

179. Über die Phasengrenzimpedanz von anodisch polarisierten Nickelelektroden

von L. F. Trueb, G. Trümpler und N. Ibl¹⁾

(19. VI. 61)

1. Einleitung

Von verschiedenen Autoren²⁻⁵⁾ ist gezeigt worden, dass sich die Messung der Phasengrenzimpedanz zur Untersuchung von Elektrodenprozessen gut eignet. Zur Darstellung der Versuchsergebnisse haben u. a. BREITER, KNORR und Mitarbeiter als Äquivalentschaltbild der Phasengrenze Metall/Elektrolyt ein in Serie mit dem Elektrolytwiderstand liegendes Parallel-RC-Glied benützt; die Kapazität setzt sich dabei aus der Doppelschicht- und Pseudokapazität zusammen, während der Ohm'sche Anteil durch die Hemmung der elektrochemischen Vorgänge und den Verlustwiderstand der Doppelschichtkapazität bedingt ist. Das Verhalten der Elemente der Phasengrenzimpedanz in Funktion der Polarisationsspannung lässt sich in gewissen Fällen mit den Ansätzen von GRAHAME⁶⁾ weitgehend quantitativ beschreiben; an wasserstoffbespülten Edelmetallelektroden (Pt, Rh, Ir usw.) konnten BREITER und Mitarbeiter⁴⁾ die relativen Anteile von H-Adsorption, H₂-Diffusion und H⁺-Entladung bestimmen. Entsprechend der Theorie von GRAHAME⁶⁾ bewirkt die Adsorption von Wasserstoff eine sehr grosse Pseudokapazität von einigen Tausend $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Wesentlich verschieden ist die Situation in Bezug auf Sauerstoff; die beobachteten Kapazitätswerte sind für Platin um ca. einen Faktor 10 geringer, was nach BECKER & BREITER⁵⁾ auf eine starke Bindung an das Metall zurückzuführen ist. Die Wirkung selbst von sehr kleinen Frequenzen besteht nur in der Beeinflussung der Ionendoppelschicht⁷⁾. An Iridium sind die Verhältnisse umgekehrt⁴⁾: die sehr grosse Pseudokapazität deutet auf lockere Bindung von Sauerstoff hin, welcher viel reaktionsfähiger ist als bei Platin. Besonders interessant ist der Befund beim Eisen: unmittelbar vor Einsetzen der Passivität ist eine auf Sauerstoffadsorption zurückzuführende, sehr grosse Pseudokapazität vorhanden; im fertig ausgebildeten Passivzustand sinkt diese Kapazität auf den Betrag der Doppelschichtkapazität (einige $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), was auf eine starke

¹⁾ Der Dissertation von L. F. TRUEB entnommen (Diss. ETH, Zürich 1960, Prom. Nr. 3069).

²⁾ H. GERISCHER, Z. physikal. Chem. 198, 286 (1951), 201, 55 (1952); Z. Elektrochem. 55, 98 (1951); K. J. VETTER, Z. physikal. Chem. 199, 285 (1952); J. LLOPIS, J. FERNANDEZ-BIARGE & M. PÉREZ FERNANDEZ, Electrochim. Acta 7, 130 (1959).

³⁾ K. FRANCKE, C. A. KNORR & M. BREITER, Z. Elektrochem. 63, 226 (1959); M. BREITER, K. HOFFMANN & C. A. KNORR, *ibid.* 61, 1168 (1957).

⁴⁾ M. BREITER, H. KAMMERMAIER & C. A. KNORR, Z. Elektrochem. 60, 37, 119, 454 (1956).

⁵⁾ M. BECKER & M. BREITER, Z. Elektrochem. 60, 1080 (1956).

⁶⁾ D. C. GRAHAME, J. electrochem. Soc. 99, 370 C (1952).

⁷⁾ B. ERSCHLER & M. PROSKURNIN, Acta physicochim. UdSSR. 6, 195 (1937); B. ERSCHLER, Acta physicochim. UdSSR. 7, 397 (1937).

Bindung des wahrscheinlich sekundär zum Oxid umgewandelten Sauerstoffes hindeutet. In Bezug auf die Phasengrenzimpedanz von Nickelanoden ist in der Literatur sehr wenig Material vorhanden. In der Arbeit von OKAMOTO⁸⁾, welcher das gleiche Ersatzschaltbild wie BREITER⁴⁾ verwendet, figurieren Resultate mit 1000 Hz von 0 mV aus gemessen. Bei dieser Frequenz ist jedoch die Wechselwirkung mit eventuell adsorbierten Stoffen sehr gering, da diese umso deutlicher offenbar wird, je tiefer die Messfrequenz ist.

2. Experimenteller Teil

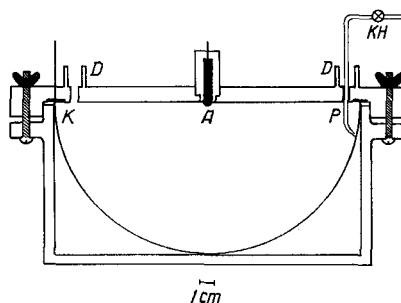
2.1. *Zellenkonstruktion.* Das Kernproblem der Messung des Anodenpotentials ist der Spannungsabfall im Elektrolyten zwischen der untersuchten Elektrode und der Potentialsonde (Koeffizient iR). Sowohl Reduktion von R (Kapillare an der Anode), wie Elimination von i (Unterbrechermethode) sind mit Nachteilen behaftet. Als gangbarer Ausweg blieb die Messung von iR und die nachfolgende Korrektur des gemessenen Potentials um diesen Betrag. Der durch die Zelle fließende Strom i kann leicht und mit guter Präzision ermittelt werden; anders jedoch verhält es sich mit dem Widerstand.

