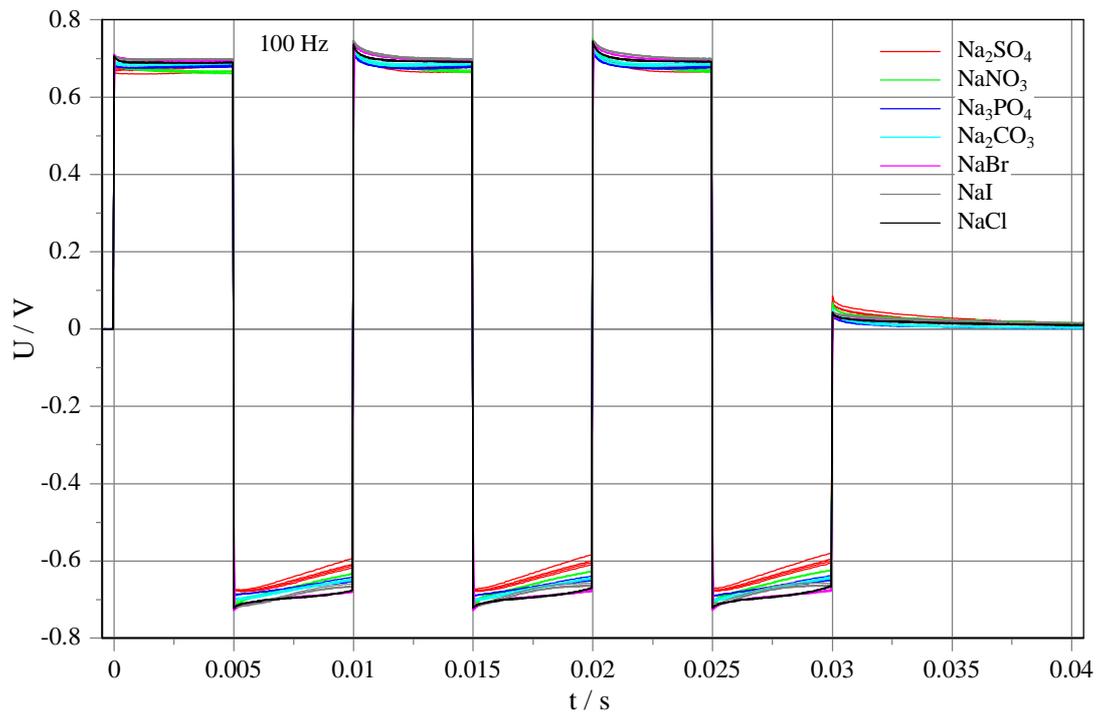
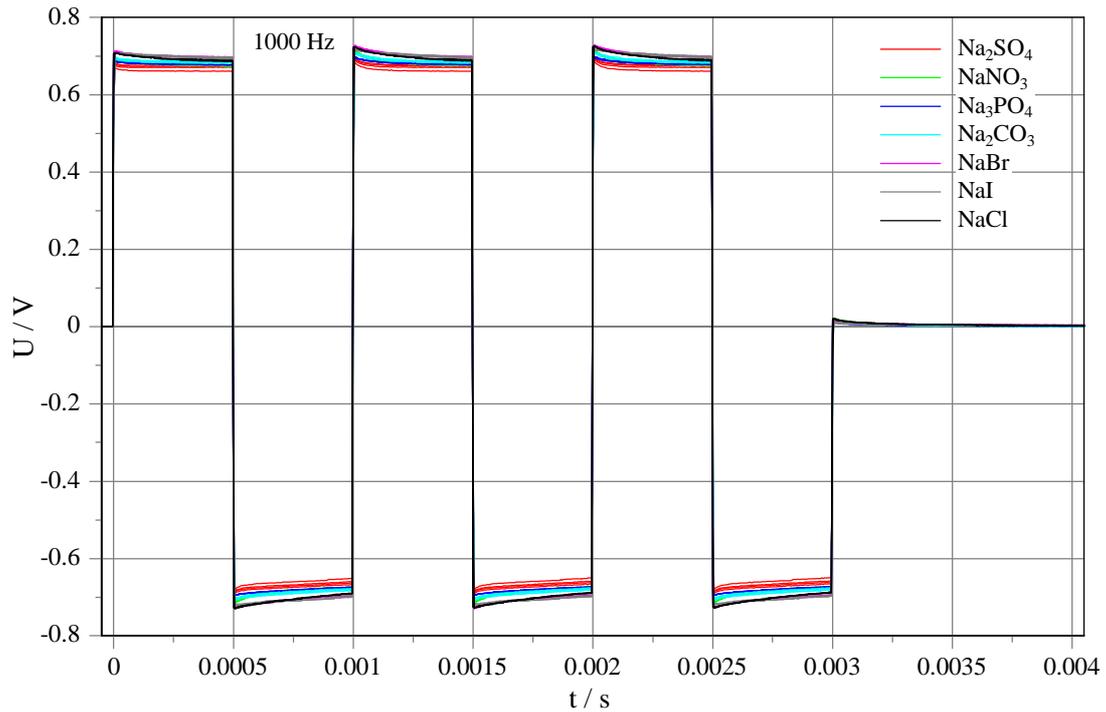
<sup>1</sup> Würden statt diesen Mittelwerten die einzelnen Messpunkte numerisch abgeleitet ( $\frac{dx_k}{dt} = \frac{x_{k-1} - x_k}{\Delta t}$ ), wäre die Ableitung der Systemantwort mit großen Fehlern behaftet, da die Ableitung des Rauschens die Steigung der Systemantwort überlagern würde.



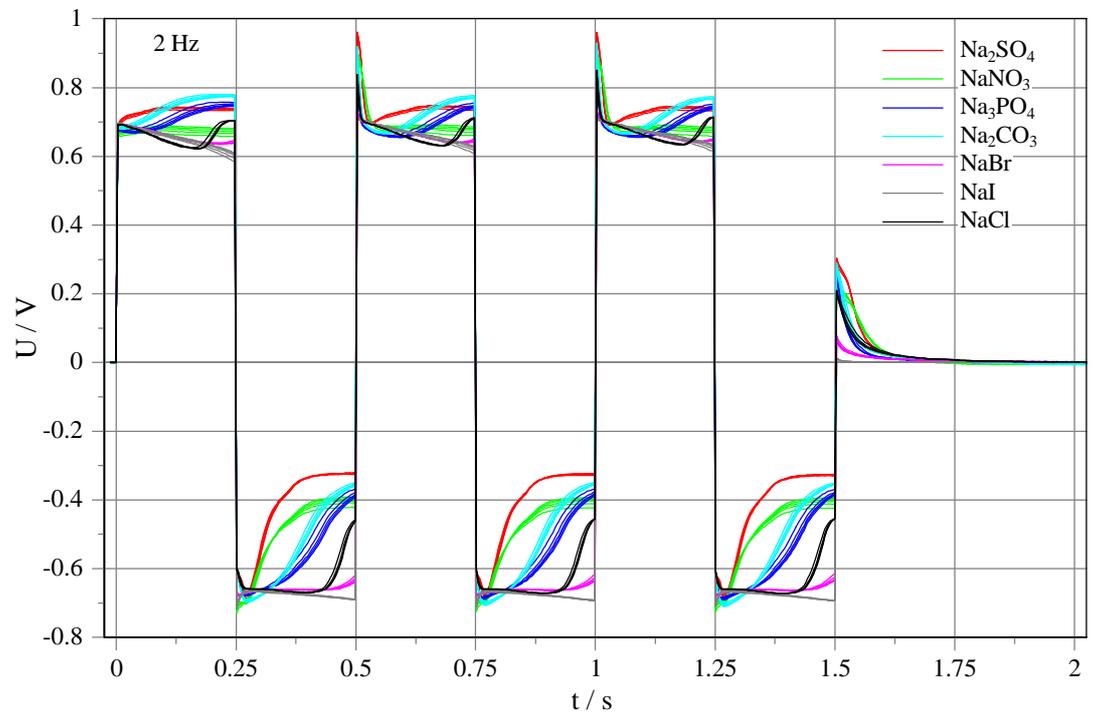
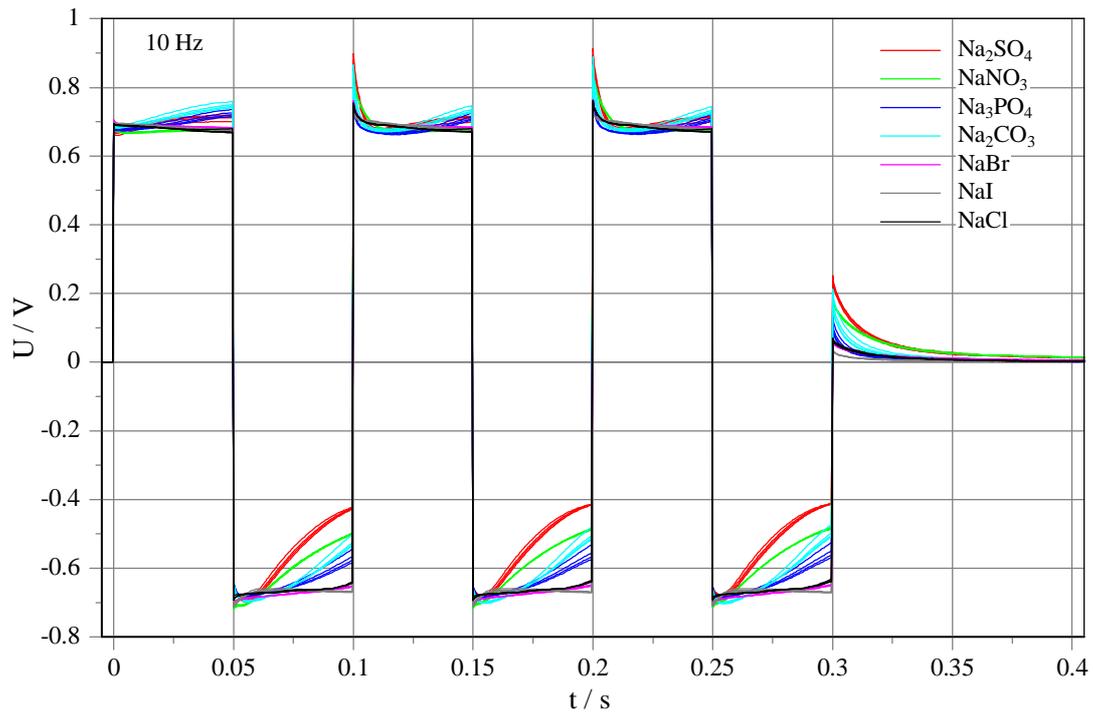
**Abb. 5.1 und 5.2:** Stromantworten für verschiedene Elektrolytlösungen der Pulsfrequenz 1000 Hz (oben) und 100 Hz. (unten). Die Stromantworten der Pulsfrequenz 1000 Hz sind im wesentlichen von der elektrolytischen Leitfähigkeit der Lösungen abhängig. Schon bei den hohen Pulsfrequenzen kristallisieren sich ähnliche Charakteristika einiger Stoffgruppen aus.



