

DAS VERHALTEN DER MAGNESIUMELEKTRODE IN ALKALISCHEN ELEKTROLYTEN

R. PELZ*, W. GLÄSER und K. WIESENER

Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, 8027 Dresden, Mommsenstrasse 13 (D.D.R.)

(Eingegangen am 23. November 1975)

Summary

The behaviour of magnesium electrodes in aqueous alkaline electrolytes was studied. Generally, reproducible current density/overvoltage curves cannot be obtained with such a system, since changes of structural parameters of the electrode take place in the course of time. The transition from the passive state to the active one is particularly important here, but it can also happen that the structural parameters of the passive layers themselves alter.

By employing different methods of measurement an attempt was made to obtain a picture of the behaviour of the electrode. Normally, the electrode is covered by an electron-conducting polyatomic passive layer. All phenomena can be interpreted by applying the Vetter passive-layer model, if one takes into consideration an additional redox reaction but still regards the electrochemical potential of electrons over the passive layer as quasiconstant.

To explain the negative difference effect for the active dissolution, a new pitting model is put forward, which explains the specific features observed without assuming ions of low valency. The difficulties encountered when these electrodes are used in practice are due to the passive-active behaviour. On the other hand, it is only because of the passivation that the good corrosion resistance of electrodes in the aqueous electrolyte is possible. A specific feature is that the atmospheric oxygen can hardly exert a detrimental effect on the passivated electrode, which fact is not without significance for the use in air cells.

Unfortunately, it has proved true that in systems with activating anions a reduction of the very unwelcome H_2 development during the active phase will be hardly possible.

Zusammenfassung

Wir haben das Verhalten von Magnesiumelektroden in wässrigen alkalischen Elektrolyten untersucht. Reproduzierbare Stromdichte-Überspan-

*R. Pelz, 8312 Heidenau, August-Bebel-Str. 21 (DDR)

nungskurven sind mit einem solchen System im allgemeinen nicht zu erhalten, weil sich mit der Zeit Strukturparameter der Elektrode ändern. Besonders gravierend ist dabei der Übergang vom passiven in den aktiven Zustand. Jedoch auch die Strukturparameter der Passivschichten selbst können sich ändern.

Durch die Anwendung unterschiedlicher Messmethoden wurde versucht, sich einen Überblick über das Elektrodenverhalten zu verschaffen. Die Elektrode ist normalerweise mit einer elektronenleitenden polyatomaren Passivschicht bedeckt. Alle Erscheinungen lassen sich mit dem Vettterschen Passivschichtmodell deuten, wenn man eine zusätzliche Redoxreaktion in die Betrachtung einbezieht und dabei das elektrochemische Potential der Elektroden über der Passivschicht trotzdem als quasikonstant ansieht.

Für die aktive Auflösung wird zur Erklärung des negativen Differenzeffektes ein neues Lochfrassmodell vorgeschlagen, das die beobachteten Besonderheiten ohne die Annahme von Ionen niedriger Wertigkeit zu erklären vermag. Die Schwierigkeiten beim praktischen Einsatz dieser Elektroden ergeben sich aus dem Passiv-Aktiv-Verhalten. Andererseits ist nur durch die Passivierung die gute Korrosionsbeständigkeit der Elektroden im wässrigen Elektrolyt möglich. Eine Besonderheit besteht darin, dass auf die passivierte Elektrode der Luftsauerstoff kaum eine nachteilige Wirkung ausüben kann, was für den Einsatz in Luftsauerstoffzellen nicht ohne Bedeutung ist.

Leider bestätigt sich, dass bei Systemen mit aktivierenden Anionen kaum eine Verminderung der sehr unerwünschten H_2 -Entwicklung während der aktiven Phase möglich sein wird.

1. Einleitung

Seit Ende des vergangenen Jahrhunderts werden ständig Versuche unternommen, um Magnesium in galvanischen Elementen einzusetzen. Neben der aus der Spannungsreihe und dem Äquivalentgewicht ableitbaren verlockend hohen Energiedichte ist in naher Zukunft ein weiterer Faktor von Bedeutung: Magnesiumminerale sind in der Natur so ausreichend vorhanden, dass sie hinsichtlich der zu erwartenden Rohstoffverknappung und auch der Umweltfreundlichkeit ohne Bedenken in Wegwerfelementen eingesetzt werden können.

Unter praktischen Bedingungen ist Magnesium das negativste Metall, das in galvanischen Elementen mit wässrigen Elektrolyten angewendet wird.

Während sich fast alle Autoren mit dem Einsatz in neutralen bis schwach sauren Elektrolyten befassten [1 - 9], wurde unseren Untersuchungen das Ziel vorgegeben, eine Magnesiumelektrode zu entwickeln, die in einem wässrigen alkalischen Elektrolyt einsetzbar ist, weil diese Anode möglichst mit einer Luftsauerstoffkatode kombinierbar sein sollte. Dabei stellen sich, z.B. im Gegensatz zu Zinkelektroden, einige Schwierigkeiten ein, die das elektro-

chemische Verhalten des Magnesiums betreffen. Aus dieser Sicht heraus ist es nicht verwunderlich, dass zur Zeit fast nur Füllelemente hergestellt werden.

Die beobachtbaren Besonderheiten sind:

a) Das Ruhepotential ist über 1 V positiver, als der zu erwartende thermodynamische Wert für eine Mg/Mg^{2+} -Elektrode.

b) Bei der anodischen Auslösung ergibt sich eine scheinbare Abweichung vom Faradayschen Gesetz. Das Magnesium geht formal mit einer Wertigkeit um $z_r = 1,4$ in Lösung, wobei der Rest bis zu $z_r = 2$ einer Wasserstoffentwicklung entspricht. Daraus folgt, dass die Wasserstoffentwicklung der anodischen Stromdichte proportional ist—diese Erscheinung wird allgemein als negativer Differenzeffekt bezeichnet.

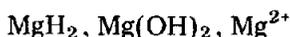
c) Während eines anodischen Einschaltvorganges steigt die Zellspannung vom Ruhepotential ausgehend stark in positive Richtung an, um bei einem Potential, das stromdichte- und zeitabhängig ist, wieder in negative Richtung umzukehren. Nach dieser Verzögerungszeit, die als "delayed action" bezeichnet wird, ergeben sich quasistationäre Stromdichte-Potentialverhältnisse. Diese Aktivierungszeit beträgt einige Sekunden; in alkalischen Elektrolyten kann sie allerdings beträchtlich anwachsen.