Die Forderung nach einem genau bekannten Abstand Anode-Sonde wird am ehesten durch Placieren derselben an der Kathode erfüllt, was auch das Problem der Abschirmung eliminiert. R wird somit gleich dem Widerstand des Elektrolyten, welcher jedoch nur bei einem symmetrischen Aufbau einfach berechnet werden kann. Abgesehen von den Übergangswiderständen an der Phasengrenze Anode/Elektrolyt und Kathode /Elektrolyt ist der Zellenwiderstand nur durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Geometrie der Zelle bestimmt. Als beste Lösung ergab sich eine kugelförmige Zelle. Die Oberfläche der Kathode musste gegenüber derjenigen der Anode gross sein, um möglichst geringe kathodische Polarisation und vernachlässigbare Phasengrenzimpedanz Kathode/Elektrolyt zu erreichen.

Mit den Ansätzen $l = dr$ und $q = 4 \pi r^2$ ergibt sich in diesem Falle:

$$R = \frac{\rho}{4 \pi} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} = \frac{\rho}{4 \pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Wird der Radius der äusseren Kugel (r_2) gegenüber demjenigen der inneren (r_1) gross, so nähert sich R dem Grenzwert $\rho/4 \pi r_1$ ($\rho =$ spez. Widerstand). Der Widerstand eines zwischen zwei Kugeln eingeschlossenen Mediums hängt also in diesem Falle nur vom Radius der kleinen Kugel ab. Der grösste Teil des Widerstandes liegt in einer Kugelschale, in welche die kleine Kugel konzentrisch eingebettet ist und deren Radius $\sim 10 r_1$ beträgt.



Figur 1. Halbkugelförmige Elektrolysezelle mit konzentrischer Elektrodenanordnung
A = Anode, K = Kathode, D = Durchführungen, P = Potentialsonde, KH = Karlsruhe-Hahn

Wegen der technischen Schwierigkeiten, die sich im Falle der kugelförmigen Zelle stellen, wurde eine halbkugelförmige Zelle nach Fig. 1 gebaut. Die Kathode K bestand aus einem zu einer Halbkugelschale gezogenen Reinnickelblech von 20 cm Durchmesser mit einem Inhalt von

⁸⁾ G. OKAMOTO, H. KOBAYASHI, M. NAGAYAMA & N. SATO, Z. Elektrochem. 62, 775 (1958).

2090 ml. Sie diente gleichzeitig als Elektrolysiergefäß und war in ein zylinderförmiges Plexiglasgefäß eingebaut; im Deckel war die in Araldit eingefasste und zu einer Halbkugel abgedrehte Anode (Durchm. 5 mm) so eingepasst, dass die beiden Halbkugeln genau konzentrisch angeordnet waren. Am Rand des Deckels waren noch Durchführungen (D) für die Kathodenzuleitung, die Potentialsonde P und ein Thermometer angebracht. Der Raum zwischen Kathode und Gefäß war mit Wasser gefüllt; die ganze Zelle war in einen Wasserthermostaten versenkt, der auf $25,0^\circ \pm 0,02^\circ$ eingestellt war. Der Elektrolytwiderstand der Zelle war gleich dem Doppelten desjenigen einer Kugelzelle, also

$$R = \frac{\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Der spezifische Widerstand ρ ergab sich aus den tabellierten Werten oder durch Messung.

Die Messung des Anodenpotentials an der Kathode und Korrektur um iR ist aber auch mit einem Nachteil behaftet: die Korrektur wird bei jeder Änderung des Stromes verschieden. Ein Konstanthalten des Potentials, was durch Änderung der Zellenspannung zu geschehen hat, ist bei rasch laufenden Vorgängen ohne automatische Hilfsmittel kaum mehr möglich.

2.2. *Messmethodik.* Eine Elektrolysezelle liefert in Bezug auf Widerstandsmessung nur zwei eindeutige Informationen: ihre Gesamtimpedanz und den zugehörigen Phasenwinkel. Jedes Ersatzschaltbild ist problematisch, weil die FARADAY-Impedanz durch kinetische Effekte bedingt ist. Sie kann in Bezug auf ihre Frequenzabhängigkeit nicht durch eine endliche RC-Kombination dargestellt werden.

Das Prinzip der Messung bestand darin, dass in Serie zur Zelle ein variabler, induktionsloser Präzisionswiderstand geschaltet wird. Am Widerstand sind Strom und Spannung in Phase; an der Zelle stellt sich eine kapazitiv bedingte Phasenverschiebung ein. Das Amplitudenverhältnis der Signale ist gegeben durch das Verhältnis vorgelegter Widerstand:Zellenimpedanz. Durch die Kenntnis des Amplitudenverhältnisses der Meßsignale, des Phasenwinkels und des Elektrolytwiderstandes ist man in der Lage, die Komponenten eines beliebigen R-RC-Modelles zu berechnen.

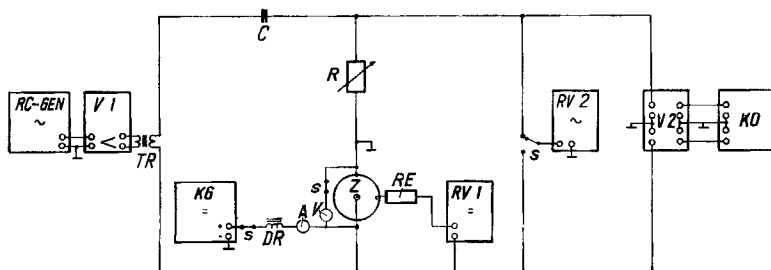


Fig. 2. Schema der Apparatur zur Messung von Impedanz und Phasenwinkel unter anodischer Polarisation

RC-GEN = RC-Generator, TR = Transformator, C = Kondensator $32 \mu\text{F}$, R = Widerstandsdekade, Z = Zelle (s. Fig. 1), V = Millivoltmeter, A = Milliampèremeter, DR = Drossel 20 Hy, KG = Stab. Gleichrichter, RE = Referenzelektrode (NKE), RV1 = Röhrenvoltmeter, RV2 = Audiofrequenzröhrenvoltmeter, V2 = Zweikanalverstärker, KO = Kathodenstrahloszillograph, s = Schalter