**Abb. 5.3 und 5.4:** Stromantworten für verschiedene Elektrolytlösungen der Pulsfrequenz 10 Hz (oben) und 2 Hz. (unten). Die Charakteristika der Stromantworten wird mit abnehmender Pulsfrequenz immer deutlicher. Die Stromantworten der 2 Hz Pulsfrequenz eignen sich am besten um verschiedene Stoffgruppen zu unterscheiden.



**Abb. 5.5 und 5.6:** Potentialantworten für verschiedene Elektrolytlösungen der Pulsfrequenz 1000 Hz (oben) und 100 Hz. (unten). Die Potentialantworten der 1000 Hz Pulsfrequenz weisen keine ionenspezifischen Charakteristika auf. Ab der Pulsfrequenz 100 Hz beginnen sich die Potentialantworten minimal aufzuspalten.



**Abb. 5.7 und 5.8:** Potentialantworten für verschiedene Elektrolytlösungen der Pulsfrequenz 10 Hz (oben) und 2 Hz. (unten). Die Charakteristika der Potentialantworten wird mit abnehmender Pulsfrequenz immer deutlicher. Die Potentialantworten der 2 Hz Pulsfrequenz eignen sich am besten um verschiedene Stoffgruppen zu unterscheiden.

In diesem Kapitel wurde auf eine Normierung mit der Leitfähigkeit verzichtet, damit hier die real aufgezeichneten Messkurven bewertet und diskutiert werden können.

Die Stromantworten nehmen innerhalb der Einzelpulse bei allen Lösungen kontinuierlich ab, ohne dass sich spezifische Charakteristika ausbilden. Die Potentialantworten bei hohen Frequenzen weisen keine ionenspezifischen Charakteristika auf (s. Abb. 5.5 und 5.6). Bei der Pulsfrequenz 1000 Hz liegen die Potentialantworten aller Lösungen in den Fehlergrenzen der Einzelmessung einer Lösung. Ab der Pulsfrequenz 100 Hz beginnen sich die Potentialantworten minimal aufzuspalten, und mit abnehmender Pulsfrequenz bilden sich sowohl bei den Potentialantworten als auch bei den Stromantworten immer deutlichere Charakteristika aus (s. Abb. 5.3, 5.4, 5.7 und 5.8). In den Ableitungen der 2 Hz-Systemantworten bilden sich charakteristische Wendepunkte und Maxima<sup>1</sup> aus, die eine Unterscheidung von Salzlösungen durch geschickte Algorithmen automatisch ermöglichen (s. Abb. 5.9 - 5.11).

Im weiteren werden die Salzlösungen, bei denen sich ähnliche Charakteristika in den Systemantworten bzw. deren Ableitungen ausbilden, in Stoffgruppen zusammengefasst und diskutiert.

## **Phosphat und Carbonat**

Die Systemantworten der  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung verhalten sich über den gesamten Frequenzbereich sehr ähnlich (s. Abb. 5.1 - 5.8). Dennoch unterscheiden sich ihre Systemantworten erst ab der Pulsfrequenz 10 Hz sehr deutlich von denen der anderen Stoffgruppen.

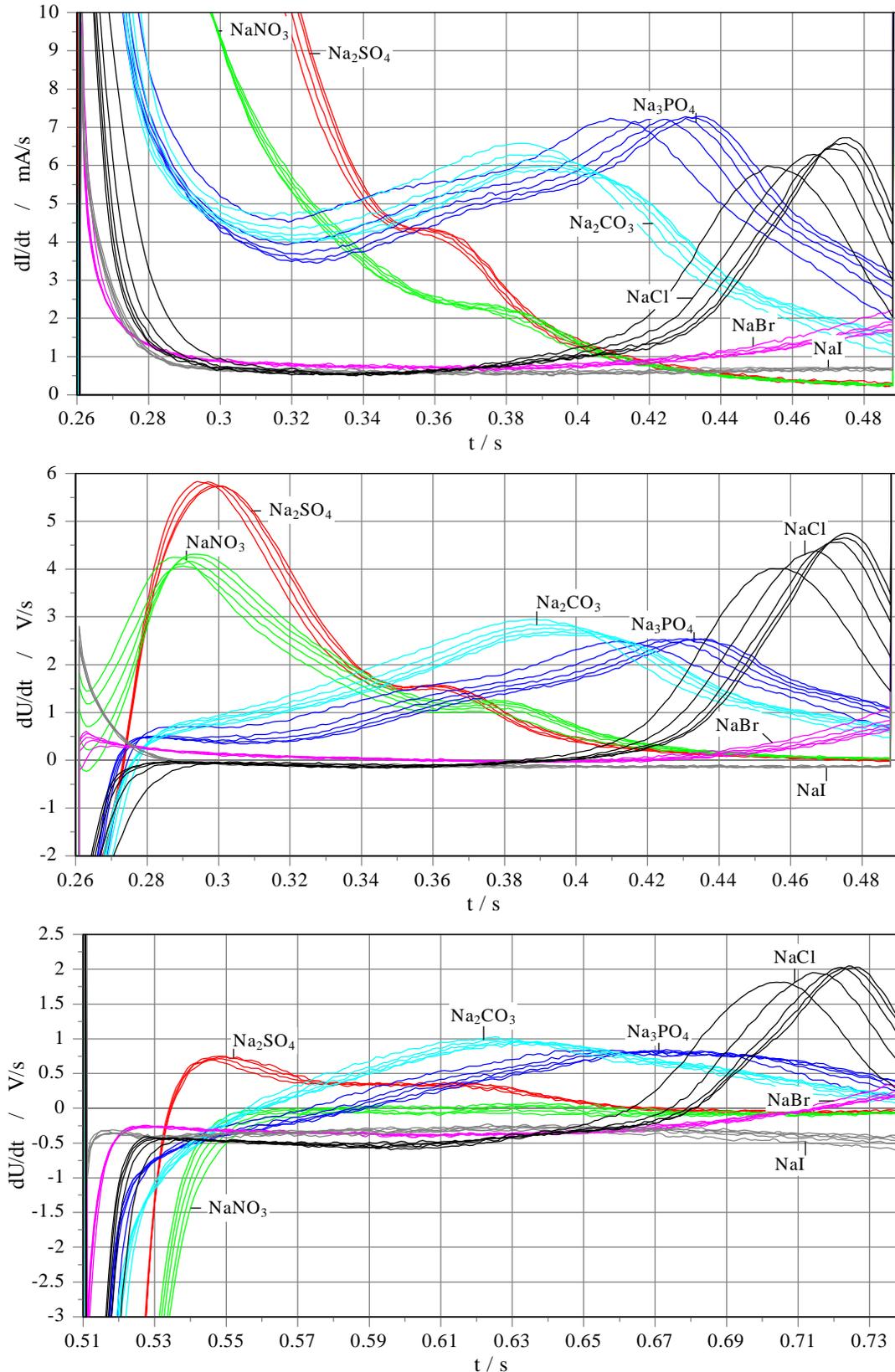
Bei den Phosphat- und Karbonatsalzlösungen überlagern sich die elektrochemischen Prozesse des Hydroxids (s. Kap. 2.1.3) mit denen der eigentlichen Ionen des gelösten Salzes. Außerdem liegen in den Lösungen hohe Konzentrationen von Hydrogenkarbonat- und Hydrogenphosphationen vor, die sich ebenfalls an den elektrochemischen Prozessen beteiligen. Auf der Basis der hier durchgeführten Messungen kann nicht geklärt werden, wie stark die einzelnen Ionen die Charakteristika der Systemantworten beeinflussen. Durch die Endprodukte der Redoxprozesse entstehen außerdem komplexe Reaktionsketten, und speziell in gemischten Lösungen entsteht eine schwer zu kalkulierende Vielfalt unterschiedlicher Ionen.

In den Ableitungen der 2 Hz-Systemantworten bilden sich im hinteren Teil der Einzelpulse, zwischen 0,13 s und 0,19 s nach den Umpolungen<sup>2</sup>, charakteristische Maxima und Wende-

---

<sup>1</sup> Die Maxima in den Ableitung entsprechen Wendepunkten in den Systemantworten.

<sup>2</sup> In den Abbildungen mit den Ableitungen der Systemantworten beginnen die Zeitachsen nicht direkt bei den Umpolungen, sondern 0,01 s später, was in den fortlaufenden Mittelwerten begründet liegt.



**Abb. 5.9 – 5.11:** Die Ableitungen der 2Hz Stromantworten (oben) erzeugen charakteristische Maxima und Wendepunkte, die mit elektrochemischen Prozessen in Verbindung gebracht werden können. Die Ableitungen der anodischen Potentialantworten (mitte) weisen eine deutlich größere Dynamik auf, als die Ableitungen der kathodischen Potentialantworten (unten). Durch die Auswertung unterschiedlicher Größen in den Ableitungen der Systemantworten, kann es möglich werden verschiedene Stoffgruppen automatisiert zu unterscheiden.

punkte aus (s. Abb. 5.9 - 5.11), wodurch diese von den anderen Lösungen unterschieden werden können.

Innerhalb dieser Stoffgruppe sind Unterscheidungen nicht eindeutig möglich.

