

2 Die Idee: Phasenübergänge durch Elektrochemie

Phasenübergänge sind in der Natur ein allgegenwärtiges Phänomen. Ständig werden die unterschiedlichen thermodynamischen Zustandsgrößen eines Systems wie Druck, Temperatur, Volumen oder Zusammensetzung durch die Umgebung variiert und damit Phasenübergänge erzwungen.

Der im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Phasenübergang soll auf einer Metalloberfläche in Kontakt mit einer Flüssigkeit stattfinden. Dies ist das Gebiet der Elektrochemie. Sie beschäftigt sich mit den Prozessen, die an einer Grenzfläche zwischen einem Ionenleiter (dem Elektrolyten) und einem Elektronenleiter (der Elektrode) ablaufen. Reaktionen an dieser Grenzfläche können sehr schnell und kontrolliert durchgeführt und damit Phasenübergänge initiiert werden.

Der folgende Abschnitt 2.1 beschäftigt sich mit Phasenübergängen im Allgemeinen, den zugrunde liegenden Mechanismen, den Formalismen der Thermodynamik und der Beschreibung der entstehenden Strukturen. Im Abschnitt 2.2 wird dargelegt, wie es möglich ist, auf elektrochemischen Weg das chemische Potential schnell und kontrolliert zu beeinflussen, um Phasenübergänge zu initiieren. Dabei werden auch elektrochemische Grundbegriffe, die für diese Arbeit von Bedeutung sind, erläutert.

2.1 Von Mischungen und Entmischungen

Die thermodynamisch stabile Phase einer Spezies wird durch ihr chemisches Potential bestimmt. Häufig sind für eine Spezies mehrere Phasen möglich, zum Beispiel für Wasser: Eis, flüssiges Wasser, Wasserdampf. Durch die Variation der Zustandsgrößen, z.B. Druck und Temperatur, kann das chemische Potential so lange verändert werden, bis das einer anderen Phase günstiger ist. An diesem Punkt kommt es zum Phasenübergang.

Nach Ehrenfest werden Phasenübergänge nach dem Verhalten der 1. Ableitung des chemischen Potentials, zum Beispiel nach der Temperatur: $\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_{p,n,\dots} = -s$, während des Phasensprunges eingeteilt. Ändert sich dabei die Entropie s sprunghaft, so handelt es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung. Die meisten Phasenübergänge in der Natur sind in diese Kategorie einzuordnen [6]. Beispiele sind die Bildung von Wassertropfen

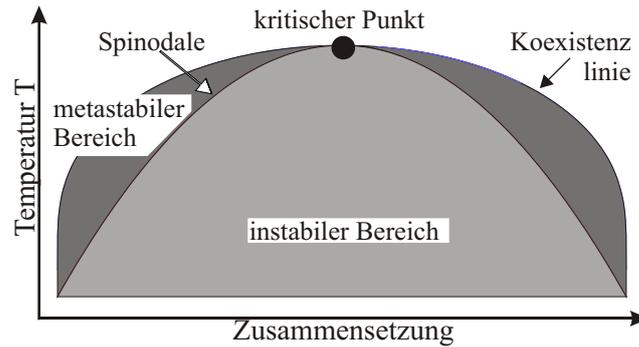


Abb. 2.1: Phasendiagramm einer binären Mischung. Aufgetragen ist die Temperatur gegen die Zusammensetzung der Mischung. Die grau markierte Fläche stellt die Mischungslücke dar. Innerhalb dieses Bereiches findet die Phasentrennung statt. Außerhalb ist das System stabil.

in einer Regenwolke oder die Entmischung einer Metallegierung (siehe auch nächsten Abschnitt 2.1.1).

Bleibt die Entropie am Punkt des Phasenübergangs konstant und nur die Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur verändert sich sprunghaft, so spricht man von einem Phasenübergang 2. Ordnung.

Einführende Literatur zu Phasenübergängen bieten die Lehrbücher der Physikalischen Chemie, für ein tieferes Studium seien z.B. das Buch von Gunton, Miguel und Sahni [7] sowie der Übersichtsartikel von Binder [8] genannt. Auf beide Referenzen wird im Laufe der Arbeit oft zurückgegriffen. Die folgenden Ausführungen zur Mischungsthermodynamik stützen sich im Wesentlichen auf die Bücher von Hill [9] und Guggenheim [10].

2.1.1 Das Phasendiagramm einer binären Mischung

Die Betrachtung des chemischen Potentials liefert uns Antworten auf die Frage, bei welchen Temperaturen und Drücken ein Phasenübergang stattfindet, aber nicht auf die Frage, wie dieser Phasenübergang stattfindet. Das Phasendiagramm gibt nun Auskunft, bei welcher Temperatur und Zusammensetzung ein Phasenübergang stattfindet.

In Abb. 2.1 ist ein schematisches Phasendiagramm einer binären Mischung dargestellt. Oberhalb des kritischen Punktes ist das System in jeder Zusammensetzung stabil. Wird die kritische Temperatur unterschritten, so gibt es einen Bereich, in dem das System nicht mischbar ist: die Mischungslücke. Sie wird begrenzt durch die Koexistenzlinie. Wird ein System zu einem Punkt innerhalb der Mischungslücke gebracht, so wird die Phasentrennung einsetzen, bis die Zusammensetzung der einzelnen Phasen den zwei Punkten auf der Koexistenzlinie entspricht.

In der klassischen Betrachtung für die Stabilität des homogenen Systems teilt sich die Mischungslücke selbst in zwei Bereiche: den metastabilen Bereich, zwischen Koexistenzlinie

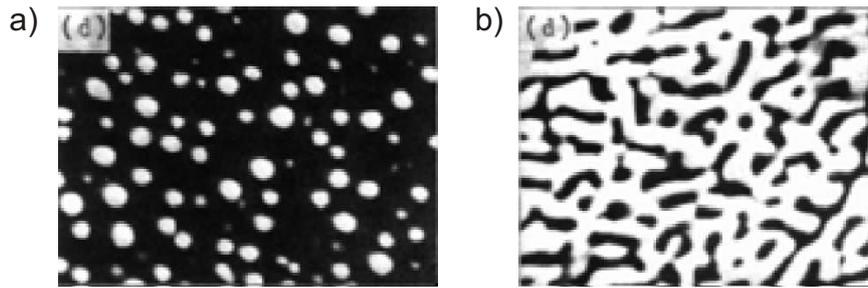


Abb. 2.2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer $Fe - Al$ -Legierung nach einem Temperatursprung von $T = 630^{\circ}C$ auf $570^{\circ}C$ [11]. Die Morphologien unterscheiden sich grundlegend. Während im Bild a) runde, kompakte Strukturen vorliegen, findet man im Bild b) vernetzte Strukturen.

und Spinodale sowie den instabilen Bereich, unterhalb der Spinodalen.