Das Schema der Apparatur ist auf Fig. 2 abgebildet. Die vom RC-Generator erzeugte Wechselspannung gelangt über den Breitbandverstärker V1 an den sekundär niederohmigen Transformator TR, und von dort über den Kondensator C ($32 \mu\text{F}$, BOSCH MP) zur Präzisionsdekade R (TENA, Bern), welche in Serie mit der Halbkugelzelle Z mit geerdeter Kathode geschaltet ist. Die beiden phasenverschobenen und amplitudenungleichen Signale können über einen Umschalter abwechselungsweise an das Audiofrequenzröhrenvoltmeter RV2 (HEATH, AV3) gelangen. Andererseits werden sie zwecks Phasenwinkelmessung nach der LISSAJOUS-Methode über den Zweikanalverstärker V2 phasenrein zum Oszillographen KO geführt (PHILIPS GM 3159). Der Gleichstrom wird vom stabilisierten Gleichrichter KG (GOSSEN «Konstanter») geliefert; die Zelle wird über die Drossel DR (20 Hy) und das Milliampèremeter A (HABICHT H61) gespiesen. Zur Messung des

Anodenpotentiales an der Kathode führt von dieser eine Kapillarsonde über die Referenzelektrode RE (NKE) zum Röhrenvoltmeter RV1 (KNICK «PH 16»). Die Amplitude des Prüfsignales wurde so gewählt, dass an der Zelle nicht mehr als 6 mV eff. lagen, um Fälschungen des Potentials durch FARADAY-Gleichrichtung und Verzerrungen im nichtlinearen Teil der Stromspannungskurve zu vermeiden.

2.3. *Ausführung der Versuche.* Die für jeden Versuch neu abgedrehte Anode wurde nach sorgfältigem Reinigen und Entfetten in die Zelle eingesetzt und ein Potential von ca. -50 mV (NKE) eingestellt. Durch zeitweiliges Nachregulieren dieses Potentialwertes konnte die Aktivierung durch den Anstieg des Stromes leicht verfolgt werden, bis ein konstantes Verhalten das Erreichen der diesem Potential entsprechenden vollen Aktivität anzeigte. Dieser Zustand war nach zwei Stunden praktisch immer erreicht. Die viel leichter aktivierbare P-Elektrode wurde, um einen möglichst analogen Anfangszustand zu schaffen, der gleichen Behandlung unterworfen. Nach erfolgter Aktivierung wurde die Strom-Potential-Kurve vom Ruhepotential aus stufenweise durchlaufen.

Um das Eindringen in den Oszillations- und Reaktivierungsbereich zu vermeiden, wurde vor dem kritischen Potential durch einen starken Stromstoss die Passivität herbeigeführt. Dieses Prozedere ist mit zwei Nachteilen behaftet: erstens entspricht die letzte Potentialstufe nicht dem kritischen Potential; dieses ist u. U. nicht unwesentlich positiver. Zudem liegt zwischen dem erfassten Aktiv- bzw. Passivgebiet eine Lücke. Dieses Gebiet wurde vernachlässigt, da man nach dem letzten Aktivpunkt einen eindeutig passiven Zustand ausmessen wollte. Die Erfassung des Zwischenbereiches war mit der hier angewendeten Art der Potentialkontrolle nicht möglich.

3. Messergebnisse

Es wurde die Phasengrenzimpedanz im Frequenzbereich 0,09–40 kHz von zwei Nickelanodentypen verschiedenen Reinheitsgrades gemessen. (99,96% Ni, im folgenden als Ni JM bezeichnet, und 99,5% Ni, sog. Ni P. Die Analysen finden sich bei TRÜMPLER & SAXER⁹⁾). Als Elektrolyt diente Schwefelsäure 0,2–10N; die Messung erfolgte unter stufenweise erhöhter Belastung bei konstant gehaltenem Anoden-Potential P_A vom stromlosen Zustand bis ins Passivgebiet. Alle Potentiale sind auf Normalkalomelektrode (NKE) bezogen.

3.1. *Nickel JM.* Fig. 3 zeigt den Ohm'schen und den kapazitiven Anteil der Phasengrenzimpedanz sowie die Stromdichte in Funktion des Anodenpotentials (P_A) für 0,2N Schwefelsäure. Bei 90 Hz sind die Effekte am deutlichsten ausgeprägt, wie aus den Kurvenscharen für die verschiedenen Frequenzen klar hervorgeht. Dem ersten, fast horizontalen Teil der Stromspannungskurve bis ca. -100 mV entspricht auf der kapazitiven Seite ein wenig frequenz- und potential-abhängiges Verhalten. Bei positiveren Potentialen durchläuft die Kapazität zwei Maxima bei -50 bzw. $+50$ mV. Bei 1 kHz ist das positive Maximum bereits stark verwischt; bei noch höheren Frequenzen verschwindet es völlig. Bis in die Nähe des Passivierungspotentials ist, besonders für höhere Frequenzen, nur noch ein schwaches Absinken der Kapazitätswerte zu bemerken. Im passiven Gebiet stellen sich nur wenig kleinere Kapazitätswerte als im stromlosen Zustand ein. Die Ohm'sche Komponente verläuft im ansteigenden Teil der Stromspannungskurve in grossen Zügen ähnlich der kapazitiven Komponente. Der wesentliche Unterschied liegt bei den negativen Potentialen, von wo aus ein steiles Abfallen der Widerstandswerte erfolgt. Kurz vor Eintritt der Passivität steigt der Widerstand bei 90 Hz um ca. $0,5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$; im passiven Gebiet steigt er auf ca. $180 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$. Die Kapazitätswerte von maximal $60\text{--}70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ lassen sich im Sinne der Adsorptionstheorie der Passivität in Anlehnung an die Untersuchungen

⁹⁾ G. TRÜMPLER & W. SAXER, *Helv.* 36, 1630 (1953).

