

Elektrochemische Untersuchungen von Eisen, Zinn und Schwefel in Alkalialumosilicat-Schmelzen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl. Chem. Henning Schirmer
geboren am 12.12.1976 in Eisenach

Gutachter:

1. Prof. Dr. C. Rüssel
2. Doz. Dr. D. Ehart

Tag der öffentlichen Verteidigung: 18.05.2005

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Grundlagen der Thermodynamik von Redoxgleichgewichten polyvalenter Elemente in Glasschmelzen	3
2.2. Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS)	5
2.3. Grundlagen der Square-Wave Voltammetrie (SWV)	9
2.4. Grundlagen der Sauerstoffaktivitätsmessung	13
3. Experimenteller Teil	15
3.1. Probenherstellung	15
3.2. Glassysteme	16
3.3. Versuchsaufbau	17
3.3.1. Versuchsaufbau der EIS	17
3.3.2. Versuchsaufbau der SWV	19
3.3.3. Leitfähigkeitsmessung	19
3.3.4. Versuchsaufbau der Sauerstoffaktivitätsmessung	20
4. Ergebnisse und Diskussion	21
4.1. Ergebnisse und Diskussion der eisenhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen	21
4.1.1. Ergebnisse der EIS	21
4.1.2. Ergebnisse der SWV	29
4.1.3. Ergebnisse der UV/vis-NIR-Spektroskopie	33
4.1.4. Diskussion	37
4.2. Ergebnisse und Diskussion der zinnhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen	45
4.2.1. Ergebnisse der EIS	45
4.2.2. Ergebnisse der SWV	53
4.2.3. Ergebnisse der Sauerstoffaktivitätsmessung	58
4.2.4. Diskussion	60
4.3. Ergebnisse und Diskussion der schwefelhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen	67

4.3.1. Ergebnisse der EIS	67
4.3.2. Ergebnisse der SWV	75
4.3.3. Diskussion	78
4.4. Ergebnisse und Diskussion der eisenhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen	83
4.4.1. Ergebnisse der EIS	83
4.4.2. Ergebnisse der SWV	88
4.4.3. Diskussion	91
4.5. Ergebnisse und Diskussion der zinnhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen	96
4.5.1. Ergebnisse der EIS	96
4.5.2. Ergebnisse der SWV	103
4.5.3. Diskussion	106
4.6. Ergebnisse und Diskussion der schwefelhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen	111
4.6.1. Ergebnisse der EIS	111
4.6.2. Ergebnisse der SWV	118
4.6.3. Diskussion	122
5. Zusammenfassung	126
6. Literatur	129

1. Einleitung und Zielstellung

Ein großer Teil industriell hergestellten Glases enthält ein oder mehrere polyvalente Ionen. Diese sind entweder bewusst zugesetzt oder liegen in den Rohstoffen als Verunreinigungen vor und haben einen wesentlichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften, die Viskosität und das Kristallisationsverhalten von Gläsern und Glasschmelzen. Für fertige Glasprodukte überwiegt die Bedeutung der Transmission im sichtbaren Bereich, weil sie die Färbung der Produkte bestimmt. In den vergangenen Jahren wurden sehr viele Untersuchungen zur Thermodynamik und Diffusion von Eisen in verschiedenen Glassystemen durchgeführt [1-3]. Dabei wurden nur Übergänge der Oxidationsstufen von Fe^{3+} und Fe^{2+} festgestellt. Die Oxidationsstufe Fe^0 wurde nicht detektiert und ist womöglich nur unter sehr stark reduzierenden Bedingungen einzustellen. Weiterhin konnten sehr viele Effekte der Zusammensetzung auf die Thermodynamik des Redoxgleichgewichtes gefunden werden.

Bei der Floatglastechnologie sind die Redoxreaktionen von Zinn von spezieller Bedeutung. Der Kontakt zwischen flüssigem Zinn des Zinnbades und der Glasschmelzen führt zu einer Oxidation des Zinns an der Grenzfläche [4, 5]. Das neu gebildete Zinnoxid kann nun in die Oberfläche der Glasschmelze diffundieren und mit anderen polyvalenten Ionen, wie Eisen oder Schwefel reagieren. In oxidierten silicatischen Schmelzen tritt Zinn hauptsächlich in der Oxidationsstufe Sn^{4+} auf, wobei aber auch immer detektierbare Mengen an Sn^{2+} vorhanden sind [6-8]. Nur unter extrem reduzierenden Bedingungen lässt sich die metallische Form von Zinn in Glasschmelzen erzeugen. In letzter Zeit konnten einige Untersuchungen [9-12] zu Thermodynamik und Kinetik in wenigen verschiedenen Glassystemen, die hauptsächlich auf der Basis $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ [9, 10] beruhen und ein Model zum Floatglas darstellen, abgeschlossen werden.

Aus technologischer Sicht kann oder will man oft auf die Zugabe von multivalenten Elementen als Läutermittel nicht verzichten. Dabei wird Schwefel in der Form von Sulfaten sehr häufig dem Gemenge zugesetzt. Dieses zerfällt im Temperaturbereich in SO_2 und O_2 , welche als große Blasen aufsteigen und so kleinere durch Ostwald-Reifung aus der Schmelze entfernen. Jedoch verbleibt immer ein Teil des Schwefels als SO_4^{2-} , SO_2 , S^0 und S^{2-} in der Schmelze.

Heutzutage werden Redoxgleichgewichte hauptsächlich mittels elektrochemischer Methoden direkt in der Schmelze bestimmt. Eine andere Möglichkeit besteht, darin die Schmelze bei der zu untersuchenden Temperatur unter einer definierten Atmosphäre mit bekanntem Sauerstoffpartialdruck solange zu halten, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Schmelze und Atmosphäre eingestellt hat. Danach kühlt man die Schmelze sehr schnell ab. Die erkalteten

Gläser und die Redoxzustände der enthaltenden polyvalenten Ionen lassen sich nun mittels chemischer und physikalischer Analysemethoden untersuchen [13, 14]. Der Nachteil dieser Methode liegt zum einen in den zum Teil sehr langen Haltezeiten bis sich ein Gleichgewicht zwischen Schmelze und Atmosphäre einstellt und zum anderen in den möglichen Reaktionen zwischen verschiedenen polyvalenten Ionen oder dieser mit physikalisch gelöstem Sauerstoff beim Abkühlen der Schmelze [15, 16].

Eine schnellere und direktere Art und Weise der Analyse von Redoxzuständen in Glasschmelzen stellt, unter der Bedingung einer genügend hohen Ionenleitfähigkeit, die Square-Wave-Voltammetrie (SWV) dar. Für Schmelzen deren Leitfähigkeit durch sehr niedrige oder gar keine Alkali-Zusätze sehr klein ist, bietet sich die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) als Mittel der Wahl an, welche allerdings meist mit wesentlich längeren Messzeiten und einer komplizierteren Auswerteprozedur verbunden ist. Ein Vergleich dieser beiden Methoden ist unter anderem auch Gegenstand dieser Arbeit.