2.1.2 Keimbildung und Wachstum versus Spinodale Entmischung

Die Bedeutung des metastabilen und des instabilen Bereiches soll anhand der Phasenseparation einer $Fe - Al$ -Legierung erklärt werden [11]. Das komplizierte Phasendiagramm dieser Legierung zeigt eine Mischungslücke zweier intermetallischer Verbindungen. Diese Verbindungen sollen exemplarisch als binäre Mischung angesehen werden. In zwei Experimenten wurden Legierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen durch einen Temperatursprung von hoher Temperatur in die Mischungslücke bei tiefer Temperatur gebracht. Die durch den Phasenübergang entstandenen Strukturen sind in Abb. 2.2 [11] dargestellt. In Bild (a) war die Zusammensetzung nahe am Rand der Mischungslücke, während sie im Bild (b) im Zentrum der Mischungslücke lag. Der Unterschied in den Morphologien ist deutlich erkennbar: runde und kompakte Strukturen im Bild (a) und vernetzte Strukturen im Bild (b). Wie lassen sich diese Unterschiede erklären? Die Mischungslücke im Phasendiagramm (Abb. 2.1) zeigt zwei Bereiche: den metastabilen und den instabilen Bereich. Wird ein System durch einen Temperatursprung in den metastabilen Bereich gebracht, so kann die Phasentrennung nicht sofort beginnen, da zunächst eine Aktivierungsbarriere überwunden werden muss. Das bedeutet, dass bevor die Phasenseparation einsetzen kann, ein Keim bestimmter Größe gebildet werden muss - der kritische Keim - der dann weiter wächst. Der Mechanismus des Phasenübergangs eines metastabilen Systems wird als Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus bezeichnet und wird in der Natur sehr häufig gefunden. Aus ihm resultieren kompakte, runde Strukturen deren Größe und Verteilung neben der Übersättigung und anderen thermodynamischen Parametern auch von kinetischen Faktoren abhängen - Abb. 2.2(a). Zu diesen kinetischen Faktoren gehört zum Beispiel die Diffusionsgeschwindigkeit der am Phasenübergang beteiligten Spezies. Die Theorie zur Keimbildung kann zum Beispiel in dem Übersichtsartikel von Venables, Spiller und Hanbücken [12] oder in dem mehr experi-

mentell ausgelegten Übersichtsartikel von Brune [13] gefunden werden. Keimbildung in der Elektrochemie wird sehr ausführlich in dem Buch von Budevski, Staikov und Lorenz behandelt [14].

Befindet sich ein System im instabilen Bereich des Phasendiagramms, so erfolgt der Phasenübergang in der klassischen Betrachtung nach dem Mechanismus der Spinodalen Entmischung. Dieser Mechanismus benötigt keinen kritischen Keim, da er nicht kinetisch gehemmt ist. Aus ihm resultieren die vernetzten, labyrinthischen Strukturen in Abb. 2.2(b). Diese Strukturen sind ein ausgezeichnetes System, um das Verhalten komplizierter Muster zu beobachten. Im Gegensatz zum Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus sind Morphologie und Strukturgröße im einfachsten Modell nur durch thermodynamische Größen wie Temperatur und Wechselwirkungsenergie bestimmt. Im Abschnitt 2.1.5 wird das Modell zu diesem Mechanismus der Phasentrennung genau besprochen.

2.1.3 Stabil, metastabil oder instabil - das ist hier die Frage

Wann eine binäre Mischung stabil, metastabil oder instabil ist, wird durch die Abhängigkeit der Freien Energie von der Zusammensetzung bestimmt. Dafür müssen die Wechselwirkungen zwischen den Spezies der Mischung bekannt sein und in der Entropie alle möglichen Konfigurationen berücksichtigt werden. Da dies jedoch nur schwerlich möglich ist, wird die reale Freie Mischungsenergie häufig in der Bragg-Williams-Näherung (BW-Näherung), unter Berücksichtigung nächster Nachbar(NN)-Wechselwirkungen, angegeben. Hier werden die unterschiedlichen Konfigurationen vernachlässigt und die Entropie einer idealen Mischung angenommen - eine Annahme, die nur für $T \rightarrow \infty$ gilt. Da auch die Wechselwirkungsenergien aller Konfigurationen nicht bekannt sind, wird die mittlere Wechselwirkungsenergie verwendet.

Die vorgenommenen Vereinfachungen erlauben aber die Ableitung eines analytischen Ausdrucks für die reale Freie Mischungsenergie: Gleichung 2.1 [15]. Ob im Rahmen der BW-Näherung überhaupt eine Mischungslücke auftritt, wird durch den „strukturbestimmenden Parameter“ ϖ festgelegt [16]. Er gibt in einer binären Mischung, bestehend aus den Spezies A und B , die Energie zur Bildung zweier AB -Paare aus je einem AA und BB Paar an und ist als $\varpi = 2E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB})$ [15] definiert. Nur für negative Energien ϖ existiert eine Mischungslücke.