Die wesentliche Schwierigkeit bei der Anwendung einer Magnesiumelektrode in alkalischen Elektrolyten besteht nicht nur in einer zu erwartenden Korrosion, sondern in einer Passivierung, so dass der anodische Auflösungsprozess zu stark gehemmt ist. Bei der Anwendung der Elektroden muss man den alkalischen Elektrolyt auf Basis NaOH oder KOH mit Zusätzen von aktivierenden Anionen (z.B. Chlorid-, Bromid- und Perchlorationen) kombinieren. Untersucht man eine solche Mg- oder Magnesiumlegierungselektrode in einem alkalischen Elektrolyt, so ist erst einmal festzustellen, dass es sich, elektrochemisch betrachtet, um ein äusserst schwieriges System handelt. Es ist kaum möglich, reproduzierbare Stromdichte-Überspannungskurven zu bestimmen, selbst das Ruhepotential schwankt in weiten Bereichen. Das ungewöhnliche Verhalten kann schon bei einem einfachen Korrosionsversuch festgestellt werden: Probekörper, die dem Elektrolyt ausgesetzt werden, korrodieren nicht an blanken Metallflächen, sondern an den Stellen, wo die Diffusion (z.B. bei einer rissigen Schutzschicht) zur angrenzenden Elektrolytlösung gehemmt ist.

Aus der Literatur gehen eine Vielzahl von Meinungen über das elektrochemische Verhalten des Magnesiums hervor, von denen wohl keine das gesamte Elektrodenverhalten befriedigend erklären kann.

Das betrifft auch die von vielen Autoren wohl am meisten vertretene Auffassung über die Existenz eines Mg^{1+} -Ions. Dieses Ion vermag durchaus nicht alle Erscheinungen zu erklären; es konnte auch nicht nachgewiesen werden [10].

Nach dem von Perrault [11] hinsichtlich der Hydride vervollkommenen pH-Potentialdiagramm des Systems Mg/wässriger Elektrolyt ergibt sich die Schlussfolgerung, dass je nach pH- und Potentialwert nur drei chemische Spezies thermodynamisch stabil sind:



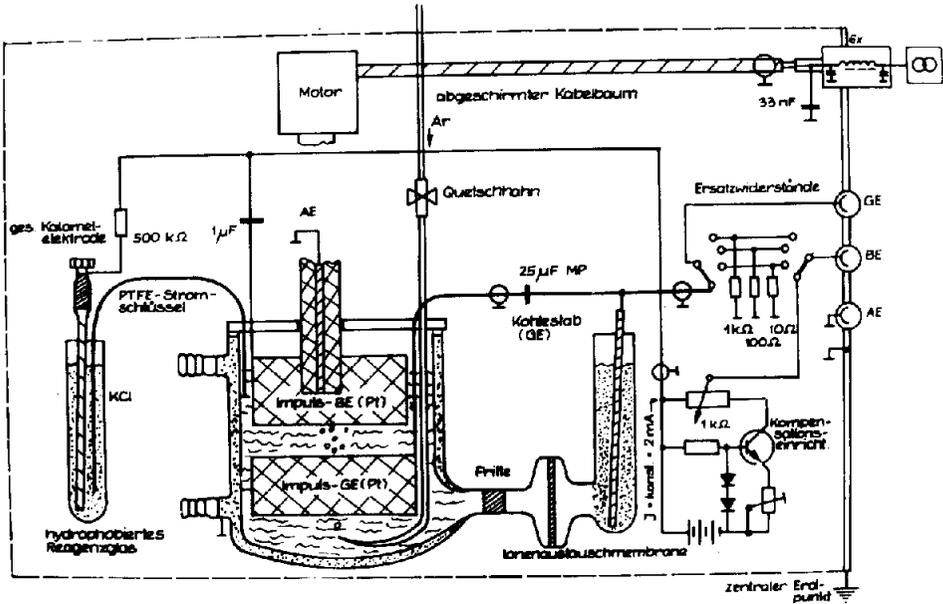
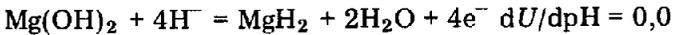


Abb. 1. Verwendete Messzelle mit Anordnung der Elektroden und Vorrichtung zur Kompensation der Bezugszellenspannung.

MgO und das Metall selbst sind in keinem Bereich thermodynamisch stabil. Für unsere Untersuchungen ist nur das Gleichgewicht Nr. 15 (nach [11]) von Interesse, weil es erstens in der Nähe der gemessenen Potentialwerte um $-1,3$ V verläuft und zweitens die im alkalischen Milieu beobachtbare pH-Unabhängigkeit zum Ausdruck bringt:

$$U_{\text{H}}^0 = -1,412 \text{ V}$$



Man kann sich leicht vorstellen, dass sich bei einem so elektronegativen Metall wie Mg immer ein Mischpotential mit der Wasserstoffelektrode einstellt. Gegen dessen dominierende Rolle spricht jedoch der beobachtete negative Differenzeffekt und die geringe Korrosion beim Ruhepotential. Im Falle der Mischelektrode müsste die Wasserstoffentwicklung bei anodischer Polarisation abnehmen, was, wie bereits erwähnt, gerade nicht der Fall ist.

2. Experimentelle Ergebnisse

Über unsere Untersuchungen an Magnesiumlegierungen als Anoden für elektrochemische Stromquellen mit alkalischen Elektrolyten haben wir bereits berichtet [12].

In Abb. 1 ist die bei Versuchen verwendete Messzelle zu sehen. Die Magnesiumelektrode rotiert mit 1000 Umdrehungen pro Minute und wurde bei

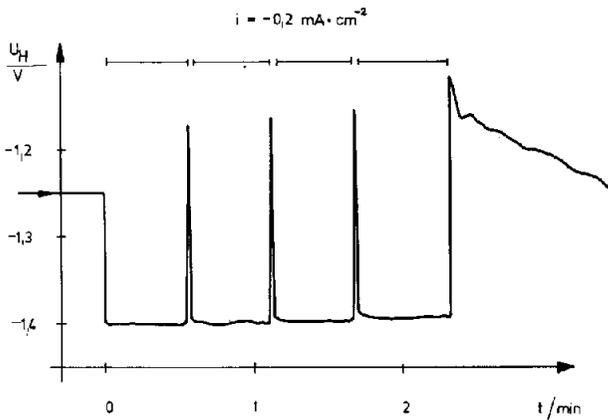


Abb. 2. Verhalten bei katodischer galvanostatischer Polarisation mit kurzzeitigen Unterbrechungen des Stromflusses ($\text{Mg}/2 \text{ m NaOH}/5 \text{ m NaClO}_4$).

