

Matthias Ducci, Marco Oetken**

OSZILLATIONSERSCHEINUNGEN AN ALUMINIUMELEKTRODEN EIN BEISPIEL DER ZEITLICHEN STRUKTURBILDUNG IN ELEKTROCHEMISCHEN SYSTEMEN

Untersucht wurde das Oszillationsverhalten von Aluminium in alkalischer Lösung bei anodischer Belastung unter potentio-galvano-dynamischen Bedingungen. Unter diesen Bedingungen konnten Oszillationen des Potentials und des Stromflusses beobachtet werden. Weiter wurden Strom-Potential-Kurven von Aluminium in bewegter und unbewegter Lösung aufgenommen. Mit Hilfe dieser Kurven wurde ein Modell entwickelt, das einen periodischen Aufbau und Abbau einer passivierenden Deckschicht auf der Aluminiumelektrode vorsieht. Dieser Prozeß ist mit einem diffusionkontrollierten OH^- - Transport zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Elektrolyten gekoppelt. Mit der Anwendung von Untersuchungsmethoden der nichtlinearen Dynamik wird eine neue Möglichkeit zur Charakterisierung dynamischen Verhaltens vorgestellt.

EINLEITUNG

Aus den ersten beiden Hauptsätzen der Thermodynamik folgt, daß alle spontan ablaufenden Reaktionen in geschlossenen Systemen gleichförmig und irreversibel unter maximaler Zunahme der energetischen und räumlichen Unordnung dem Gleichgewichtszustand zustreben. In den letzten Jahren sind jedoch bestimmte chemische Reaktionssysteme Gegenstand intensiver Untersuchungen geworden, die ein völlig abweichendes Verhalten aufweisen. So hat sich gezeigt, daß chemische Systeme, die sich noch weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden, äußerst ungewöhnliche dynamische Verhaltensweisen ausbilden können. Man hat inzwischen bei den unterschiedlichsten chemischen Systemen einfache Oszillationen, komplexe Oszillationen (more-peak-periodic behavior), chaotische Verhaltensweisen und die Ausbildung räumlicher Strukturen beobachtet. Die meisten und unterschiedlichsten Ausprägungen solcher dynamischer Nichtgleichgewichtsprozesse

* Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, Fachbereich 9 Chemie, Didaktik der Chemie, D-26111 Oldenburg, Carl-von-Ossietzky Straße 9-11, Deutschland, e-mail: Oetken@metronet.de.

wurden in elektrochemischen Systemen gefunden. Es haben sich drei unterschiedliche Meßtechniken zur Untersuchung solcher Systeme etabliert. Unter potentiostatischen Bedingungen (Potential wird während der Messung konstant gehalten) können periodische Stromschwankungen erfaßt werden, während bei einer galvanostatischen Messung (Stromstärke wird während der Messung konstant gehalten) Potentialveränderungen registriert werden. Bei der dritten, der potentio-galvano-dynamischen Meßtechnik, die das System weniger durch die äußere Schaltung beeinflußt, können Strom- und Potentialschwankungen gleichzeitig beobachtet werden. Die in diesem Beitrag vorgestellten Oszillationen sind ausschließlich mit der letzteren Meßtechnik erhalten worden. Die Untersuchung elektrochemischer Systeme bietet mehrere Vorteile. Zum einen, wie oben bereits angesprochen, findet man hier die unterschiedlichsten Spielarten dynamischen Verhaltens. Weiter lassen sich die Reaktionen relativ leicht verfolgen, da die Messung und Erfassung der sich periodisch ändernden Ströme bzw. Potentiale experimentell gut handhabbar sind. Ein weiterer, sehr wichtiger Vorteil besteht darin, daß die Zeitskala, in denen die Oszillationen stattfinden, im Vergleich zu den sich während der Reaktion verändernden Reaktionsparametern (Elektrodenoberfläche, Elektrolytzusammensetzung) sehr klein ist. Man kann somit eine große Anzahl von Meßdaten aus quasi stationären Bedingungen erhalten. Die ersten Oszillationen elektrochemischer Natur wurden bereits im Jahre 1828 von Fechner entdeckt [1]. In den folgenden Jahren fand man weitere Oszillationen in den unterschiedlichsten elektrochemischen (heterogenen) wie auch in homogenen Systemen. Ein empfehlenswerter Übersichtsartikel über Oszillationen in elektrochemischen Systemen ist von Wojtowicz vorgelegt worden [2]. Obwohl oszillierende Systeme schon recht lange bekannt sind, fanden diese Erscheinungen in der Forschung zunächst kaum Berücksichtigung. Man war der Auffassung, daß alle chemischen Reaktionen gleichförmig dem thermodynamischen Gleichgewicht zustreben. Es dürfe keine Reaktion geben, die periodische Kehrtwendungen vollzieht, da ein solches Verhalten einem Perpetuum mobile gleichkommen würde. Heute weiß man, daß die Ausbildung zeitlicher und räumlicher Strukturen fester Bestandteil des Verhaltensrepertoires vieler chemischer Reaktionen ist. Richtungsweisende Arbeiten auf diesem Forschungsfeld gingen von dem Brüsseler Wissenschaftler Ilya Prigogine aus [3]. Er war einer der ersten, die erkannten, daß im weit vom Gleichgewicht entfernten Chaos durch z.T. recht einfache Rückkopplungsbeziehungen einzelner Teilschritte spontan Ordnung entstehen kann. Man bezeichnet solche Systeme als dissipative Systeme. Bei den dissipativen Systemen können drei Arten unterschieden werden:

- a) Zeitliche Strukturbildung (Oszillierende Reaktionen),
- b) Stationäre räumliche Strukturen,
- c) Raum-zeitliche Oszillationen.

Wie vielfältig die dynamischen Verhaltensweisen der unterschiedlichsten Systeme im einzelnen auch sein mögen, so hat sich dennoch gezeigt, daß für die

Ausbildung geordneter Strukturen in Zeit und Raum immer bestimmte Grundvoraussetzungen erfüllt sein müssen. Die Tab. 1 faßt die wichtigsten Bedingungen zusammen. Oszillierende Reaktionen sind heute zu einem eigenständigen, rasant wachsenden Forschungsfeld geworden. Man erwartet völlig neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Katalyse sowie die Aufklärung von periodischen Vorgängen in der Biologie und der Geologie. Letztenendes hofft man eine Antwort auf die Frage zu erhalten, wie aus einer auf molekularer Ebene völlig homogenen („chaotischen“) Ursuppe der höchste Grad an Ordnung, die Äußerungen des Lebendigen, entstehen konnten. Die Chaosforschung hat viele Methoden zur Charakterisierung dynamischen Verhaltens entwickelt. Sehr häufig wird beispielsweise das zeitabhängige Systemverhalten einer oszillierenden Reaktion in einem zwei- oder dreidimensionalen Phasenraum dargestellt. Der Phasenraum wird dabei durch einen Satz von Systemvariablen aufgespannt.

Tabelle 1

Bedingungen für das Auftreten spontaner Oszillationen

Das System muß weit vom Gleichgewichtszustand entfernt sein, d.h. $\Delta G \ll 0$.
Das System muß mindestens zwei instabile Zustände besitzen (Bistabilität).
Das System muß Teilprozesse beinhalten, die miteinander gekoppelt sind (Rückkopplungskonzept).
Das System muß einen Reaktionsschritt beinhalten dessen Verlauf nicht linear ist (Nichtlinearität) →Autokatalyse, →Autoinhibition.

