

Stromdichteverteilung – Elektrochemisches Engineering

Assistant: Simon Tschupp / simon.tschupp@psi.ch / 056 310 21 27

Return date: 21.11. or 28.11. before the second lecture hour

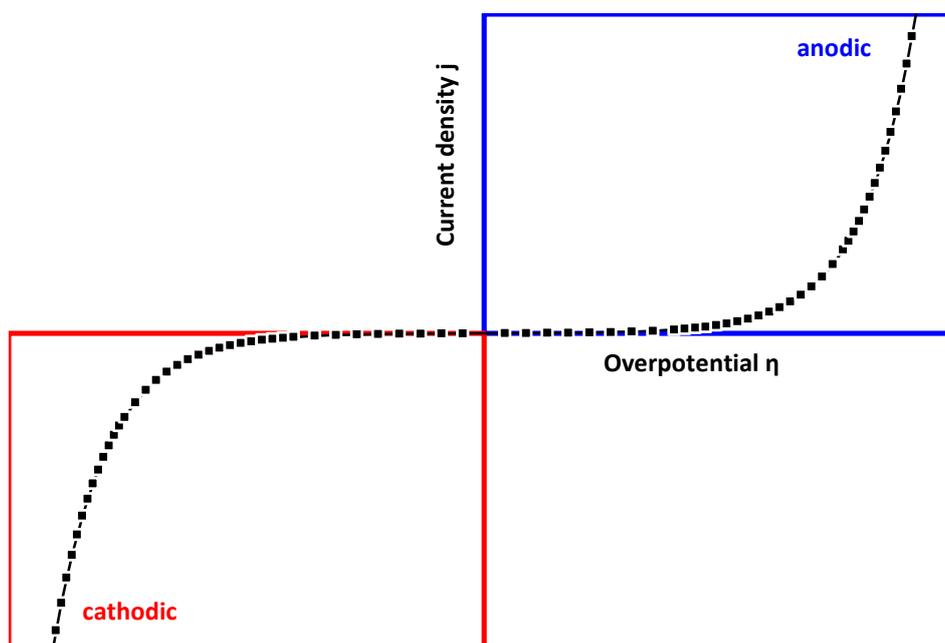
Remarks: The exercise may be returned in English, German, French or Spanish. Handwritten corrections will be given in English or German. Sample solutions will be handed out in German only.

Aufgabe 1: Anwendung der Butler-Volmer Gleichung

In der folgenden Aufgabe soll die Butler-Volmer-Gleichung näher betrachtet werden und zwei Möglichkeiten zur Vereinfachung letzterer anhand eines Beispiel-Datensets miteinander verglichen werden. Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt den Strom einer Elektrode abhängig vom Elektrodenpotential unter der Voraussetzung, dass der Ladungsdurchtritt limitierend wirkt (gegenüber Massentransport-Limitation):

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) \right] \quad (1)$$

Der resultierende Graph für eine beliebige Reaktion ist unten dargestellt, in blau die Anodenreaktion, in rot die Kathodenreaktion. Um Austauschstromdichte j_0 (\approx Geschwindigkeits-konstante der Reaktion) und Durchtrittsfaktor α zu bestimmen, wird die Butler-Volmer-Gleichung je nach Experiment vereinfacht.



- a) Leiten Sie die unten stehende Tafel-Gleichung für anodische Reaktionen (2) schrittweise aus der Butler-Volmer-Gleichung (1) her. Geben Sie alle Annahmen an, welche Sie dabei treffen. **(3 Punkte)**

$$\eta = A \cdot \log(j) - A \cdot \log(j_0), \quad A = \frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (2)$$

- b) Wenden Sie eine Taylorreihe erster Ordnung mit $\eta = 0$ auf die Butler-Volmer Gleichung (1) an, um unten stehende Gleichung (3) herzuleiten. **(3 Punkte)**

$$j \approx j_0 \frac{F}{RT} \eta \quad (3)$$

- c) Skizzieren Sie die beiden hergeleiteten Gleichungen aus a) und b) zusammen mit der vollständigen Butler-Volmer Gleichung (Sie können den Graphen auf dem ersten Blatt der Aufgabenstellung verwenden). **(2 Punkte)**
- d) Berechnen Sie mithilfe unten stehendem Datenset die Austauschstromdichte j_0 sowohl via anodischer Tafel Gleichung (2) wie auch der Mikropolarisations-Annäherung über Gleichung (3) und vergleichen Sie. Sie können von einer 1-Elektronen-Reaktion und 25 °C Standardtemperatur ausgehen. **(6 Punkte)**

η (mV)	10	20	30	40	50	100	120	140	160	180
j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0.07	0.14	0.22	0.31	0.40	1.2	1.8	2.7	3.9	5.8

Aufgabe 2: Metallabscheidung

In der folgenden Aufgabe geht es um die galvanische Beschichtung eines Werkstücks mit Kupfer. Das Bad basiert auf einer 10^{-4} M CuSO_4 Lösung mit einer konstanten Temperatur von 20 °C. Der Diffusionskoeffizient D von Cu^{2+} Ionen im Elektrolyten ist mit $0.6 \cdot 10^{-10}$ m^2/s gegeben. Der spezifische Widerstand von metallischem Kupfer beträgt $1.7 \cdot 10^{-8}$ $\Omega \cdot \text{m}$.

- a) Bei der galvanischen Kupfer-Abscheidung beträgt die Grenzstromdichte j_{lim} am Werkstück (Kathode) $0.75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Berechnen Sie die Dicke der Diffusionsschicht. **(2 Punkte)**
- b) Welche Massnahmen können getroffen werden, um die Dicke der Diffusionsschicht zu verringern? **(1 Punkt)**
- c) Bei der Metallabscheidung in Dimensionen im Bereich von Mikrometer oder kleiner - wie sie zum Beispiel für die Herstellung von Computer-Chips angewandt wird - spielt die Diffusion eine sehr grosse Rolle. Bei der Metallabscheidung in Linien/Kanälen hat man beobachtet, dass einzel stehende Kanäle schneller gefüllt werden, als dichte stehende Kanäle. Begründen Sie diese Beobachtung. **(3 Punkte)**
- d) Als Anode wird eine grosse Kupferplatte verwendet, welche ähnlich einem Deckel auf das Bad herabgesenkt werden kann und in Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Berechnen Sie den Potentialunterschied zwischen Ober- und Unterkante einer zylindrischen Platte mit Radius 20 cm und Dicke 15 cm wenn ein Strom von 5 A fließt. **(2 Punkte)**

- e) Welche Probleme könnten durch Potentialunterschiede in der Anode auftreten? **(1 Punkt)**
- f) Welche Geometrie für die Anode würden Sie verwenden, um eine gleichmässiger Stromdichteverteilung zwischen Anode und Kathode zu erzielen? **(1 Punkt)**
- g) Berechnen sie den Rauigkeitsfaktor (aktive Oberfläche / geometrische Oberfläche) der Platte aus Aufgabe 1d), wenn während der Kupfer-Auflösung mit einem angelegten Strom von 5 A bei einer Austauschstromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ eine Überspannung von 100 mV gemessen wird. Die Platte taucht 7.5 cm in den Elektrolyten ein; der Transferkoeffizient α kann als 0.5 angenommen werden. **(4 Punkte)**