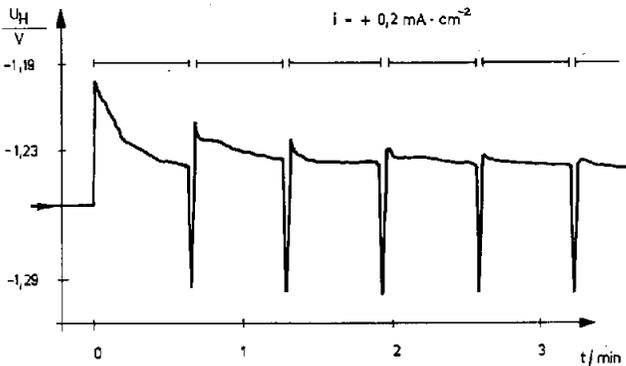


Abb. 3. Verhalten bei anodischer galvanostatischer Polarisation mit kurzzeitigen Unterbrechungen des Stromflusses ($\text{Mg}/2 \text{ m NaOH}/5 \text{ m NaClO}_4$).

den meisten Versuchen geerdet. Der Elektrolyt wurde mit nachgereinigtem Argon gespült. Es wurde die übliche Halbzellenanordnung mit getrennter Bezugs- und Gegenelektrode verwendet. Um schnelle Untersuchungen durchführen zu können, wurde die Anordnung in der üblichen Weise mit zusätzlichen Kapazitätselektroden kombiniert.

2.1. Galvanostatische Potentialzeitkurven mit Unterbrechungen des Stromflusses

In Abb. 2 und 3 sind zwei Potentialzeitkurven für katodische und anodische galvanostatische Polarisation aufgezeichnet. Es ist zu sehen, dass sich bei einer kurzzeitigen Unterbrechung des Stromflusses in beiden Fällen ein Ruhepotential einstellt, das jenseits des ursprünglichen, quasistationären Ruhepotentials liegt. Man könnte formal sagen, dass das Elektrodensystem einen negativen differentiellen Widerstand besitzt, wenn man von ohmschen Potentialabfällen absieht. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass alle

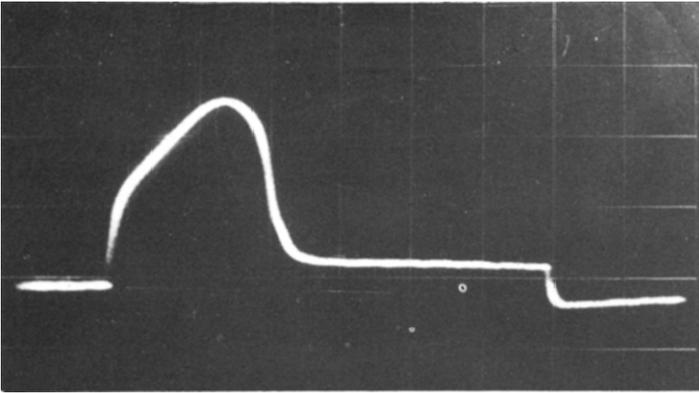


Abb. 4. Oszillogramm des anodischen galvanostatischen Einschaltvorgangs mit Ausschaltverlauf.

stationären Messverfahren, besonders das potentiostatische, mit Vorsicht angewendet werden müssen.

Von grosser Bedeutung ist die durch den anodischen Stromfluss hervorgerufene Verminderung des Polarisationswiderstandes (Abb. 3). Der dadurch nach einer gewissen Verzögerungszeit mögliche stärkere anodische Stromfluss bzw. die geringere anodische Polarisation wurde von uns als Aktivierungseffekt bezeichnet.

2.2. Potentiostatische Dreieckspannungsaufnahmen

Den gleichen Aktivierungseffekt kann man sehr gut anhand potentiodynamischer Dreieckspannungsaufnahmen verfolgen. Wir durchführen den Potentialbereich $-4\text{ V} \rightarrow +2\text{ V} \rightarrow -4\text{ V}$ in einer Sekunde. Während anfangs nur die Gleichrichtercharakteristik der passiven Elektrode beobachtet werden kann, beginnt der anodische Strom nach einigen Sekunden sehr stark anzusteigen. Nach ca. 15 s ist die Elektrode voll aktiviert; der anodische Strom wird dann praktisch nur durch den Elektrolytwiderstand begrenzt.

2.3. Galvanostatische Einschaltmessungen

Der auftretende Aktivierungseffekt kommt (ähnlich wie unter 2.1.) ebenfalls bei galvanostatischen Einschaltmessungen zum Ausdruck.

In Abb. 4 wird eine solche Einschaltkurve gezeigt. Am Anfang ist noch der Verlauf des Ruhepotentials zu sehen. Mit dem Einschalten des anodischen Stromes steigt die Überspannung stark in anodische Richtung an. Nach einer endlichen Zeit beginnt ein Aktivierungsvorgang zu dominieren, der das Potential wieder zu dem quasistationären Potentialwert der aktivierten Elektrode umkehren lässt. Nach dem Ausschalten kann wiederum ein negativeres Ruhepotential beobachtet werden.