### **Nitrat und Sulfat**

Die Systemantworten der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen werden am stärksten von allen Lösungen durch Verarmungserscheinungen im Phasenbereich der Elektroden beeinflusst. Die Abnahme des Nettostroms innerhalb der Einzelpulse ist bei diesen beiden Lösungen am größten, und die Stromspitze, die ab dem zweiten Puls aus den Rückreaktionen resultiert, wird bei der Pulsfrequenz 2 Hz nahezu doppelt so groß wie beim ersten Puls (s. Abb. 5.4). Erst ab der Pulsfrequenz 2 Hz bilden sich deutliche Charakteristika in den Systemantworten aus, die aus elektrochemischen Prozessen des Nitrats und Sulfats resultieren, da sich die Veränderungen in den Systemantworten am deutlichsten in den Potentialantworten der Anode widerspiegeln (s. Abb. 5.8 negatives Halbfeld). Noch deutlicher zeigt sich dies in den Ableitungen der Systemantworten (s. Abb. 5.9 - 5.11). Bei den Ableitungen der anodischen Potentialantworten bilden sich zwischen 0,04 s und 0,06 s nach den Umpolungen deutliche Maxima aus (s. Abb. 5.10), während sich bei der Ableitung der kathodischen Potentialantwort nur untergeordnet Maxima ausbilden (s. Abb. 5.11). Der Nettostrom beginnt bei der 2 Hz-Pulsfrequenz am Ende der Einzelpulse asymptotisch gegen den Diffusionsgrenzstrom zu konvergieren, und es ist nicht zu erwarten, dass die Systemantworten, auch bei längeren Einzelpulsen, durch weitere elektrochemische Prozesse beeinflusst werden. Die Abnahme des Nettostroms innerhalb der Einzelpulse ist bei der Sulfatlösung etwas größer als bei der Nitratlösung. Der Phasenbereich wird bei der Sulfatlösung wahrscheinlich noch stärker als bei der Nitratlösung durch Verarmung des Phasenbereichs beeinflusst. Die Sulfate und Nitrate können nicht eindeutig durch die Systemantworten bzw. deren Ableitungen unterschieden werden, da die Unterschiede der Charakteristika zu gering sind.

### **Chlorid, Bromid und Jodid**

Bei den Systemantworten der NaBr-, NaI- und NaCl-Lösung sind die Charakteristika der Systemantworten bis zur Pulsfrequenz von 10 Hz nahezu gleich, und erst bei der Pulsfrequenz von 2 Hz spalten sich hier die Systemantworten der NaCl-Lösung ab (s. Abb. 5.4 und 5.8). Die Systemantworten von NaBr- und NaI-Lösung bleiben weiterhin nicht zu unterscheiden. Am Ende der Einzelpulse der 2 Hz-Systemantworten zeichnet sich bei der NaBr-Lösung ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wie bei der NaCl-Lösung ab.

Bei den Ableitungen der 2 Hz-Systemantworten bildet sich am Ende der Einzelpulse ein charakteristisches Maximum bei der NaCl-Lösung aus, wodurch eine Unterscheidung von der NaJ- und NaBr-Lösung ermöglicht wird. Wegen ihrer sehr ähnlichen Charakteristika in den hohen Pulsfrequenzen werden die Lösungen dieser Salze dennoch als Gruppe zusammengefasst. Diese Stoffgruppe kann schon bei höheren Pulsfrequenzen durch den geringen Strom der Rückreaktionen ab dem zweiten Puls von den anderen Lösungen unterschieden werden.

Bei den drei vorgestellten Gruppen unterscheiden sich die Systemantworten und deren Ableitungen der niedrigen Pulsfrequenzen deutlich. Die 2 Hz-Systemantworten werden im wesentlichen durch die Verarmungserscheinungen im Phasenbereich der Arbeitselektroden beeinflusst und sind somit stark von den Diffusionskonstanten der hydratisierten Ionen abhängig. Da die Anionen nur untergeordnet hydratisiert sind, ist hier die Diffusion von der Größe der Ionen abhängig (s. Kap. 2.1.2). Chlorid, Bromid und Jodid sind die kleinsten untersuchten Anionen mit den größten Diffusionskonstanten, weshalb der Nettostrom innerhalb der Einzelpulse langsamer zurückgeht als bei den anderen Ionen. Der Nettostrom innerhalb der Einzelpulse geht bei den Phosphat- und Karbonatlösungen etwas langsamer zurück als bei den Sulfat- und Nitratlösungen, obwohl diese größer sind. Möglicherweise ist dafür das Hydroxid verantwortlich, dass in hohen Konzentration in den Phosphat- und Karbonatlösungen vorliegt (s. Kap. 2.1.3). Das Hydroxidion ist sehr viel kleiner als die Ionen der Sulfate und Nitrate.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass selbst bei Elektroden mit sehr hohen Gleichgewichtsaustauschstromdichten und daraus resultierenden hohen Nettoströmen auf geringe Pulsfrequenzen zurückgegriffen werden muss, um charakteristische Systemantworten zu erhalten.

Die vorgestellten Ergebnisse wurden an Salzlösungen mit jeweils gleicher Konzentration durchgeführt. Die Systemantworten der Elektrolytlösungen sind nicht linear von der Konzentration des Salzes abhängig (s. Kap. 5.3), weshalb für Untersuchungen an unbekanntem Elektrolyt, wie z.B. bei in situ Messungen, neben Temperatur und Leitfähigkeit eine komplexe Matrix der Systemantworten in Abhängigkeit von der Konzentration erstellt werden muss. In gemischten Lösungen können durch chemische Reaktionen Ionen entstehen, die sich von den Ionen der getrennt gelösten Salze unterscheiden. Außerdem überlagern sich die Systemantworten in gemischten Lösungen nicht linear, da zum einen einige Ionen bevorzugt elektrochemische Prozesse an den Elektroden eingehen und zum anderen die elektro-

chemischen Endprodukte und Ionen unterschiedliche komplexe Verbindungen im Elektrolyten eingehen. Diese Wechselwirkungen der gelösten Salze müssen in komplexen algebraischen Operatoren berücksichtigt werden, um von den Systemantworten der reinen Elektrolytlösungen auf die Systemantworten von gemischten Elektrolytlösungen schließen zu können. Aus diesem Grund muss eine sehr große Datengrundlage vorliegen, um Algorithmen zu entwickeln, die es ermöglichen, die Systemantworten von gemischten Elektrolytlösungen zu interpretieren.

## **Ergebnis**

Die Systemantworten verschiedener Stoffgruppen sind stark von der Pulsfrequenz abhängig. Es zeigt sich, dass einige Stoffgruppen Charakteristika in ihren Systemantworten aufweisen, die sich mit abnehmender Pulsfrequenz immer stärker ausbilden. Die Pulsfrequenz 2 Hz ist am besten geeignet, Stoffgruppen zu unterscheiden. Durch die zeitliche Ableitung der 2 Hz-Systemantworten bilden sich charakteristische Maxima und Wendepunkte aus, durch die es möglich wird Stoffgruppen zumindest in reinen Lösungen zu erkennen. Untersuchungen an gemischten Lösungen zeigten, dass deren Systemantworten sich nicht durch die Linearkombination der Systemantworten der reinen Lösungen darstellen lassen.

## **5.2 Konzentrationsabhängigkeit der Systemantworten bei Chlorid- und Sulfatlösungen**

Bisher wurde gezeigt, dass sich bei der Konzentration von 0,05 mol/l charakteristische Extremwerte und Wendepunkte in den 2 Hz-Systemantworten für anionische Stoffgruppen ausbilden. Durch die Auswertung der Extremwerte und der Wendepunkte der Systemantworten ist es möglich, unterschiedliche Stoffgruppen zumindest in reiner Lösung zu unterscheiden (s. Kap. 5.1). Hier soll quantifiziert werden, ab welcher Salzkonzentration sich diese stoffspezifischen Charakteristika ausbilden und es möglich werden kann diese zu erkennen.

### **Versuchsdurchführung und Datenaufbereitung**

Es wurden Elektrolytlösungen aus NaCl- und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Salzen für 7 Konzentrationen (0,005 mol/l, 0,0075 mol/l, 0,001 mol/l, 0,025 mol/l, 0,05 mol/l, 0,075 mol/l und 0,1 mol/l) untersucht. Durch diese beiden verschiedenen Salze sind wiederum chloridhaltige und chloridfreie Lösungen repräsentiert. Beginnend mit der niedrigsten Konzentration wurden die Systemantworten aller Lösungen nacheinander mit einem durch Jodid vorbehandelten

Elektrodensystem aufgezeichnet. Wie schon gezeigt, bilden sich die deutlichsten ionenspezifischen Charakteristika bei der Pulsfrequenz 2 Hz aus, weshalb im weiteren nur die 2 Hz-Systemantworten betrachtet werden (s. Kap. 5.1).

Wegen der unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Lösungen sind die absoluten Messwerte der Systemantworten sehr verschieden. Da in diesem Kapitel der Schwerpunkt auf die Beurteilung der Charakteristika der Systemantworten in Abhängigkeit von deren Konzentration gelegt werden soll, wird bei jeder Konzentration von allen Messwerten ein konstanter Wert subtrahiert, so dass alle Systemantworten die Zeitachse in einem Punkt schneiden. Dadurch können die Dynamiken der Systemantworten in Abhängigkeit von der Konzentration besser bewertet werden. Für diese Verschiebung auf die Zeitachse werden die Zeitbereiche herangezogen, bei denen die Systemantworten geringe Dynamiken aufweisen. Für die Chloridlösungen ist der vordere Bereich bei 0,025 s und bei den Sulfatlösungen der hintere Bereich bei 0,225 s nach den Umpolungen der Pulsfolge am besten geeignet (s. Abb. 5.4 und 5.8).

