

This paper is in a collection of

“Historic Publications in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

ELECTROCHIMICA ACTA

*International Journal of Pure and Applied Electrochemistry published by Pergamon Press Ltd.
under the auspices of the International Committee for Electrochemical Thermodynamics and Kinetics*

VOLUME 9 1964

EXECUTIVE EDITORIAL BOARD

T. P. HOAR (*Editor-in-chief*), J. O'M. BOCKRIS, N. IBL
P. VAN RYSSELBERGHE and G. VALENSI

Supported by an International
Advisory Editorial Board

Copyright © 1964
Pergamon Press Ltd.



PERGAMON PRESS

OXFORD · LONDON · NEW YORK · PARIS

GALVANOSTATISCHE EINSCHALTKURVEN AN EINKRISTALLELEKTRODEN*

E BUDEWSKI und W BOSTANOFF

Institut für physikalische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften,
Sofia, Bulgarien

Zusammenfassung—Unter Anwendung der Methode von Stranski und Paped zur Herstellung von Einkristallen durch Erstarren von Metalltropfen in Vakuum und der Kapillarmethode von Kaischew Blisnakoff und Scheludko zur elektrolytischen Gewinnung von Silbereinkristallen wurden elektrolytische Zellen hergestellt, die die Untersuchung der elektrochemischen Metallabscheidung an Einkristallen und an einzelnen kristallographischen Flächen erlauben. Vorläufige Untersuchungen an vollkommen ausgebauten und an anodisch angeätzten Silbereinkristallen werden beschrieben und diskutiert.

Abstract—The method of Stranski and Paped to produce monocrystals by solidification of metal droplets *in vacuo* and the capillary method of Kaischew, Blisnakoff and Scheludko to electrolytically obtain silver monocrystals were applied to set up electrolytic cells which permit to study the electrochemical metal deposition on monocrystals and on single crystallographic planes. Preliminary investigations on completely-grown and on anodically-etched silver monocrystals are described and discussed.

Résumé—Des cellules électrolytiques permettant l'étude du dépôt électrochimique de métaux sur des monocristaux et sur des plans cristallographiques uniques ont été construites. On a fait usage de la méthode de Stranski et Paped pour la préparation de monocristaux par congélation de gouttes métalliques dans le vide et de la méthode capillaire de Kaischew, Blisnakoff et Scheludko pour le dépôt électrolytique de monocristaux d'argent. On décrit et discute des expériences en cours sur des monocristaux d'argent complètement développés et sur des cristaux polis anodiquement.

Die rasche Entwicklung der elektrochemischen Experimentalmethode erschloss neue Möglichkeiten zur Untersuchung der elektrolytischen Abscheidung der Metalle. Einen grossen Fortschritt verdanken wir vor allem der Anwendung von kurzzeitigen Impulsmethoden,¹⁻⁴ bei denen die abgeschiedene Metallmenge so bemessen werden kann, dass sie einen Bruchteil einer Atomschicht nicht überschreitet. Unter diesen Bedingungen wurde die sich bei stationären Messungen störend auswirkende Änderung der Elektrodenoberfläche ausgeschaltet und die ev. auftretende Konzentrationspolarisation theoretisch erfasst.

Es zeigte sich indessen, dass die beobachteten Erscheinungen ziemlich stark von der Herstellungsart und von der Vorbehandlung der Unterlage abhängen. Es ist leicht zu ersehen, dass eine solche Abhängigkeit nicht nur durch den Zustand der Oberfläche, sondern auch von ihrer Beschaffenheit und vor allem von ihrer kristallographischen Struktur bedingt werden kann. Besonders wertvoll erscheinen aus diesem Grunde Mikroobjekte, die kristallographisch gut definiert sind und unter dem Mikroskop leicht übersehen werden können. Untersuchungen, die in den letzten Jahren in unseren Laboratorien durchgeführt wurden, zeigten, dass eine Reihe von Metallen (Silber,⁵ Kupfer,⁶ Kadmium,⁷ Zink⁸ u. a.) elektrolytisch als Einkristalle weitergewachsen werden können, wobei sie spiegelglatte kristallographische Flächen entwickeln.

* Vorgetragen auf der 14. CITCE-Tagung, Moskau, August 1963, Manuskript eingegangen am 11. Oktober 1963.