Zur Auswertung experimenteller Meßdaten nutzt man üblicherweise die sogenannte time delay-Methode. Um z.B. die zeitliche Entwicklung einer oszillierenden Reaktion zu analysieren, konstruiert man das entsprechende Koordinatensystem, indem man $E(t)$, $E(t + \tau)$ und $E(t + 2\tau)$ gegeneinander aufträgt, wobei τ als konstanter Zeitfaktor fungiert. Das gemessene Potential einer elektrochemischen Oszillation zu einem Zeitpunkt t ist somit die x-Koordinate, das Potential zu einem etwas späteren Zeitpunkt die y-Koordinate und das Potential zu einem wiederum späteren Zeitpunkt die z-Koordinate. Führt man dieses Verfahren für alle Meßpunkte der Zeitreihe durch, wird die zeitliche Entwicklung eines Systems durch sogenannte Bahnen oder Orbits im Phasenraum beschrieben. Die Orbits wickeln sich im Phasenraum zu einem geschlossenem spiralförmigen Gebilde auf, welche man als Attraktoren bezeichnet. Takens erbrachte die mathematischen Grundlagen, daß es sich bei der time delay-Methode um eine valide Technik zur Konstruktion von Attraktoren

handelt [4]. Für ein stationäres Systemverhalten erscheint im Phasenraum ein einfacher Punkt. Bei einfachem periodischen Verhalten bildet sich eine geschlossene Linie. Der Attraktor kann aber bei Mehr-peak-Oszillationen oder chaotischem Verhaltensweisen wesentlich komplexer werden. Eine weitere Möglichkeit der Systemanalyse bieten die sogenannten Poincaré-Schnitte, die insbesondere bei komplexerem Systemverhalten Anwendung finden. Der Attraktor wird hier an einem geeigneten Punkt durch eine Ebene senkrecht geschnitten, wodurch man nun die Durchstoßpunkte der einzelnen Orbits erhält. Es soll in diesem Beitrag auf die weiterführenden, mathematisch recht anspruchsvollen Analysemethoden der nichtlinearen Dynamik verzichtet werden. Stattdessen sollen die vorgestellten Attraktoren und Poincaré-Schnitte als eine neue geometrische und damit anschauliche Möglichkeit zur Visualisierung der zeitlichen Entwicklung eines Systems verstanden werden. Wie oben beschrieben wurde, hat man bereits in vielen verschiedenen elektrochemischen Systemen oszillierende Reaktionen entdeckt. Im Jahre 1981 haben McKubre und Macdonald über Oszillationen im elektrochemischen System Zink/Natronlauge unter potentiostatischen Bedingungen berichtet [5]. In ihrem Oszillationsmodell spielt die Bildung von Zinkhydroxid- bzw. Zinkoxidschichten auf der Zinkoberfläche eine entscheidende Rolle. Da die Chemie der Zinkhydroxide bzw. Zinkoxide viele Gemeinsamkeiten mit den entsprechenden Aluminiumverbindungen aufweist, lag es nahe, nach periodischen Erscheinungen an Aluminiumelektroden zu suchen. Systematische Untersuchungen über mögliche Oszillationen am Metall Aluminium sind unseres Wissens noch nicht durchgeführt worden. Grundgedanke war die Kombination eines naßchemischen Abbauprozesses und eines elektrochemischen Aufbauprozesses der passivierenden Oxidschicht auf dem Aluminium. Nach einer Reihe von Versuchsansätzen konnten wir periodische Strom- und Potentialschwankungen von Aluminium in Natronlauge nachweisen. Es soll zunächst das entsprechende Experiment zur Erzeugung dieser Oszillationen vorgestellt werden.

2. STROMDICHTHE-POTENTIAL-OSZILLATIONEN VON ALUMINIUM IN NATRONLAUGE

Versuch 1.

Oszillationen von Aluminium unter potentiogalvanodynamischen Bedingungen.

Geräte und Chemikalien.

2 Bechergläser (100 cm^3), Aluminiumblech (5 cm^2 , Dicke 1.5 mm), Platinelektrode, Ag|AgCl-Elektrode, Stromschlüssel, Spannungsquelle (geregelt, 12 V), Analog-Voltmeter, Analog-Amperemeter, Computer, Meßwerter-

fassungsprogramm (z.B. unimes 2), 2 Metex-Universalmeßgeräte (Typ M-4650 CR), Stativ- und Kabelmaterial, Krokodilklemmen, Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, Kaliumchlorid-Lösung, $[\text{KCl}] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, Kaliumnitrat-Lösung, $[\text{KNO}_3] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Durchführung.

Der Versuch wird entsprechend Abb. 1 aufgebaut.

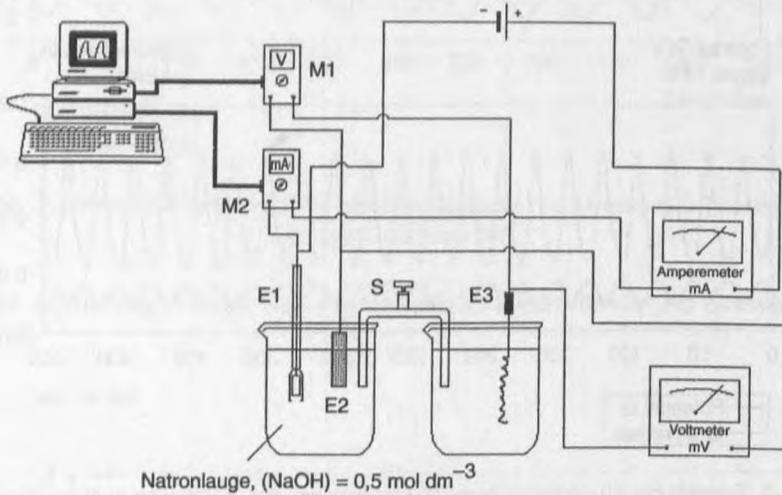


Abb. 1. Schaltung zur Aufnahme von Stromdichte-Potential-Oszillationen

E1: Platinelektrode; E2: Metallprobe; E3: Ag|AgCl-Elektrode in Kaliumchlorid-Lösung, $[\text{KCl}] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; S: Stromschlüssel mit Kaliumnitrat-Lösung, $[\text{KNO}_3] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; M1 und M2: Metex-Meßgeräte (Typ: M-4650 CR)

Die Verwendung von zwei zusätzlichen Analog-Meßgeräten erleichtert das Auffinden der Oszillationen und dient gleichzeitig der Veranschaulichung dieses Phänomens. Das Aluminiumblech wird vor Beginn des Experimentes mit feinem Schleifpapier angeschliffen und mit destilliertem Wasser abgespült. Anschließend taucht man es mit einer definierten, vorher ausgemessenen Oberfläche (etwa 8 cm^2) in die Natronlauge ein. Die Größe der Oberfläche kann auch kleiner gewählt werden, sollte jedoch 2 cm^2 nicht unterschreiten. Nun regelt man die Spannungsquelle auf ca. 5 V ein und wartet einige Sekunden. Das Potential des Aluminiums steigt von anfangs -1.13 V gegen NHE langsam an. Hat das Potential einen Wert von etwa 2.3 V gegen NHE erreicht, fällt es langsam wieder bis auf etwa 1.4 V gegen NHE zurück. In diesem Stadium setzen die Strom- und Potential-Oszillationen ein. Oftmals stagniert das Potential des Aluminiums nach Aufdrehen der Spannungsquelle bei 2.0 bis 2.3 V gegen NHE und die Oszillationen bleiben zunächst aus. Durch vorsichtiges Erhöhen oder

Erniedrigen der angelegten Spannung gelangt man jedoch immer in den Oszillationsbereich des Systems. Die Schwingungen können dann über einen Zeitraum von bis zu 30 Minuten beobachtet werden. Die Meßwerte werden mit Hilfe der computerunterstützten Meßwerterfassung aufgenommen.

Ergebnisse und Interpretation.

Die Abbildung 2 zeigt repräsentativ Strom- und Potential-Oszillationen dieses elektrochemischen Systems.

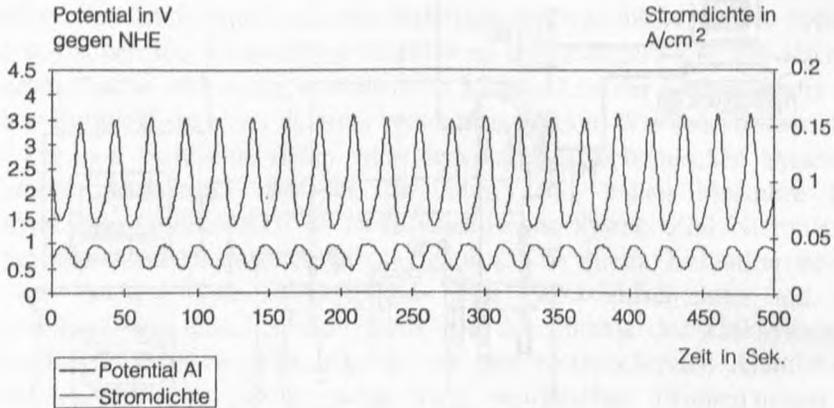


Abb. 2. Zeitserie der Stromdichte-Potential-Oszillationen von Aluminium in Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$

In der Abb. 2 sieht man 20 Oszillationen in einem Zeitraum von 500 Sekunden. Das entspricht einer Frequenz von 0.04 Hz. Das Potential oszilliert etwa zwischen 1.4 V und 3.5 V, wobei die Stromdichten durchschnittlich zwischen 0.021 A cm^{-2} und 0.043 A cm^{-2} schwanken. Im Unterschied zu anderen oszillierenden elektrochemischen Systemen besitzt das System Aluminium/Natronlauge ein relativ breites Spektrum verschiedener Oszillationstypen, die sich in Amplitude und Frequenz deutlich unterscheiden. Die Abbildung 3 zeigt ebenfalls die Stromdichte-Potential-Oszillationen von Aluminium in Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$. Die Kurvencharakteristik ist die gleiche wie in Abb. 2, jedoch haben sich die Amplitude und die Frequenz der Schwingungen deutlich verändert. Bei genauerer Betrachtung der Meßwerte entdeckt man, daß die Potential- und Stromdichteextrema divergieren. Eine solche Systementwicklung kann so weit führen, daß die Potentiale bzw. Stromdichten einem konstanten Wert zustreben und die Oszillationen schließlich ganz zum Stillstand kommen.