Die im Folgenden vorgestellte Gleichung für die Freie Energie f einer realen Mischung ist für ein Gittergas mit der Bedeckung θ angegeben. Sie gibt das Verhältnis von besetzten zur gesamten Zahl von Gitterplätzen an.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experiment handelt es sich um ein Gold-Gittergas, das als binäre Mischung aus Gold-Adatomen und Fehlstellen (leere Gitterplätze) angesehen werden kann. Der „strukturbestimmende Parameter“ wird nun mit

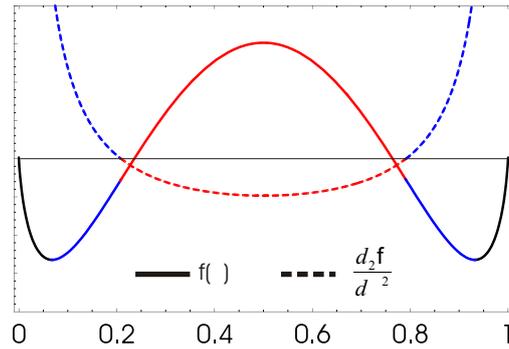


Abb. 2.3: Reale Freie Mischungsenergie und deren zweite Ableitung für eine binäre Mischung unterhalb der kritischen Temperatur.

der Paar-Wechselwirkungsenergie eines AA-Paares gleichgesetzt, da ein BB-Paar (zwei leere Gitterplätze) sowie ein AB-Paar keine Wechselwirkungen haben.

$$f = \frac{F}{N} = k_B T [\theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln(1 - \theta)] + \frac{Z\varpi}{2} \theta(1 - \theta). \quad (2.1)$$

Physikalisch verbergen sich hinter dem ersten Term in Gl. 2.1 der Entropieanteil der Freien Mischungsenergie und im zweiten Term die Wechselwirkungen, wobei Z die Anzahl der nächsten Nachbarn und ϖ die Paar-Wechselwirkungsenergie angibt. In Bild 2.3 ist der Kurvenverlauf der realen Freien Mischungsenergie und deren zweite Ableitung für einen Zustand innerhalb der Mischungslücke dargestellt. Die zwei Minima der Freien Mischungsenergie $f(\theta)$ stellen die Punkte auf der Koexistenzlinie im Phasendiagramm für eine bestimmte Temperatur dar und beschreiben somit den energetisch günstigsten Zustand. Ein System in jedem Zustand zwischen diesen Minima wird einen Phasenübergang durchführen. Über den Mechanismus der Phasentrennung gibt die zweite Ableitung der Freien Mischungsenergie $\frac{d^2 f}{d\theta^2}$ Auskunft.

$$\frac{d^2 f}{d\theta^2} = \frac{k_B T}{\theta \cdot (1 - \theta)} - Z\varpi. \quad (2.2)$$

Sie gibt den Anstieg des Gradienten der Freien Energie für jeden Punkt im Phasendiagramm an. Ist dieser Wert negativ, so führt jede infinitesimal kleine Änderung der Bedeckung bei der gegebenen Temperatur zu einer Verringerung der Freien Energie. Ein solches System ist thermodynamisch nicht stabil, und die Phasentrennung erfolgt spontan via Spinodale Entmischung.

Ist der Anstieg des Gradienten positiv, so ist eine endliche Aktivierungsbarriere vorhanden, die erst überwunden werden muss, bevor die Phasentrennung stattfinden kann. Ein solches System wird als metastabil bezeichnet, und die Phasentrennung findet via Keimbildung und Wachstum statt.

Somit definieren die Minima der Freien Energie einer realen, homogenen Mischung die Koexistenzlinie und die Nullstellen der zweiten Ableitung die Spinodale der Mischungslücke. Unter Kenntnis der Wechselwirkungsenergie ϖ und der Anzahl der nächsten Nachbarn Z ist es im Rahmen der BW-Näherung möglich, für ein Gittergas das Phasendiagramm zu berechnen.

Diese Betrachtung suggeriert die Existenz eines scharfen Übergangs vom Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus zur Spinodalen Entmischung. Tatsächlich geht man heute davon aus, dass der Übergang graduell, im Bereich der Spinodalen, stattfindet [8]. Wie unscharf dieser Übergang tatsächlich ist, hängt von der räumlichen Reichweite der Wechselwirkungsenergien der beteiligten Spezies ab. Je weiter diese reichen, desto schärfer wird der Übergang der Mechanismen sein [8]. Siehe dazu auch Abschnitt 4.2.4.

2.1.4 Die Geschwindigkeit der Zustandsänderung bestimmt den Mechanismus

Die meisten in der Natur beobachteten Phasenübergänge 1. Ordnung folgen dem Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus. Wie ist dieser Umstand zu erklären? In den vorangegangenen Abschnitten wurde dargelegt, dass der thermodynamische Zustand des homogenen Systems (also metastabil oder instabil) über den Mechanismus der Phasentrennung bestimmt. Möchte man demnach in einem homogenen System Spinodale Entmischung beobachten, so muss dieses System vom stabilen Bereich in den instabilen Bereich des Phasendiagramms gebracht werden. Dies ist jedoch nur möglich, wenn man a) direkt durch den kritischen Punkt geht oder b) den metastabilen Bereich des Phasendiagramms passiert - siehe schematisches Phasendiagramm in Abb. 2.1. Da die Zustandsänderung experimentell nur endlich schnell durchgeführt werden kann, wird sich das System in Fall (b) für eine gewisse Zeit im metastabilen Bereich befinden. Damit kann prinzipiell der Phasenübergang via Keimbildung und Wachstum statt finden. Erschwerend kommt hinzu, dass die Aktivierungsbarriere, also der kritische Keim, mit steigender Übersättigung des Systems immer kleiner und damit die Keimbildung immer schneller wird. An der Spinodalen verschwindet der kritische Keim und die Keimbildung wäre theoretisch unendlich schnell.

In der Natur kann dieser Grenzfall nicht erreicht werden, da die Atome zur Bildung des kritischen Keimes zueinander finden müssen und ihre Diffusionsgeschwindigkeit endlich ist. Somit wird auch für diese Wegstrecke eine endliche Zeit benötigt. Um in den instabilen Bereich des Phasendiagramms zu gelangen, muss die Zustandsänderung (also z.B. der Temperatursprung) schneller erfolgen, als sich die Teilchen des Systems bewegen.

Dies ist eine starke Einschränkung der in Frage kommenden experimentellen Systeme, da die Diffusionskonstante für flüssige und gasförmige Systeme $D \gtrsim 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ beträgt [6].