Die hier in dieser Arbeit zu untersuchenden Alkalialumosilicat-Glassysteme stellen ein Modellsystem zum Ceran[®] dar, welches seit ca. 30 Jahren in über 50 Millionen Küchenherde [17] als Glaskeramik-Kochflächen verwendet wird und so einen bedeutenden wirtschaftlichen Faktor besitzt. Ein weiteres Ziel der Arbeit besteht darin, thermodynamische und kinetische Kenngrößen sowie das Verhalten der zu untersuchenden polyvalenten Elemente Eisen, Zinn und Schwefel im Modellsystem mit variablen Alkaligehalt mittels elektrochemischer Messmethoden zu ermitteln. Diese können dann zur Optimierung der Produktion von Ceran[®] - Glaskeramik beitragen.

2. Grundlagen der Elektrochemie stromdurchflossener Elektroden

2.1. Grundlagen der Thermodynamik von Redoxgleichgewichten polyvalenter Elemente in Glasschmelzen

Die in dieser Arbeit betrachteten Elemente Eisen, Zinn und Schwefel, aber auch viele Übergangselemente, Lanthanoide und Actinoide, können in Glasschmelzen unterschiedliche Redoxzustände annehmen. Die allgemeine Reaktionsgleichung kann wie folgt angegeben werden:



Dabei stellt O_2 den in der Schmelze physikalisch gelösten Sauerstoff dar. Für die Gleichgewichtskonstante K gilt nach dem Massenwirkungsgesetz aus (2.1):

$$K(T) = \frac{a(\text{Me}^{x+}) \cdot a(\text{O}_2)^{n/4}}{a(\text{Me}^{(n+x)+}) \cdot a(\text{O}^{2-})^{n/2}} \quad (2.2).$$

Im Verhältnis zu den Aktivitäten der anderen Reaktanden ist die Sauerstoffionenaktivität $a_{\text{O}^{2-}}$ sehr groß, kann so als konstant betrachtet und in die Gleichgewichtskonstante $K'(T)$ einbezogen werden. Für kleine Konzentrationen an polyvalenten Ionen sind die Aktivitätskoeffizienten unabhängig von ihrer Konzentration. Damit lassen sich diese durch die entsprechenden Konzentrationen ersetzen. Für das Bezugssystem: ideal verdünnte Lösungen, kann die Konzentration des physikalisch gelösten Sauerstoffs in der Glasschmelze üblicherweise durch den Gleichgewichtsdruck der entsprechenden Gasatmosphäre ersetzt werden. Damit ergibt sich für $K'(T)$ folgende Form:

$$K'(T) = \frac{[\text{Me}^{x+}] \cdot p_{\text{O}_2}^{n/4}}{[\text{Me}^{(n+x)+}]} \quad (2.3).$$

Die Nernstgleichung nimmt für das Gleichgewicht $K'(T)$ dann folgende Form an:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Me}^{(n+x)+}]}{[\text{Me}^{x+}] \cdot p_{\text{O}_2}^{n/4}} \quad (2.4).$$

Die thermodynamischen Kenngrößen und $K'(T)$ lassen sich über die Temperaturabhängigkeit der Standardpotentiale $E^0(T)$ des Redoxgleichgewichtes $\text{Me}^{(n+x)+}/\text{Me}^{x+}$, welche auf eine Referenzelektrode bezogen sind, bestimmen. Mit Hilfe der GIBBS-HELMHOLTZ-GLEICHUNG lassen sich folgende Beziehungen formulieren:

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0(T) = -R \cdot T \cdot \ln K'(T) = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.5).$$

Daraus ergibt sich für $\ln K'(T)$ dieser Term:

$$\ln K'(T) = E^0(T) \frac{n \cdot F}{R \cdot T} = -\frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.6).$$

Unter der Voraussetzung, dass für verschiedene Temperaturen Werte für das entsprechende Standardpotential zur Verfügung stehen, lassen sich Standardentropie und –enthalpie folgendermaßen ermitteln:

$$\Delta S^0 = n \cdot F \left(\frac{\delta E^0(T)}{\delta T} \right) \quad (2.7),$$

$$\Delta H^0 = n \cdot F \left(T \left(\frac{\delta E^0(T)}{\delta T} \right) - E^0(T) \right) \quad (2.8).$$

Hierbei gilt für die Gleichgewichtskonstante $K'(T)$ unter der Annahme, dass ΔH^0 von der Temperatur unabhängig und die Schmelze mit der Atmosphäre äquilibriert ist, dass das Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur zur reduzierten Ionenspezies hin verschoben wird.

Für den Einsatz als Referenzelektrode bei elektrochemischen Untersuchungen in Glasschmelzen hat sich eine Pt/ZrO₂-Feststoffelektrode, welche mit einem Gas definiertem Sauerstoffpartialdrucks gespült wird, bewährt [19]. Dabei gilt für das Potential dieser Elektrode:

$$E = E_p + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Me}^{(n+x)+}]}{[\text{Me}^{x+}] \cdot p_{\text{O}_2}^{n/4}} \quad (2.9).$$

Hier stellt $p_{O_2}^{n/4}$ den Sauerstoffpartialdruck des Spülgases dar. Kommt dabei reiner Sauerstoff zum Einsatz, so sollten die gemessenen Peakpotentiale den Standardpotentialen entsprechen und es ergibt sich folgender Zusammenhang [20]:

$$E^0 = E_p + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln p_{O_2} \quad (2.10).$$

2.2. Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS)

In den letzten Jahrzehnten haben sich aufgrund der Entwicklung immer schnellerer Digitaltechnik weitere Möglichkeiten an Analysemethoden in der Elektrochemie ergeben. J.R. MacDonald beschreibt diesen Trend folgendermaßen [18]:

„Die Charakterisierung von Systemen mit fest-fest oder fest-flüssig Grenzflächen, welche meistens mit festen ionischen Leitern bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur verbunden sind, ist bei Elektrochemikern und Materialwissenschaftlern von großem Interesse. Der Trend weg von korrosiven wässrigen Lösungen zur Technologie des festen Zustands war unvermeidlich, um Komfort und Sicherheit in der elektrochemischen Energietechnik zu erhöhen. Die physikalischen Eigenschaften einer Grenzfläche, seien es kristallografische, mechanische, kompositionelle oder elektrische, verändern die heterogene Ladungsverteilung und reduzieren so die Gesamtleitfähigkeit des Systems. Jede Grenzfläche wird auf ihrem eigenen Weg polarisiert, wenn das System einer angelegten Potentialdifferenz unterworfen wird. Die Rate, in welcher sich eine polarisierte Region ändert, wenn man die angelegte Spannung umkehrt, ist charakteristisch für die Art der Grenzfläche: langsam für chemische Reaktionen und Drei-Phasen-Grenzflächen, wie Atmosphäre, Elektrode und Elektrolyt, und merklich schneller bei Korngrenzen in polykristallinen Elektrolyten. Der Schwerpunkt in der Elektrochemie hat sich konsequent von Zeit- bzw. Konzentrationsabhängigkeiten zu frequenzverbundenen Phänomenen verschoben. Dies ist ein Trend zu Untersuchungen von kleinen Wechsellspannungssignalen. Elektrische Doppelschichten und ihre kapazitiven Blindwiderstände sind durch ihre Relaxationszeiten charakterisiert, oder wirklichkeitsnäher durch die Verteilung ihrer Relaxationszeiten. Die elektrische Antwort von heterogenen Zellen kann, abhängig von der Art der Ladung, welche in der Mikrostruktur des Elektrolyten präsent ist und der Beschaffenheit und Natur der Elektrode wesentlich variieren.“