Hier wurden zwei ältere Methoden zur Herstellung von Einkristallen aus Kadmiun und aus Silber angewendet bzw. weiterentwickelt, die uns für elektrochemische Untersuchungen besonders geeignet erscheinen

ELEKTROLYTISCHE ZELLEN

Die Kadmiuneinkristallzelle

Die Kadmiuneinkristallelektrode dieser Zelle wurde nach der Methode von Stranski und Paped⁹ durch Verdampfen und Erstarren von Kadmiuntropfchen im Hochvakuum hergestellt. Eine bestimmte Menge von Kadmiun wird zu diesem Zwecke nach mehrfacher Destillation im Hochvakuum in das in Abb 1 wiedergegebene

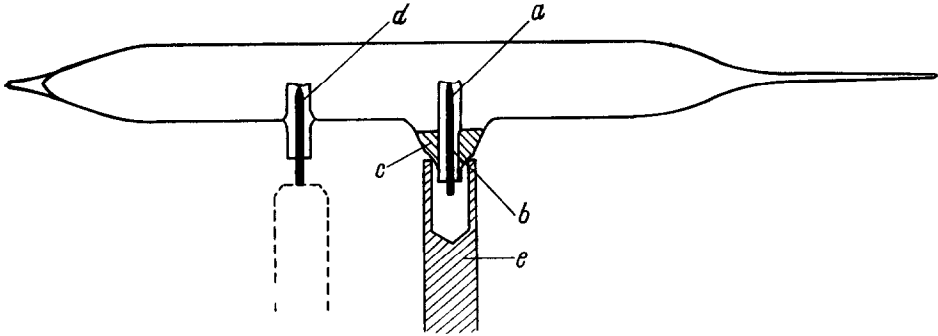


ABB 1 Die Kadmiuneinkristallzelle

Glasrohrchen destilliert¹⁰. Dieses Glasrohrchen besitzt drei vakuumdichte Molybdanzuführungen (*a*, *b* und *d*) und eine ausgezogene Glasspitze. Nach Abschmelzen dieses Rohrchens von der Vakuumanordnung, wird es in einem elektrischen Ofen auf die Schmelztemperatur des Kadmiuns erhitzt. Durch Kühlung an geeigneten Stellen wird das Kadmiun in drei Teilen wie in der Abbildung angedeutet verteilt und zur Kristallisation gebracht. Unter passenden Bedingungen erstarrt das Tropfchen bei *a* als Einkristall. Nach langsamer Abkühlung auf Zimmertemperatur wird das Rohrchen mit der Elektrolyt-Lösung gefüllt. Zu diesem Zwecke taucht man die ausgezogene Glasspitze in der vorher sorgfältig gereinigten und entlufteten heißen Lösung, wo sie unter der Lösung gebrochen wird. Sofort nach der Füllung wird die Glasspitze abgeschmolzen. Auf diese Weise erhält man eine kapsulierte elektrolytische Zelle mit einer Einkristallelektrode als Versuchselektrode bei *a*. Das Kadmiun bei *c* dient als Gegenelektrode und dieses bei *d* als Bezugslektrode.

Wird eine konzentrierte etwa 1 bis 2 m Kadmiunsulfat-Lösung als Elektrolyt-Lösung angewendet, so lässt sich das Kriställchen der Versuchselektrode elektrolytisch bis zu vollkommenem polygonisiertem Einkristall weiterausbauen (Abb 2), oder durch anodische Auflösung mit grosser Stromdichte auf eine spiegelglatte Sphäre elektrolytisch polieren.

Die Silbereinkristallzelle

Die Versuchselektrode bei dieser Zelle wurde nach der Kapillarmethode von Kaischew, Blisnakoff und Scheludko¹¹ hergestellt. Die Zelle ist in Abb 3 wiedergegeben¹². Der Silberdraht *a* (0,25 mm Durchmesser) ist am unteren Ende an der

lichten Weite (etwa 0,1 mm) der Glaskapillare *c* so angepasst, dass er etwa 1 bis 2 mm vor der Mündung der Kapillare festklemmt. Das Silberblech *d* dient als Anode, *b* ist ein Temperiergefäß und *e*—das Beobachtungsmikroskop. In Abb. 4 ist das elektrische Schema wiedergegeben. Es enthält ausser einem Umpolungsschlüssel noch