Aus einer Vielzahl derartiger Kurven kann festgestellt werden, dass die Überspannung für das Maximum und die Zeit für den Aktivierungsvorgang von der Stromdichte und der OH^- -Ionenkonzentration abhängt. Unter galvanostatischen Bedingungen kann anfangs eine Polarisation bis über das

TABELLE 1

Gemittelte Ergebnisse aus galvanostatischen Einschaltmessungen mit unterschiedlichen Stromdichten. η_{\max} = Überspannung für das Aktivierungsmaximum; t_{\max} = Zeit vom Einschaltmoment bis zum Maximum; Q = geflossene Ladung vom Einschaltmoment bis zum Wendepunkt nach dem Maximum (siehe dazu Abb. 4)

$i/\text{mA cm}^{-2}$	$\eta_{\max} \text{ V}^{-1}$	$t_{\max} \text{ s}^{-1}$	$Q/\text{mAs cm}^{-2}$
0,01	0,7	20	0,20
0,02	0,8	10	0,22
0,05	0,9	5,0	0,27
0,1	1,1	3,0	0,30
0,2	1,25	1,7	0,36
0,5	1,5	0,8	0,45
1,0	1,7	0,5	0,50
2,0	1,9	0,25	0,60
5,0	2,2	0,12	0,75
10	2,5	0,06	0,85
20	3,0	0,045	1,0
50	5,5	0,042	2,7
100	13	0,040	11

reversible Sauerstoffpotential hinaus eintreten, ehe die Aktivierung einsetzt. In Tabelle 1 ist eine Aufstellung der auf diese Art gewonnenen Mittelwerte zu sehen.

Aus der umgekehrten Tendenz η_{\max} und t_{\max} mit steigender Stromdichte kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass die zur Aktivierung notwendige Ladung annähernd konstant ist, wenn man beachtet, dass ein Teil des Stromes für die Sauerstoffentwicklung verbraucht werden kann.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass nach der Unterbrechung eines anodischen Stromflusses ein Ruhepotential festzustellen ist, das noch negativer als das des Ausgangszustandes ist. In Abb. 5 sind die Potentialwerte kurz vor und 1 ms nach dem Ausschalten als Funktion der anodischen Stromdichte eingezeichnet. Es kann angenommen werden, dass ein Potentialwert von $-1,56 \text{ V}$, der im Zusammenhang mit dem später vorgeschlagenen Mechanismus gerade dem Potential in einer gesättigten $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung entspricht, nicht in negativer Richtung überschritten wird.

2.4. Aktivierung entlang einer endlichen Widerstandsgeraden

Die durchgeführten Versuche zeigten auf Grund der hohen Überspannungen, dass in einem denkbaren galvanischen Element der notwendige Aktivierungsvorgang bei hohen Stromdichten nicht freiwillig verlaufen würde. Deshalb wurden noch Versuche durchgeführt, bei denen die Elektrode entlang einer endlichen Widerstandsgeraden aktiviert wurde (Abb. 6). Vereinfacht gesagt: Wir kombinierten unsere Anode mit einer idealen Katode mit einem Potential von 0 V und nahmen bei einem gegebenen Belastungswiderstand Spannungszeitkurven auf.

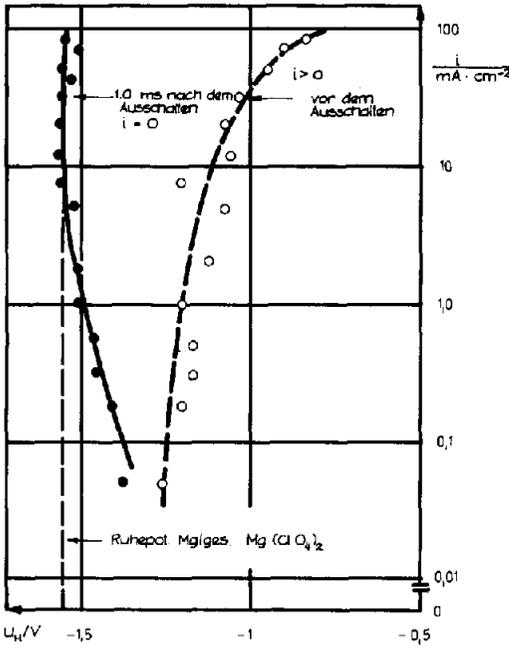


Abb. 5. Potentialwerte kurz vor und 1 ms nach dem Abschalten des Stromes als Funktion des vorher unter quasistationären Bedingungen geflossenen anodischen Stromes.

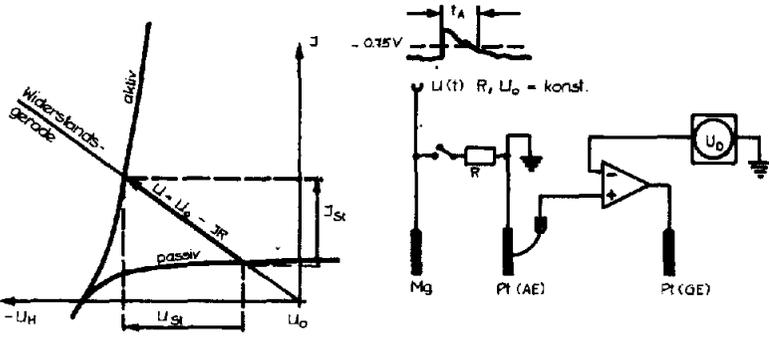


Abb. 6. Aktivierungsvorgang entlang einer endlichen Widerstandsgeraden mit Versuchsaufbau und typischem Kurvenverlauf (t_A Aktivierungszeit).

Unter diesen Bedingungen ergeben sich längere Aktivierungszeiten, wobei unter anodischer Belastung eine Elektrode mit einem Potential von $U_H \leq -0,75 \text{ V}$ als aktiviert angesehen wurde. Neben dem Einfluss des Belastungswiderstandes ist in Tabelle 2 zu erkennen, dass im Elektrolyt $5 \text{ m NaClO}_4 + 1 \text{ m NaOH}$ die kürzesten Aktivierungszeiten auftreten.

2.5. Galvanodynamische Stromdichte-Potentialkurven

Für quasistationäre Untersuchungen erwies sich eine galvanodynamische Methode als geeignet, deren wesentliche Besonderheit darin lag, dass die

TABELLE 2

Aktivierungszeiten bis zum Erreichen vom $-0,75$ V bei unterschiedlichen Elektrolyten und Belastungswiderständen

Elektrolyt	t s ⁻¹	t s ⁻¹
	(30 Ohm cm ²)	(90 Ohm cm ²)
2 m NaClO ₄ + 1 m NaOH	180	7,0
3 m NaClO ₄ + 1 m NaOH	4,0	3,75
4 m NaClO ₄ + 1 m NaOH	2,9	2,3
5 m NaClO ₄ + 1 m NaOH	2,0	1,7
6 m NaClO ₄ + 1 m NaOH	3,6	1,8