Daraus folgend haben sich Aufnahme und Auswertung von Impedanzspektren wesentlich vereinfacht. Hierbei wird ein sinusförmiges Wechsellspannungspotential einem stationären

Gleichspannungspotential überlagert und der entsprechende Antwortstrom registriert. Resultierend wird der entsprechende Wechselspannungswiderstand (Impedanz) sowie dessen Phasenverschiebung (Phasenwinkel) in Abhängigkeit der verwendeten Messfrequenz des angelegten Wechselspannungspotentials aufgetragen. Diese Art der Auftragung wird als Bode-Plot bezeichnet. Die Auswerteprozedur kann wie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt werden. Dabei wird anhand von theoretischen Überlegungen ein physikalisches Modell erstellt, aus welchem ein Ersatzschaltbild generiert wird. Dieses sollte dem elektrischen Verhalten der gemessenen Probe äquivalent sein. Das Ersatzschaltbild wird durch einen Anpassungsprozess an das gemessene Impedanzspektrum angeglichen. Für den Fall guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten lässt sich die Probe anhand des Ersatzschaltbildes und dessen physikalischem Hintergrund charakterisieren. Für den Fall schlechter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten muss ein anderes physikalisches Modell und somit ein anderes Ersatzschaltbild generiert werden.

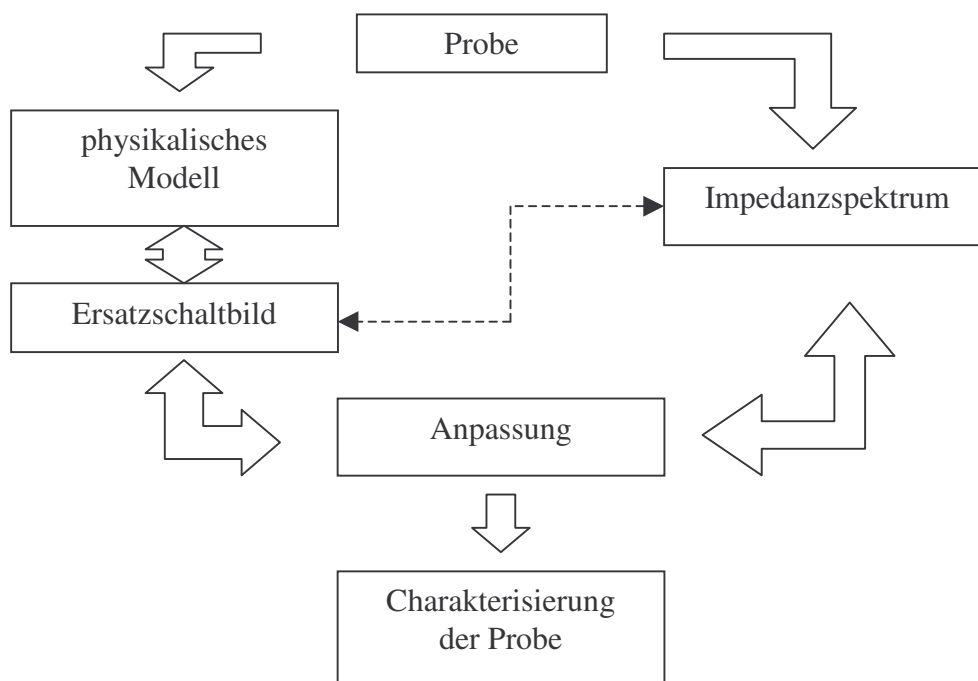


Abbildung 2.1: schematische Darstellung des Auswertevorgangs der Impedanzspektren.

Bei der Elektrodenreaktion können dort prinzipiell zwei Vorgänge auftreten. Einerseits können Elektronen über die Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt wandern, so dass ein Reduktions- bzw. ein Oxidationsstrom fließt. Die so transportierten Ladungen dieser Redoxreaktion gehorchen den FARADAYSchen Gesetzen [21]. Andererseits kann auch ein Ladungstransfer über einen z.T. großen Potentialbereich verhindert sein, wenn die entsprechende Reaktion thermodynamisch oder kinetisch ungünstig ist. Trotzdem können

zummindest transiente externe Ströme auftreten. Die Ursachen hierfür sind Adsorptions- und Desorptionsprozesse sowie Veränderungen in der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt, infolge von Potentialverschiebungen oder Änderungen in der Zusammensetzung des Elektrolyten [22]. Man spricht hier von *nicht*-FARADAYSchen Prozessen. Bei den meisten elektrochemischen Untersuchungen treten sowohl FARADAYSche als auch *nicht*-FARADAYSche Prozesse auf, welche besonders bei der Impedanzspektroskopie bei der Analyse der Messdaten berücksichtigt werden müssen [23]. An stromdurchflossenen Elektroden können im Prinzip drei verschiedene Effekte auftreten:

- der reversible Prozess. Dabei stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze ein. Die Oberflächenkonzentrationen hängen nur noch vom Elektrodenpotential ab und werden nicht mehr durch kinetische Effekte beeinflusst. Der Strom ist eine Funktion des relativ langsamen Massentransports. Hier liegt eine sogenannte Diffusionskontrolle vor.
- der irreversible Prozess. Hier wird der Strom durch die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts über die Phasengrenzfläche kontrolliert. Man spricht hier auch von Durchtrittskontrolle.
- der quasireversible Prozess. Sowohl Ladungsdurchtritt als auch Massentransport bestimmen den Strom.