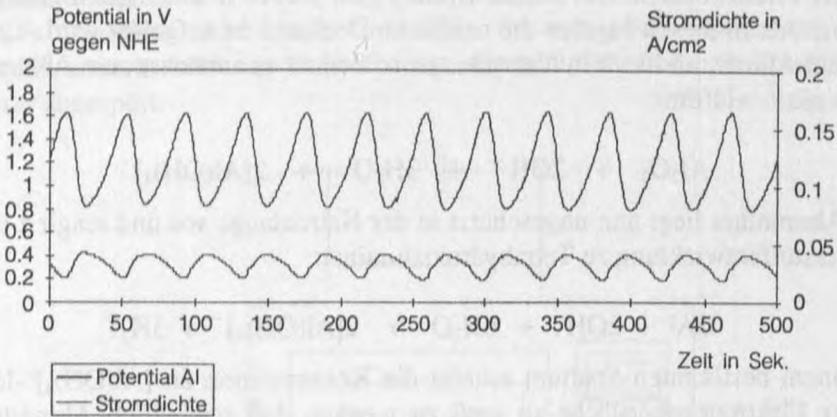


Abb. 3: Zeitserie der Stromdichte-Potential-Oszillationen von Aluminium in Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$

Die Abbildung 4 zeigt den Potentialverlauf kurz bevor die Schwingungen aufhören.

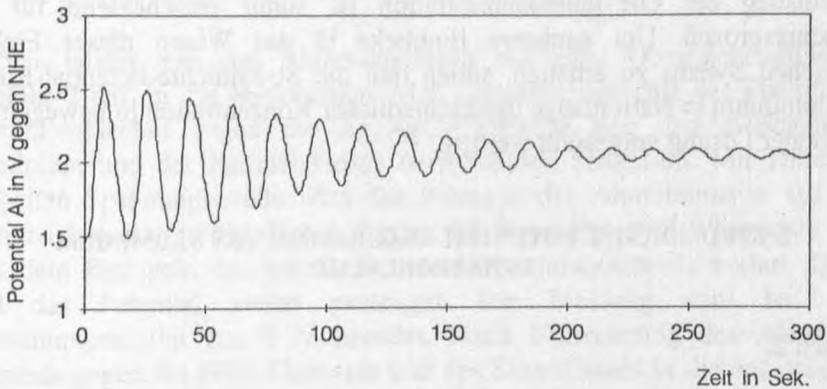


Abb. 4: Zeitserie der abnehmenden Potential-Oszillationen von Aluminium in Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$

Man kann vermuten, daß die Oszillationen durch ein Zusammenspiel von Aluminiumoxid/-hydroxid bildenden bzw. auflösenden Prozessen entstehen. Aluminium ist durch eine dünne, aber dichte Oxidschicht bedeckt. Die Oxidschicht besteht im wesentlichen aus amorphem Al_2O_3 . Es gehört zu den nicht klassifizierbaren Formen reiner Tonerde und wird mit $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ bezeichnet. Diese Aluminiumoxidschicht ist für die große Korrosionsbeständigkeit des

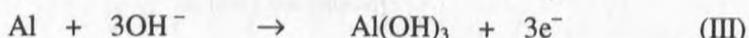
Metalls verantwortlich. Die Schutzwirkung geht jedoch in alkalischen Lösungen verloren, da in diesen Medien die oxidische Deckschicht aufgelöst wird. Taucht man ein Aluminiumblech in Natronlauge, so kommt es zunächst zum Abbau des Aluminiumoxidfilms:



Das Aluminium liegt nun ungeschützt in der Natronlauge vor und reagiert unter Wasserstoffentwicklung zu Tetrahydroxialuminat:



Ab einem bestimmten Stadium scheint die Konzentration an $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ -Ionen an der Elektrodenoberfläche so groß zu werden, daß schließlich Aluminiumhydroxid ausfällt:



Irgendwann muß nun wieder ein deckschichtabbauender Prozeß einsetzen, den wir zunächst wie folgt formulieren wollen:



Der Anstieg der OH^- -Ionenkonzentration ist somit entscheidend für den Auflösungsprozeß. Um genauere Einblicke in das Wesen dieses Elektrochemischen Systems zu erhalten, sollen nun die Stromdichte-Potential-Kurven von Aluminium in Natronlauge unterschiedlicher Konzentration in bewegter und unbewegter Lösung vorgestellt werden.

3. STROMDICHTEN-POTENTIAL-DIAGRAMME VON ALUMINIUM IN NATRONLAUGE

Versuch 2.

Aufnahme der Stromdichte-Potential-Diagramme von Aluminium in Natronlauge verschiedener Konzentration in unbewegter Lösung

Geräte und Chemikalien.

2 Bechergläser (100 cm^3), Stromschlüssel, Aluminiumblech (3 cm^2 , Dicke 1.5 mm), Platinelektrode, $\text{Ag}|\text{AgCl}$ -Elektrode, Krokodilklemme, Voltmeter, Amperemeter, Gleichspannungsquelle (geregelt, 12 V), Stativmaterial, Kabel, Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$; 0.2 mol dm^{-3} bis 1.0 mol dm^{-3} , Kaliumchlorid-Lösung, $[\text{KCl}] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, Kaliumnitrat-Lösung, $[\text{KNO}_3] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$

Durchführung.

Der Versuch wird, wie in Abb. 5 angegeben, aufgebaut. Das Aluminiumblech wird mit Schleifpapier abgeschliffen und mit destilliertem Wasser abgespült.

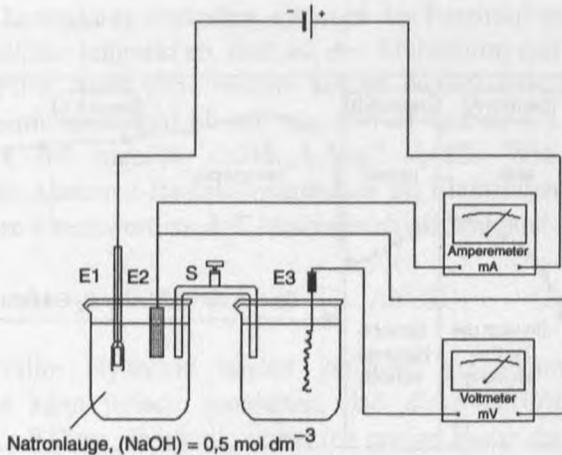


Abb.5. Schaltung zur Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven in unbewegter Lösung
 E1: Platinelektrode; E2: Metallprobe; E3: $\text{Ag}|\text{AgCl}$ -Elektrode in Kaliumchlorid-Lösung,
 $[\text{KCl}] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; S: Stromschlüssel mit Kaliumnitrat-Lösung, $[\text{KNO}_3] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

Nun taucht man das Aluminiumblech mit einer Oberflächengröße von ungefähr 2 cm^2 in die Natronlauge. Man bestimmt zunächst das Potential des Aluminiumbleches gegen die $\text{Ag}|\text{AgCl}$ -Elektrode und den zwischen dem Aluminium und der Platinelektrode herrschenden Stromfluß. Mit Hilfe einer geregelten Spannungsquelle wird das Potential des Aluminiums in 0.2 Volt-Schritten langsam erhöht. Dabei werden die Strom-Potential-Wertepaare direkt nach dem Einregeln des jeweils neuen Aluminiumpotentials notiert. Danach wird das Potential weiter gesteigert. Die Messung wird bei einem Aluminiumpotential von 8 V beendet. Nach Umrechnung des Aluminiumpotentials gegen die NHE-Elektrode und des Stromflusses in die entsprechende Stromdichte werden die erhaltenen Wertepaare in ein Stromdichte-Potential-Diagramm eingetragen.

Ergebnisse und Interpretation.

