



Stefan Krebs (Autor)

Elektrochemische Ceroxid-Funktionsschichten hergestellt durch Sol-Gel-Verfahren

Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen
elektrochemischem Verhalten und Herstellung
beziehungsweise Nachbehandlung



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1873>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	6
3	Literaturübersicht	9
3.1	CeO ₂ - und TiO ₂ -Schichtpräparation.....	9
3.1.1	Präparationsmethoden zur Herstellung eines Sols	9
3.1.2	Sol-Konzentration	10
3.1.3	Dip-Coating-Prozess	10
3.1.4	Temperung	10
3.1.5	Dichte des Sols, des Gels und des Oxids	11
3.2	Schichtdicke	11
3.3	Strukturelle Eigenschaften und Schichtmorphologie.....	12
3.3.1	Schichthaftung.....	12
3.3.2	Abhängigkeit der Kristallinität von der Temperung	13
3.3.3	Morphologie	13
3.4	Optische Eigenschaften	14
3.5	Elektrochemische Untersuchungen	15
3.5.1	Oberflächenbedeckung bei Verwendung eines nicht-wässrigen Elektrolyten .	15
3.5.2	Substrat.....	16
3.5.3	Interkalationselektroden	17
3.5.3.1	Interkalierbare Ladungsmenge.....	18
3.5.3.2	Abhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften von der Schichtpräparation.....	19
3.5.3.3	Abhängigkeit vom interkalierbaren Kation und vom Elektrolyten.....	20
3.5.3.4	Abhängigkeit von der Schichtdicke	23
3.5.3.5	Abhängigkeit von der Tempertemperatur bzw. Kristallinität	24
3.5.3.6	Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit	24
3.5.3.7	Alterungsvorgänge (zyklovoltammetrische Messungen).....	24
3.5.3.8	Einfluss des Wassergehaltes des nicht-wässrigen Elektrolyten	26
3.5.3.9	Werte des chemischen Diffusionskoeffizienten.....	29
4	Theoretische Grundlagen	30
4.1	Schichtherstellung mittels PVD-Verfahren.....	30
4.2	Das Sol-Gel-Verfahren.....	31
4.2.1	Das Prinzip	31

4.2.2	Die Edukte	32
4.2.3	Das Sol	32
4.2.4	Die Gel-Bildung und Alterung des Gels	34
4.2.5	Das Endmaterial	35
4.2.6	Der Dip-Coating-Prozess	35
4.2.6.1	Das Prinzip	35
4.2.6.2	Entstehung des Flüssigkeitsfilms auf dem Substrat	37
4.2.6.3	Trocknung des Flüssigkeitsfilms und Morphologie der Dünnschicht	37
4.3	Thermodynamisches Modell für die Interkalation	40
4.3.1	Prinzipieller Vorgang der Interkalation.....	40
4.3.1.1	Thermodynamische Beschreibung des Gleichgewichts der Interkalation ...	41
4.3.1.2	Kinetische Beschreibung des Gleichgewichts der Interkalation	45
4.3.2	Störung des Gleichgewichts der Interkalation ($I \neq 0$)	47
4.3.2.1	Stofftransport im Elektrolyten.....	47
4.3.2.2	Transport von M^+ -Ionen durch Oberflächenbedeckungen.....	48
4.3.2.3	Ladungstransfer durch elektrochemische Reaktion	49
4.3.2.4	Stofftransport in der Interkalationsschicht	51
4.3.2.5	Akkumulation im Inneren der Interkalationsschicht.....	52
4.3.2.6	Weitere mögliche Prozesse	53
4.3.2.7	Zeitdomänen der verschiedenen Vorgänge	53
4.4	Potentialsprungexperimente	54
4.4.1	Vorbemerkung.....	54
4.4.2	Durchführung	54
4.4.3	Einschaltvorgang.....	55
4.4.4	Diffusionsbestimmter Strom	56
4.5	Galvanostatisch durchgeführte Experimente	58
4.5.1	Durchführung	58
4.6	Grundlagen der Zyklovoltammetrie	61
4.6.1	Einführung.....	61
4.6.2	Kapazitive Ladeströme und Deckschichtströme	62
4.6.3	Zyklovoltammogramm an einer Interkalationselektrode	63
4.6.3.1	Grenzfall 1: relativ schnelle chemische Diffusion	64
4.6.3.2	Grenzfall 2: relativ langsame chemische Diffusion	66
4.6.4	Zyklovoltammogramm in ruhender Lösung bei mehrmaligem Durchlauf	71