Damit beträgt die mittlere Zeit nur $\approx 100 \text{ ns}$, bis sich zwei Teilchen in einer zum Beispiel stark verdünnten wässrigen Mischung mit $c = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ treffen¹. Es ist jedoch experimentell sehr schwierig, zum Beispiel einen Temperatursprung in den instabilen Bereich innerhalb einer so kurzen Zeit zu realisieren. Um dieses Problem zu lösen, wird im Rahmen dieser Arbeit die Zustandsänderung elektrochemisch durchgeführt. In Abschnitt 2.2.2 wird dieses Experiment vorgestellt.

Kann die Zustandsänderung nicht innerhalb von μs durchgeführt werden, so kann Spinodale Entmischung nur in Systemen mit einem sehr kleinen Diffusionskoeffizienten experimentell beobachtet werden - zum Beispiel in Metallegierungen, siehe Abb. 2.2 [11]. Hier ist die Beweglichkeit der Atome stark verlangsamt, so dass die Strukturbildung sehr langsam abläuft. Weitere Beispiele für experimentelle Studien zur Spinodalen Entmischung befinden sich in 4.1.

2.1.5 Modelle zur Spinodalen Entmischung

Die theoretische Untersuchung des Phänomens Spinodale Entmischung ist Gegenstand zahlreicher Publikationen. Prinzipiell gibt es zwei Herangehensweisen, zum einen die Simulation des Prozesses und zum anderen die Ableitung einer Theorie für die zeitliche Entwicklung des Systems. Computersimulationen werden in Kapitel 6 vorgestellt. An dieser Stelle sollen mathematische Modelle beleuchtet werden.

Das erste erfolgreiche, qualitative Modell wurde von Hillert im Jahr 1961 publiziert [17]. Er leitete eine 1-dimensionale Diffusionsgleichung ab, aus der sich die kinetische Entwicklung eines thermodynamisch instabilen Systems mit der Zeit berechnen lässt. Auf dieser Theorie basiert das 1965 von Cahn und Hilliard vorgestellte linearisierte Kontinuumsmodell, das in diesem Kapitel betrachtet werden soll [18].

Im Gegensatz zur rein thermodynamischen Betrachtung von Cahn und Hilliard, stellten Langer, Bar-on und Miller 1975 ein statistisches Modell auf [19]. Es berücksichtigt auch nichtlineare Terme der Freien Energie und ermöglicht so auch die kinetische Betrachtung des Systems. Dieses Modell stellt die zur Zeit umfassendste Theorie dar [7].

Allerdings lässt dieses Modell keine analytische Lösung zu. Da nur eine rein thermodynamische Beschreibung des Phasenübergangs erfolgen soll, wird nun das Cahn-Hilliard-Modell vorgestellt. Es geht davon aus, dass es in jeder Mischung thermische Konzentrationsfluktuationen gibt. Diese Fluktuationen können als Wellen mit zufällig verteilter Frequenz, Raumwinkel und Amplitude angesehen werden. Wird diese Mischung in den instabilen Bereich des Phasendiagramms gebracht, so dominiert genau eine Wellenlänge über alle anderen, wächst schnell an und führt auf diesem Weg die Phasentrennung

¹Mit $c = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ergibt sich der mittlere Teilchenabstand zu $\langle x \rangle \approx 15 \text{ nm}$ und mit $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ eine Diffusionszeit von $t \approx 100 \text{ ns}$

durch.

Die Theorie zum Phasenübergang einer instabilen Mischung nimmt eine zentrale Rolle in dieser Arbeit ein und soll im Folgenden etwas ausführlicher behandelt werden. Die Ableitung beginnen Cahn und Hilliard mit der Betrachtung der Freien Energie eines Moleküls in einer realen, inhomogenen Mischung [15]. Sie ist die Summe der Beiträge aus der freien Energiedichte der homogenen Mischung $f(c)$ und einer „Gradientenenergiedichte“ $\kappa(\nabla c)^2$. Durch die Integration über alle Volumenteile ergibt sich die freie Energie F einer inhomogenen Mischung:

$$F = \int [f(c) + \kappa(\nabla c)^2 + \dots] dV. \quad (2.3)$$

Da die Reihe in obiger Gleichung bereits nach dem 2. Glied abgebrochen wird, spricht man von der linearisierten Cahn-Hilliard-Theorie, die nur für kleine Konzentrationsfluktuationen - also die sehr frühen Stadien der Phasentrennung - gültig ist [19].

Phasentrennung impliziert einen Fluss J von Teilchen aus der gemischten Phase zu den reinen Phasen. Dieser Fluss bewirkt eine lokale, zeitliche Änderung der Konzentration und ist direkt proportional zum Gradienten der Differenz der chemischen Potentiale der Teilchen der Spezies A und B in der gemischten Phase - Gl. 2.4. Die Proportionalitätskonstante ist durch die Mobilität der Teilchen M gegeben.

$$J = M\nabla(\mu_a - \mu_b). \quad (2.4)$$

Die Differenz der chemischen Potentiale ergibt sich nach Cahn und Hilliard aus der Ableitung der Freien Energie der inhomogenen Mischung nach der Konzentration, woraus nach Einsetzen in das zweite Ficksche Gesetz die Cahn-Hilliard-Gleichung resultiert [15]:

$$\frac{dc}{dt} = M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \nabla^2 c - 2M\kappa \nabla^4 c. \quad (2.5)$$

Diese Differentialgleichung ist im Fourieraum explizit lösbar. Sie gibt an, welche Konzentrationsfluktuationen (-wellen) wachsen können oder gedämpft werden. Unter der Annahme, dass nur die Amplitude einer Wellenlänge (der dominanten Wellenlänge) exponentiell wächst, nimmt die Lösung folgende vereinfachte Form an:

$$\theta - \theta_0 \cong \exp[R_M t] * \sum_{\beta_M} [A(\beta_M) \cos(\beta_M * r) + B(\beta_M) \sin(\beta_M * r)]. \quad (2.6)$$

Die Gleichung besteht aus zwei Teilen. Die Summe im zweiten Faktor läuft über alle Wellen der dominanten Wellenzahl β_M (die dominante Wellenlänge ergibt sich aus $\lambda_M = \frac{2\pi}{\beta_M}$) aber zufällig verteilten Raumrichtungen und Amplituden. Durch die Überlagerung von