Die Abbildung 6 zeigt den typischen Verlauf einer mit dieser Meßmethode aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurve von Aluminium in Natronlauge. Diese Kurvencharakteristik erhält man auch bei Variation der Natronlaugekonzentration, wobei man jedoch bei höherer Natronlaugekonzentration größere Stromdichten bei jeweils gleichen Potentialen mißt, da die Umsätze an der Aluminiumelektrode erwartungsgemäß steigen. Natronlaugekonzentrationen von

über 1 mol dm^{-3} erweisen sich als nicht zweckmäßig, da sich das Aluminium schnell auflöst und damit die Versuchsbedingungen im Verlauf des Experimentes zu stark verändert werden. Der Abbildung 6 ist zu entnehmen, daß Aluminium in Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, ohne anodische Belastung ein Potential von -1.14 V aufweist.

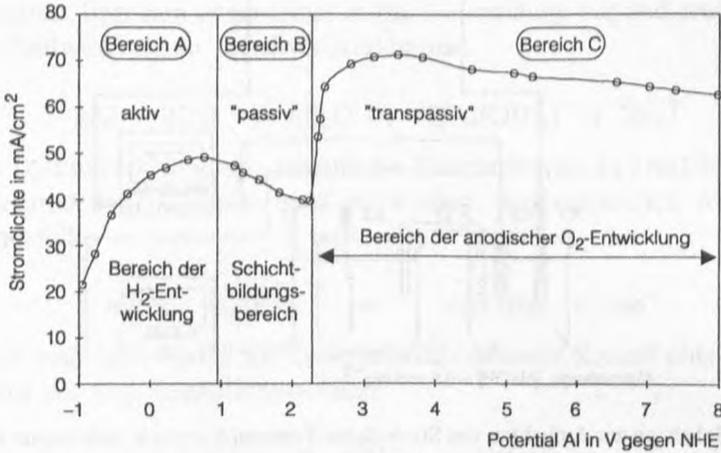
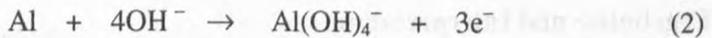


Abb. 6. Anodische Stromdichte- Potentialkurven von Aluminium in Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ in unbewegter Lösung

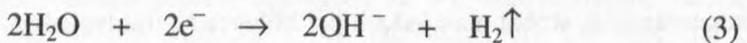
Gleichzeitig fließt ein Strom von der Aluminium- zur Platinelektrode, der umgerechnet zu einer Stromdichte von ca. 0.050 A cm^{-2} auf der Aluminiumoberfläche führt. Des weiteren beobachtet man eine Gasentwicklung am Aluminium, da es sich in Natronlauge gemäß (1) langsam auflöst.



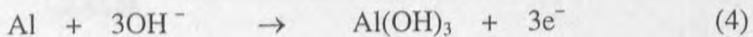
Zwingt man dem Aluminium ein immer positiveres Potential auf, so steigt die Stromdichte mit zunehmendem Aluminiumpotential gemäß des Ohm'schen Gesetzes nahezu linear an. An der Anode geht Aluminium nach (2) mit hohen Stromdichten in Lösung:



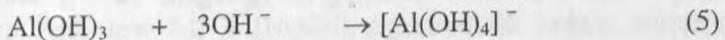
An der Platinelektrode entwickelt sich Wasserstoff:



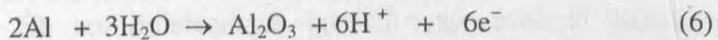
Während die kathodische Wasserstoffabscheidung am Platin mit zunehmendem Potential stärker wird, hört die direkte Wasserstoffentwicklung an der Aluminiumelektrode langsam auf, d.h. (2) wird zur dominierenden Elektrodenreaktion. Der lineare Anstieg der Stromdichte verläuft bis zu einem Potential von -0.13 V und einer Stromdichte von 0.05123 A cm^{-2} . An dieser Stelle zeigt das System ein besonderes Verhalten. Obwohl das Potential weiter erhöht wird, sinkt die Stromdichte langsam ab, und auf der Aluminiumoberfläche bildet sich ein gräulicher Film. Auch ohne weitere äußere Potentialerhöhung des Metalls steigt das Aluminiumpotential bis auf einen Wert von etwa 1.75 V , wobei die Stromdichte bis auf ungefähr 0.038 A cm^{-2} abfällt. Wie bereits erwähnt überschreitet die Aluminat-Ionenkonzentration im Elektrodenphasengrenzraum einen bestimmten Grenzwert, so daß Aluminiumhydroxid ausfällt.



Das frisch gefällte Hydroxid besitzt zunächst einen amorphen, porigen Charakter. Man kann jedoch annehmen, daß diese $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schicht durch Dehydratation in Böhmit übergeht, wobei die porige Natur der Schicht erhalten bleibt. Diese noch nicht passivierend wirkende Schicht wollen wir als Schichttyp I bezeichnen. Sie wird während der Oszillation langsam dicker, da im zeitlichen Mittel an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt mehr $\text{Al}(\text{OH})_3$ nach (4) gebildet als durch (5) aufgelöst wird.

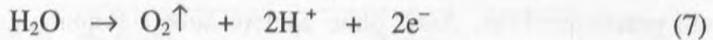


In den Poren dieser Deckschicht geht Aluminium nun mit hohen Stromdichten anodisch in Lösung. Daher kommt es zu einer Verdrängung der OH^- -Ionen und somit zu einem pH-Anstieg in den Poren. Sehr bald stellt sich ein pH-Bereich ein, der am Porenboden die Bildung einer dünnen Oxidschicht ermöglicht.



Die Porenböden werden somit passiviert. Diese Passivschicht (Schichttyp II) besitzt eine schlechte Ionenleitfähigkeit, so daß die anodische Aluminiumauflösung deutlich reduziert wird. Diese Al_2O_3 -Deckschicht verhindert weitgehend den Durchtritt von Ionen oder Wassermolekülen. Somit kommt der Deckschichtbildungsprozeß in den Porenböden durch Autoinhibition ebenfalls sehr schnell zum Stillstand. Hier zeigen sich deutlich mechanistische Entsprechungen der Strom-Potential-Oszillationen von Eisen in Schwefelsäure [6, 7]. Das Potential der Aluminiumelektrode steigt in dieser Phase erwartungsgemäß an, die Stromdichte sinkt entsprechend ab. Hat die Aluminiumelektrode ihr Potentialmaximum erreicht, setzt eine deutlich sichtbare

Gasentwicklung ein. Obwohl die Aluminiumoxidschicht deckend ist, besitzt sie aufgrund ihrer Defektstruktur eine gewisse elektrische Leitfähigkeit. Man geht heute davon aus, daß alle bei anodischer Oxidation entstehenden Al_2O_3 -Species strukturelle Fehlernungen aufweisen und elektronenleitend sind [8]. Ähnlich wie bei der transpassiven Sauerstoffentwicklung an Eisen und Nickel [9, 10] wird auch hier in den Poren anodisch Sauerstoff abgeschieden.



Wie sich später zeigen wird ist diese Sauerstoffentwicklung für die Ausbilden der Oszillationen von entscheidender Bedeutung. Im folgenden soll gezeigt werden, inwieweit die Rührung des Elektrolyten Einfluß auf das Aussehen der Stromdichte-Potential-Kurve hat.

Versuch 3.

Aufnahme der Stromdichte-Potential-Diagramme von Aluminium in Natronlauge verschiedener Konzentrationen in bewegter Lösung

Geräte und Chemikalien.

2 Bechergläser (100 cm^3), Stromschlüssel, Aluminiumblech (3 cm^2 , Dicke 1.5 mm), Platinelektrode, $\text{Ag}|\text{AgCl}$ -Elektrode, Krokodilklemme, Voltmeter, Amperemeter, Gleichspannungsquelle (geregelt, 12 V), Magnetrührer, Stativmaterial, Kabel, Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ und 1.0 mol dm^{-3} , Kaliumchlorid-Lösung, $[\text{KCl}] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, Kaliumnitrat-Lösung, $[\text{KNO}_3] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$

Durchführung.

Der Versuch wird gemäß Abb. 7 aufgebaut. Das Potential wird wie in Versuch 2 in 0.2 Volt -Schritten sukzessive erhöht. Die erste Meßreihe wird nochmals in unbewegter Lösung durchgeführt, um die Ergebnisse besser vergleichen zu können. Die nachfolgenden Messungen werden in bewegter Lösung bei jeweils verschiedenen Rührergeschwindigkeiten (200 U/Min. , 500 U/Min. und 1000 U/Min. bei $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$; 300 U/Min. bei $[\text{NaOH}] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) durchgeführt.