Für jede Konzentration wird wieder ein Mittelwert von 11 Messpunkten aus den jeweiligen Zeitbereichen gebildet und von allen Messpunkten der Systemantworten subtrahiert (s. Gl. 5.1).

$$S_i - \bar{S}_x = S_i - \left( \sum_{n=x-5\Delta t}^{x+5\Delta t} S_n \right) / 11 \quad \text{Gleichung 5.1}$$

$$S \in [I; U] \quad \Delta t = 0,001 \text{ s}$$

$$\text{Chloride:} \quad x=0,025 \text{ s}$$

$$\text{Sulfate:} \quad x=0,225 \text{ s}$$

Dadurch schneiden sich alle Systemantworten in den Abbildungen in dem Punkt der Zeitachse, der zur Verschiebung herangezogen wurde. In den Abbildungen werden nur Ausschnitte aus den 2 Hz-Systemantworten dargestellt, und die fünf dargestellten Messungen stellen wieder das Maß für die Fehler der elektrochemischen Einzelmessung dar.

### **Abhängigkeit der Systemantworten von der Konzentration**

Mit zunehmender Konzentration bilden sich immer deutlicher Charakteristika in den Systemantworten aus (s. Abb. 5.12 - 5.17). Die Form der Systemantworten verändert sich schon ab der niedrigsten Konzentration, wobei dies in den unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Elektrolytlösungen begründet liegt. Im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 mol/l und 0,025 mol/l bilden sich die charakteristischen Extremwerte und Wendepunkte in den System-

antworten bei beiden Salzlösungen aus, die eine Unterscheidung ermöglichen. Auch bei den Lösungen der anderen Salze bilden sich erst in ähnlichen Konzentrationsbereichen charakteristische Systemantworten aus.

Ab einer Konzentration von 0,075 mol/l und höher werden die konzentrationsabhängigen Veränderungen geringer. Dies kann nicht alleine der Sättigung der elektrochemischen Prozesse zugeschrieben werden, sondern liegt im wesentlichen in der gegenseitigen Behinderung der jeweiligen Ionen in hoch konzentrierten Lösungen begründet. Außerdem reichen bei höheren Konzentrationen die chemisch umgewandelten Gebiete in Bereiche mit relevanter Strömungsgeschwindigkeit und werden weggeführt (s. Kap. 4.2.2). Auch die eingeschränkte Leistung des analogen Ausgangs wirkt sich bei den hohen Konzentrationen negativ aus (s. Kap. 3.5.6).

Der Potentialabfall des freien Elektrolyten ist nur untergeordnet von der Konzentration der Lösung abhängig, da sowohl der Nettostrom als auch die elektrolytische Leitfähigkeit  $L$  mit der Konzentration in gleicher Weise zunehmen (s. Gl. 5.2).

$$U_{\text{Elektrolyt}} = \frac{I}{L} \approx \textit{konst.} \quad \text{Gleichung 5.2}$$

Aus diesem Grund können an den Potentialantworten hier die reinen Veränderungen der Elektrodenüberspannung durch die Konzentration beobachtet werden.

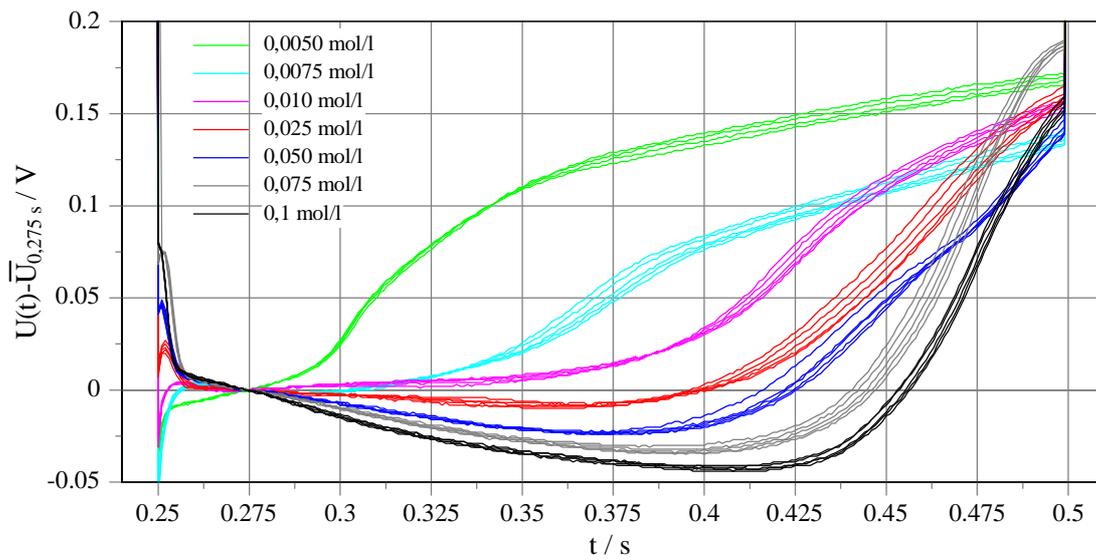
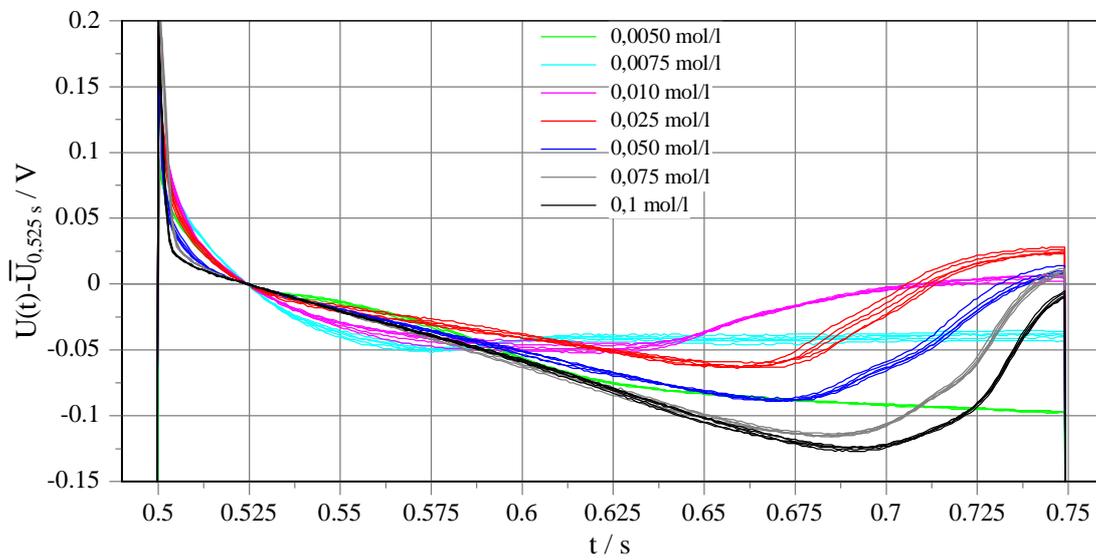
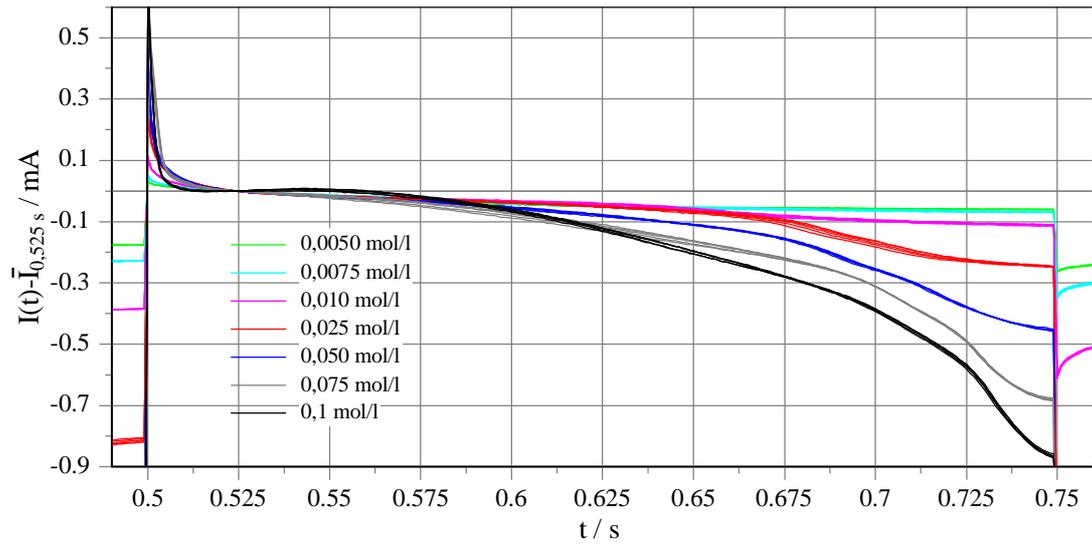
Im weiteren werden die Systemantworten der beiden Lösungen separat diskutiert.

## **NaCl-Lösungen**

Bei den NaCl-Lösungen beginnen sich die stoffspezifischen Charakteristika der Systemantworten schon ab der Konzentration von 0,01 mol/l auszubilden (s. Abb. 5.12 -5.14).

Während in der Stromantwort bei dieser Konzentration nur geringe Veränderungen zu erkennen sind, deuten sich die stoffspezifischen Verläufe in den Potentialantworten schon deutlich an (s. Abb. 5.13 und 5.14). Das Minimum und der Wendepunkt im hinteren Bereich der Potentialantworten verschieben sich für höhere Konzentrationen zu längeren Zeiten. Der hintere Bereich der Einzelpulse wird durch die chemische Veränderung des Phasenbereichs der Elektrode dominiert. Durch die größer werdende Ionendichte mit entsprechend höherem Ladaungsaustausch wird die chemische Zusammensetzung des Phasenbereichs der Elektrode mit zunehmender Konzentration immer stärker umgewandelt, und es bilden sich immer stärker die stoffspezifischen Charakteristika der Systemantworten aus.

Im vorderen Bereich der Systemantworten bilden sich bei den NaCl-Lösungen nur untergeordnet konzentrationsabhängige Charakteristika aus.



**Abb. 5.12-5.14:** 2 Hz Systemantworten von NaCl-Lösungen für verschiedene Konzentrationen. Mit zunehmender Konzentration bilden sich immer deutlichere Charakteristika in den Systemantworten aus. **Oben:** Stromantwort (3. Puls). **Mitte:** kathodische Potentialantwort (3. Puls). **Unten:** anodische Potentialantwort (2. Puls).

## Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen

Bei den Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen bilden sich erst ab der Konzentration von 0,025 mol/l stoffspezifische Charakteristika in den Systemantworten aus (s. Abb. 5.15 – 5.17). Die Systemantworten aller Konzentrationen werden durch die Verarmungserscheinungen im Phasenbereich der Elektroden sehr stark dominiert. Im mittleren und hinteren Bereich der Einzelpulse bilden sich keine stoffspezifischen Charakteristika<sup>1</sup> aus. Der Nettostrom nimmt innerhalb der Einzelpulse stark ab und konvergiert am Ende der Einzelpulse in den Diffusionsgrenzstrom<sup>2</sup> (s. Abb. 5.15).

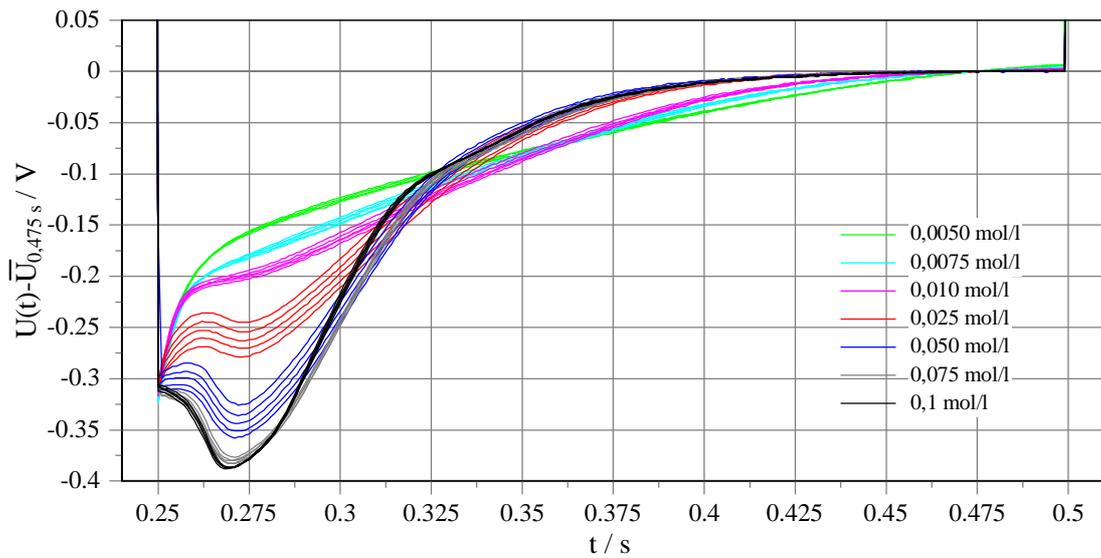
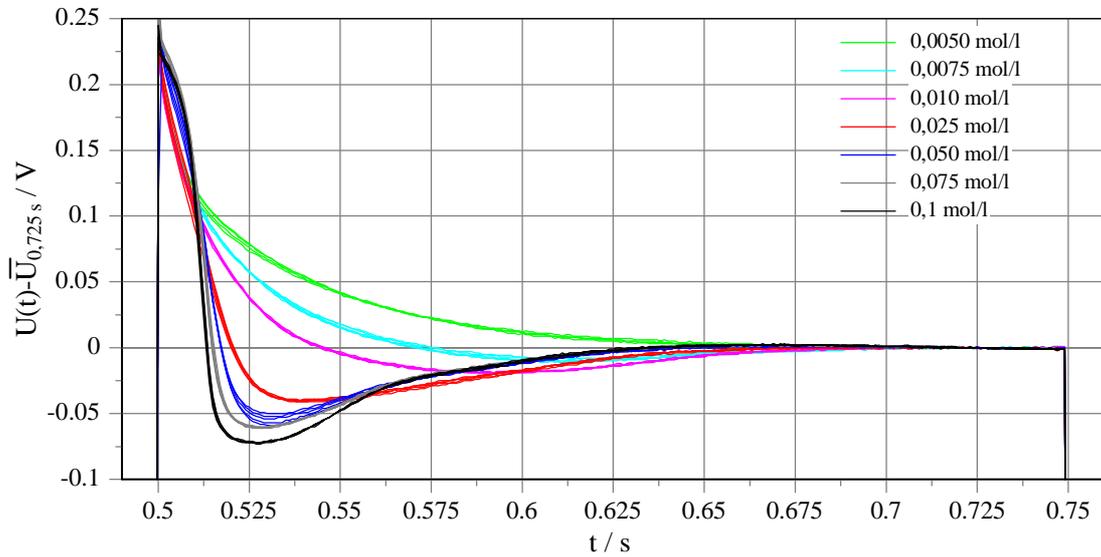
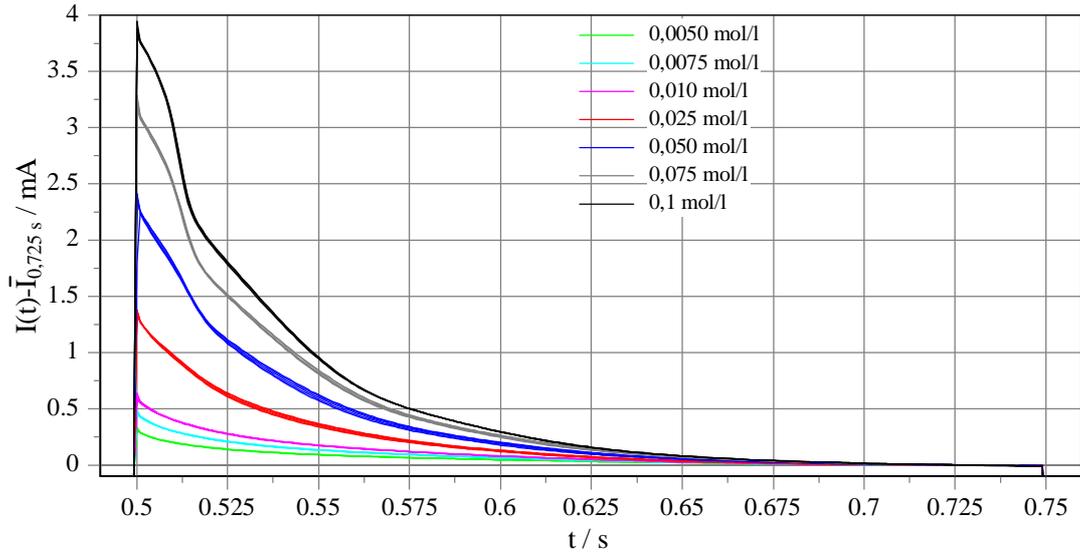
Die Charakteristika der Systemantworten dieser Lösungen werden im wesentlichen durch die Rückreaktionen der durch den vorherigen Puls entstanden chemischen Produkte dominiert. Sie bilden sich deshalb im vorderen Bereich der Einzelpulse aus. Hier ist bei allen Systemantworten zu erkennen, dass die Position der Wendepunkte nahezu unabhängig von der Konzentration ist. Die Minima der Potentialantworten wandern mit zunehmender Konzentration leicht nach vorne.

Bei beiden Lösungen sind die charakteristischen Größen der Systemantworten erwartungsgemäß nicht linear von der Konzentration abhängig. Dennoch ist es möglich, durch die Charakteristika der Systemantworten die Lösungen ab der Konzentration von 0,025 mol/l zu unterscheiden. Der Konzentrationsbereich, ab dem sich deutliche Charakteristika in den Systemantworten ausbilden, ist unzureichend zur Unterscheidung der Stoffgruppen in gemischten Lösungen und erst recht in natürlichen Gewässern. Untersuchungen an gemischten Lösungen aus NaCl- und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Salzen zeigten auch, dass sich die Systemantworten der reinen Lösungen nicht überlagerten. In den gemischten Lösungen dominierten die Charakteristika des Chlorids die Systemantworten, und erst ab einem Mischverhältnis von 1/100 deuteten sich die Charakteristika des Sulfats in den Systemantworten an. Auch bei Gemischen aus anderen Salzen konnte nicht aus den Systemantworten der reinen Lösungen auf die Systemantworten von gemischten geschlossen werden.

---

<sup>1</sup> Der Diffusionsgrenzstrom ist natürlich auch stoffspezifisch, ermöglicht aber nur durch seinen absoluten Wert eine Aussage, was zur Unterscheidung verschiedener Stoffgruppen nicht ausreicht.

<sup>2</sup> Da die Stromantworten im hinteren Bereich der Einzelpulse verschoben wurden, konvergieren die Stromantworten aller Konzentration gegen Null. Ohne diese Verschiebung konvergieren sie gegen den Diffusionsgrenzstrom, der stark von der Konzentration abhängig ist.



**Abb. 5.15-5.17:** 2 Hz Systemantworten von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen für verschiedene Konzentrationen. Mit zunehmender Konzentration bilden sich immer deutlichere Charakteristika in den Systemantworten aus. **Oben:** Stromantwort (3. Puls). **Mitte:** kathodische Potentialantwort (3. Puls). **Unten:** anodische Potentialantwort (2. Puls).

## Ergebnis

Die Systemantworten sind nicht linear von der Konzentration des Elektrolyten abhängig. Mit zunehmender Konzentration bilden sich immer deutlichere Charakteristika in den Systemantworten aus. Erst ab der Konzentration von 0,01 mol/l wird es möglich, die Salzlösungen zu unterscheiden.

### 5.3 Systemantworten bei unterschiedlichen Kationen in Chlorid- und Nitratlösungen

In Kapitel 5.1 wurden die Ergebnisse unterschiedlicher Natriumsalzlösungen dargestellt, und es konnte gezeigt werden, dass sich für die anionischen Bestandteile der Elektrolytlösungen stoffspezifische Charakteristika in den 2 Hz-Systemantworten ausbildeten. Im weiteren soll der Einfluss der Kationen auf die Charakteristika der Systemantworten untersucht werden.

#### Versuchsdurchführung

Es wurden Lösungen verschiedener Chlorid- ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{CaCl}_2$ ) und Nitratsalze ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$ ) der Konzentration 0,05 mol/l ausgewählt.