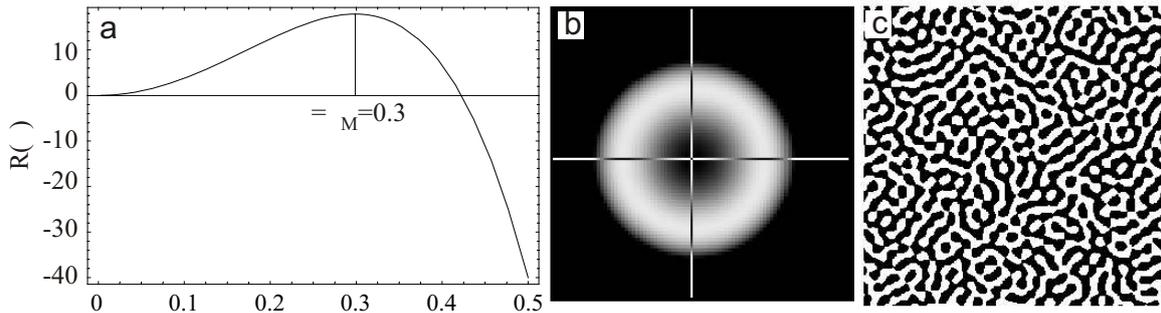


Abb. 2.4: Lösung der Cahn-Hilliard-Gleichung für eine binäre Mischung in zwei Dimensionen. Die Verstärkungsfaktoren $R(\beta)$ zeigt quantitativ Bild (a) als Schnitt durch die zwei-dimensionale Höhendarstellung in Bild (b). In Bild (c) sind die resultierenden Strukturen im Realraum dargestellt.

≈ 100 zufälligen Wellen entsteht Abb.2.4(b). Die Funktionen $A(\beta_M)$ und $B(\beta_M)$ stellen die Dichtefluktuationen zur Zeit $t = 0$ dar.

Wie schnell die Amplituden der Wellen mit der Zeit wachsen, gibt der exponentielle Faktor wieder. In der vereinfachten Lösung der Cahn-Hilliard-Gleichung 2.6 hängt dieser Faktor nur von der Zeit und der Konstante R_M ab. Diese Konstante ist der maximale Verstärkungsfaktor bei der dominanten Wellenzahl β_M . Tatsächlich wird nicht nur eine scharfe Wellenzahl über alle anderen dominieren, sondern der Verstärkungsfaktor ist von der Wellenzahl abhängig:

$$R(\beta) = -M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} * \beta^2 - 2M\kappa * \beta^4. \quad (2.7)$$

Ein Maximum kann die obige Funktion $R(\beta)$ nur dann zeigen, wenn die zweite Ableitung der freien Mischungsenergie negativ ist (und damit das System thermodynamisch instabil) und κ einen positiven Wert hat. Der Funktionsverlauf für willkürliche Parameter, die jedoch diese Bedingungen erfüllen, ist in Abb. 2.4(a) dargestellt und zeigt ein ausgeprägtes Maximum mit positiven Verstärkungsfaktoren aber auch Bereiche mit negativen. Wellen mit negativen Verstärkungsfaktoren werden gedämpft, die mit positiven verstärkt. Da die Verstärkung exponentiell eingeht, wird sehr schnell die Welle mit der maximalen Verstärkung alle anderen dominieren. Aus diesem Grund ist es sinnvoll nur diese Wellenzahl β_M zu betrachten, wie in Gl. 2.6 geschehen. β_M berechnet sich aus der Nullstelle von $\frac{dR(\beta)}{d\beta} = 0$:

$$\beta_M = \frac{1}{2} \sqrt{-\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} / \kappa}. \quad (2.8)$$

Die Wellenzahl β_M ist eine physikalisch messbare Größe (zum Beispiel in Beugungsexperimenten oder durch die statistische Auswertung von Real-Raum Bildern) und stellt die Schnittstelle zwischen Theorie und Experiment her. In Abschnitt 4.2.4 wird eine Funk-

tion für β_M für das hier betrachtete Gold-Gittergas abgeleitet.

Der Vergleich der Morphologien aus den experimentellen Ergebnissen in Bild 2.2 und den aus der Cahn-Hilliard-Theorie erhaltenen in Bild 2.4(b) zeigt, dass diese Theorie in der Lage ist, die dort gezeigten, vernetzten Strukturen zu reproduzieren.

Die Cahn-Hilliard-Theorie wird bis heute in der Literatur zur Beschreibung der Spinodalen Entmischung angewendet. Zwei Beispiele seien an dieser Stelle genannt, eine ausführliche Behandlung erfolgt in Kapitel 4:

- In dem Übersichtsartikel von K. Binder [20] wird die Theorie auf die Spinodale Entmischung in Polymermischungen angewandt.
- Sehr ausführlich vergleichen Hyde et al. [21] ihre Ergebnisse aus der Entmischung von Metallegierungen mit der Cahn-Hilliard-Theorie.

2.2 Einführung in die elektrochemischen Grundlagen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde eine wichtige, experimentelle Bedingung für einen Phasenübergang via Spinodale Entmischung genannt: die Änderung des Zustandes des Systems muss schneller erfolgen, als die Ordnung der Atome via Keimbildung und Wachstum (Abschnitt 2.1.4). Im dort genannten Beispiel einer Metallegierung wurde diese Änderung - also die Veränderung des chemischen Potentials μ_i der Spezies i - durch einen Temperatursprung realisiert.

Während das chemische Potential der Spezies i in der klassischen Thermodynamik allein durch den Druck und die Temperatur bestimmt ist, kommt in der Elektrochemie ihr inneres Potential ϕ^I hinzu. Es gibt das elektrostatische Potential, das auf ein geladenes Teilchen innerhalb der Phase I wirkt, wieder [22]. Für das elektrochemische Potential μ_i ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta N_i} \right)_{p,T,\dots} + z_i e_0 \phi^I. \quad (2.9)$$

Dabei bezeichnet z_i die Anzahl Ladungen der Spezies i und e_0 die Elementarladung. Der Zusammenhang in Gl. 2.9 eröffnet die Möglichkeit, über die Kontrolle des Potentials ϕ^I das chemische Potential der Spezies i direkt zu beeinflussen.