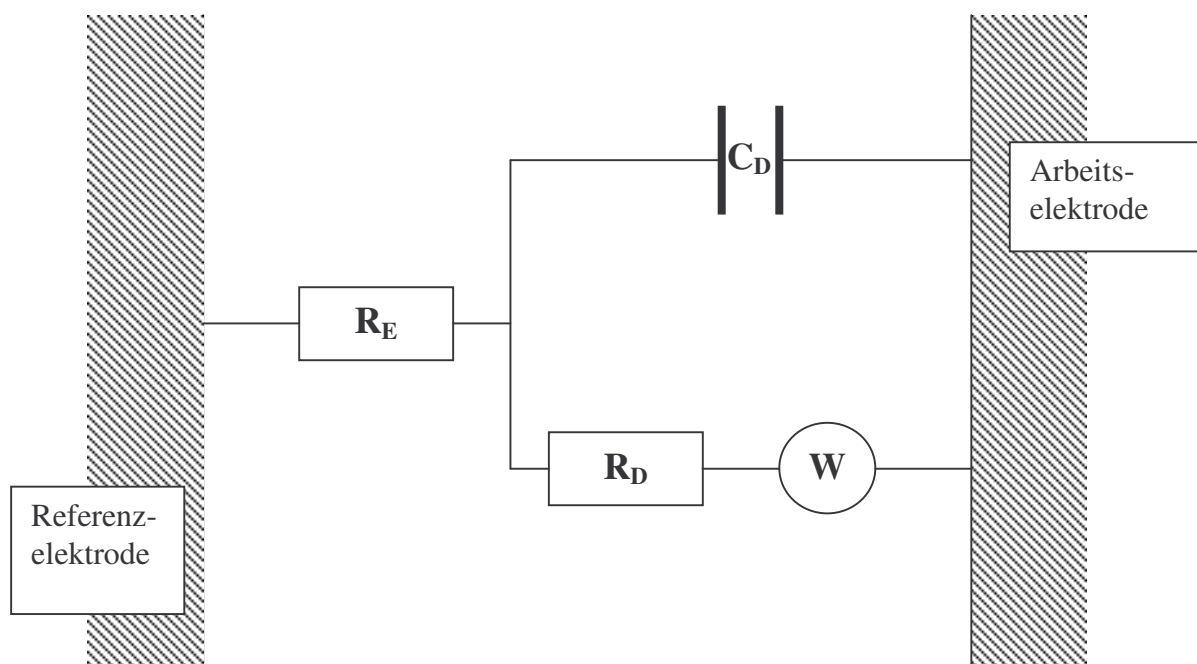


Abbildung 2.2: einfaches Ersatzschaltbild für stromdurchflossene Elektroden in Lösungen bzw. Schmelzen mit R_E = Elektrolytwiderstand, R_D = Durchtrittswiderstand, C_D = Doppelschichtkapazität und W = Warburgparameter.

Das einfachste Ersatzschaltbild, welches das elektrische Verhalten von stromdurchflossenen Elektroden in einer Lösung bzw. einer Schmelze beschreibt, ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Das Ersatzschaltbild beinhaltet verschiedene resistive und kapazitive Elemente, wobei R_E den Elektrolytwiderstand der Schmelze, d.h. den Ladungstransport durch freibewegliche Ladungsträger, z.B. Ionen, beschreibt. Dieser ist unabhängig vom angelegten Gleichspannungspotential und der verwendeten Messfrequenz der Wechselspannung. Der kinetisch gehinderte Elektronentransfer beim Übergang von der Arbeitselektrode in die Lösung bzw. Schmelze wird durch den Durchtrittswiderstand R_D beschrieben. Am gleichen Phasenübergang bildet sich weiterhin durch die Präsenz von Solvationshüllen in Lösungen bzw. Koordinationshüllen in Schmelzen eine sogenannte Doppelschicht aus, welche durch das kapazitive Element C_D beschrieben wird. Die Doppelschichtkapazität ist nicht konstant und hängt von verschiedenen Systemparametern ab, wie z.B. der Elektrolytleitfähigkeit. Ein besonders großer Einfluss geht vom Elektrodenpotential aus [24]. Der Betrag einer solchen Doppelschichtkapazität bewegt sich gewöhnlich im Bereich von $10 - 50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, kann aber auch deutlich darüber liegende Werte im Bereich von mehreren $1000\mu\text{F}/\text{cm}^2$ annehmen [25], und liegt bei Schmelzen und wässrigen Lösungen in der gleichen Größenordnung vor.

Der Warburgparameter W beschreibt die Diffusion weg von und hin zu der Elektrode. Der reale Teil $\text{Re}(Z_W)$ der entsprechenden Impedanz ist gleich dem imaginären Teil $-\text{Im}(Z_W)$ mit einer Phasenverschiebung von -45° .

$$\text{Re}(Z_W) = -\text{Im}(Z_W) = \frac{W}{\sqrt{2\omega}}. \quad (2.11)$$

Der Warburgparameter ist direkt durch Gleichung (2.12) und (2.13) für reversible Prozesse mit dem Diffusionskoeffizienten D verknüpft [26].

$$W = \text{Const.} \cdot \frac{|j^+| + |j^-|}{j_0} \cdot D^{-1/2}, \quad (2.12)$$

$$\text{Const.} = \frac{R \cdot T}{n^2 \cdot F^2 \cdot C_0 \cdot A}. \quad (2.13)$$

Wobei C_0 die Gesamtkonzentration des polyvalenten Elementes, n die Anzahl der übergehenden Elektronen, A die Arbeitselektrodenoberfläche, j_0 die Austauschstromdichte, j^+

die kathodische Teilstromdichte und j^- die anodische Teilstromdichte darstellen. R ; T und F besitzen ihre übliche Bedeutung.

Der Quotient aus den Beträgen der Teilstromdichten und der Austauschstromdichte wird in Abhängigkeit vom verwendeten Gleichstrompotential durch die BUTLER-VOLLMER-Gleichung wiedergegeben [27]:

$$\frac{|j^+| + |j^-|}{j_0} = \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} (E - E_0)\right] + \exp\left[-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} (E - E_0)\right]. \quad (2.14)$$

Hier stellt α den Durchtrittsfaktor dar, welcher ein Maß für die Symmetrie der Energiebarriere, die beim Ladungsdurchtritt überwunden werden muss und im Ersatzschaltbild mit dem Durchtrittswiderstand R_D verbunden ist. Für $\alpha < 0,5$ wird die Barriere bei $E > E_0$ stärker verringert, so dass die Oxidation bevorzugt abläuft. Analog gilt für $\alpha > 0,5$ eine Bevorzugung der Reduktion [28].

Für einen Wert von $\alpha = 0,5$ zeigt die Funktion (2.14) einen symmetrischen Verlauf und bei $E = E_0$ einen minimalen Wert von 2.

2.3. Grundlagen der Square-Wave Voltammetrie (SWV)

Die Square-Wave Voltammetrie als elektrochemische Messmethode wurde erstmals von Barker [29] 1958 vorgestellt und war zu dieser Zeit noch mit erheblichen apparativen Schwierigkeiten verbunden. Diese konnten erst Ende der 70er Jahre durch Osteryoung und seinen Mitarbeitern [30, 31, 32] durch die nun zur Verfügung stehende, ausreichend schnelle Digitaltechnik beseitigt werden.