Die elektrolytischen Leitfähigkeiten der Lösungen, insbesondere die der Chloride, sind trotz gleicher Konzentration sehr unterschiedlich, weshalb die Stromantworten mit ihren elektrolytischen Leitfähigkeiten durch Division normiert ( $\frac{I(t)}{\kappa}$ ) wurden. Dadurch können die Charakteristika der Systemantworten besser bewertet werden. In den Abbildungen werden nur Ausschnitte aus den 2 Hz-Systemantworten dargestellt.

#### Systemantworten für verschiedene Kationen

Die Charakteristika der Systemantworten bei allen Pulsfrequenzen sind unabhängig vom Kation<sup>1</sup> der Lösungen (s. Abb. 5.18 – 5.23). Die Theorie lässt erwarten, dass die Systemantworten bei Elektrolytlösungen aus Alkali- und Erdalkalimetallen nur untergeordnet vom Kation abhängig sind, da diese mit einer Pulsspannung von  $\pm 1$  V nur in sehr geringem Maße elektrochemisch zu reduzieren sind. Die Gleichgewichtspotentiale der Kationen sind kleiner als  $-2.7$  V (s. Tab. 5.1), weshalb sehr viel größere Pulsspannungen benötigt werden, damit sie sich relevant am Ladungsaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt beteiligen können.

---

<sup>1</sup> Mit Kation sind hier und im weiteren nur die Kationen der Alkali- und Erdalkalisalze gemeint.

**Tabelle 5.1:** Zusammenstellung der Gleichgewichtspotentiale von Alkali- und Erdalkalimetallen gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode ( $E_{\text{NH}}^0$ ) und Ag/AgCl-Referenzelektrode ( $E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ ) [24].

Reaktionsgleichung	$E_{\text{NH}}^0$ [V]	$E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ [V]
$\text{Ca}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-3,80	-4,02
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87	-3,09
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04	-3,26
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93	-3,15
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71	-2,93

Die Ladungen an der Kathode werden im wesentlichen durch die elektrochemische Reduktion des Wassers ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ) und die Elektrodenreaktionen der Metall/Metallsalz-Elektrode ( $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$  bzw.  $\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$ ) ausgetauscht (s. Kap. 2.2.3).

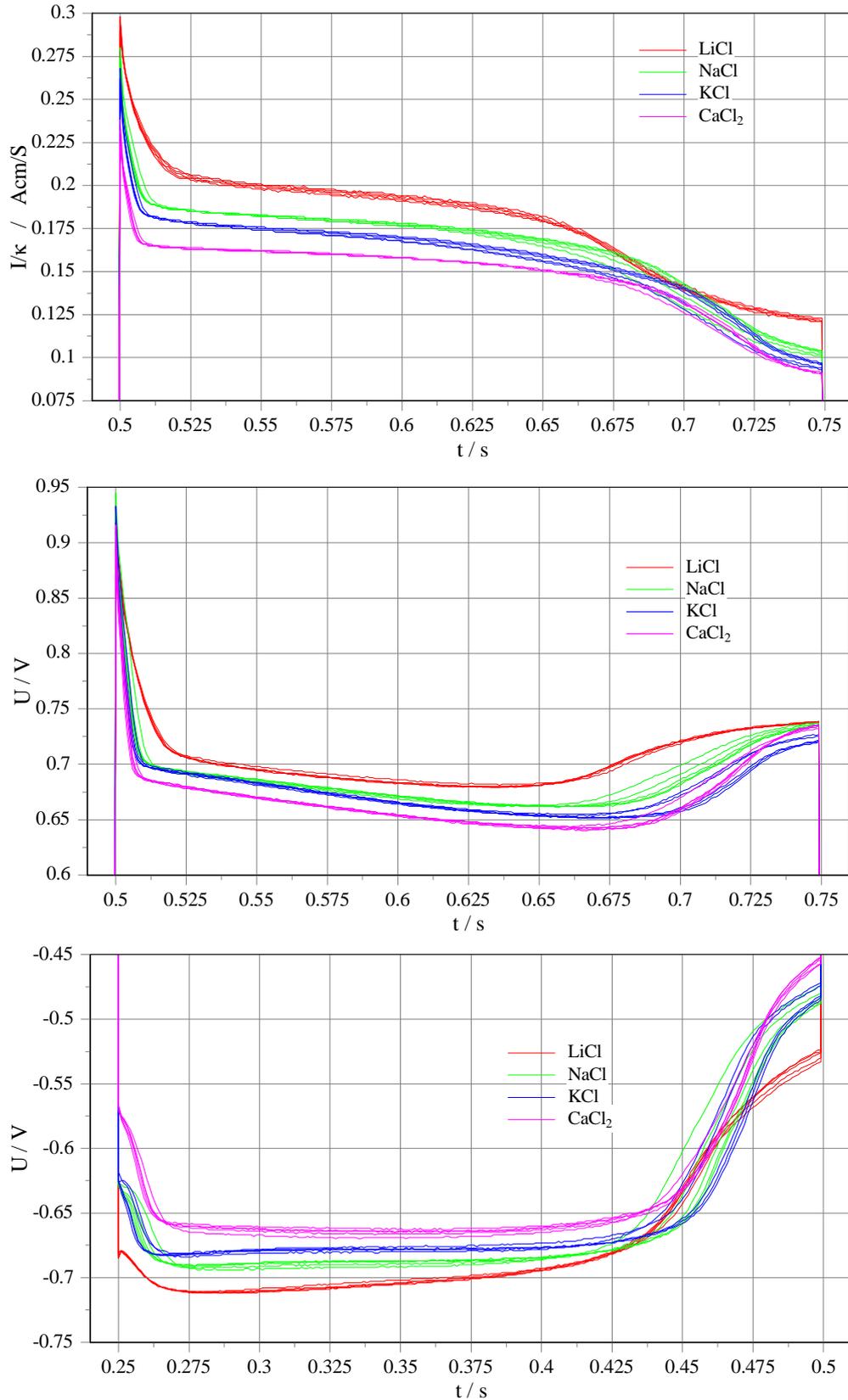
Außerdem müssen die stark hydratisierten Kationen zuerst ihre Hydrathülle überwinden, bevor sie sich am Ladungsaustausch beteiligen können (s. Kap. 2.1.2).

Im weitem werden die Systemantworten der Chloride und Nitrate separat diskutiert.

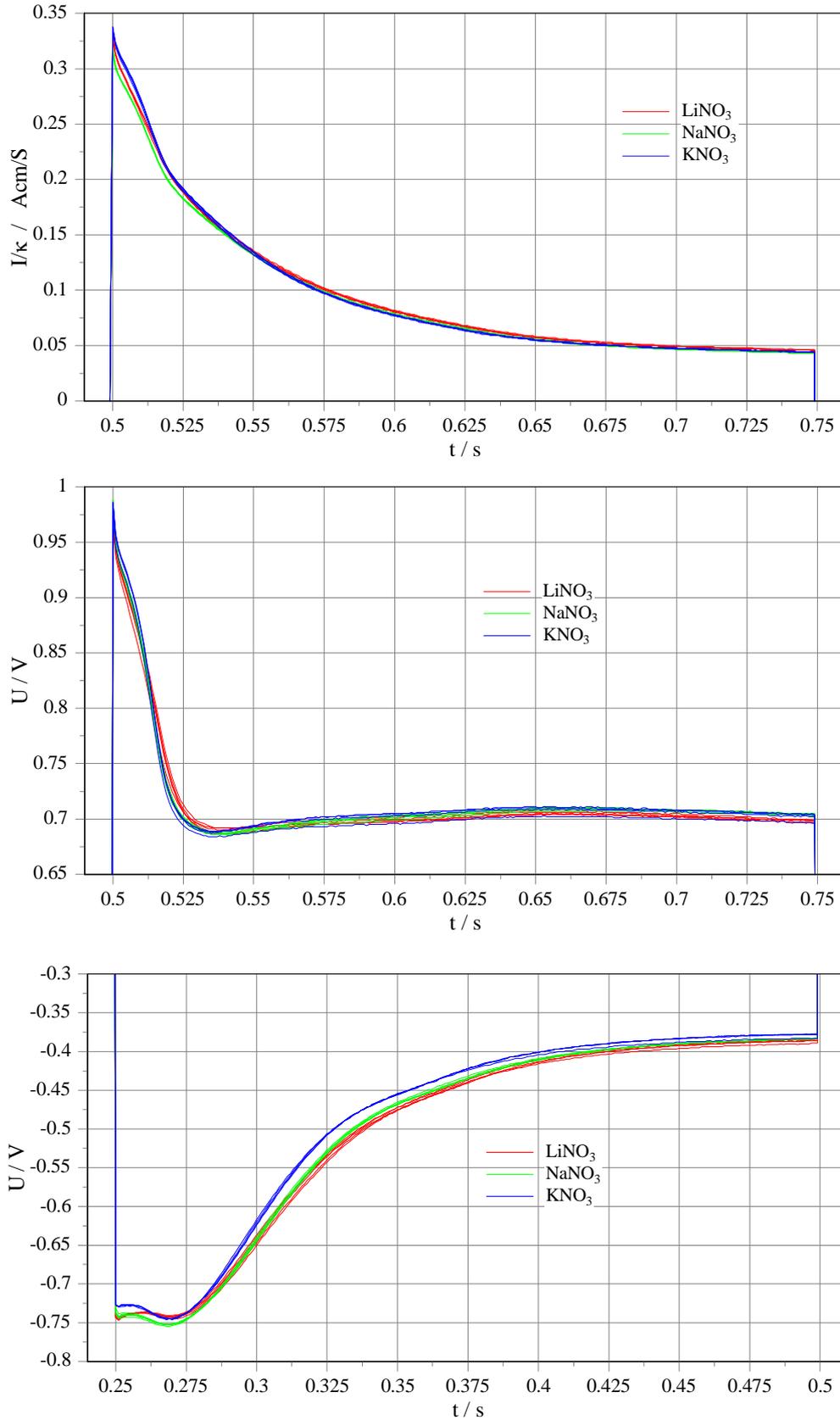
### Chloridsalzlösungen

Die Charakteristika der Systemantworten werden bei den Chloridsalzlösungen durch das Anion dominiert (s. Abb. 5.18 - 5.20). Die spezifische Leitfähigkeit der Chloride nimmt in der Reihenfolge LiCl, NaCl, KCl und  $\text{CaCl}_2$  zu (s. Anhang). Mit zunehmender Leitfähigkeit bilden sich auch immer deutlichere Charakteristika in den Systemantworten aus, da durch den größeren Nettostrom mehr Ladungen ausgetauscht werden, also die Verarmung der elektrochemisch aktiven Komponenten größer wird<sup>1</sup>. Dieses Verhalten ist an den Potentialantworten (s. Abb. 5.19 und 5.20) minimal deutlicher zu erkennen als an den Stromantworten (s. Abb. 5.18). Unabhängig von diesen Unterschieden in den Charakteristika der Systemantworten wird das elektrochemische Verhalten durch das Anion der Lösung dominiert, und im weiteren als unabhängig vom Kation angenommen.