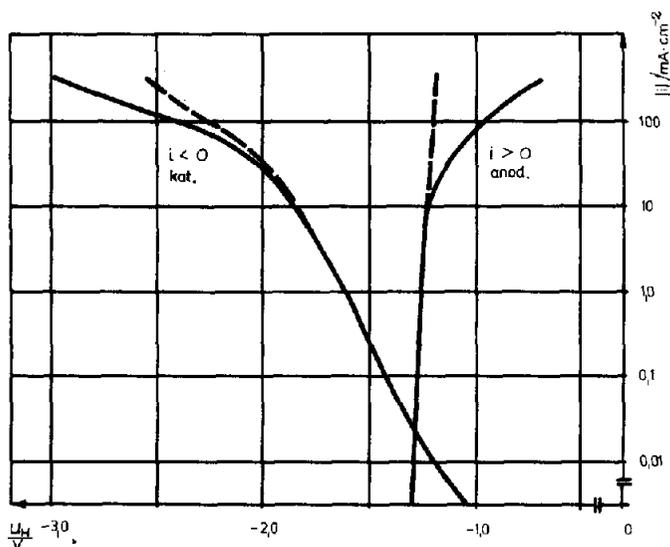


Abb. 7. Quasistationäre galvanodynamische Stromdichte-Potentialkurven, begonnen jeweils mit der maximalen katodischen bzw. anodischen Stromdichte (unterbrochene Kurve ohne Widerstandspolarisation).

Messungen jeweils mit der maximalen katodischen bzw. anodischen Stromdichte begonnen wurden. Man kann annehmen, dass dann als Ausgangszustand im Falle des Beginns im stark katodischen Bereich eine passive Elektrode bzw. beim Beginn mit hohen anodischen Strömen eine aktive Elektrode vorliegt, wobei davon ausgegangen wird, dass sich das Flächenverhältnis während der Messzeit nicht wesentlich ändert. Tatsächlich ergeben sich, wie Abb. 7 zeigt, zwei unterschiedliche Kurven. Es ist zu sehen, dass in der Nähe des Ruhepotentials alle potentiostatischen Untersuchungsmethoden undefiniert sind, weil in einem gewissen Potentialbereich ein anodischer und katodischer Stromfluss möglich ist. Gleichzeitig ist die minimale Polarisation mit wachsender anodischer Stromdichte überraschend. Bis zu einer Stromdichte über 1 A cm^{-2} kann im wesentlichen nur eine Widerstandspolarisation beobachtet werden, wie die korrigierten (gestrichelten) Kurvenzüge zeigen.

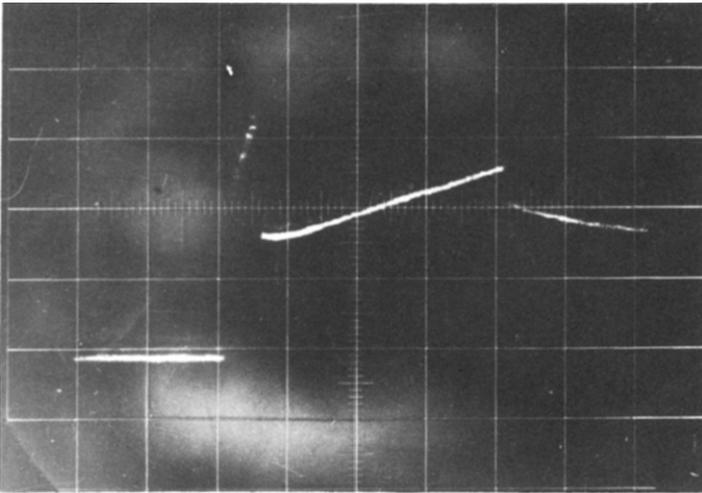


Abb. 8. Typisches Speicheroszillogramm bei Anwendung der galvanostatischen Doppelimpulsmethode (mit Anteil der Widerstandspolarisation und zeitproportionalem Überspannungsanstieg, $10 \mu\text{s}/\text{E}$).

2.6. Anwendung der galvanostatischen Doppelimpulsmethode

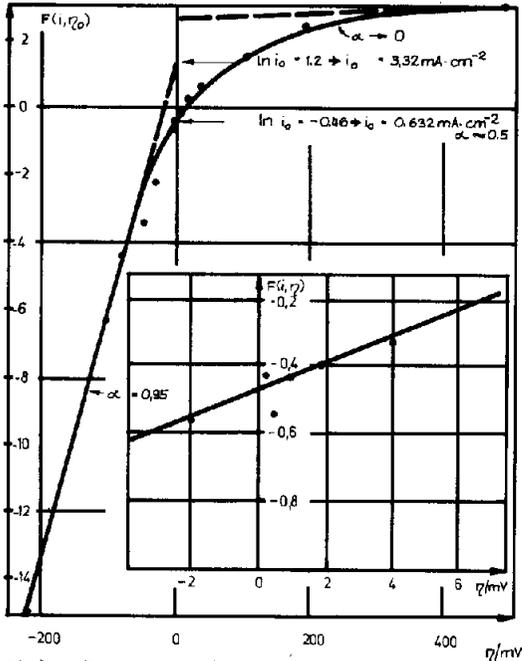
Die Aufnahme der Anfangs-Stromdichte-Überspannungskurve erfolgte mit Hilfe der galvanostatischen Doppelimpulsmethode. Neben der Anfangspolarisation (η bei $t \rightarrow 0$), der Widerstandspolarisation (aus der Ausschaltkurve), der Doppelschichtkapazität, kann noch der weitere Anstieg der Überspannung verfolgt werden, der im betrachteten Zeitbereich linear mit der Zeit erfolgte, wodurch in Übereinstimmung mit den Messwerten aus Drehzahländerungen erst einmal Diffusionshemmungen ausgeschlossen werden konnten.

Ein Oszillogramm zeigt Abb. 8. An den Stellen der schnellen Potentialänderung ist die Helligkeit sehr gering, so dass die Werte (besonders η_{Ω}) sehr gut ablesbar sind.

In Abb. 9 ist eine so bestimmte Anfangs-Stromdichteüberspannungskurve eingezeichnet. Würde eine einzige Elektrodenreaktion das Elektrodenverhalten bestimmen, dann müsste sich eine Gerade ergeben. Die Kurve zeigt dagegen eine typische Gleichrichtercharakteristik. Während der katodische Stromfluss ungehindert möglich ist, wird in anodischer Richtung das Elektrodenystem immer hochohmiger. Das gilt natürlich nur für den Fall, dass während der kurzen Messzeit die Elektrode noch nicht aktiviert wurde, andernfalls verläuft die Kurve sehr steil nach oben. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das unter 1. betrachtete Gleichgewicht keinen wesentlichen Einfluss auf das Elektrodenverhalten ausübt.