4.7	Impedanzmessungen	74
4.7.1	Allgemeine Grundlagen	74
4.7.2	Quasi-elektrische Bauelemente zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens einer elektrochemischen Zelle	76
4.7.2.1	Ohmsche und kapazitive Widerstandsanteile.....	76
4.7.2.2	Die Warburg-Impedanz.....	78
4.7.3	Ausgewählte Ersatzschaltbilder zur Darstellung der Interkalation in Dünnschicht-Elektroden.....	82
4.7.3.1	Der ionische Einlagerungsvorgang	82
4.7.3.2	Korngrenzeffekte.....	86
4.7.3.3	Gleichzeitige Berücksichtigung des elektronischen und ionischen Transfers	87
4.7.3.4	Oberflächenbedeckungen	88
4.7.3.5	Ersatzschaltbilder für Interkalationselektroden.....	90
5	Experimentelles.....	94
5.1	Anmerkung.....	94
5.2	Herstellung der nanokristallinen Interkalationselektroden	94
5.2.1	Auswahl und Vorbehandlung der Substrate.....	94
5.2.2	HF-Kathodenzerstäuben zur Herstellung von ATO-Schichten.....	95
5.2.3	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der ATO-Schichten.....	95
5.2.4	Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung der Funktionsschichten: Sol-Präparation. 95	
5.2.4.1	Präparation des Titan-Sols	95
5.2.4.2	Präparation der Cer-Sole	96
5.2.5	Konzeption einer Dip-Coating-Apparatur.....	98
5.2.6	Konzeption einer geeigneten Probenhalterung für das Dip-Coating	100
5.2.7	Herstellung von CeO ₂ - und TiO ₂ -Funktionsschichten mittels Dip-Coating ..	101
5.3	Untersuchungsmethoden zur Morphologie und Schichtdicke	101
5.4	Elektrochemische Messungen an dünnen Schichten.....	102
5.4.1	Entwicklung einer Messzelle	102
5.4.1.1	Referenzelektrode.....	104
5.4.1.2	Arbeits- und Gegenelektroden	104
5.4.2	Apparative Messanordnungen und Messwertaufnahme	106
5.4.2.1	Zyklovoltammetrische Untersuchungen	107
5.4.2.2	Galvanostatisch durchgeführte Experimente	107

5.4.2.3	Potentialsprung-Experimente	108
5.4.2.4	Impedanzmessungen	108
5.5	Analyse der impedanzspektrometrischen Messergebnisse	108
6	Untersuchungen zur Morphologie und Schichtdicke	110
6.1	Optische und morphologische Eigenschaften der Funktionsschichten	110
6.1.1	Optische Eigenschaften	110
6.1.2	Makroskopische Schichtmorphologie	111
6.1.3	Mikroskopische Schichtmorphologie.....	113
6.2	Parameter, die die Schichtmorphologie beeinflussen	113
6.2.1	Verzicht auf die Verwendung eines Tensids.....	113
6.2.2	Verwendung eines Tensids – „Sanfteen [®] “ und „Tween 20 [®] “	115
6.2.3	Einfluss der Häufigkeit der Temperung auf die Schichtmorphologie.....	116
6.2.4	Einfluss der Temperatur beim Tempern.....	117
6.2.5	Verzicht auf Zwischen-Tempere.....	117
6.2.6	Abhängigkeit der Schichtmorphologie vom Substrat	118
6.2.7	Ungünstige Beschichtungsparameter	119
6.2.8	Anpassung der Schicht-Herstellungparamter an die Sol-Konzentration	120
6.2.9	Anpassung der Schicht-Herstellungparamter an ein leicht flüchtiges Sol....	122
6.3	Schichtdickenbestimmungen.....	123
6.3.1	Problem der Schichtdickenbestimmung.....	123
6.3.2	Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperung.....	128
6.3.3	Abhängigkeit der Schichtdicke von der Sol-Konzentration.....	128
6.3.4	Abhängigkeit der Schichtdicke von der Anzahl der Tauchprozesse.....	129
6.3.5	Abhängigkeit der Schichtdicke vom Substrat	130
6.3.6	Reproduzierbarkeit der Schichtdicke	131
7	Zyklovoltammetrische Experimente	132
7.1	Das System CeO ₂ {LiOH, KOH, NH ₃ } (wässrige Elektrolyte).....	132
7.1.1	Das unbeschichtete Substrat: die Platin- und die ATO-Elektrode	132
7.1.2	Das beschichtete Substrat: Die Platin CeO ₂ -Elektrode	135
7.1.3	Das beschichtete ATO-Substrat (Glas ATO CeO ₂): Die CeO ₂ -Elektrode	136
7.1.4	Einfluss des Elektrolyten und der Dip-Coating-Parameter	138
7.1.5	Einfluss der Umkehr-Potentialdifferenzen.....	143
7.1.6	Reproduzierbarkeit	144
7.1.7	Schichtalterung.....	146