Wie wirkt sich diese Veränderung des chemischen Potentials auf den thermodynamischen Zustand im Phasendiagramm aus? Im Falle eines Temperatursprungs ist dies eindeutig im Phasendiagramm ablesbar. Die Elektrochemie findet jedoch im allgemeinen unter isothermen Bedingungen statt. Eine Zustandsänderung im Sinne des Phasendiagramms kann somit nur durch eine Veränderung der Bedeckung θ erfolgen. Ziel dieses Abschnitts wird es somit sein, durch die Variation des elektrochemischen Potentials eine Reaktion zu

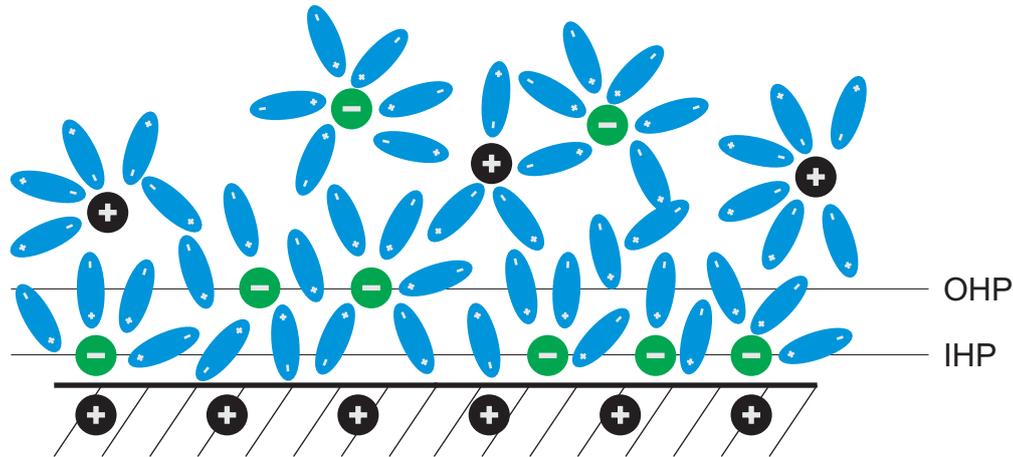


Abb. 2.5: Schematische Darstellung einer Elektrochemischen Doppelschicht. Mit IHP ist die innere Helmholtzfläche und mit OHP die äußere Helmholtzfläche bezeichnet.

initiieren und damit ein atomares Gittergas mit einer Bedeckung $\theta < 1$ auf der Elektrode zu erzeugen.

2.2.1 Die elektrochemische Doppelschicht

Die zwei Phasen an einer Phasengrenze (beispielsweise Elektrolyt und Metallelektrode) können unterschiedliche innere Potentiale aufweisen. Die Differenz der zwei inneren Potentiale ist eine Spannung, die über der Phasengrenze abfällt. Unter Vernachlässigung chemischer Wechselwirkungen erzeugt jede Ladung auf der einen Seite der Phasengrenze genau eine Bildladung mit entgegengesetztem Vorzeichen auf der anderen Seite. Damit stehen sich an der Phasengrenze in erster Näherung zwei entgegengesetzt geladene Schichten gegenüber, über denen die gesamte Spannung abfällt. Daher wird diese Phasengrenze als *Elektrochemische Doppelschicht* oder *electrochemical double layer - DL* bezeichnet. Das Bild, dass die Doppelschicht aus zwei entgegengesetzt geladenen Schichten besteht, wird durch das Modell der starren Doppelschicht beschrieben.

In Bild 2.5 ist das Aussehen einer realistischeren Doppelschicht dargestellt. Durch elektrostatische Wechselwirkungen adsorbieren Ionen auf der Elektrodenoberfläche. Sie sind schwach gebunden und behalten die Solvathülle - man spricht von Physisorption. Diese Ionen bilden die äußere Helmholtzfläche. Durch zusätzliche chemische Wechselwirkungen kommt es zur spezifischen Adsorption von Ionen auf der Elektrodenoberfläche. Diese Ionen streifen ihre Solvathülle auf der Elektrodenoberfläche ab und stellen die innere Helmholtzfläche dar.

Ist die Ladung auf der Metallseite einer Elektrode exakt Null, so spricht man vom Null-

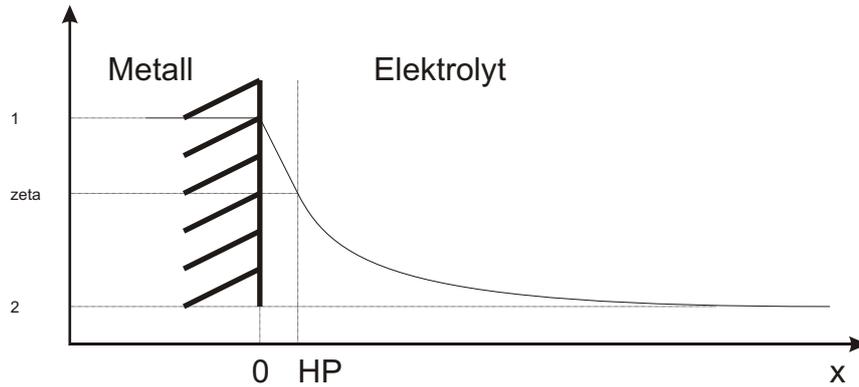


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in einer Doppelschicht nach dem Sternmodell. Zwischen der Elektrode und der Helmholtzfläche (HP) fällt das Potential linear vom inneren Potential ϕ_1 auf das Zetapotential ϕ_{zeta} ab. An der Helmholtzfläche beginnt der diffuse Teil der Doppelschicht, wo das Potential schließlich auf das innere Potential des Elektrolyten ϕ_2 abfällt.

ladungspunkt (point of zero charge - pzc). An diesem Punkt befinden sich gleich viele positive wie negative Ladungsträger auf der Elektrolytseite der Elektrode. Der Nullladungspunkt ist für das Verständnis von Adsorptionsprozessen und Doppelschichtphänomenen von großer Bedeutung [23]. Experimentell ist der PZC nur schwer zugänglich. In Bockris und Kahn [24] sind experimentelle Wege aufgezeigt und in [25] einige experimentelle Werte zusammengefasst.