2.7. Untersuchungen ohne Zusatz aktivierender Anionen

Um das Verhalten der Passivschicht zu studieren, wurden einige Untersuchungen ohne den Zusatz von aktivierenden Anionen durchgeführt.



$$F(i, \eta) = \ln \left[\frac{i}{i_0} \exp\left(\frac{\alpha z_r F \eta_0}{RT}\right) \right] = \ln i_0 z_r / z_r i + \alpha z_r F \eta_0 / RT$$

Abb. 9. Mit der Doppelimpulsmethode bestimmte Anfangsstromdichte-Überspannungsbeziehung (linearisierte Durchtrittsgleichung).

Da im alkalischen Milieu zwischen der Passivschicht und dem Elektrolyt Gleichgewicht herrscht (gesättigt mit MgO), wird der gesamte anodische Strom zum weiteren Aufbau der Passivschicht verwendet. Ein zusätzlicher elektronischer Stromfluss ist zu vernachlässigen, weil unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Reaktion $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ nicht ablaufen kann. Auch in diesem Fall ergeben sich erst einmal Schwierigkeiten hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Eine frisch polierte und abgeätzte Elektrode ist einige Minuten lang mit einem wesentlich größeren anodischen Strom belastbar. Es ist anzunehmen, dass sich erst nach einer gewissen Zeit eine polyatomare Passivschicht stationärer Dicke herausgebildet hat. Nach einiger Zeit ist jedoch auch in einer Warburgapparatur anhand der Wasserstoffentwicklung keine Korrosion mehr festzustellen.

In Abb. 10 sind galvanostatische Potentialzeitkurven für verschiedene anodische Stromdichten für den Einschaltvorgang und Ausschaltvorgang zu sehen. Auch bei Anwendung der Ladungssprungmethode, d.h., wenn die gleiche positive Ladung in sehr kurzer Zeit auf die Elektrode gegeben wird, wird das Potential nachher wieder mit der gleichen Geschwindigkeit negativer. Bei katodischer Polarisation erfolgt die H_2 -Entwicklung dagegen ohne besondere Hemmungen und unter stationären Bedingungen. Bei der Anwendung der Doppelimpulsmethode auf dieses System findet man, dass der Durchtrittswiderstand von 12 Ohm cm^{-2} bis zu Polarisationen über 100 mV seltsamerweise konstant bleibt.

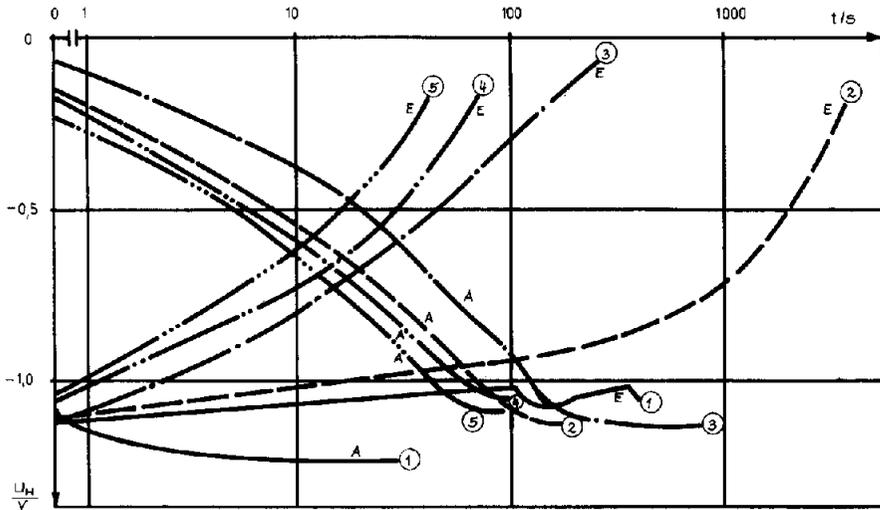


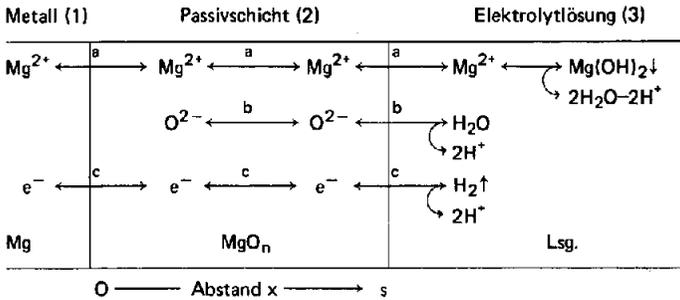
Abb. 10. Galvanostatische Polarisationskurven im Elektrolyt ohne aktivierende Anionen ($Mg/6 m NaOH$) mit Abschaltverlauf. 1 = $0,5 \mu A cm^{-2}$; 2 = $1,0 \mu A cm^{-2}$; 3 = $2,0 \mu A cm^{-2}$; 4 = $2,5 \mu A cm^{-2}$; 5 = $4,0 \mu A cm^{-2}$; E = Einschaltvorgang; A = Abschaltvorgang.

3. Diskussion

3.1. Passive Elektrode

In einem alkalischen Elektrolyt erfolgt die Passivierung durch das Redoxsystem $H_2/2H^+$ in so starkem Masse, dass auch bei katodischem Stromfluss die Passivschicht nicht reduziert werden kann. Wenn man voraussetzt, dass die Passivschicht aus MgO besteht, ergibt sich das Phasenschema der Abb. 11. Trotz der Anwesenheit eines Redoxsystems mit der Möglichkeit eines Elektronenflusses soll das elektrochemische Potential der Elektronen als quasikonstant angenommen werden, weil bei dem geringen elektronischen Widerstand sonst ein wesentlich grösserer Strom fließen müsste. Da sich über der Passivschicht aber das elektrische Potential ändert, muss es durch ein Gefälle des chemischen Potentials der Elektronen kompensiert werden. Dies führt nach Vetter [13] zu einer Veränderung der Stöchiometrie, so dass ein II-VI-Halbleiter entsteht. Der Potentialabfall über der Schicht ist nach einer nicht zu langen Zeit etwa so gross, dass sich nicht das reversible Mg/MgO -Potential, sondern ein Wert um $-1,2 V$ einstellt.