Bei einer Square-Wave voltammetrischen Messung wird ein Strom als Funktion eines zeitabhängigen Elektrodenpotentials aufgezeichnet. Dabei wird einer stufenförmig abfallender Potentialrampe mit der Stufenhöhe δE eine rechteckförmige Wechsellspannung mit der Amplitude ΔE so überlagert, dass ein Rechteckimpuls genau einer Stufe entspricht. Die Impulslänge wird durch die Stepzeit τ definiert. Ein schematischer Spannungs-Zeit-Verlauf ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

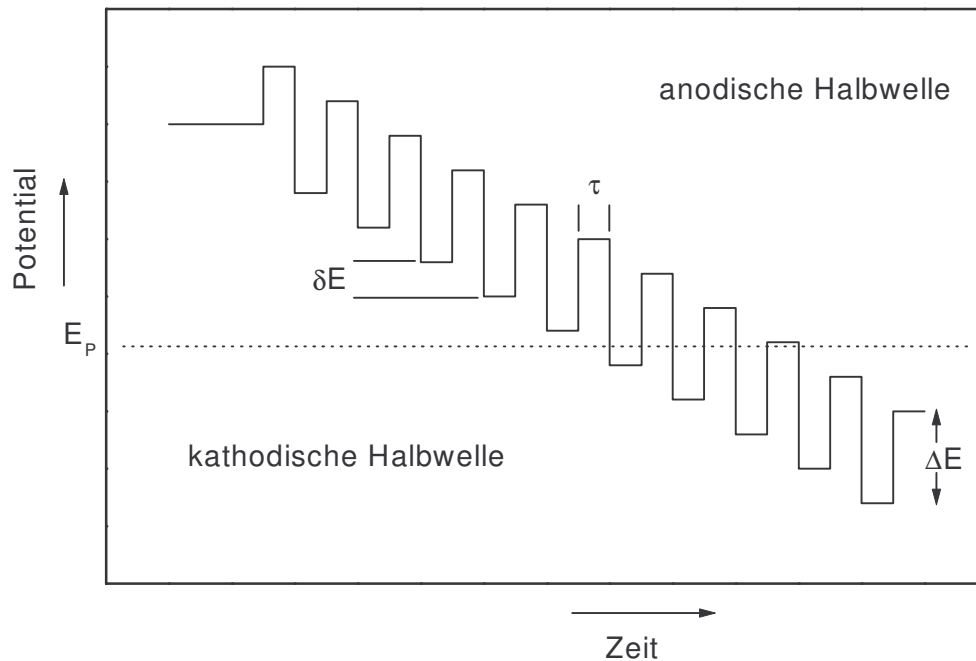


Abbildung 2.3: Spannungs-Zeit-Verlauf bei der Square-Wave Voltammetrie.

Die entsprechenden Strommessungen werden jeweils am Ende einer Halbwellenstufe durchgeführt. Hier sind die kapazitiven Ströme zur Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht bereits sehr klein gegenüber den zu messenden FARADAYSchen Strömen. Durchläuft die angelegte Potentialrampe ein, einer Redoxreaktion entsprechendes Standardpotential eines polyvalenten Elementes, dann tritt ein entsprechender FARADAYScher- bzw. Durchtrittsstrom auf. Dabei kommt es zur Umsetzung des polyvalenten Elements vom oxidierten in den reduzierten oder vom reduzierten in den oxidierten Zustand. In der Nähe des Standardpotentials wird die, an der Elektrode so neu gebildete Spezies durch den nun folgenden entgegengesetzten Potentialimpuls wieder in die Ausgangsform überführt, was zu einer deutlichen Steigerung der Empfindlichkeit bei dieser Messmethode führt. Zur Vermeidung von Migrationsströmen und des sogenannten „IR-Abfalls“ zwischen Arbeits- und Referenzelektrode, welcher durch einen zu hohen Elektrolytwiderstand zustande kommt, wird in Glasschmelzen der Ladungstransport durch eine ausreichend hohe Konzentration von Alkali-Ionen realisiert. Damit resultieren die gemessenen Ströme aus den FARADAYSchen Strömen des Massentransports der polyvalenten Spezies zur Elektrode. Es liegt eine Diffusionskontrolle vor. Das bedeutet unter der Voraussetzung, dass dieser Prozess auch reversibel ist, aus den Messergebnissen einer Square-Wave voltammetrischen Messung Rückschlüsse auf das kinetische Verhalten, wie z.B. den Diffusionskoeffizienten, der polyvalenten Spezies gezogen

werden können. Dafür sollte am Startpotential der größte Teil der polyvalenten Ionen in ihrer oxidierten Form vorliegen ($c_0 \approx c_{\text{ox}}$) und $\Delta E < \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$ sein.

Für den jeweils am Ende einer Halbwelle gemessenen Strom I_j gilt dann [32]:

$$I_j = n \cdot F \cdot A \cdot C_0 \left(\frac{D}{\pi \tau} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=1}^j \frac{Q_{m-1} - Q_m}{\sqrt{j-m+1}}, \quad (2.15)$$

$$Q_m = \frac{\varepsilon_m}{1 + \varepsilon_m}, \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_m = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot (E_m - E^0)}{R \cdot T} \right). \quad (2.17)$$

Wobei A die Oberfläche der in die Schmelze eingetauchten Arbeitselektrode, D der Diffusionskoeffizient des Ions im jeweiligen Redoxzustand und E_m das Potential der entsprechenden Stufe ist.

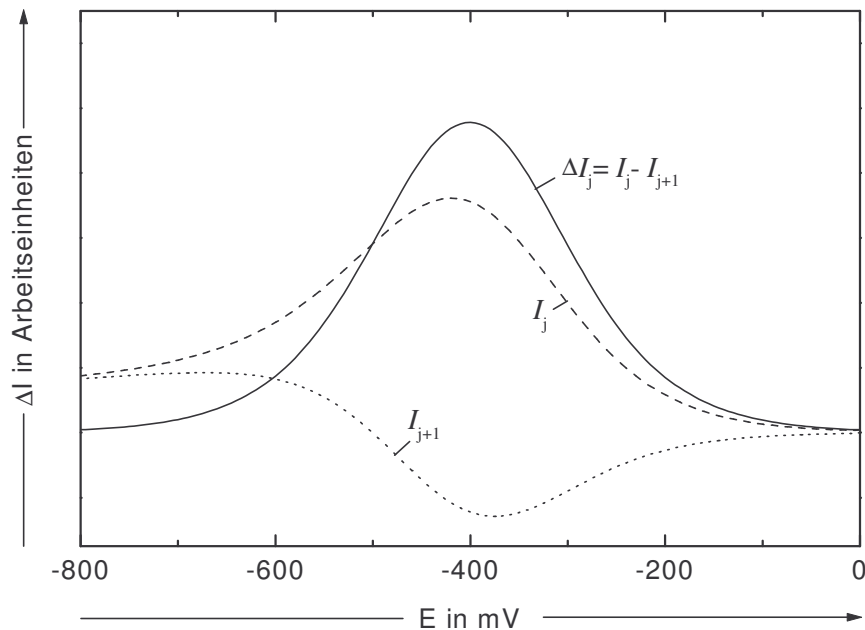


Abbildung 2.4: Differenzstrom-Kurve mit beiden Teilstrom-Kurven.