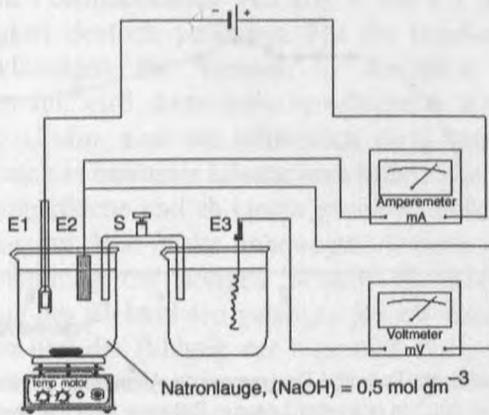


Abb.7: Schaltung zur Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven in bewegter Lösung
 E1: Platinelektrode; E2: Metallprobe; E3: Ag|AgCl-Elektrode in Kaliumchlorid-Lösung,
 [KCl] = 1.0 mol dm⁻³; S: Stromschlüssel mit Kaliumnitrat-Lösung, [KNO₃] = 1.0 mol dm⁻³

Ergebnisse und Interpretation.

Die Abbildungen 8–11 zeigen die entsprechenden Strom-Potential-Diagramme.

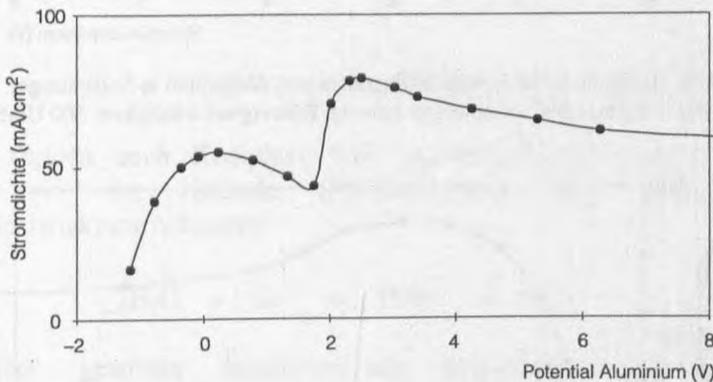


Abb. 8. Stromdichte-Potential-Diagramm von Aluminium in Natronlauge,
 [NaOH] = 0.5 mol dm⁻³, in unbewegter Lösung

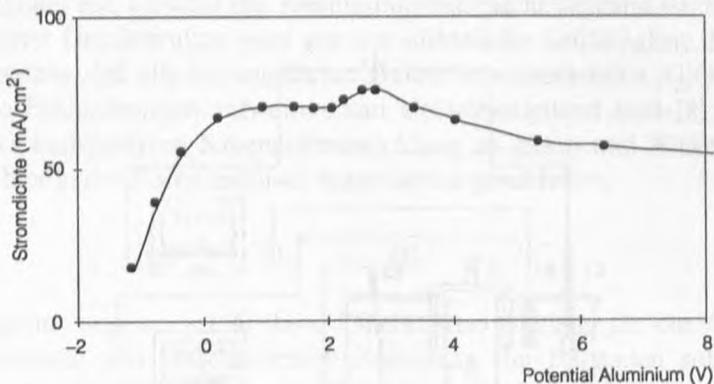


Abb. 9. Stromdichte-Potential-Diagramm von Aluminium in Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, in bewegter Lösung; Rührergeschwindigkeit: 200 U/Min.

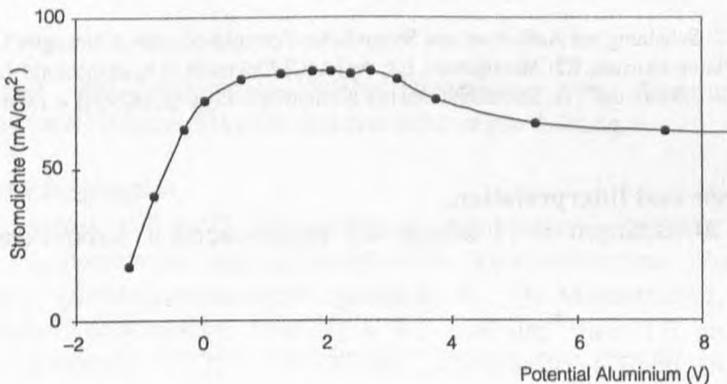


Abb. 10. Stromdichte-Potential-Diagramm von Aluminium in Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, in bewegter Lösung; Rührergeschwindigkeit: 500 U/Min.

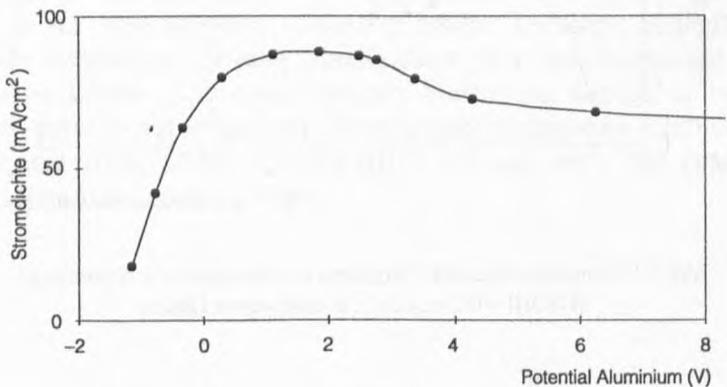
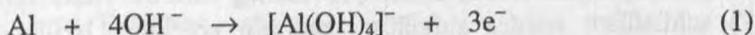


Abb. 11. Stromdichte-Potential-Diagramm von Aluminium in Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, in bewegter Lösung; Rührergeschwindigkeit: 1000 U/Min.

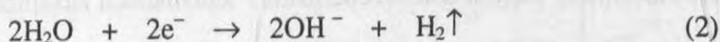
Man erkennt, daß sich der Kurvenverlauf der Stromdichte-Potential-Diagramme in dem Potentialbereich von 0.0 V bis 2.5 V mit zunehmender Rührergeschwindigkeit deutlich verändert. Für die unbewegte Lösung gelten natürlich die Erklärungen für Versuch 2. Je höher nun die Rührergeschwindigkeit gewählt wird, desto mehr verschwinden die Extrema in diesem Bereich. Bei 1000 U/Min. sind sie schließlich nicht mehr vorhanden. Man beobachtet jedoch auch in bewegter Lösung eine bräunliche Deckschichtbildung auf der Aluminiumoberfläche und ab einem gewissen Potential setzt auch hier eine Gasentwicklung ein. Wie in der unbewegten Lösung kommt es auch hier nach (4) zur Ausbildung der porigen Schicht (Schichttyp I). Durch die permanente Rührung des Elektrolyten gelangen jedoch ständig neue Hydroxyd-Ionen in die Poren und die Bildung der eigentlich passivierenden Schicht II bleibt aus. Somit wird verständlich, warum der Kurveneinschnitt bei ungerührter Lösung zwischen 0.0 bis 2.5 V mit zunehmender Rührergeschwindigkeit deutlich geringer wird und schließlich ganz verschwindet. Mit Hilfe dieser experimentellen Befunde kann nun eine mechanistische Betrachtung vorgenommen werden.

4. MECHANISMUS DER OSZILLATIONEN VON ALUMINIUM IN NATRONLAUGE

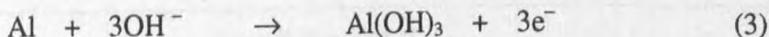
Legt man an Aluminium ein hohes positives Potential an, so geht es im basischen Milieu zunächst unter Bildung von Tetrahydroxialuminat gemäß (1) in Lösung.



Daneben können auch Komplexe wie $[\text{Al}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ und $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ auftreten. An der Kathode (Platinelektrode) wird Wasser unter Sauerstoffentwicklung reduziert:



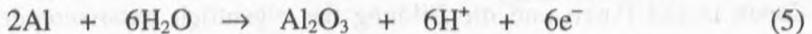
Nach einer gewissen Reaktionsdauer überschreitet die Aluminat-Ionenkonzentration in unmittelbarer Oberflächennähe einen bestimmten Grenzwert und es kommt zur Ausfällung eines porigen Aluminiumhydroxidfilms.



Das frisch gefällte Hydroxid geht bald nach seiner Bildung durch Dehydratation in Böhmit über, wobei die porige Struktur erhalten bleibt.