Durch die An- oder Abreicherung von Ionen auf der Elektrodenoberfläche kommt es zu einem Konzentrationsgradienten in den Elektrolyten hinein. Die thermische Diffusion ist diesem Gradienten entgegengesetzt und bewirkt eine kontinuierliche Annäherung der Ionenkonzentration auf der Elektrodenoberfläche hin zur Gleichgewichtskonzentration des Elektrolyten - die diffuse Doppelschicht. Das Potential fällt ebenso kontinuierlich vom inneren Potential der Elektrode zum inneren Potential des Elektrolyten ab. Unter Vernachlässigung jeglicher Adsorption lässt sich der Potentialverlauf mit der Gouy-Chapman-Theorie beschreiben und ergibt näherungsweise einen exponentiellen Abfall des Potentials [22].

Das Stern-Modell, welches die Physisorption berücksichtigt, ist das zur Zeit realistischste Modell. Es kombiniert die Modelle der diffusen und starren Doppelschicht. Der Potentialverlauf ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Der Bereich von der Elektrodenoberfläche zur Helmholtzschicht kann als starre Doppelschicht aufgefasst werden, in der das Potential linear vom inneren Potential des Metalls auf das Zetapotential abfällt. Das Zetapotential ist eine wichtige Größe zur Beschreibung der Doppelschicht, wird jedoch im Verlauf der Arbeit nicht mehr benötigt. Im zweiten, diffusen Teil der Doppelschicht fällt das Potential exponentiell auf das innere Potential des Elektrolyten ab.

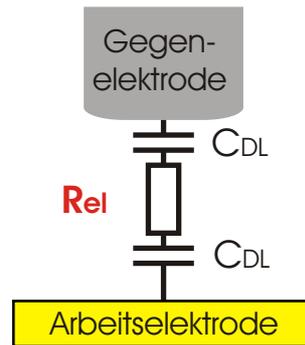


Abb. 2.7: *nm* Elektrodenabstände zur schnellen Ladung der Doppelschichten C_{DL} über den Elektrolytwiderstand R_{EL} .

Spezifische Adsorption wird in keinem der Modelle berücksichtigt, da die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen Ionen und Elektrode nur schwer zugänglich sind. Welches Modell in der Praxis die Wirklichkeit am besten beschreibt, hängt wesentlich von den folgenden Faktoren ab:

- Art und Konzentration der Ionen im Elektrolyten,
- Adsorptionsverhalten der Ionen auf der Elektrode,
- Morphologie und elektronische Struktur der Elektrodenoberfläche.

Die in dieser Arbeit eingesetzte Au(111)-Elektrode kann als perfekter Elektronenleiter mit einer nahezu einkristallinen Oberfläche angesehen werden. Die Konzentration der Ionen im Elektrolyten ist groß genug, um den diffusen Anteil der Doppelschicht zu vernachlässigen. Das einfache Modell der starren Doppelschicht beschreibt demnach die experimentelle Situation hinreichend gut und erlaubt einfache Überlegungen zur Umladungszeit der Doppelschicht.

2.2.2 „Schnelle Elektrochemie“ durch Nanometer-Elektrodenabstände

In der Einleitung der Arbeit wurde ausgeführt, dass ein Phasenübergang durch die schnelle elektrochemische Auslösung von Goldatomen aus der obersten Monolage eines Gold-Kristalls initiiert werden soll. Dafür ist eine schnelle Umladung der Doppelschichten erforderlich. Wie schnell die Doppelschichten umgeladen werden können, lässt sich im Rahmen der starren Doppelschicht leicht beschreiben. Die Doppelschichten können als Plattenkondensatoren aufgefasst werden, die über den Elektrolytwiderstand aufgeladen werden - wie in Abb. 2.7 dargestellt. Für die Abhängigkeit der Ladezeitkonstante τ vom

Elektrolytwiderstand R_{EL} und der Doppelschichtkapazität C_{DL} ergibt sich:

$$\tau = R_{EL} * C_{DL} = \rho * d * C_{DL}. \quad (2.10)$$

Dabei kann der Elektrolytwiderstand durch das Produkt aus Elektrodenabstand d und spezifischem Elektrolytwiderstand ρ ersetzt werden, womit sich eine lineare Abhängigkeit der die Ladezeitkonstante vom Abstand der Elektroden ergibt.

Typische Werte für $C_{DL} = 10 \frac{\mu F}{cm^2}$ und $\rho = 10 \Omega cm$ mit einem Elektrodenabstand von $1 cm$ ergeben eine Umladungszeitkonstante von $1 ms$. Wenn es nun gelingt, den Elektrodenabstand auf weniger als $1 \mu m$ zu verringern, reduziert sich die Umladungszeit der Doppelschicht auf $\tau < 100 ns$ [26].

Ist der Spannungsabfall über der Doppelschicht groß genug, um Elektronen durch die Doppelschicht zu transportieren, kann eine elektrochemische Reaktion ablaufen. Wird die Spannung weiter erhöht (wird auch als Überspannung oder Überpotential η bezeichnet), so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit stark an. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Überspannung wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [22]. Da keine genaue Betrachtung der Kinetik im Rahmen dieser Arbeit erfolgt, wird auf die Behandlung dieser Gleichung verzichtet.

Durch die Verringerung des Elektrodenabstandes auf wenige Nanometer bei gleichzeitigem Anlegen einer großen Überspannung können somit elektrochemische Reaktionen schnell gestartet und mit großer Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt werden - „schnelle Elektrochemie“.

Handelt es sich bei der Reaktion um die Auflösung eines Metalls, so ist die Reaktion im Gegensatz zur Metallabscheidung nicht durch die Diffusion von Metallionen hin zur Elektrode limitiert. Es können somit hohe Auslösegeschwindigkeiten erreicht werden. Das ist eine in Abschnitt 2.1.4 formulierte Bedingung, um in den instabilen Bereich des Phasendiagrammes vorzudringen.