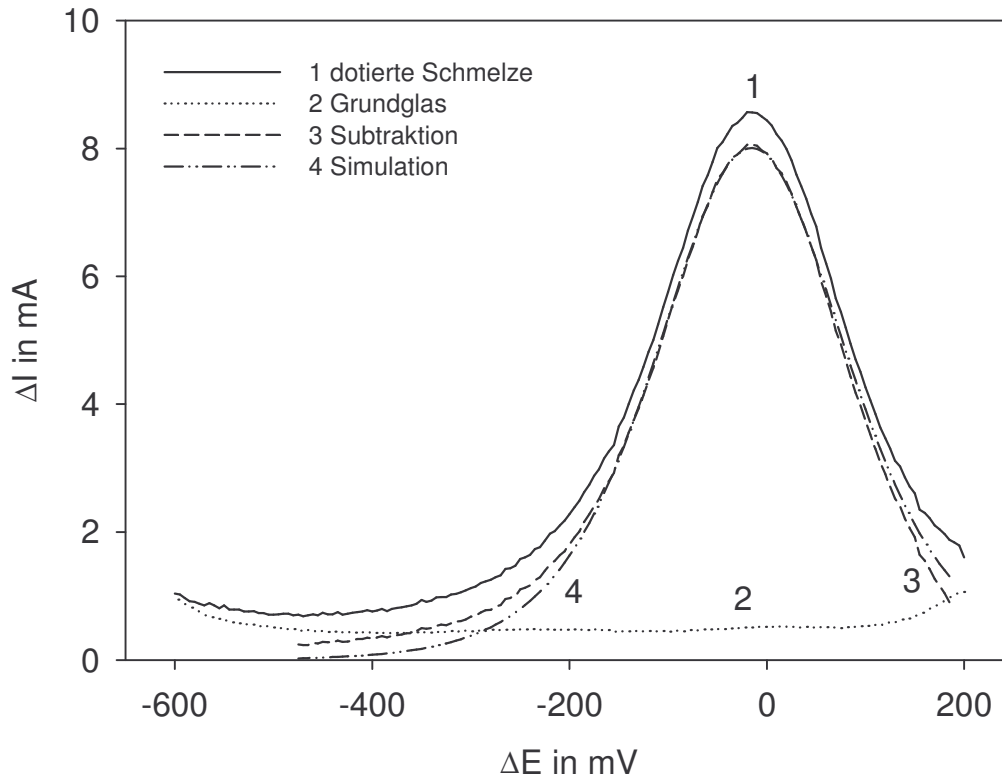


Abbildung 2.5: Simulation eines Square-Wave Voltammogramms.

Der Differenzstrom $\Delta I_j = I_j - I_{j+1}$ (mit $j = 1, 3, 5, \dots$) der kathodischen und anodischen Halbwelle wird in Abhängigkeit vom mittleren Potential $E_i = \frac{1}{2} (E_j + E_{j+1})$ der jeweiligen Stufe aufgetragen. Es stellt sich ein Maximum der Stromdifferenz ΔI_j am Peakpotential E_p ein, da hier die größte Menge der an der Kathode reduzierten Ionen im anschließenden anodischen Prozess wieder oxidiert wird. Dieser Effekt wird in Abbildung 2.4 deutlich. Von den erhaltenen Square-Wave Voltammogrammen der dotierten Schmelzen müssen für die Simulation die Matrixeffekte der undotierten Schmelze subtrahiert werden. Das erhaltene Differenzvoltammogramm kann dann mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit theoretischen berechneten Kurven [32] simuliert und so Peakpotentiale, Peakströme und Halbwertsbreiten bestimmt werden. Für den entsprechenden Peakstrom ΔI_p gilt dann [33]:

$$\Delta I_p = 0,31 \cdot \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot C_0 \cdot \Delta E}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{D}{\pi \tau} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Peakströme eine lineare Abhängigkeit zu $\tau^{-0,5}$ besitzen und die Elektrodenoberfläche A sowie die Gesamtkonzentration C_0 der polyvalenten Spezies

bekannt ist, lassen sich mit Gleichung 2.18 die Diffusionskoeffizienten berechnen. Mittels eines Arrhenius-Ansatzes lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Diffusion wiedergeben:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{R \cdot T}} \quad (2.19)$$

Dabei lassen sich der präexponentielle Faktor D_0 und die Aktivierungsenergie E_D über die lineare Abhängigkeit von $\log D$ zu T^{-1} bestimmen. Desweiteren lässt sich anhand der Halbwertsbreite, neben Peakstrom und Peakpotential als charakteristische Größen, für kleine Pulshöhen $\Delta E < \frac{1}{2} \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$ die Anzahl der übergehenden Elektronen abschätzen:

$$HWB = 3,53 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \quad (2.20)$$

2.4. Grundlagen der Sauerstoffaktivitätsmessung

Mit der Entwicklung von Messmethoden für die Bestimmung des Redoxzustandes in Glasschmelzen auf Basis von Sauerstoffionen-leitenden Feststoffelektrolyten war es möglich, Sauerstoffaktivitätsmessungen bei hohen Temperaturen in Schmelzen durchzuführen.[34-36]. Die entsprechende Gleichgewichtskonstante kann folgendermaßen definiert werden:

$$a_{O_2} = K^*(T) \left(\frac{a_{M^{(n+x)+}}}{a_{M^{x+}}} \right)^{4/n} \quad (2.21)$$

Kühlt man die Glasschmelze von Temperatur T_1 auf T_2 ab, so verschiebt sich das Redoxgleichgewicht in Gleichung (2.1) auf die linke Seite, wobei sich die Sauerstoffaktivität verringert. Ist die Kühlrate der Schmelze groß genug, kann nur der physikalisch gelöste Sauerstoff in der Schmelze mit den sich darin befindlichen polyvalenten Ionen reagieren. Für den Fall, dass sich nur ein einziges polyvalentes Element in der Schmelze befindet, die Konzentration des physikalisch gelösten Sauerstoffs gering und die Reaktion der Metallionen das Elektrodenpotential nicht verändert, kann die Standardenthalpie des Redoxgleichgewichtes nach Gleichung (2.22) berechnet werden[37, 38].

$$\ln \frac{a_{O_2}^{(1)}}{a_{O_2}^{(2)}} = \frac{2\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.22)$$

Die vom Sauerstoffsensor gemessene Größe stellt die elektromotorische Kraft der elektrochemischen Zelle dar. Die entsprechende Sauerstoffaktivität a_{O_2} der Schmelze kann dann nach Gleichung (2.23) anhand der ermittelten Potentialdifferenz ΔE berechnet werden [36].

$$a_{O_2} = p_{O_2}(\text{air}) \cdot e^{4F\Delta E / RT} \quad (2.23)$$

Wobei p_{O_2} dem Sauerstoffpartialdruck der Referenz (meist Luft) und 4 der Anzahl der pro O_2 -Molekül übergehenden Elektronen entspricht.