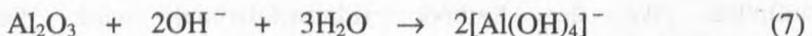
In den Poren fällt die Hydroxid-Ionenkonzentration nun stark ab, da Aluminium hier mit großer Stromdichte in Lösung geht und die Hydroxid-Ionen aus der Phasengrenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt weiter verdrängt. An den Porenböden wird nun eine kompakte, vollständig deckende Oxidschicht ausgebildet (Schichttyp II).



Aufgrund geringer Ionenleitfähigkeit der Oxidschicht hemmt sich diese Reaktion selbst (Autoinhibition). Die Deckschicht besitzt allerdings wie oben angesprochen eine gewisse Elektronenleitfähigkeit. Somit ist nun, ein entsprechend hohes Potential vorausgesetzt, eine anodische Sauerstoffentwicklung an den Porenböden der Deckschicht möglich.

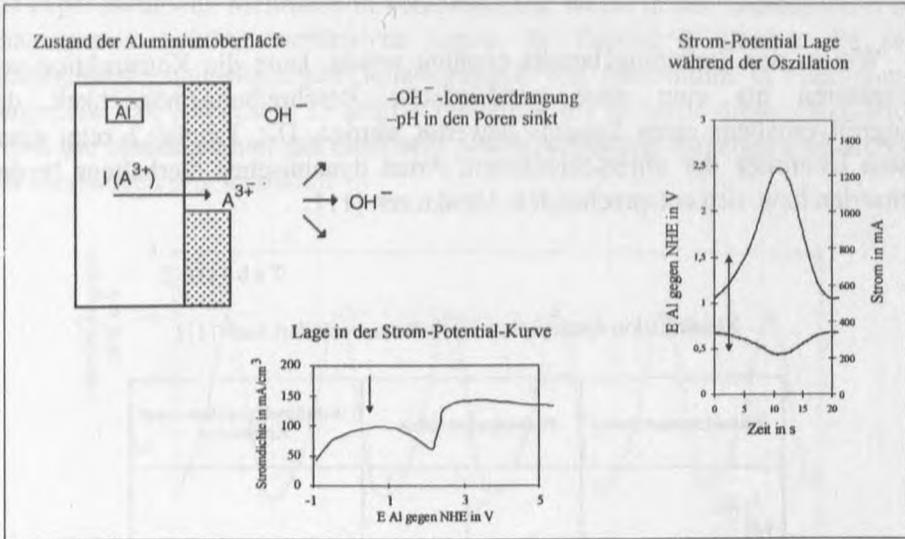


Durch diese Sauerstoffentwicklung wird zum einen das Verstopfen der Poren über einen langen Zeitraum unterbunden, zum anderen wird der Elektrolyt in den Poren durch die Gasentwicklung kräftig durcheinandergewirbelt (Gasblasenrührung). Dadurch werden nun wieder verstärkt OH⁻-Ionen in Poren hineintransportiert. Durch diesen pH-Anstieg wird die Al₂O₃-Deckschicht nach (7) schließlich wieder aufgelöst, und ein erneuter Oszillationszyklus kann beginnen.



Die Abbildung 12 faßt den Mechanismus schematisch zusammen.

Metall Zustand I



Stromzunahme

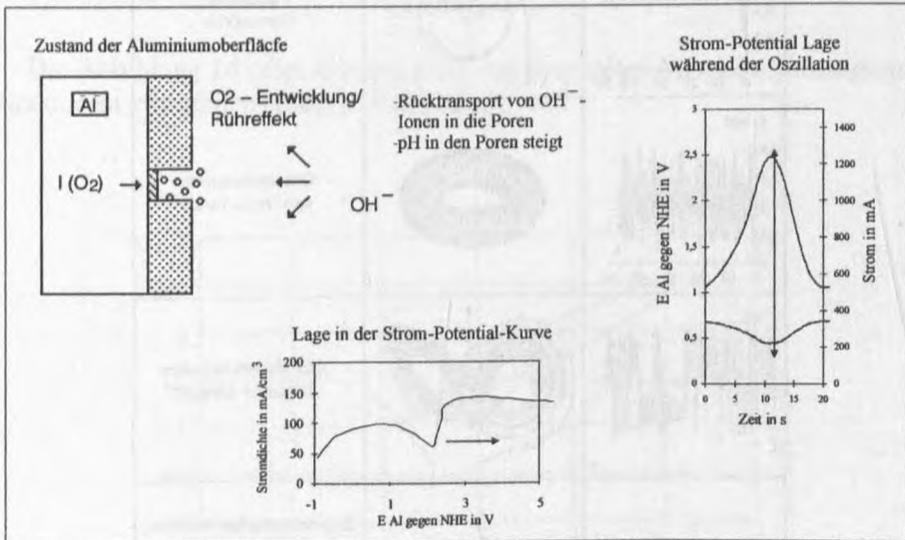
pH in den Poren sinkt

Schichtabbau

Schichtaufbau

pH in den Poren steigt

Stromabnahme



Metall Zustand II

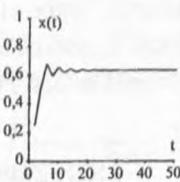
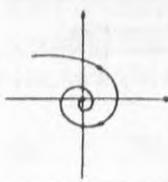
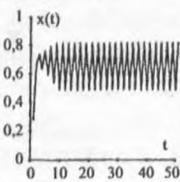
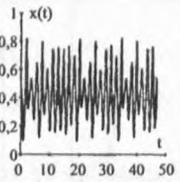
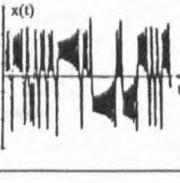
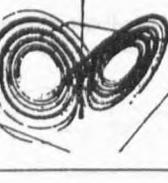
Abb. 12: Zustandszyklus der Oszillationen des elektrochemischen Systems Aluminium/Natronlauge

5. KONSTRUKTION VON ATTRAKTOREN MIT HILFE DER TIME DELAY-METHODE

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, kann die Konstruktion von Attraktoren als eine neue geometrische Beschreibungsmöglichkeit des Langzeitverhaltens eines Systems bewertet werden. Die Tabelle 2 zeigt einen ersten Überblick der unterschiedlichen Arten dynamischen Verhaltens in den Zeitserien bzw. den entsprechenden Attraktoren [11].

Tabelle 2

Klassifikation dynamischen Verhaltens, verändert nach [11]

Zustandsraumverhalten	Phasenraumverhalten	Verhaltensklassifikation und Attraktortyp
 <p>A time series plot of $x(t)$ versus t. The vertical axis ranges from 0 to 1 with increments of 0.2. The horizontal axis ranges from 0 to 50 with increments of 10. The curve starts at $x(0) \approx 0.2$, rises to $x \approx 0.6$ by $t \approx 10$, and then exhibits small oscillations before settling to a constant value of approximately 0.6.</p>	 <p>A phase space plot with a vertical axis and a horizontal axis. A curve starts from the left, crosses the horizontal axis, and spirals inward towards the origin, representing convergence to a fixed point.</p>	Stabilität Fixpunkt
 <p>A time series plot of $x(t)$ versus t. The axes are the same as in the first row. The curve starts at $x \approx 0.2$, rises to $x \approx 0.6$, and then settles into a regular, periodic oscillation between approximately 0.5 and 0.8.</p>	 <p>A phase space plot with a vertical axis and a horizontal axis. A closed, roughly circular loop is drawn, representing a limit cycle.</p>	Periodizität Grenzzyklus
 <p>A time series plot of $x(t)$ versus t. The axes are the same as in the first row. The curve starts at $x \approx 0.2$, rises to $x \approx 0.6$, and then settles into a dense, irregular oscillation that fills a vertical band between approximately 0.5 and 0.8.</p>	 <p>A phase space plot with a vertical axis and a horizontal axis. A dense, ring-like structure is shown, representing a stable m-torus.</p>	Quasiperiodizität stabiler m-Torus
 <p>A time series plot of $x(t)$ versus t. The axes are the same as in the first row. The curve starts at $x \approx 0.2$, rises to $x \approx 0.6$, and then settles into a highly irregular, chaotic oscillation that fills a vertical band between approximately 0.5 and 0.8.</p>	 <p>A phase space plot with a vertical axis and a horizontal axis. A complex, chaotic attractor is shown, consisting of several intertwined loops.</p>	Chaotisches Verhalten „seltsamer Attraktor“
?	?	Hyperchaotisches Verhalten „seltsamer Attraktor“

Mit Hilfe der time delay-Methode ist es nun möglich, das Systemverhalten aus experimentellen Meßdaten in komprimierter Weise in den Dimensionen des Phasenraums sichtbar werden zu lassen. In Kapitel 2 wurden die sehr gleichmäßigen, sinusförmigen Schwingungen von Aluminium in Natronlauge vorgestellt. Die Abbildung 13 zeigt noch einmal die Zeitserie dieser Oszillation, wobei die Meßdaten hier mit einer sehr hohen Auflösung aufgenommen wurden (30 Messungen pro Sekunde).