7.1.8	Einfluss der Scangeschwindigkeit.....	150
7.1.8.1	Peakabstand.....	150
7.1.8.2	Linearisierte Auftragungen	151
7.2	Das System $\text{CeO}_2 \text{LiClO}_4$ (PC) (nicht-wässriger Elektrolyt).....	153
7.2.1	Das unbeschichtete und das beschichtete Substrat: Die Platin-, ATO- und die CeO_2 -Elektrode	153
7.2.2	Einfluss der Umkehr-Potentialdifferenzen.....	156
7.2.3	Einfluss der Dip-Coating-Parameter	159
7.2.4	Temperaturabhängigkeit.....	160
7.2.5	Schichtalterung.....	162
7.2.5.1	Verringerung der Ladungsmenge.....	162
7.2.5.2	Alterung bei trockener Aufbewahrung unter Luft.....	163
7.2.5.3	Einschwingverhalten nach erstem Kontakt mit dem Elektrolyten.....	164
7.2.5.4	Einfluss Alterung des Elektrolyten und Reproduzierbarkeit.....	169
7.2.5.5	Einschwingverhalten nach Polarisation	170
7.2.5.6	Interpretationsversuch	175
7.2.6	Einfluss der Scangeschwindigkeit.....	176
7.2.6.1	Peakabstand.....	176
7.2.6.2	Linearisierte Auftragungen	178
7.2.6.3	Modell zur Interkalation in eine „effektive“ Schichtdicke.....	179
8	Galvanostatisch durchgeführte Experimente am System $\text{CeO}_2 \text{LiClO}_4$ (PC)	186
8.1	Bestimmung der interkalierbaren Ladungsmenge.....	186
8.2	Energetische Verteilung der Interkalationsplätze	190
9	Potentialsprungexperimente am System $\text{CeO}_2 \text{LiClO}_4$ (PC).....	193
9.1	Strom-Zeit-Verläufe	193
9.1.1	Stromfluss durch Einschaltvorgang	193
9.1.2	Zeitliches Abklingen der Stromstärke nach erfolgtem Potentialsprung.....	193
9.2	Linearisierte Auftragungen	195
9.3	Ladungsmengen-Zeit-Verläufe	197
10	Numerische Simulation	199
10.1	Modellvorstellung für die „Zustandsdichte“ der Interkalationsplätze	199
10.2	Durchführung der numerischen Simulationen	203
10.2.1	Simulation der Potentialsprungexperimente	203
10.2.2	Simulation der galvanostatisch durchgeführten Experimente.....	207

10.2.3	Simulation der zykelvoltammetrischen Experimente	210
11	Impedanzmessungen	216
11.1	Das System $\text{CeO}_2 \text{LiOH}$ (wässrige Elektrolyte).....	216
11.2	Das System $\text{CeO}_2 \text{LiClO}_4$ (PC)	217
11.2.1	Das unbeschichtete und das beschichtete Substrat: Die Platin-, ATO- und die CeO_2 -Elektrode	217
11.2.2	Simulation der Impedanzspektren und mögliche Ersatzschaltbilder	219
11.2.2.1	Vorschlag eines Ersatzschaltbildes für die Platin-Elektrode.....	219
11.2.2.2	Interpretation des Ersatzschaltbildes für die Platin-Elektrode	221
11.2.2.3	Vorschlag eines Ersatzschaltbildes für die ATO-Elektrode.....	223
11.2.2.4	Interpretation des Ersatzschaltbildes für die ATO-Elektrode	225
11.2.2.5	Vorschlag von Ersatzschaltbildern für die CeO_2 -Elektrode.....	226
11.2.3	Abhängigkeit von der Potentialdifferenz	231
11.2.4	Temperaturabhängigkeit.....	233
11.2.5	Schichtalterung.....	235
11.2.6	Einfluss Alterung des Elektrolyten bzw. Erneuerung des Elektrolyten	241
11.2.7	Interpretation der Ersatzschaltbilder der CeO_2 -Elektrode.....	242
11.2.7.1	Elektrolytwiderstand	243
11.2.7.2	Oberflächenbedeckung der Interkalationselektrode.....	243
11.2.7.3	Elektronischer Übergang zwischen Ableiter und CeO_2 -Schicht.....	245
11.2.7.4	Durchtritt der Li^+ -Ionen.....	246
11.2.7.5	Stofftransport.....	247
11.2.7.6	Interkalationskapazität	247
11.2.8	Auswertung der simulierten Warburg-Impedanz	248
12	Anhang	i
12.1	Schichtherstellungs-Parameter	i
12.2	Chemikalien	v
13	Literaturverzeichnis.....	vi