Andererseits könnte man erwarten, dass sich an einer elektronenleitenden Passivschicht gut das reversible Potential der H_2/H^+ -Elektrode einstellt oder es müsste, wenn sich ein Mischpotential zwischen beiden Elektroden bildet, eine entsprechende H_2 -Entwicklung bemerkbar sein. Dies ist offensichtlich nur bis etwa $-1,2 V$ der Fall. Dann wird das Potential sehr langsam und schlecht reproduzierbar positiver, was unter der Annahme verständlich ist, dass das Ruhepotential nur einem Haltepunkt beim Übergang von einem n- zu einem i-Leiter entspricht. Da der Bandabstand für



$$\frac{\partial \bar{\mu}_{e^-}}{\partial x} = \text{konst. } \varphi(x) \rightarrow \mu_{e^-}(x) \rightarrow n(x) \quad \left. \begin{array}{l} \varphi(x) \\ n(x) \end{array} \right\} n(\varphi)$$

$$u_H = g_{1,2} + (\varphi_0 - \varphi_s) + g_{2,3} + u_r$$

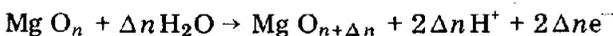
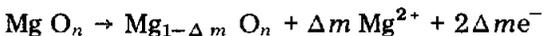
$$\varphi_1 - \varphi_s (n_s) \quad u_r = \varphi_3 - \varphi_1$$

$$\varphi_s - \varphi_3 (n_s, i)$$

$$i_{\Sigma} = c_D \frac{dU}{dt} + i_{\text{Korr.}}(a) + i_{\text{Schicht}}(b) + i_{\text{Redox}}(c)$$

Abb. 11. Phasenschema der passiven Elektrode.

MgO gross genug ist, folgt eine geringe elektronische Leitfähigkeit des langsam wachsenden zweiten Teiles der Passivschicht. Das gemessene Elektrodenpotential hängt neben der Stromdichte von der Zusammensetzung der Passivschicht an der Phasengrenze 2,3 ab. Dieser Strukturparameter (n_s) kann durch eine potentiostatische Vorbehandlung auf einen definierten Wert gebracht werden. Aus den in Abb. 10 gezeigten Kurven ist ersichtlich, dass der Potentialabfall ΔU nicht allein in den neu gewachsenen Teilen der Passivschicht liegt. Das bei Eisenelektroden beobachtbare Schichtwachstumsgesetz $\Delta U \sim \Delta Q$ ist nicht nachweisbar. Die Abweichungen können nur auf eine Veränderung der Stöchiometrie ($n_s \rightarrow n'_s$) zurückgeführt werden. Ebenso bewirkt die Zusammensetzung n'_s nach dem Ausschalten des Polarisationsstromes eine Rückkehr zu den negativen Potentialwerten. Bei der Anwendung der Doppelimpulsmethode wurde festgestellt, dass sich eine lineare Stromdichte-Überspannungsbeziehung bis zu einer Polarisierung über 100 mV ergibt. Es soll angenommen werden, dass sich die Doppelschichtkapazität auch über die Passivschicht erstreckt, denn nur die Vorgänge in diesem Bereich üben auf das Messergebnis einen Einfluss aus. Eine Änderung der ionischen Stromdichte ist nur möglich, wenn sich die Feldstärke in der Passivschicht ändert, was wiederum nur bei einer Änderung der Struktur der Passivschicht $n(x)$ möglich ist. Deshalb wird anfangs in den Grenzfällen eine der beiden Reaktionen ablaufen:



In beiden Fällen muss ein zusätzlicher elektronischer Strom fließen. Zur Zeit $t \rightarrow 0$ wird der Spannungsabfall nur durch die Summe aus dem elektronischen Widerstand und dem Durchtrittswiderstand an der Phasengrenze 2,3 verursacht, woraus sich im wesentlichen eine lineare Anfangs-Stromdichte-

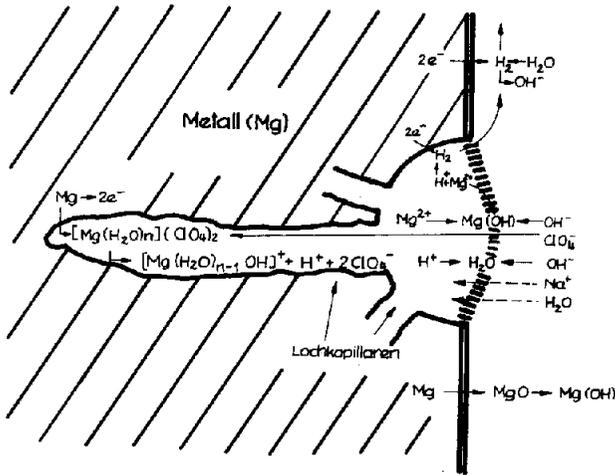


Abb. 12. Lochfrassmodell mit Unterteilung der Lochinnenfläche in anodische Lochkapillaren und katodische H_2 -Abscheidungsstellen.

Überspannungsbeziehung ergibt. Gleichzeitig wird der aus Abb. 8 ersichtliche und anfänglich lineare Anstieg der Überspannung mit der Zeit mit einer Strukturänderung $n(x)$ erklärbar.

3.2. Aktivierte Elektrode

Die aktive Auflösung soll aus der Sicht der Säuretheorie des Lochfrasses betrachtet werden [14]. Abbildung 12 zeigt ein Modell dazu. Eine Spezialisierung dieser Theorie, die aussagt, dass sich während eines anodischen Stromflusses durch Überführung der Anionen in das Loch ein saurer hydrolysender Lochelektrolyt bildet, besteht nur darin, dass die eigentliche Lochinnenfläche wieder in anodische Lochkapillaren, die sich bevorzugt entlang der Korngrenzen bilden, und in katodische Stellen aufgeteilt wird, an denen die Wasserstoffentwicklung erfolgt. Auf die Lochfläche bezogen, ergibt sich in jedem Loch eine konstante Stromdichte, die durch die Sättigung an $Mg(ClO_4)_2$ geregelt wird. Die Gesamtstromdichte ist der aktiven Lochfläche proportional. Ebenso wie die anodische wird auch die katodische Stromdichte den aktiven Stellen mit dem angesäuerten Elektrolyt proportional sein, so dass sich zwischen den anodischen und katodischen Gesamtstromdichten über einen grösseren Bereich immer ein konstantes Verhältnis einstellen wird. Daraus lässt sich sofort der negative Differenzeffekt erklären, ohne dass man einwertige Magnesiumionen annehmen muss. Ebenfalls in Übereinstimmung befindet sich mit diesem Modell der beobachtbare Kornzerfall, das zerklüftete Aussehen und die Abtrennung feiner Metallteilchen (chuck effect).