von BECKER & BREITER⁸⁾ so verstehen, dass der Sauerstoff stark adsorbiert ist und somit im untersuchten Frequenzbereich fast ausschliesslich das Verhalten der Doppelschichtkapazität offenbar wird. Dieser ist jedoch ein auf Adsorptionsvorgänge hindeutender Verlauf überlagert. Das Auftreten von zwei Maxima legt es nahe, in Analogie zu den Untersuchungen von BALASCHOWA¹⁰⁾ das erste Minimum der Adsorption von Sulfat-Ionen zuzuschreiben, welche den primär vorhandenen Sauerstoff verdrängen und die Nickelauflösung somit begünstigen. Bei noch positiveren Potentialen würden die Sulfat-Ionen wieder durch neu entstandenen Sauerstoff verdrängt. Trägt man die beiden Elemente der Phasengrenzimpedanz für verschiedene Potentialwerte im aktiven und passiven Gebiet gegen $1/\sqrt{\omega}$ auf, so ist deren Verlauf bei niedrigen Frequenzen eindeutig linear (Fig. 4). Ob sich für die $C-1/\sqrt{\omega}$ -Kurven ein im Gebiet der postulierten Sauerstoffadsorption frequenzunabhängiger Grenzwert einstellt, wie dies bei FRANKE, KNORR & BREITER⁸⁾ der Fall ist, dürfte mit der hier verwendeten untersten Grenzfrequenz noch nicht eindeutig entschieden sein. Immerhin deutet die geringe Steigung zwischen 1000 und 90 Hz diese Möglichkeit an.

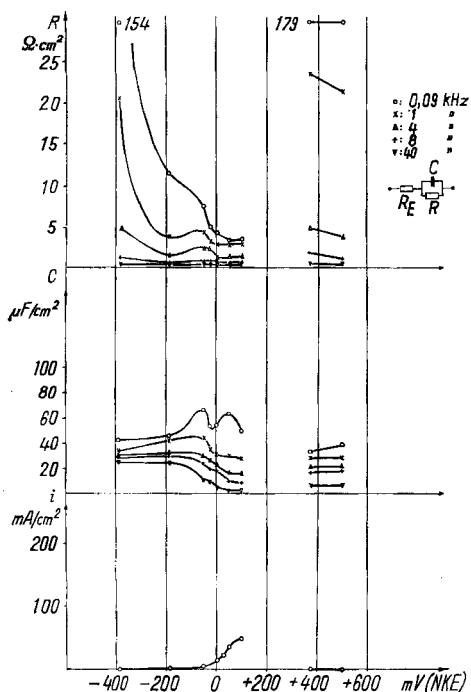


Fig. 3. Ohm'scher (R) und kapazitiver (C) Anteil der Phasengrenzimpedanz sowie Stromdichte (i) in Funktion des Anodenpotentials für Nickel JM in 0,2N Schwefelsäure bei 25°

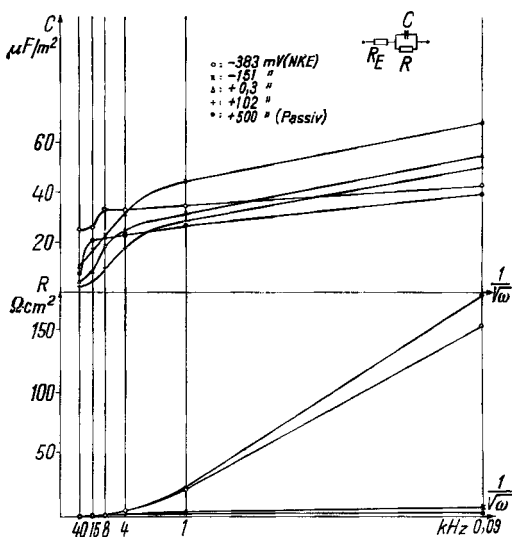


Fig. 4. C und R in Funktion von $1/\sqrt{\omega}$ für Nickel JM in 0,2N Schwefelsäure bei 25°

Bei den $R-1/\sqrt{\omega}$ -Kurven ist die anfänglich starke Potentialabhängigkeit besonders auffallend. Sobald das Potential gegenüber der Ruhelage etwas verschoben ist, sinkt R auf einen polarisations- und frequenz-unabhängigen Wert von einigen $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$

¹⁰⁾ N. BALASCHOWA, Z. physikal. Chem. 207, 304 (1957).

ab. Im Passivgebiet steigt er wieder sehr rasch knapp über den Wert beim Ruhepotential.

Fig. 5 zeigt die anodische Strom-Potential-Kurve und die Komponenten der Phasengrenzimpedanz in Abhängigkeit vom Potential und der Frequenz für Nickel JM in 1N Schwefelsäure. In diesem Elektrolyten weist die Elektrode gegenüber der 0,2N-Säure eine um einen Faktor 6 erhöhte Aktivität auf, was sich durch ein steiles Ansteigen der Strom-Potential-Kurve bei wesentlich negativeren Potentialen bemerkbar macht. Bei 90 und 1000 Hz sind wieder zwei Kapazitätsmaxima vorhanden, wobei dasjenige bei + 50 mV mit steigender Frequenz verschwindet und sich das andere bis 8 kHz zu positiveren Potentialen verschiebt. Im passiven Gebiet, welches hier von + 100 bis + 700 mV erfasst wurde, ist C wie auch der Reststrom wenig potentialabhängig. Die Werte sind für alle Frequenzen nur wenige μF höher als im letzten Teil des Aktivgebietes. Was R betrifft, so erleidet diese Grösse bei kleinen Frequenzen einen sehr steilen Abfall und verläuft innerhalb des linear ansteigenden Teiles der Stromspannungskurve annähernd horizontal und frequenzunabhängig. Nach dem Passivieren tritt wieder ein Sprung zu den Ruhepotentialwerten auf. Ab 15 kHz (auf Fig. 5 nicht wiedergegeben) ist gegenüber dem Aktivzustand kein Unterschied zu bemerken. Die Erhöhung der Säurekonzentration auf 5N bringt in Bezug auf die Aktivität gegenüber 1N Säure praktisch keine Veränderung. Die bekannte Tatsache¹¹⁾, dass