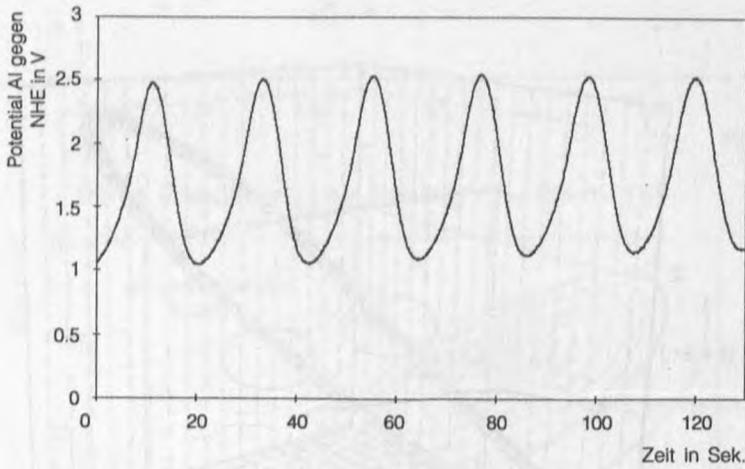


Abb. 13. Zeitserie der Stromdichte-Potential-Oszillationen von Aluminium in Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$

Die Abbildung 14 zeigt den mit Hilfe der time delay-Methode konstruierten Attraktor im zweidimensionalen Phasenraum.

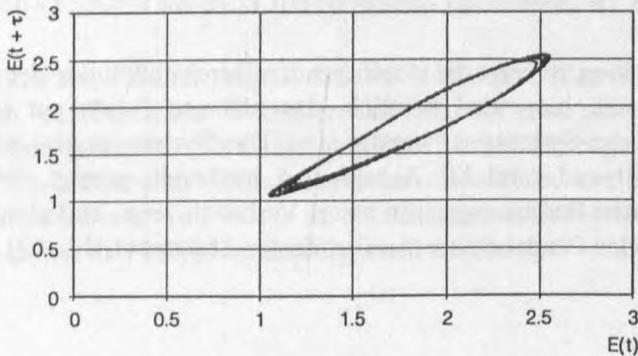


Abb. 14. Zweidimensionaler Attraktor bei $E(t)$ gegen $E(t+\tau)$; $\tau = 0,5 \text{ Sek.}$

Man beobachtet, daß nach Tab. 2 typische Verhalten für periodische Prozesse. Dennoch wird deutlich, daß der Grenzyklus des Attraktors eine gewisse Unschärfe aufweist. Man erkennt, daß die Systementwicklung nicht exakt auf einer Bahn im Phasenraum stattfindet. Noch besser läßt sich dieser Effekt durch einen Poincaré-Schnitt illustrieren. Hierzu wurde der dreidimensionale Attraktor der Abbildung 15 bei $E(t+\tau) = 1.8 \text{ V}$ durch eine Ebene senkrecht geschnitten.

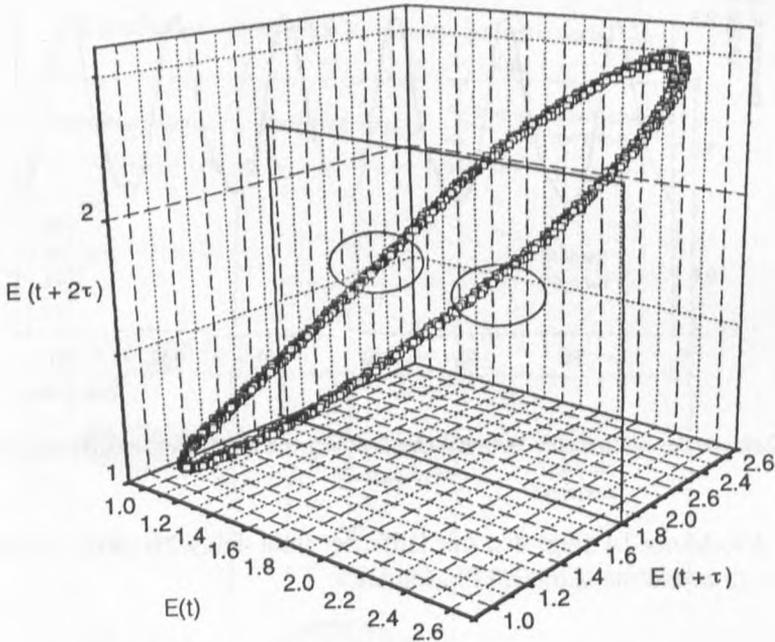
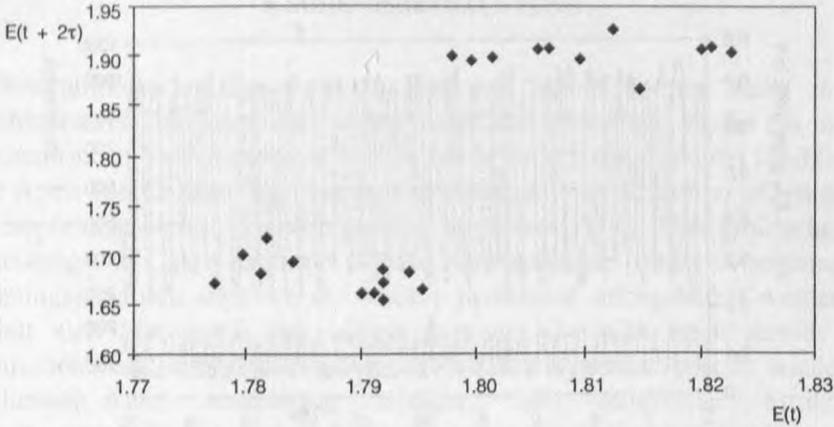
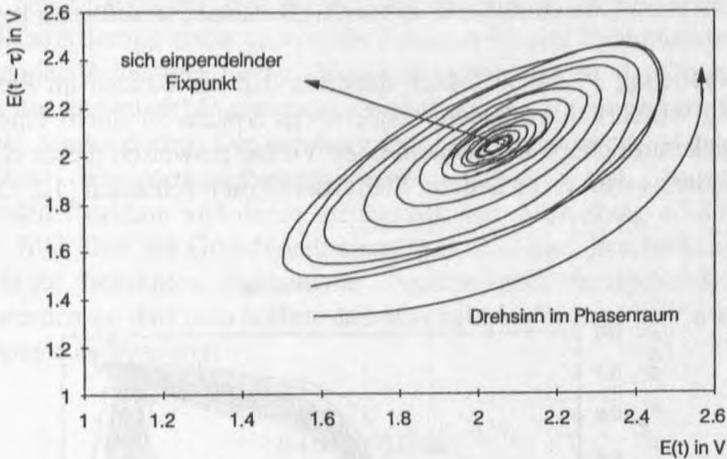


Abb. 15. Dreidimensionaler Attraktor bei $E(t)$, $E(t+\tau)$ und $E(t+2\tau)$; $\tau = 0.5 \text{ Sek.}$

Die Abbildung 16 zeigt die resultierenden Durchstoßpunkte der Orbits durch die Ebene. Auch hier wird deutlich, daß mehrere Orbits zur vollständigen Beschreibung des Systems notwendig sind. Das System ist also nicht wirklich exakt periodisch und stabil. Die Abbildung 4. hat bereits gezeigt, daß das System unter bestimmten Bedingungen ein neues Verhalten zeigt, und gleichsam einem ausschwingenden Pendel einem stabilen Zustand zustrebt (Abb. 17).

Abb. 16. Poincaré-Schnitt von Abbildung 15 bei $E(t+\tau) = 1.8\text{V}$ Abb. 17. Zweidimensionaler Attraktor von Abbildung 4 bei $E(t)$ gegen $E(t+\tau)$; $\tau = 3.5$ Sek.

Ein Attraktor kann weiter zeigen, daß ein in der Zeit (Zeitreihe) scheinbar erratives, rein stochastisches Verhalten im Phasenraum plötzlich systemcharakteristische geordnete Strukturen bildet. Diese Erkenntnis hat dazu beigetragen, von Ordnung im Chaos zu sprechen. Betrachtet man beispielsweise die Potentialoszillationen von Eisen in chloridischer, schwefelsaurer Lösung (Abb. 18), so lassen sich kaum Regelmäßigkeiten auffinden.