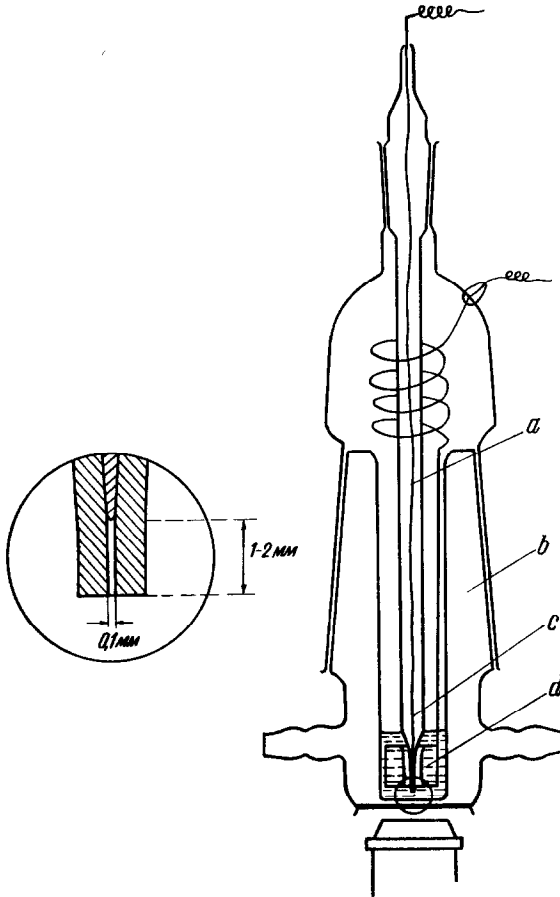


ABB 3 Die Silbereinkristallzelle

einen Wechselstromkreis, welcher die Überlagerung von Wechselstrom auf dem Gleichstrom ermöglicht. Die Lösung ist 6 n an AgNO_3 und enthält etwa 0,05 m Salpetersäure.

Werden an der Spitze des Silberdrahtchens *a* ein oder mehrere Silberkriställchen gebildet, so entwickelt sich gewöhnlich nur eines von diesen und erfüllt die ganze Kapillare. Die günstigste Stromdichte liegt bei etwa 5 mA/cm^2 . Bei dieser Stromdichte lässt sich das Kriställchen aus der Kapillare herauswachsen. Die Überlagerung von Wechselstrom begünstigt das Wachstum und ermöglicht das Kriställchen als ein vollkommener Kubooktaeder auszubauen (Abb 5a). Wenn das Kriställchen eine passende Orientierung in Bezug auf die Kapillarachse besitzt (Abb 6a und 7a), ermöglicht die Überlagerung von Wechselstrom bei einer Stromdichte von 150 mA/cm^2 bei 50 Hz eine vollkommene Ausfüllung der lichten Weite der Kapillare mit einer

einzigsten Fläche, die zur Wachstumsform unter diesen Bedingungen gehört und leicht an der Symetrie erkannt werden kann (Abb 6a-d (111)-Fläche und Abb 7a-d (100)-Fläche) Diese Fläche lässt sich dann bus zur Mundung der Kapillare herauswachsen

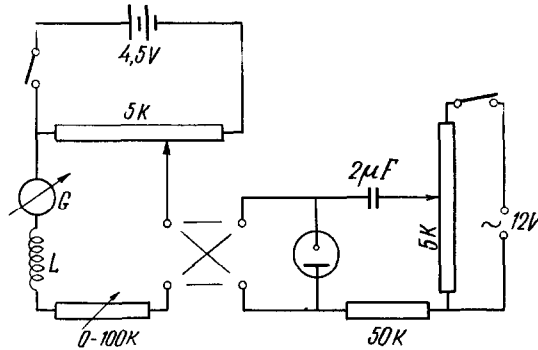


ABB 4 Schema der elektrischen Anordnung zur elektrolytischen Herstellung von Silbereinkristallen

EXPERIMENTELLE ANORDNUNG

Die galvanostatischen Impulse wurden durch ein Helmholtz'sches Pendel mit Öffnungskontakten erzeugt. Die Anwendung von einer Ni-Au-Legierung als Kontaktmaterial ergab die Möglichkeit die Impulsdauer mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 1 \mu\text{s}$ zu kontrollieren und eine Frontsteilheit von besser als 100 ns zu erhalten¹³. Das elektrische Schema ist in Abb 8 wiedergegeben. Die Kontakte