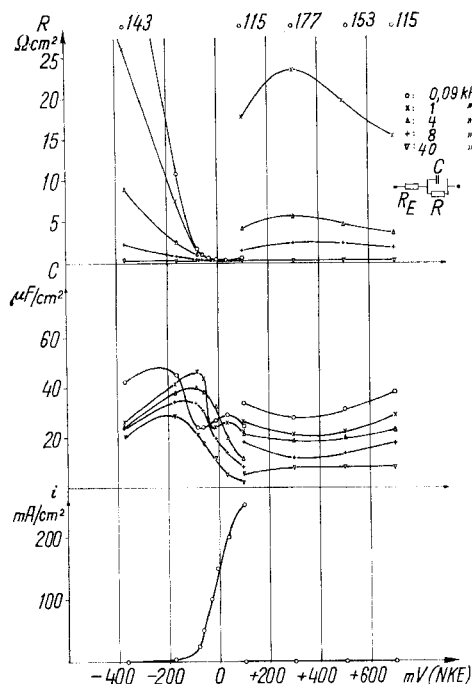


Fig. 5. Ohm'scher (R) und kapazitiver (C) Anteil der Phasengrenzimpedanz sowie Stromdichte (i) in Funktion des Anodenpotentials für Nickel JM in 1N Schwefelsäure bei 25°

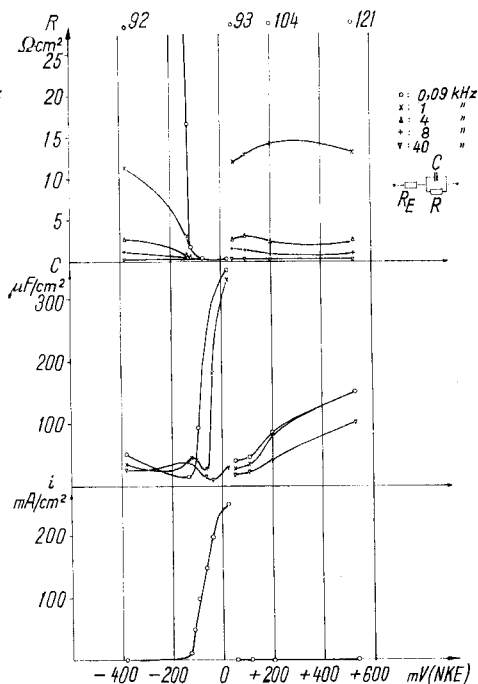


Fig. 6. Ohm'scher (R) und kapazitiver (C) Anteil der Phasengrenzimpedanz sowie Stromdichte (i) in Funktion des Anodenpotentials für Nickel JM in 5N Schwefelsäure bei 25°

¹¹⁾ W. J. MÜLLER, H. K. CAMERON & W. MACHU, Mh. Chem. 59, 73 (1932).

Nickel in Schwefelsäure zwischen 1N und 5N ein flaches Aktivitätsmaximum durchläuft, wurde hier wieder bestätigt (Fig. 6). Die Komponenten der Phasengrenzimpedanz verhalten sich jedoch gegenüber den Messungen in verdünnterer Schwefelsäure wesentlich anders; einmal zeigt die $R-P_A$ -Kurve für 90 Hz im Aktivgebiet einen sehr steilen Abfall von $91 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ beim Ruhepotential auf $0,3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ vor Eintritt der Passivität, und nach diesem einen Sprung auf $93 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$. Auch bei höheren Frequenzen zeigt R ein ähnliches, wenn auch weniger extrem ausgeprägtes Verhalten. Die $C-P_A$ -Kurve zeigt bei 90 Hz nur ein Minimum bei -130 mV , welches von einem sehr steilen Anstieg auf ca. $350 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ gefolgt wird. Ab 1 kHz ist ein Maximum bei -120 mV vorhanden, welches sich bei höheren Frequenzen zu negativeren Werten verschiebt. Ab 4 kHz decken sich alle Werte mit denjenigen bei 40 kHz. Im Passivgebiet sinkt C auf etwa $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und ist nur wenig frequenzabhängig. Die hohen Kapazitätswerte lassen sich kaum ausschliesslich auf die Doppelschichtkapazität zurückführen; die Hypothese einer chemisorbierten Sauerstoffschicht findet hier eine Stütze. Die $C-1/\sqrt{\omega}$ -Kurven verlaufen in 5N Schwefelsäure mit steigender Frequenz schon ab 4 kHz praktisch horizontal, was das Vorliegen von Adsorptionsvorgängen bestätigt. Eine weitere Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration auf 10N ergibt praktisch die gleichen Stromspannungskurven wie bei 0,2N Säure, jedoch um rund 100 mV ins negative Potentialgebiet verschoben. Die leichtere Passivierbarkeit ist wohl zum Teil der erhöhten Viskosität zuzuschreiben, welche nach BALASCHOWA¹⁰⁾ die Rückdiffusion von H^+ -Ionen erschwert. Auch die Erhöhung der analytischen Sulfat-Ionenkonzentration wirkt meistens im Sinne einer Erniedrigung der Anodenaktivität. Die $R-P_A$ -Kurven verhalten sich praktisch gleich wie in 5N Säure; Die $C-P_A$ -Kurve für 90 Hz erreicht vor der Passivierung einen maximalen Wert von $150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Der starke Anstieg der C -Werte vor dem Passivgebiet legt es nahe, dass das entsprechende Minimum durch Sulfat-Adsorption bedingt ist; die Verdrängung durch Sauerstoff würde hier erst kurz vor dem kritischen Potential beginnen.