<sup>1</sup>  $\text{CaCl}_2$  sei bei dieser Argumentation ausgeschlossen, da deren Chloridkonzentration doppelt so groß ist wie die der anderen Lösungen.



**Abb. 5.18-5.20:** Systemantworten der 2 Hz Pulsfrequenz für verschiedene Lösungen von Chloridsalzen der Konzentration 0,05 mol/l. Die Charakteristika der normierten Stromantworten (oben) und der Potentialantworten (Katode mittlere Abbildung., Anode untere Abbildung) sind unabhängig vom Kation der Lösungen.



**Abb. 5.21-5.23:** Systemantworten der 2 Hz Pulsfrequenz für verschiedene Lösungen von Nitratsalzen der Konzentration 0,05 mol/l. Die Charakteristika der normierten Stromantworten (oben) und der Potentialantworten (Katode mittlere Abbildung., Anode untere Abbildung) sind unabhängig vom Kation der Lösungen.

## **Nitratsalzlösungen**

Auch die Systemantworten der Nitratsalze sind unabhängig vom Kation der Lösungen (s. Abb. 5.21 - 5.23). Die spezifischen Leitfähigkeiten der Alkalisalzlösungen aus  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  unterscheiden sich nur um  $0,2 \text{ mS/cm}$  (s. Anhang), weshalb die Systemantworten nicht durch Effekte, die aus unterschiedlichen Nettoströmen resultieren, beeinflusst werden. Es bilden sich keine Unterschiede in den Systemantworten aus, die aus den verschiedenen Kationen resultieren. Die scheinbar geringere Streuung der fünf Messungen bei den Nitratsalzlösungen liegt in der unterschiedlichen Skalierung der Abbildungen begründet.

## **Ergebnis**

Bei den dargestellten Ergebnissen zeigte sich, dass bei der Pulsspannung von  $\pm 1 \text{ V}$  die Charakteristika der Systemantworten nicht durch das Kation beeinflusst werden. Deshalb können diese Salzlösungen nicht durch die Systemantworten unterschieden werden. Bei Lösungen mit anderen Kationen wie z.B.  $\text{NH}_4^+$  oder bei starken Säuren kann unter Umständen das Kation die Systemantworten stark beeinflussen, wodurch dann auch kationische Komponenten einer Lösung möglicherweise differenziert werden könnten.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten elektrochemische Grundlagenuntersuchungen an neuartigen Ag/AgCl-Elektroden durchgeführt werden. In dem in der Einleitung beschriebenen Verbundprojekt wurden neue Ag/AgCl-Elektroden entwickelt. Hierfür kam ein bisher nicht genutztes Herstellungsverfahren zur Anwendung, bei dem durch Siebdrucktechniken Elektroden aus Polymer- und Dickfilmpasten hergestellt wurden (s. Kap. 3.1.1). In ersten Untersuchungen zeigte sich, dass von allen untersuchten Materialien lediglich drei für eine engere Wahl als sinnvoll erschienen. Von diesen drei Materialien wiederum erwies sich eine Ag/AgCl-Paste aus einem organischen Polymer als am geeignetsten (s. Kap. 3.1.4). Die elektrochemischen Eigenschaften der Ag/AgCl-Elektroden waren sehr gut reproduzierbar, und das Füllmaterial der Paste hatte keinen Einfluss auf die Sensorcharakteristik. Getestet wurde der Sensor durch das in der Elektrochemie anerkannte Messverfahren der Impedanzspektroskopie. Es konnte dadurch eindrucksvoll die Möglichkeit aufgezeigt werden, Salzlösungen anhand ihrer komplexen Widerstände mit diesem Sensor zu identifizieren (s. Kap.4.1).

Als neue Messmethode wurde an diesen Elektroden ein zeitlich hochauflösendes Verfahren eingeführt, mit dem die Systemantworten von bipolaren Pulsanregungen untersucht werden konnten (s. Kap. 3.5). Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode liegt in den typischen Antwortzeiten von wenigen Minuten im Gegensatz zur konventionellen Impedanzspektroskopie, die üblicherweise Stunden dauert. Dafür wurde ein Messplatz realisiert, mit dem die äußeren Parameter wie Pulsamplitude, Pulsfrequenz, Periodenanzahl, Abtastrate, Fließgeschwindigkeit etc. nahezu beliebig gewählt und die Experimente automatisiert durchgeführt werden konnten (s. Kap. 3.3 und 3.5).

Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Elektrodenoberflächen der Ag/AgCl-Elektroden durch eine geeignete Vorbehandlung irreversibel über einen elektrochemischen Prozess verändert werden können. Es wurde ein Verfahren zur Passivierung der Elektrodenoberfläche entwickelt. Bei diesem wurden die Elektroden durch Jodid elektrochemisch vorbehandelt (Jodierung). Dadurch konnte das Elektrodensystem auch in stark alkalischen und nitrathaltigen Lösungen eingesetzt werden. Außerdem wurden durch die

Jodierung die störenden Einflüsse auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse behoben, die aus einem Memory-Effekt der Elektroden resultieren (s. Kap. 4.2.4).

Bei methodischen Voruntersuchungen mit geringen Pulsfrequenzen zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Systemantworten von der Fließgeschwindigkeit der Elektrolytlösung. Die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten wurde dabei im Nahbereich der Elektroden so stark verändert, dass diese in Bereiche mit relevanter Fließgeschwindigkeit hineinreichte. Es wurde durch Veränderung des Messsystems (Integration einer stabilisierten Schlauchpumpe in den Messaufbau) dafür Sorge getragen, dass bei allen Experimenten mit definierter Strömungsgeschwindigkeit gemessen werden konnte (s. Kap. 4.2.2).

Es zeigte sich außerdem, dass die zeitlichen Verläufe der Systemantworten stark von der Amplitude der aufgeprägten Pulsfolge abhängig sind. Bei Pulsamplituden von  $\pm 1$  V werden mit den neuartigen Ag/AgCl-Elektroden zahlreiche elektrochemische Prozesse angeregt. Dabei entstehen deutlich identifizierbare Charakteristika in den Systemantworten, die eine Unterscheidung verschiedener Stoffgruppen ermöglichen (s. Kap. 4.2.3).

Der wesentliche Schwerpunkt im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit lag in den Untersuchungen, ab welchen Pulsfrequenzen charakteristische Systemantworten, die eine Unterscheidung verschiedener Stoffgruppen ermöglichen, überhaupt entstehen. Dabei wurde deutlich, dass bei hohen Pulsfrequenzen größer 100 Hz die Systemantworten zwar durch die elektrochemischen Eigenschaften der gelösten Ionen beeinflusst werden; sich aber keine Charakteristika in den Systemantworten für eine eindeutige Unterscheidung der Lösungen ausbilden. Mit abnehmender Pulsfrequenz wurden die Systemantworten immer charakteristischer, bis bei einer Pulsfrequenz 2 Hz zeitliche Verläufe entstanden, die eine deutliche Unterscheidung von Stoffgruppen sogar in einem automatisierten Messablauf zulassen (s. Kap. 5.1).

Neben diesen Experimenten zur Pulsfrequenz wurden die Veränderungen der Systemantworten in Abhängigkeit von der Konzentration bei der Pulsfrequenz 2 Hz untersucht. Es zeigte sich, dass die Systemantworten nicht linear von der Konzentration abhängen. Erst ab einer Konzentration über 0,025 mol/l bildeten sich die stoffspezifischen Charakteristika in den Systemantworten aus (s. Kap. 5.2).

Als Ausblick für weitere Untersuchungen kann festgehalten werden: Die Experimente an gemischten Lösungen haben gezeigt, dass sich deren Systemantworten nicht durch die Linearkombination der Systemantworten der reinen Lösungen darstellen lassen. Zukünftige Arbeiten sollten sich auf die komplexen Wechselwirkungen der Mischlösungen konzentrieren, damit Aussagen über Lösungen mit unbekannter Zusammensetzung getroffen werden können.

## Anhang A

**Tabelle A1:** Leitfähigkeiten der real benutzten Elektrolytlösungen. Die Messwerte wurden mit einem Taschenmessgerät der Firma WTW (LF325Ä) aufgezeichnet. Als Sensorsystem zur Leitfähigkeitsmessung wurde ein Graphitelektrodensystem, TetraCon 325, ebenfalls von der Firma WTW, eingesetzt. Die Temperatur wurde mit einem integrierten PT100 Messfühler aufgezeichnet.