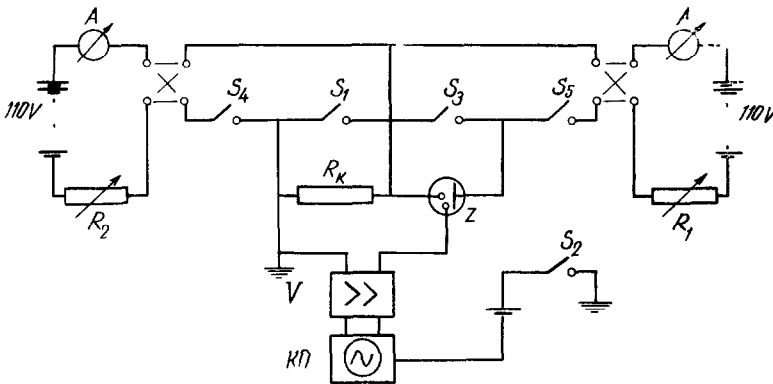


ABB 8 Elektrisches Schema der galvanostatischen Impulsmessanordnung

S_1 bis S_5 werden von dem Pendel in der den Nummern entsprechenden Reihenfolge geöffnet, wobei das Zeitintervall zwischen der Öffnung des Paares S_1, S_3 und der des Paares S_4, S_5 von 0 bis 12 ms beliebig eingestellt werden kann. Der Synchronisierungskontakt S_2 lost den Kippgenerator des Messoszyllographen aus. Der rechte Stromkreis in Abb 8 ergibt den Messimpuls und der linke einen Kompensationsimpuls, der über den niederohmigen induktionsfreien Widerstand R_k den Spannungsabfall im Elektrolyten kompensiert. Die Stromzeit- und die Spannungszeitabhängigkeit während einer Messung sind in Abb 9 schematisch wiedergegeben.

Die Stromstärke des Kompensationskreises wird so geregelt, dass der Knickpunkt an der Spannungszeitkurve, der den ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten von der Überspannung abtrennt, gerade an der Nulllinie zum liegen kommt

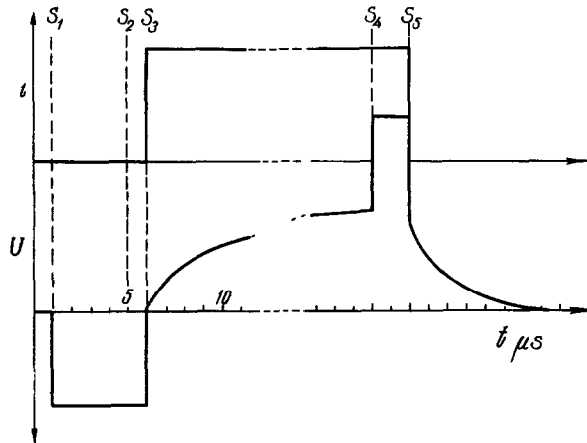


ABB 9 Stromzeit- und Spannungszeitkurven während einer Messung (schematisch)
Die Nummern beziehen sich auf die Zeitmomente der Öffnung der entsprechenden Kontakte von Abb 8

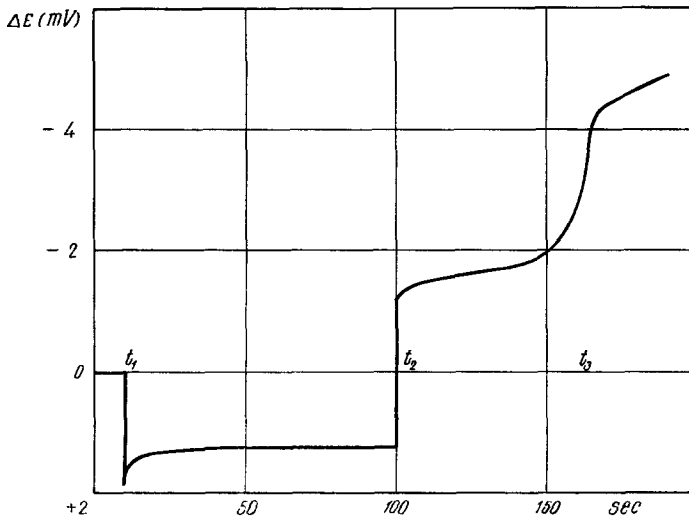


ABB 10 Stationäre Spannungszeitkurve Versuchselektrode Ag-Einkristall, Elektrolytlosung 6 n AgNO_3 , Stromdichte $\text{ca } 20 \text{ mA/cm}^2$ t_1 anodischer Strom eingeschaltet, t_2 auf kathodischem Strom umgeschaltet, t_3 Ausbildung der Flächen