3.2. Nickel P. Der frappanteste Unterschied des Verhaltens von P-Nickel gegenüber demjenigen der JM-Sorte ist, neben dem völlig verschiedenartigen Verlauf der anodischen Korrosion (der Angriff erfolgt flächenartig, im Gegensatz zu Nickel JM, wo Lochfrass stattfindet), die durchwegs geringere Aktivität. Im Gebiet des Aktivitätsmaximums bei 1 und 5N Säure ist die aufgenommene Stromdichte um rund einen Faktor 5 geringer; bei 0,2 und 10N Säure ungefähr 1,5mal. Es wurde darauf schon von TRÜMLER & SAXER hingewiesen^{9) 12)}. Die beim Ni JM erst bei höheren Säurekonzentrationen auftretenden hohen Kapazitätswerte werden schon in 0,2N Säure angetroffen. In Bezug auf den prinzipiellen Verlauf der $C-P_A$ und $R-P_A$ -Kurven ist keine wesentliche Veränderung zu bemerken; im Aktivgebiet sind wieder die beiden sich bei höheren Frequenzen verflachenden, auf Adsorptionsvorgänge hinweisenden Maxima vorhanden, hier mit ca. $180 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bei 90 Hz. Bei niedrigen Frequenzen streben auch hier die $C-1/\sqrt{\omega}$ -Kurven einen Grenzwert deutlich an.

Um den Anschluss an die Untersuchungen von SAXER¹³⁾ und KELLER¹⁴⁾ herzustellen, wurde für Nickel P noch das Verhalten in Nickelsulfat-, Natriumsulfat- und

¹²⁾ G. TRÜMLER & W. SAXER, Helv. 39, 1733 (1956).

¹³⁾ W. SAXER, Diss. ETH, Zürich 1956, Prom. Nr. 1918.

¹⁴⁾ R. KELLER, Diss. ETH., Zürich 1960, Prom. Nr. 2988.

Nickelchlorid-haltigen Elektrolyten untersucht. Geringe Zugaben von Nickelsulfat üben auf den Verlauf der Stromspannungskurve keinen nennenswerten Einfluss aus. Grössere analytische Sulfatkonzentrationen (z. B. 2N), wobei das Kation sowohl Ni^{2+} wie Na^+ sein kann, wirken sich im Sinne einer spürbaren Erniedrigung der Aktivität aus. Der Zusatz von 2N Sulfat bewirkt in 0,2N Schwefelsäure eine um einen Drittel geringere Stromdichte. Der Verlauf der $C-P_A$ - und $R-P_A$ -Kurven hingegen ist gegenüber der reinen 0,2N Schwefelsäure nicht wesentlich verändert. Einen grossen Einfluss üben jedoch schon sehr geringe Mengen Halogen-Ionen auf die Passivierbarkeit aus (insbesondere Cl^- und Br^-). Bei einer Konzentration von nur 0,025N sind vor allem zwei Effekte zu beobachten: erstens wird die Aktivität stark erhöht; die maximale Stromdichte wird vervielfacht. Noch bemerkenswerter ist zweitens die Tatsache, dass in einem normaler Weise die Passivität eindeutig aufrecht erhaltenden Potentialgebiet eine Reaktivierung eintritt, ein sog. «zweites Aktivgebiet»^{12) 13)}, in welchem nach 1–2 h Ströme von der gleichen Grössenordnung wie im normalen Aktivgebiet auftreten. Unmittelbar nach dem Passivieren ist die Elektrode aktiver als in halogenfreien Elektrolyten, sind doch die Restströme in letzteren von der Grössenordnung 10–50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, während sie bei halogenhaltigen Elektrolyten 0,5–1 mA/cm^2 betragen.

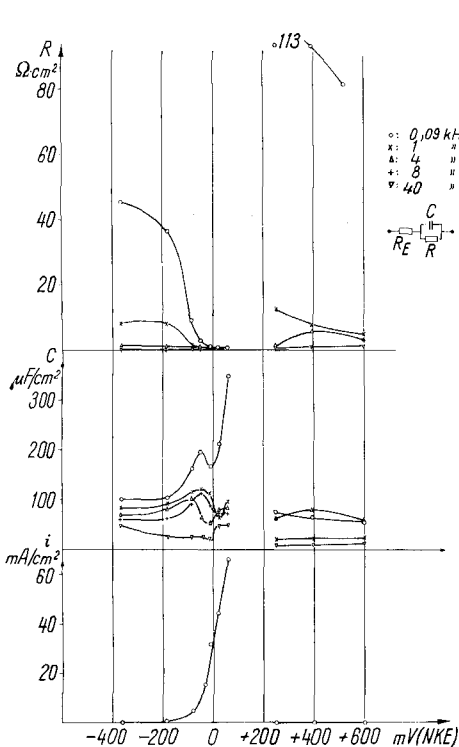


Fig. 7. Ohm'scher (R) und kapazitiver (C) Anteil der Phasengrenzimpedanz sowie Stromdichte (i) in Funktion des Anodenpotentials für Nickel P in 0,2N Schwefelsäure mit 2N Nickelsulfat und 0,025N Nickelchlorid bei 25°

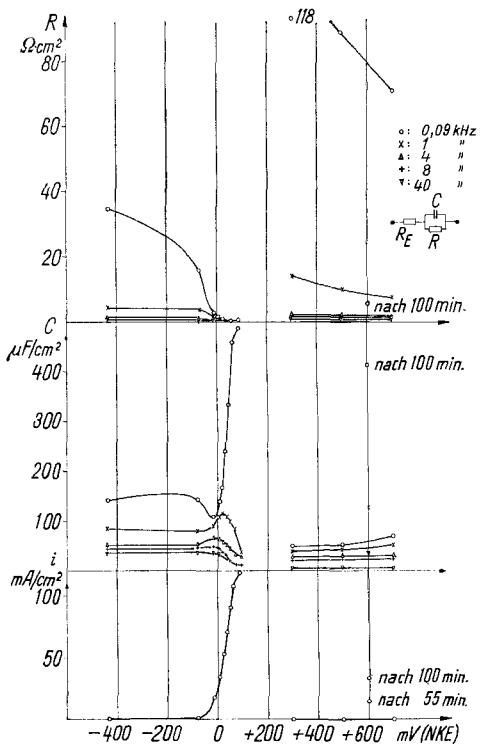


Fig. 8. Ohm'scher (R) und kapazitiver (C) Anteil der Phasengrenzimpedanz sowie Stromdichte (i) in Funktion des Anodenpotentials für Nickel P in 5N Schwefelsäure bei 25°

Auch im zweiten Aktivgebiet bewirkt der Strom praktisch ausschliesslich die Bildung von Nickel-Ionen. Fig. 7 zeigt, in Bestätigung der Befunde KELLERS¹⁴⁾, dass nach 100 min bei + 600 mV rund ein Drittel der aktiven Stromdichte erreicht wird. Messungen mit Natriumsulfat anstatt Nickelsulfat zeigen ein analoges Verhalten; allerdings sind die Stromdichten, besonders im zweiten Aktivgebiet, merklich geringer.