Nach dem Abschalten des äusseren Stromflusses liegt mit den passiven Teilen eine Mischelektrode vor. Deshalb ist in Abb. 5 das nach dem Abschalten gemessene Mischpotential vom vorher geflossenen Strom und damit dem eingestellten Flächenverhältnis abhängig. Den Grenzwert stellt logischer-

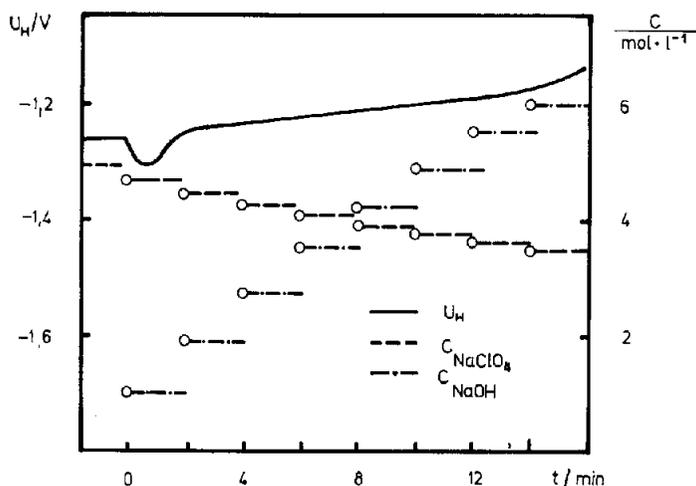


Abb. 13. Potentialwerte bei einer schrittweisen Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration während eines bereits eingeleiteten anodischen Stromflusses.

weise das Potential in einer reinen gesättigten Perchloratlösung dar. Nach einiger Zeit werden sich die Löcher wieder passivieren bis auf einen geringen Teil, der die normale Korrosion ermöglicht.

Abbildung 13 zeigt ein Diagramm, das dieses Verhalten verdeutlicht. Wenn normalerweise bei Laugenkonzentrationen über 3 m keine Aktivierung mehr möglich ist, so können doch während des anodischen Stromflusses bis zu 6 Mol NaOH in den Elektrolyt gegeben werden, ohne dass sich die Elektrode passiviert, was anhand des Potentials während der schrittweisen NaOH-Zugabe aufgezeichnet wird.

Neben der Erhöhung der OH^- -Ionenkonzentration ist zusätzlich noch, durch die Verdünnung des Elektrolyten, eine Erniedrigung der für die Aktivität notwendigen Perchlorationenkonzentration zu verzeichnen, ohne dass sich die Elektrode im erwähnten Konzentrationsbereich passiviert. Nach dem Abschalten ist eine Wiederaktivierung natürlich nur unter der Voraussetzung möglich, dass während der Unterbrechungszeit noch kein Elektrolytausgleich in den Kapillaren durch Diffusion stattgefunden hat.

Die in [12] bereits beschriebenen Legierungszusätze wirken, wenn man von den Einflüssen auf die Kristallstruktur absieht, in dem Sinne, dass sie die Überspannung für die H_2 -Entwicklung an der Passivschicht herabsetzen bzw. den Anteil der vorgebildeten Löcher erhöhen. Etwa in der Reihe Li, Al, Zn, In, Pb, Hg, Tl wird die Korrosionsstromdichte gesteigert (1000-fach). Damit ist ein negativerer Potentialwert und eine geringe Einschaltverzögerung verbunden. Gleichzeitig bekommt die Elektrode mehr den Charakter einer normalen Mischelektrode, d.h. die effektive Wertigkeit steigt mit steigender anodischer Stromdichte an. Wie man sieht, sind die an sich vorteilhaften Eigenschaften mit einer erhöhten Korrosion verbunden, so dass man je nach Einsatzgebiet einen Kompromiss eingehen muss. Für lang

lagerbare Primärelemente empfiehlt sich neben Reinmagnesium noch die MgLi-Legierung, für Füllelemente (speziell Seenotbatterien und Torpedoantriebe) kann durch den Einsatz von Tl-Legierungen eine beachtliche Leistungssteigerung erreicht werden.

Literatur

- 1 J. C. Gordon, DR-Pat. 636 277 und 643 768.
- 2 Société des Accumulateurs Fixes et de Traction, DR-Pat. 1001 362, 14.11.53.
- 3 J. R. Coleman, J. Appl. Electrochem., 1 (1971) 65.
- 4 C. K. Morehouse und R. Glicksman, US-Pat. 2 759 986, 20.11.53.
- 5 M. L. Berardelli, G. Pecci und A. M. Polcaro, la Ric. Sci., 39 (1965) 735.
- 6 R. R. Balaguer und F. P. Schiro, Proc. 20th Annual Power Sources Conf., 1966, 90.
- 7 R. P. Clark und D. A. Nissen, Proc. 25th Annual Power Sources Conf., 1972, p. 67.
- 8 R. P. Hamlen, E. C. Jarabek, J. C. Ruzev und E. G. Siwek, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1588.
- 9 J. F. King und R. K. Packer, Brit. Pat. 1 251 223, 9.8.68.
- 10 M. N. Hall, J. Electroanal. Chem., 38 (1972) App. 1 - 4.
- 11 G. G. Perrault, C. R. Acad. Sci., 273 (1972) 1711; 274 (1972) 1142; 276 (1973) 1437; J. Electroanal. Chem., 51 (1974) 107.
- 12 K. Wiesener, W. Gläser und R. Pelz, in D. H. Collins (Hrsg.), Power Sources 5, 425. Academic Press, London, 1975.
- 13 K. J. Vetter, Electrochim. Acta, 16 (1971) 1923.
- 14 H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Springer, Berlin, 1966.