Mit Hilfe der GIBBSSchen freien Standardenthalpie ΔG^0 , welche sich anhand der Square-Wave voltammetrischen Messungen bestimmen lässt, kann das Redoxverhältnis der polyvalenten Ionen in der Schmelzen ermittelt werden. Unter der Annahme, dass die Konzentrationen gleich den Aktivitäten der polyvalenten Spezies entsprechen, lässt sich folgende Gleichung formulieren:

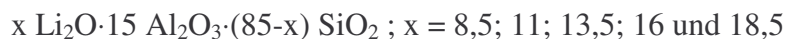
$$\frac{[M^{(n+x)+}]}{[M^{x+}]} = a_{O_2}^{n/4} \cdot e^{\Delta G^0 / RT} \quad (2.24)$$

3. Experimenteller Teil

3.1. Probenherstellung

3.1.1. Grundgläser, eisen- und zinnhaltige Proben

Die Gläser mit der folgenden Zusammensetzung:

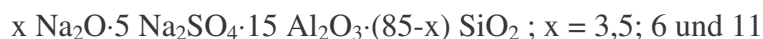


wurden aus den Rohstoffen Lithiumcarbonat (Roth), Aluminiumhydroxid (Merck) und Quarz (Roth) im 250 ml Platintiegel zu Ansatzmengen von 400 g bei 1600 °C im Superkantalofen (MoSi₂-Heizelemente) erschmolzen. Dabei wurde das Gemenge in mehreren Schritten bei 1600 °C eingelegt. Danach ist die Schmelze noch ca. 2 Stunden bei 1600 °C gehalten wurden, um diese möglichst blasenfrei zu erhalten. Anschließend erfolgte der Guss in ein Wasserbad.

Das erhaltene sogenannte Grundglas wurde aufgemahlen und mit den entsprechenden Dotierungen von 0,25 mol% Eisen(III)oxid (Merck) oder 0,5 mol% Zinn(II)oxalat (Merck) versetzt. Das so erhaltene Gemenge wurde in einem 60 ml Platintiegel mit verstärktem Boden zu Ansatzmengen von 100 g im Superkantalofen bei 1600 °C eingeschmolzen und 2 Stunden bei dieser Temperatur geläutert. Anschließend wurde der Platintiegel aus dem Ofen entfernt und bei Raumtemperatur innerhalb von 45 min auf diese abgekühlt.

3.1.2. Schwefelhaltige Proben

Die Gläser mit der folgenden Zusammensetzung:



wurden aus den Rohstoffen Lithiumcarbonat (Roth), Lithiumsulfat (Merck), Aluminiumhydroxid (Merck) und Quarz (Roth) bzw. Natriumcarbonat (Roth), Natriumsulfat (Roth), Aluminiumhydroxid (Merck) und Quarz (Roth) im 60 ml Platintiegel mit verstärktem Boden zu Ansatzmengen von 100 g bei 1600 °C im Superkantalofen erschmolzen. Nach

Einlegen des Gemenges bei 1600 °C wurde die Glasschmelze 2 Stunden bei dieser Temperatur geläutert. Anschließend wurde der Platintiegel aus dem Ofen entnommen und innerhalb von 45 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.2. Glassysteme

Die Zusammensetzung $x \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{SiO}_2$; $x = 8,5; 11; 13,5; 16$ und $18,5$ stellt ein Modellsystem zur häufig im Herdplattenbau eingesetzten Glaskeramik CERAN[®] dar. Das entsprechende Drei-Phasen-Diagramm ist in Abbildung 3.2.1 dargestellt und der markierte Bereich stellt die Bandbreite der verwendeten Zusammensetzungen dar.