Nach SCHWABE & DIETZ¹⁵⁾ findet eine gegenseitige Verdrängung der chemisorbierten Substanzen an der Phasengrenze statt; nach Bildung einer adsorbierten Sauerstoffschicht wird Cl⁻ in die Oberfläche eingelagert, was die Ni⁺²-Bildung erleichtert. Ein ähnlicher Mechanismus wird auch von KABANOV, BURSTEIN & FRUMKIN¹⁶⁾ postuliert. Aus dem Verlauf von Ladekurven geht nach diesen Autoren hervor, dass die gegenüber Sauerstoff viel rascher verlaufende Adsorption von Cl⁻ ersteren Prozess hemmt, was einer Aktivierung gleichkommt. Auf die wesentliche Rolle des Potentials bei solchen Einlagerungs- und Verdrängungsvorgängen wurde von TRÜMLER & SAXER¹²⁾ hingewiesen.

Fig. 7 zeigt das Verhalten von Nickel P in einem Elektrolyten der Zusammensetzung 0,2 N H₂SO₄, 2 N NiSO₄, 0,025 N NiCl₂. Im Gebiet vor Eintritt der Passivität ist bei 90 Hz ein ausserordentlich hoher Kapazitätswert von rund 500 μ F/cm² zu bemerken; nach dem Passivieren fällt C stark ab, um sich nach 100 min bei + 600 mV parallel zum Auftreten der zweiten Aktivierung zu erholen und einen Wert von 400 μ F/cm² zu erreichen. Eine Erklärung dieses Verhaltens läge darin, dass die in Konkurrenz zum Sauerstoff erfolgende Adsorption von Chlor-Ionen primär eine Lockerung der Metall-Sauerstoff-Bindung verursachen würde. Mit steigendem Potential würde die Wirkung des Sauerstoffes doch überwiegen, so dass Passivität eintritt, mit dem der starken Nickel-Sauerstoff-Bindung entsprechenden Kapazitätsabfall. Die langsame Aktivierung bei + 600 mV, welche bei niedrigeren Potentialen noch träger erfolgt, kann dem Eindringen von Chlor-Ion im Sinne des von EVANS & BRITTON¹⁷⁾ postulierten Filmdurchdringungseffektes zugeschrieben werden.

Für das Verhalten von Ni P in Elektrolyten mit höherer Schwefelsäurekonzentration kann Fig. 8 als charakteristisch angesehen werden. Bei 5 N Schwefelsäure ist die maximale Aktivität erreicht und sinkt, wie schon bei Nickel JM bemerkt wurde, bei 10 N Säure wieder ab. Das Verhalten in 1 N und 10 N Säure ist demjenigen in 5 N Säure (Fig. 8) sehr ähnlich. Das Kapazitätsmaximum bei – 60 mV verschiebt sich bei höheren Frequenzen zu negativeren Werten. Der steile Anstieg vor dem kritischen Potential kann auch hier dem Einfluss des chemisorbierten Sauerstoffes zugeschrieben werden. Bemerkenswert ist der auch beim JM-Nickel auftretende, mit steigender Säurekonzentration steiler werdende Abfall der $R-P_A$ -Kurve vom Ruhepotentialwert auf die bei positiverer Polarisierung gemessenen, sehr niedrigen Werte.

4. Diskussion

Es soll geprüft werden, wie weit die Adsorptionstheorie der Passivität im Stande ist, das hier vorliegende Beobachtungsmaterial zu deuten. Das charakteristische Auftreten von zwei Kapazitätsmaxima im Aktivgebiet, sowie der bei tiefen Frequenzen durchwegs angedeutete Grenzwert der $C-1/\sqrt{\omega}$ -Kurven könnte, in Analogie zu den

¹⁵⁾ K. SCHWABE & G. DIETZ, Z. Elektrochem. 62, 751 (1958).

¹⁶⁾ B. KABANOV, R. CH. BURSTEIN & A. FRUMKIN, Discuss. Faraday Soc. 1, 269 (1947).

¹⁷⁾ U. R. EVANS & S. C. BRITTON, J. chem. Soc. 1930, 1773.

von BREITER und Mitarbeitern³⁻⁵) erwähnten Fällen auf Adsorptionseffekten beruhen. Wenn auch in gewissen Fällen in Bezug auf die kapazitive Komponente nicht wesentlich mehr als das Verhalten der Doppelschicht erfasst wird, so sind deren Minima und Maxima doch kaum anders als durch Adsorptionseffekte zu erklären. Das Nichterreichen der von der Theorie⁵) geforderten Werte von bis über $1000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ darf wohl im Sinne einer starken Bindung Metall-Adsorbat gedeutet werden; die adsorbierte Komponente reagiert im Takte des Wechselstromes dann nur schwach. Die niedrigste Messfrequenz war leider noch zu hoch um die Vorgänge mit der wünschenswerten Eindeutigkeit zu erfassen.