EINIGE EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Geht man aus einem vollkommen ausgebildeten Kristall aus (Abb 5a, Zeitpunkt t_1 in Abb 10), der zunächst eine kurze Zeit (einige Sekunden) anodisch aufgelöst wird (Abb 5b), so ist die Überspannung bei Umschaltung auf einem kathodischen Strom zunächst gleich der anodischen (Zeitpunkt t_2 Abb 10), wächst aber nach einiger Zeit

(t_3 in Abb. 10) ziemlich steil auf einen höheren Wert. Es wurde festgestellt, dass dieser Übergang mit der vollkommenen Ausbildung der Flächen, wobei das Ausgangsbild (Abb. 5a) wiedergewonnen wird, zusammenfällt. Es erwies sich auch, dass die Einschaltkurven an einem vollkommen ausgebildeten Kristall einen höheren Wert der Überspannung ergeben, als an einem anodisch angeätzten, gerundeten Einkristall. Dabei sind die Einschaltkurven an dem vollkommen ausgebauten Kristall sehr empfindlich gegenüber einer Ruhepause und bereits bei einer Ruhepause von einigen Sekunden eine "Superpolarisation" aufweisen, indem die Überspannung ein Maximum durchläuft, um nach wenigen msec auf den stationären Wert zu fallen. Ein tief angeätzter, gerundeter Kristall zeigt eine schwach ausgeprägte "Superpolarisation" erst nach einer Ruhepause von einigen Minuten. Dies zeigt, dass ein ausgebauter Kristall gegenüber Passivationserscheinungen viel empfindlicher als ein gerundeter ist. Diese Erscheinung ist offensichtlich mit der niedrigeren Zahl der Wachstumsstellen an einem ausgebauten Kristall zu verbinden, welche nicht nur eine grössere Polarisierbarkeit bedingt, sondern auch den Kristall gegenüber Inhibitoren viel empfindlicher macht.

Es kommt oft vor, dass zwischen den (100), und (111), Flächen intermediär auch andere Flächen erscheinen, die beim weiteren Wachsen des Kristalls wieder verschwinden. Dann erscheint an der Überspannungszeitkurve ein zweiter Übergang auf einem höheren Überspannungswert, der mit dem Verschwinden dieser Flächen koinzidiert. Je grober die Flächen wachsen, desto verschwommener ist dieser Übergang. Es wurde im allgemeinen festgestellt, dass je vollkommener, je glatter ein Kristall ausgebaut ist, er eine um so höhere Überspannung aufweist.

Wenn auch nur qualitativ, zeigen doch diese vorläufige Untersuchungen, wie gross der kristallographische Charakter der Unterlage sich auswirken kann. Weitere Untersuchungen an Einkristallen und an einzelnen kristallographischen Flächen erscheinen uns aus diesem Grunde von besonderem Interesse.

LITERATUR

- 1 W. LORENZ, *Z. Elektrochem.* **58**, 912 (1954)
- 2 H. GERISCHER und R. P. TISCHER, *Z. Elektrochem.* **61**, 1159 (1957)
- 3 H. GERISCHER, *Z. Elektrochem.* **62**, 256 (1958)
- 4 W. MEHL und J. O'M. BOCKRIS, *J. Chem. Phys.* **27**, 818 (1957), A. R. DESPIC und J. O'M. BOCKRIS, *J. Chem. Phys.* **32**, 389 (1960)
- 5 R. KAISCHEW, E. BUDEWSKI und J. MALINOWSKI, *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **2**, 29 (1949), *Izv. Bulg. Akad. Wiss., Phys. Serie* **2**, 205 (1952)
- 6 E. BUDEWSKI und W. BOSTANOFF, *Izv. Inst. Phys. Chem., Bulg. Akad. Wiss.* **2**, 65 (1962)
- 7 ST. BUDUROV und N. STOJCEV, *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **14**, 819 (1961)
- 8 ST. BUDUROV und R. KAISCHEW, *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **14**, 699 (1961)
- 9 I. N. STRANSKI und E. K. Paped, *Z. phys. Chem.* **B38**, 451 (1938)
- 10 W. BOSTANOFF, A. KAISCHEWA und E. BUDEWSKI, in Vorbereitung
- 11 R. KAISCHEW, G. BLISNAKOFF und A. SCHELUDKO, *Izv. Bulg. Akad. Wiss., Phys. Serie* **1**, 147 (1950)
- 12 W. BOSTANOFF, M. DJAMBASOWA und E. BUDEWSKI, in Vorbereitung
- 13 E. BUDEWSKI, T. WITANOFF und W. BOSTANOFF, in Vorbereitung