Salz	Konzentration mol / l	Temperatur °C	Leitfähigkeit mS /cm	Salz	Konzentration mol / l	Temperatur °C	Leitfähigkeit mS /cm
LiCl	0,5	18,2	24,6	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5	17,9	56,4
	0,1	18,3	9,4		0,1	17,6	18,9
	0,05	18,0	1,7		0,05	17,8	10,9
	0,01	17,9	0,73		0,01	17,8	3,0
NaCl	0,5	18,1	44,5	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5	17,6	93,1
	0,1	17,9	12,4		0,1	17,8	25,8
	0,05	17,9	5,2		0,05	17,8	14,6
	0,01	18,0	1,1		0,01	17,5	3,8
KCl	0,5	17,9	56,2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	17,4	50,2
	0,1	18,0	18,3		0,1	17,5	14,2
	0,05	18,1	6,4		0,05	17,5	8,0
	0,01	17,7	1,4		0,01	17,5	1,7
CaCl <sub>2</sub>	0,5	18,1	71,7	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	17,7	77,1
	0,1	18,0	23,1		0,1	17,5	19,2
	0,05	17,6	9,8		0,05	17,6	10,2
	0,01	17,7	2,3		0,01	17,6	2,2
LiNO <sub>3</sub>	0,5	17,8	31,8	NaBr	0,5	17,5	42,5
	0,1	17,7	8,6		0,1	17,5	9,4
	0,05	17,6	4,6		0,05	17,3	5,7
	0,01	17,7	1,2		0,01	17,4	1,3
NaNO <sub>3</sub>	0,5	17,7	38,5	KBr	0,5	17,6	57,8
	0,1	17,5	9,7		0,1	17,4	12,6
	0,05	17,5	4,8		0,05	17,5	6,5
	0,01	17,7	1,2		0,01	17,6	1,6
KNO <sub>3</sub>	0,5	17,6	47,3	NaI	0,5	17,7	39,0
	0,1	17,5	10,3		0,1	17,6	10,8
	0,05	17,5	5,0		0,05	17,4	6,1
	0,01	17,6	1,3		0,01	17,6	1,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	17,8	56,8	KI	0,5	17,6	48,5
	0,1	17,6	15,7		0,1	17,4	12,3
	0,05	17,6	8,6		0,05	17,5	8,4
	0,01	17,8	2,0		0,01	17,6	2,0
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	18,0	79,1				
	0,1	17,9	19,8				
	0,05	17,7	10,4				
	0,01	17,7	2,5				

## Anhang B

Abschätzung der Volumen und daraus resultierender Höhen über den Arbeitselektroden, die innerhalb eines Einzelpulses elektrochemisch umgewandelt werden können.

Anzahl der Ladungen, die innerhalb eines Einzelpulses maximal ausgetauscht werden können:

$$N = \frac{Q}{e^-} = \frac{I \cdot t_{\text{Einzelpuls}}}{e^-}$$

$t_{\text{Einzelpuls}}$  : Länge eines Einzelpulses

$$e^- = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Teilchendichte  $\rho$  eines Ions in der Salzlösung bei der Konzentration  $c$ :

$$\rho = c \cdot N_A$$

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Maximales Volumen der Lösung in dem alle Ionen umgewandelt werden könnten:

$$V = \frac{N}{\rho} = \frac{I \cdot t_{\text{Einzelpuls}}}{c \cdot N_A \cdot e^-}$$

Höhe über den Arbeitselektroden der Fläche  $A$  die davon betroffen sein könnte:

$$h = \frac{V}{A} = \frac{I \cdot t_{\text{Einzelpuls}}}{A \cdot c \cdot N_A \cdot e^-}$$

### 1. Abschätzung:

Vor.: Pulsfrequenz 1000 Hz, Konzentration 0,05mol/l, mittlerer Strom 0,8mA, Fläche einer Arbeitselektrode 4,5mm<sup>2</sup>

$$V \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$$

$h \approx 18 \text{ nm} \Rightarrow$  Nur kleine Bereiche über der Elektrodenoberfläche können umgeladen werden, da die Höhe geringer als die Durchmesser der Ionen ist.

### 2. Abschätzung:

Vor.: Pulsfrequenz 2 Hz, Konzentration 0,05mol/l, mittlerer Strom 0,8 mA, Fläche einer Arbeitselektrode 4,5mm<sup>2</sup>

$$V \approx 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$$

$h \approx 9 \mu\text{m} \Rightarrow$  große Bereich über den Elektroden können umgeladen werden.

## Literatur

- [1] J. Lozán, H. Kausch, *Warnsignale aus Flüssen und Ästuaren*, Blackwell Wissenschaftsverlag, Berlin, Wien (1996)
- [2] R. Pott, D. Remy, *Gewässer des Binnenlandes*, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart (2000)
- [3] Laura Sigg, Werner Stumm, *Aquatische Chemie: eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*, 4. Auflage, Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, B.G. Teubner, Stuttgart (1996)
- [4] J. Lozán, R. Lampe, W. Matthäus, E. Rachor, H. Ruhmor, H. Weternhagen, *Warnsignale aus der Ostsee*, Blackwell Wissenschaftsverlag, Berlin, Wien (1996)
- [5] John O'M. Bockris, Amulya K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry Volume 1*, Plenum Press, New York, (1970)
- [6] H. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 3. Auflage, Weinheim (1998)
- [7] Jiří Koryta, Jiří Dvořák, Vlasta Boháčková, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Springer-Verlag, Wien, New York, (1975)
- [8] Rudolf Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*, Teubner Verlag, Stuttgart (1998)
- [9] A. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Verlag Walter de Gruyter & Co. , 101. Auflage, 34. Edition, Berlin (1995)
- [10] Christen, *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Verlag Sauerländer AG, Frankfurt am Main (1988)
- [11] Peter W. Adkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1996)

- [12] W. Stumm, J. Morgan, *Aquatic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1996)
- [13] Wolfgang Forker, *Elektrochemische Kinetik*, Akademie-Verlag Berlin, (1989)
- [14] Hans-Peter Boll, *Untersuchungen an Platin in chloridhaltiger, wässriger Lösung mit störungsförmig durchgeführten Polarogrammen*, Dissertation der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1991)
- [15] John O'M. Bockris, Amulya K. N. Reddy, *Modern Elektrochemistry Volume 2*, Plenum Press, New York, (1970)
- [16] G. Kortüm, W. Braun, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 5. Auflage, (1972)
- [17] K. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen Heidelberg, (1961)
- [18] Ed. J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1987)
- [19] W. Meißner, *Eine Methode der Messung und Auswertung von Impedanzspektren an Elektroden, angewandt auf die Kinetik der anodischen Oxydation von Silber in alkalischen Lösungen*, Dissertation der Universität Erlangen-Nürnberg (1974)
- [20] J. Bockris, S. Kahn, *Surface Electrochemistry, A Molecular Level Approach*. Plenum Press, New York 1993
- [21] John O'M. Bockris, Shahed U.M. Khan, *Quantum Elektrochemistry*, Plenum Press, New York, London (1979)
- [22] W. Nernst, *Theoretische Chemie*, 8.-10. Auflage, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart (1921)

- [23] G. Kortüm, H. Lachmann, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach Florida, Basel. Verlag Vabdehboeck & Ruprecht, Göttingen, 1981
- [24] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*. Verlag CRC Press, Inc. Boca Raton, 67. Edition, Florida (1987)
- [25] A.I. Levin, *Electrochemistry of non Ferrous Metals*, Aspect Publishing, London, (1990)
- [26] W. Forker, *Elektrochemische Kinetik*, Akademie-Verlag, Berlin (1989)
- [27] H. Haase, *Elektrochemische-Stripping-Analyse*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1996)
- [28] J. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, *Physical Chemistry of Elektrolyte Solutions*, Darmstadt, New York (1999)
- [29] Karl Cammann, *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1973)
- [30] B. Dümcke, *Untersuchungen zur Stromdichte an Meerwasserelektroden verschiedener Form und Größe*, Diplomarbeit der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1996)
- [31] T. Riley, A. Watson, *Polarography and Other Voltametric Methods*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1987
- [32] J.-S. Yoo, S.-M. Park, *An Electrochemical Impedance Measurment Technique Employing Fourier Transform*, Analytical Chemistry, 72, 2035, (2000)
- [33] Wolfgang Buchberger, *Elektrochemische Analyseverfahren*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin (1998)

- [34] Sophocles J. Orfanidis, *Introduction to Signal Processing*, Prentice Hall International, Inc., New Jersey (1996)
- [35] T. Knutz, *Untersuchungen zur Mehr-Parameterbestimmung mit speziellen Elektroden 2. Art*, Dissertation der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1990)

Ich danke Herrn Prof. Koske für die Betreuung der vorliegenden Arbeit.

Danke:

Stefan, Arne, Detlef, Bodo;

Katharina, Paula, Marianne, Rainer, Herrn Fahrn, Tim, Nicola, Anke, Thorsten,  
Carsten, Ralf, Tobias M., Frau Bley, Herrn Koch, Hannes, Jona, Klaus, Sabine, Jasper,  
Norbert, Frau Schwethelm, Anneke, Michael.

Die Arbeit wurde vom BMBF gefördert (MEC-03F0219B).

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt habe und dabei als Hilfsmittel nur die genannten Quellen benutzt habe.

Des weiteren versichere ich, dass die vorliegende Dissertation weder ganz, noch zum Teil bei einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt wurde.

Kiel, Oktober 2001

## TOBIAS BOEHME

### PERSÖNLICHE INFORMATION

---

- Familienstand: ledig,
- Kinder: Paula Mühlich
- Staatsangehörigkeit: deutsch
- Geburtsdatum: 04.05.1967
- Geburtsort: Münster/Westfalen
- Eltern: Dr. Rainer Boehme, Marianne Boehme geb. Brachvogel

### SCHULAUSBILDUNG

---

- 1973 - 1975    Grundschule Dahn/Pfalz
- 1975 – 1978    Diesterweg Grundschule Worms
- 1978 – 1987    Rudi-Stephan-Gymnasium Worms
- Abitur 1987

### ZIVILDIENTST

---

September 1987 – April 1989    Zivildienst

### UNIVERSITÄTSAUSBILDUNG

---

- 1989 – 1991    Universität zu Köln
- 1989 Lehramt Englisch/Pädagogik  
1989 – 1991 Physik
- 1991 Vordiplom Physik
- 1991 – 2001    Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
- 1991 – 1996 Physik und Ozeanographie  
1996 – 2001 Magister Wissensch. Geschichte,  
Sportwissenschaften und Geographie
- 1996 Abschluss als Diplom-Physiker

### WEITERE BERUFSTÄTIGKEITEN

---

- 1996 – 1998    Praktika in den Bereichen Bootsbau und baubiologischem Hausbau, Werksverträge am IEAP der Universität Kiel
- 1998 – 2001    Wissenschaftlicher Mitarbeiter am FTZ-Westküste