Die niedrigen Kapazitätswerte im Passivzustand lassen sich im Prinzip auch durch die Bildung von Oxid aus dem primär chemisorbierten Sauerstoff durch Diffusion ins Metallinnere erklären. Bekanntlich ist die Untersuchung der Chemisorption von Sauerstoff an Nickel sehr schwierig, da der adsorbierte Sauerstoff früher oder später zum Aufbau einer Oxidschicht führt¹⁸). Es wurde jedoch schon früher gezeigt¹⁹), dass diese Umwandlung sehr wahrscheinlich erst nach längerer Verweilzeit im Passivzustand eintritt. Zugunsten der Adsorptionstheorie spricht auch der Einfluss von Anionen, z. B. die inhibierende Wirkung von Sulfat bei hohen Konzentrationen. Die stark exotherme Chemisorption von Sauerstoff dürfte eine noch wesentlich stärkere Hemmungswirkung auf die Metallauflösung bewirken.

Es sei noch auf die Abhängigkeit des Passivreststromes vom angelegten Potential hingewiesen. Wenn auch davon in den vorliegenden Diagrammen nichts sichtbar ist, so entspricht doch im Passivzustand jedem Potential ein definierter Reststrom, welcher auch nach Verweilzeiten von einigen Minuten gut reproduziert werden kann. Beim Nickel JM in 5N Schwefelsäure z. B. sinkt die Passivstromdichte zwischen + 50 und + 500 mV linear von 0,1 auf 0,05 mA/cm². Die zugehörigen Impedanzwerte können bei beliebigem Durchlaufen dieses Potentialgebietes ebenfalls gut reproduziert werden.

Im Lichte des vorliegenden experimentellen Materiales lässt sich zwar noch nicht eindeutig entscheiden, ob die Passivität durch Oxid oder chemisorbierten Sauerstoff bedingt ist. Es konnte jedoch wahrscheinlich gemacht werden, dass die Chemisorption von Sauerstoff bei der einleitenden Phase der Passivierung und dessen Verdrängung durch Anionen beim Aktivieren eine wesentliche Rolle spielen. Diese Befunde sind in guter Übereinstimmung mit denjenigen von SCHWABE²⁰). Die verschiedenen Phasen des Passivierungsprozesses lassen sich nun in folgender Weise formulieren:

1. Nach der Bearbeitung (Abdrehen, Polieren) befindet sich das Nickel in einem sog. primärpassiven Zustand. Die Kristallstruktur an der Oberfläche ist durch mechanische Eingriffe und lokale Erhitzung stark gestört, die Oberfläche ist teilweise oxydiert und mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckt. Diese Oberflächenschicht wird auch beim Einbringen in den Elektrolyten offenbar nicht vollständig beseitigt und hemmt die Nickelauflösung auf sehr schlecht reproduzierbare Art.

2. Durch langandauernde anodische Polarisation (Aktivieren) wird diese Schicht aufgelöst. Es ist wichtig, dass die Aktivierung bei einem Potential stattfindet, wo die

¹⁸) A. C. ZETTMAYER, Y. F. YU, J. J. CHESSICK & F. H. HEALEY, *J. phys. Chemistry* **61**, 1319 (1957).

¹⁹) L. F. TRUEB, G. TRÜMLER & N. IBL, *Helv.* **44**, 960 (1961).

²⁰) K. SCHWABE, *Electrochimica Acta* **3**, 186 (1960).

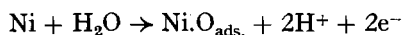
aktive Strom-Potential-Kurve schon deutlich ansteigt. Dieses Potential soll erfahrungsgemäss positiver sein als das Gebiet des ersten Kapazitätsmaximums.

3. Die anschliessend durchlaufene Strom-Potential-Kurve ist durch folgende charakteristische Abschnitte gekennzeichnet:

3.1. Von -400 bis mindestens -200 mV (NKE), also bereits wesentlich positiver als das reversible Potential (-530 mV), ist die sehr geringe Stromdichte vom Potential praktisch unabhängig. In dieser Phase ist, wie schon erwähnt, die anodische Metallauflösung stark gehemmt, was auf die Wirkung von primär chemisorbiertem Luftsauerstoff zurückgeführt werden kann. Dessen Verdrängung durch Anionen bedingt nach SCHWABE²⁰⁾ den nachfolgenden steilen Anstieg der Stromdichte. Das Verhalten der kapazitiven Komponente der Phasengrenzimpedanz kann als Stütze dieser Hypothese angesehen werden.

3.2. In der aktiven Phase der Strom-Potential-Kurve ist deren Steilheit in einem Bereich von mindestens 100 mV konstant. Die Metallauflösung verläuft hier relativ ungehemmt; sie ist jedoch vom pH und der analytischen Sulfat-Ionenkonzentration abhängig.

3.3. In der Nähe des kritischen Potentials verflacht sich die Kurve wieder. Vermutlich ist diese Hemmung bedingt durch die Verdrängung der Sulfat-Ionen durch Sauerstoff, welcher möglicherweise nach der Reaktion



entsteht. Nach vollständiger Bedeckung ist die Anode passiv.

3.4. Der chemisorbierte Sauerstoff wird wahrscheinlich nach längerer Verweilzeit der Anode im Passivzustand (mindestens einige Minuten) in Oxid, vermutlich nichtstöchiometrisches Oxid, mit starker Fehlstellenkonzentration an den Phasengrenzen (wie von M. J. PRYOR postuliert²¹⁾) umgewandelt, welche Annahme uns auch durch Ergebnisse unserer vorangehenden Arbeit¹⁹⁾ gestützt erscheint.

SUMMARY

The behaviour of the phase-boundary impedance of anodically polarized Nickel rod electrodes in $0,2-10N$ sulfuric acid has been investigated by means of *AC* measurements in the audio range. The behaviour of the capacitive element can be interpreted as being due to adsorption and reciprocal displacement of sulfate ions and oxygen; the ohmic element increases little at passivation. It is probable that the initiation of passivation is due to the chemisorption of oxygen.

Laboratorium für physikalische Chemie und
Elektrochemie, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

²¹⁾ M. J. PRYOR, *J. Electrochem. Soc.* **106**, 557 (1959).