2.2.3 Die elektrochemische (EC) Zelle in der Drei-Elektroden-Anordnung

Die Behandlung der EC-Doppelschicht (Abschnitt 2.2.1) beschäftigt sich mit nur einer Elektrolyt/Metall-Phasengrenze. Eine vollständige elektrochemische Zelle beinhaltet mindestens zwei solcher Phasengrenzen, um elektrochemische Prozesse durchzuführen. Dabei findet zum Beispiel an einer Elektrode die Oxidationsreaktion und an der anderen die Reduktionsreaktion statt. Die absolute Ladung im Elektrolyten bleibt zu jeder Zeit Null. Der Elektrolytwiderstand ist abhängig von der Konzentration und der Mobilität der Ionen. Er kann als Ohmscher Widerstand angesehen werden.

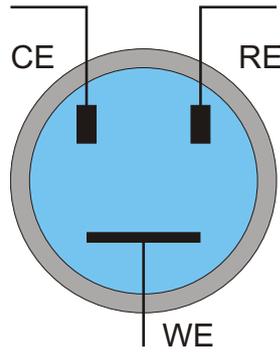


Abb. 2.8: Skizze einer elektrochemischen Zelle, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. WE bezeichnet die Arbeitselektrode, RE die Referenzelektrode und CE die Gegenelektrode.

Das Verständnis des Strom/Spannungsverhaltens einer kompletten EC-Zelle ist sehr schwierig, da für das Verhalten der Zelle Arbeitselektrode (WE) und Gegenelektrode (CE) gleichermaßen maßgebend sind. Häufig - und so auch in dieser Arbeit - gilt das Interesse dem Verhalten nur einer einzelnen Elektrode gegenüber dem Elektrolyten - auch Halbzelle genannt. Zu diesem Zweck wird eine dritte Elektrode, die Referenzelektrode (RE), eingeführt, deren Potential stromlos gegen die zu betrachtende Arbeitselektrode gemessen wird. Damit können auf der RE keine elektrochemischen Prozesse ablaufen, und die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zum Elektrolyten kann als konstant angesehen werden. Alle Änderungen der gemessenen Spannungen zwischen RE und WE resultieren somit aus der Änderung der Potentialdifferenz zwischen WE und Elektrolyt. Aus dieser Betrachtung folgt, dass alle auf diese Art und Weise gemessenen Potentiale relativ zu einer konstanten Referenzelektrode sind, da die absolute Spannung zwischen der Arbeitselektrode und dem Elektrolyt nicht messbar ist.

2.2.4 Charakterisierung der WE durch zyklische Voltammetrie

Zyklische Voltammetrie ist eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden für das Verhalten einer Elektrodenoberfläche in der Elektrochemie. Zwischen zwei Grenzspannungen wird das Elektrodenpotential mit der Scangeschwindigkeit $v_{scan} = \left| \frac{d\phi}{dt} \right| = konstant$ zyklisch variiert. Dabei wird der durch die Zelle fließende Strom gemessen und gegen das Potential aufgetragen. Die entstehende Kurve bezeichnet man als Zyklovoltammogramm (CV) - Abb. 2.9. Eine Einführung in diese Methode wird in [22] und [27] gegeben, eine detailliertere Beschreibung sowie Auswertungsverfahren und Anwendungsbeispiele befinden sich in [28]. Die entstehende Strom/Spannungskurve gibt Auskunft über das elektrochemische Verhalten einer Elektrode zwischen den zwei Grenzspannungen und soll an dem Beispiel in Abb. 2.9 erläutert werden. Beginnend bei dem Potential ϕ_1 (der unteren Grenzspannung), an dem die Wasserstoffreduktion an der Elektrode und damit

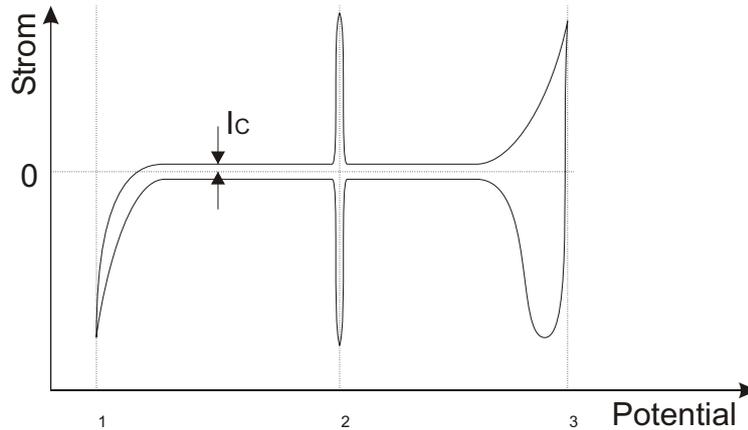


Abb. 2.9: Schematisches Zyklovoltammogramm einer Metallelektrode in einem wässrigen Elektrolyten. Bei ϕ_1 beginnt die Wasserstoffentwicklung, bei ϕ_2 erfolgt ein Adsorptions-Desorptionsübergang und bei ϕ_3 die Oxidation der Metallelektrode. I_C zeigt den Ladestrom der Doppelschicht an.

die Zersetzung des Elektrolyten stattfindet, wird das Potential stetig erhöht. Der Strom fällt dabei auf den konstanten Wert I_C ab, der den Ladestrom des Doppelschichtkondensators darstellt. Dieser Ladestrom hängt nach Gl. 2.11 von der spezifischen Doppelschichtkapazität c_{DL} , der Scangeschwindigkeit v_{scan} sowie der Elektrodenfläche A ab. Da Elektrodenfläche und Scangeschwindigkeit bekannt sind, lässt sich aus einem CV eine Abschätzung der Doppelschichtkapazität ableiten - sofern der Strom nur aus der DL-Ladung resultiert.

$$I_C = v_{scan} * c_{DL} * A. \quad (2.11)$$

Zusätzliche Ströme können durch Adsorptions/Desorptionsprozesse (ϕ_2), Umlagerungen von Adsorbaten auf der Oberfläche oder elektrochemische Reaktionen (ϕ_1 und ϕ_3) hervorgerufen werden. Die Fläche unter den Peaks gibt die geflossene Ladung wieder und erlaubt Abschätzungen über die umgesetzte Stoffmenge der beteiligten Spezies.