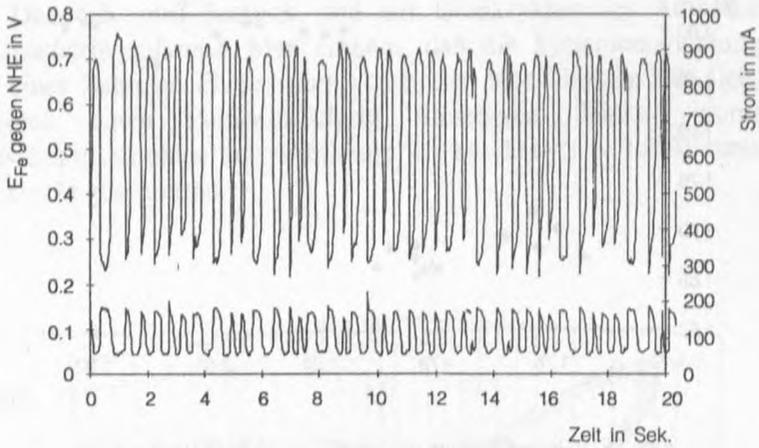


Abb. 18. Zeiterie der Oszillationen von Eisen in chloridischer, schwefelsaurer Lösung

Die Abbildung 19 macht jedoch deutlich, daß die Bahnen im Phasenraum nicht völlig willkürlich verlaufen, sondern das System ist durch eine gewisse Ordnung gekennzeichnet. Die dynamischen Verhaltensweisen dieses elektrochemischen Systems wurden an anderer Stelle ausführlich behandelt [12, 13, 14].

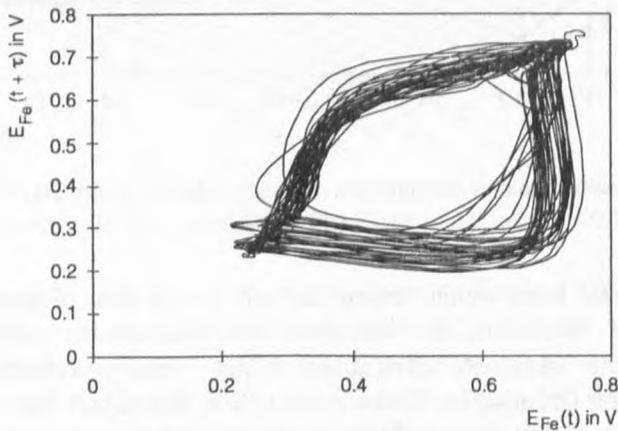


Abb. 19. Zweidimensionaler Attraktor von Abb. 12 bei $E(t)$ gegen $E(t+\tau)$; $\tau = 1/30$ Sek.

6. SCHLUSSBETRACHTUNG

Strukturbildenden Prozessen in Zeit und Raum kommt heute in den verschiedensten Bereichen eine außerordentliche Bedeutung zu. So hat man in der chemischen Verfahrenstechnik, z.B. bei heterogen-katalysierten Reaktionen, viele Arten von Oszillationen nachweisen können. Von Schüth *et al.* ist hierzu ein empfehlenswerter Übersichtsartikel erschienen [15]. Die großtechnische Umsetzung von Gasen an festen Katalysatoroberflächen findet in sogenannten Strömungsreaktoren statt, wo die Edukte permanent nachgeliefert werden. Es handelt sich hier somit um offene Systeme, die sich noch fernab vom chemischen Gleichgewicht befinden. Bei solchen Systemen besteht wieder die Möglichkeit zur Ausbildung zeitlicher und räumlicher Strukturen. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die räumlichen Strukturen, die man bei der Oxidation von CO zu CO₂ an Platinoberflächen gefunden hat [16]. Man geht heute davon aus, daß die Wirkungsprinzipien solcher Reaktionen für die Ausdifferenzierung erster geordneter Strukturen beim Evolutionsprozeß von entscheidender Bedeutung waren. Vielleicht sollte man in der Tatsache, daß durch das Zusammenwirken einzelner Teilreaktionen auf molekularer Ebene ein geordnetes, strukturiertes Ganzes hervorgeht, das chemische Analogon des biologischen Kompartimentierungsprinzips sehen. Mit jeder neuen oszillierenden Reaktion und deren mechanistischer Aufklärung erhält man ein genaueres Bild über die Grundvoraussetzungen derartiger Erscheinungen. Sind die bis heute bekannten dissipativen Systeme noch weitgehendst zufällig entdeckt worden, so darf man hoffen, daß man bald in der Lage sein wird, gezielt solche Systeme aufzuspüren.

DANKSAGUNG

Wir danken Herrn Prof. Dr. Walter Jansen von der Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie, für die Unterstützung der Arbeit und die wertvollen Diskussionen.

LITERATUR

- [1] G. Th. Fechner, J. Schweigg, Z. Chemie. Phys., **53**, 129 (1828)
- [2] J. Wojtowicz, *Oscillatory Behaviour in Electrochemical Systems*, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 8; eds. Bockis and Conway, Butterworth, London (1973)
- [3] I. Prigogine, *Vom Sein zum Werden*, R. Piper & Co. Verlag, München (1979)
- [4] F. Takens, Lect. Notes Math., **898**, 366, (1981)
- [5] M. C. H. McKubre, D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., **128**, 524 (1981)
- [6] U. F. Franck, R. Fitzhugh, Z. Elektrochem., **65**, 156 (1961)

- [7] M. Oetken, M. Ducci, C. Röttgen, CHEMKON, **1**, 24 (1997)
- [8] A. Petzold, J. Ulbricht, *Aluminiumoxid: Rohstoff, Werkstoff, Werkstoffkomponente*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig (1991)
- [9] K. Arnold, K. J. Vetter, Z. Elektrochem., **64**, 407 (1960)
- [10] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle*, Springer Verlag, 3. neubearb. Aufl., Seite 202, Berlin (1990)
- [11] O. Loistl, I. Betz, *Chaostheorie*, R. Oldenbourg Verlag, 2. durchges Aufl., Berlin 1994, S. 63
- [12] M. Oetken, P. Schwarze, „Chemie in Labor und Biotechnik”, **1**, 15 (1997)
- [13] M. Oetken, P. Schwarze, „Chemie in Labor und Biotechnik”, **2**, 59 (1997)
- [14] M. Oetken, P. Schwarze, „Chemie in Labor und Biotechnik”, **3**, 92 (1997)
- [15] F. Schüth, B. E. Henry, L. D. Schmidt, Adv. Catal., **39**, 51 (1993)
- [16] G. Ertl, Angew. Chem., **102**, 1258 (1990)

Matthias Ducci, Marco Oetken

OSCILLATIONS ON ALUMINUM ELECTRODES – AN EXAMPLE OF TEMPORAL STRUCTURES IN ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

Anodic oscillatory behavior of aluminum in alkaline solution has been studied under potentiogalvano-dynamical conditions. In such low restricted systems it is possible to observe potential and current oscillations. We examined the anodic polarisation behavior of aluminium over a wide potential range and studied further the influence stirring. We developed a model for these oscillations based on the growth and dissolution of a passiv film on the electrode surface. This process is coupled with a diffusion-controlled OH^- transport between the electrode surface and the bulk liquid. By using the tools of nonlinear dynamics another method is presented to characterise this electrochemical system.

Matthias Ducci, Marco Oetken

EFEKTY OSCYLACYJNE NA ELEKTRODZIE GLINOWEJ – PRZYKŁAD TWORZENIA NIETRWAŁYCH STRUKTUR W UKŁADZIE ELEKTROCHEMICZNYM

W pracy zbadano oscylacje potencjału elektrody glinowej w wodnych roztworach alkalicznych, w warunkach potencjałodynamicznych i galwanodynamicznych. Otrzymane krzywe polaryzacyjne analizowano za pomocą odpowiednio zaprogramowanego komputera. Zaobserwowano pojawiające się oscylacje potencjału elektrody glinowej i towarzyszące im harmoniczne oscylacje prądu płynącego w układzie. Oscylacje te związane są z wytworzeniem pasywnej warstwy tlenku glinu z lukami struktury i tworzeniem jonów kompleksowych. Oscylacje poddano analizie harmoniczej w funkcji czasu, dla systemów liniowych, dwuwymiarowych i trójwymiarowych. wyniki badań świadczą o nieliniowej dynamicznie charakterystyce układu.