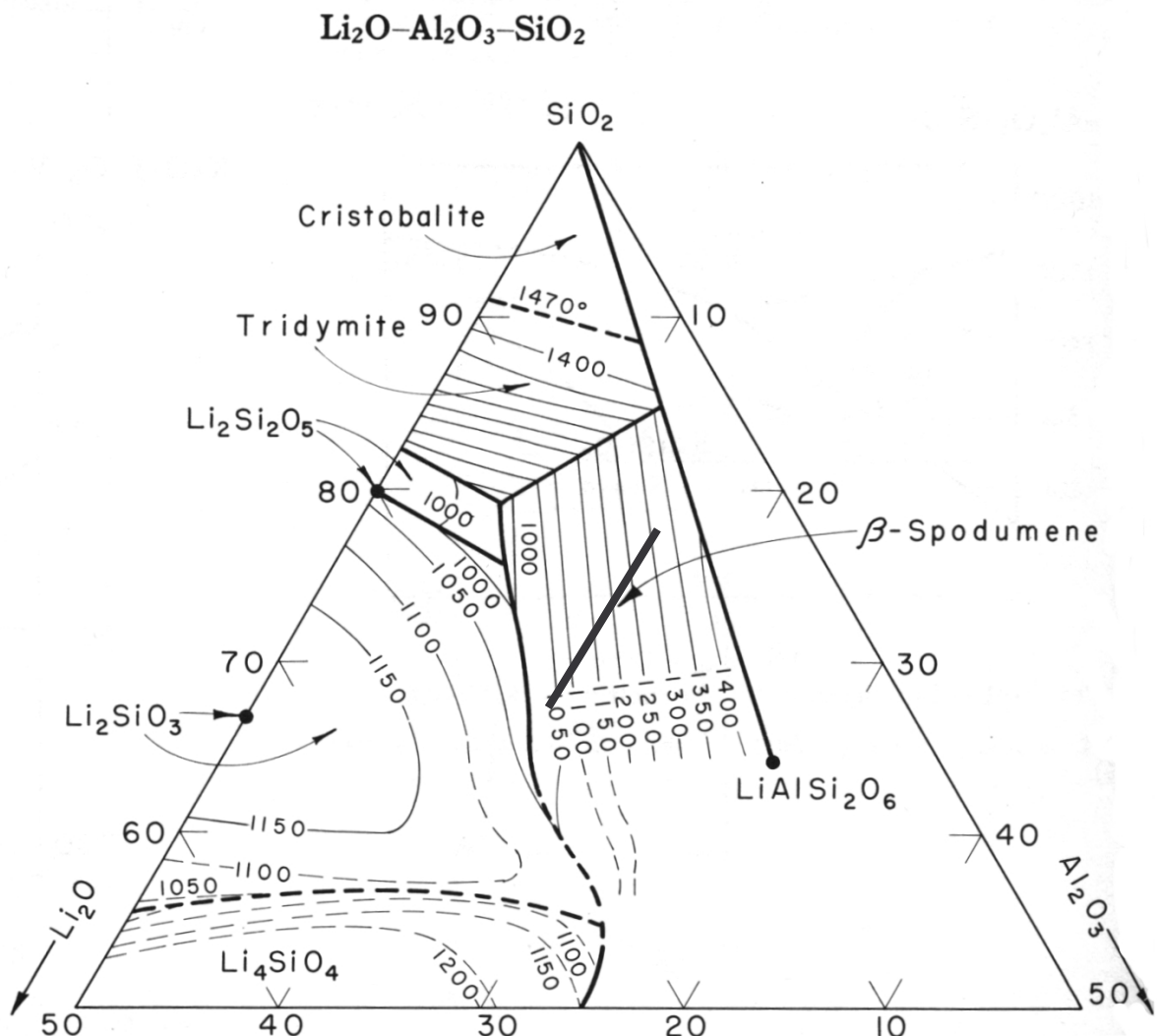


Abbildung 3.2.1: Drei-Phasen-Diagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [78].

Anhand dieses Phasendiagramms lässt sich erkennen, dass je nach Zusammensetzung unterhalb von Temperaturen von 1050 bis 1350 °C mit einer kristallinen Phase von β -Spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) zu rechnen ist.

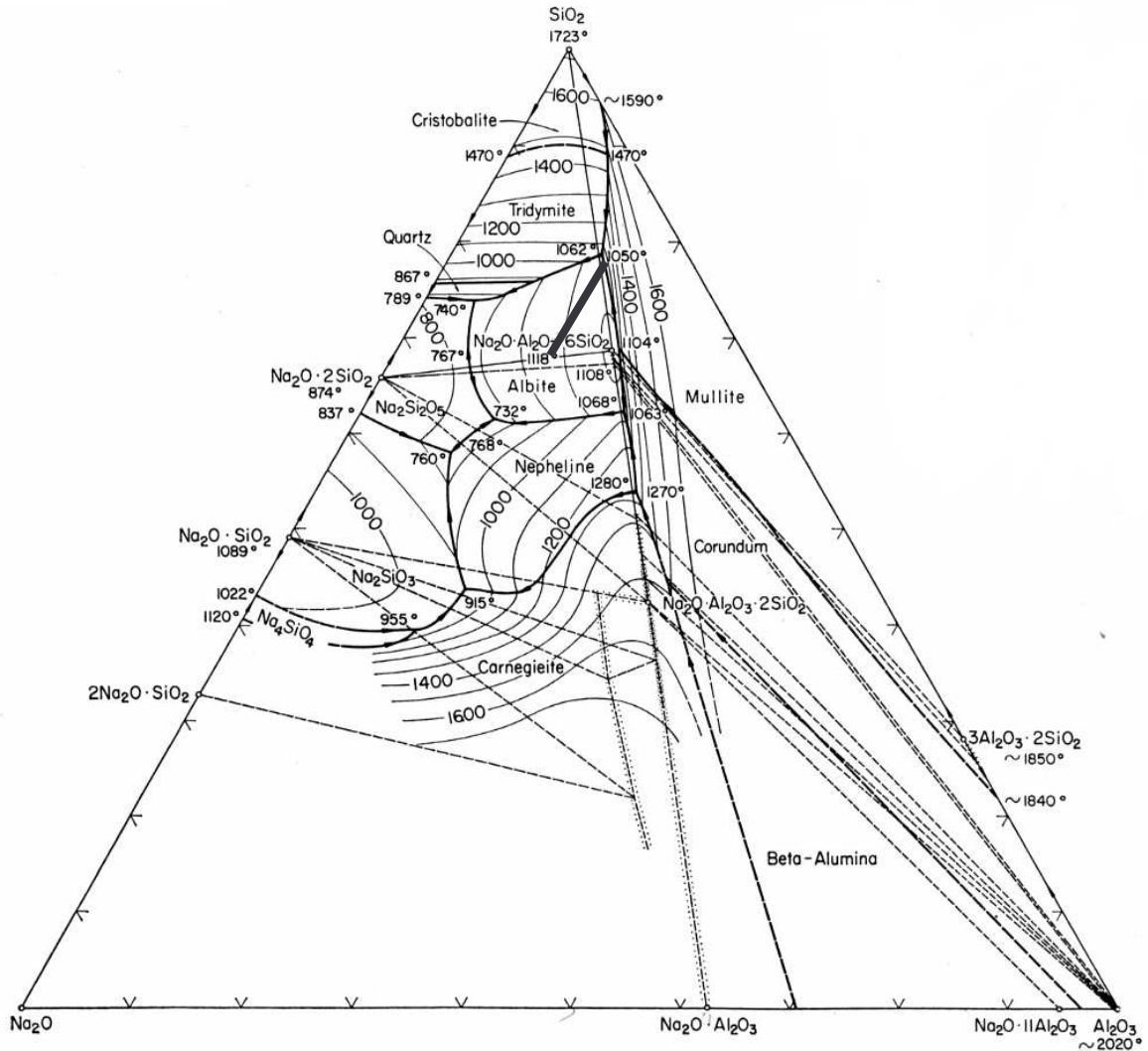


Abbildung 3.2.2: Drei-Phasen-Diagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [79].

Das in Abbildung 3.2.2 gezeigte Phasensystem für Natriumalumosilicate lässt im markierten Bereich Kristallisationen von Albite im Temperaturbereich unterhalb ca. 1100 °C erwarten.

3.3. Versuchsaufbau

3.3.1. Aufbau für impedanzspektroskopische Messungen

Impedanzspektroskopische Messungen, bei denen der Arbeitselektrode ein, sich zeitlich änderndes Potential aufgeprägt wird, können mit der Zwei-Elektrodenanordnung nicht durchgeführt werden. Sie setzen voraus, dass die fließenden Ströme beliebig klein sind, so

dass es in der Elektrolytlösung bzw. –schmelze nicht zu einem Ohmschen Spannungsabfall kommt. Äußerst kleine Ströme, im nA-Bereich und kleiner, führen zu einem ungünstigen Signal-Rauschverhältnis und sind somit als experimentelle Bedingung nicht brauchbar.

Hierzu nutzt man eine Drei-Elektrodenanordnung, mit der genaue Messungen möglich sind, da der Strom über die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode fließt. Die Referenzelektrode bleibt wegen ihres hohen Eingangswiderstandes stromlos. Das in der Lösung bzw. Schmelze vorherrschende Ist-Potential wird zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode abgegriffen und mit Hilfe des Potentiostaten über die Gegenelektrode reguliert, bis die Ist-Spannung dem gewünschtem Wert entspricht.

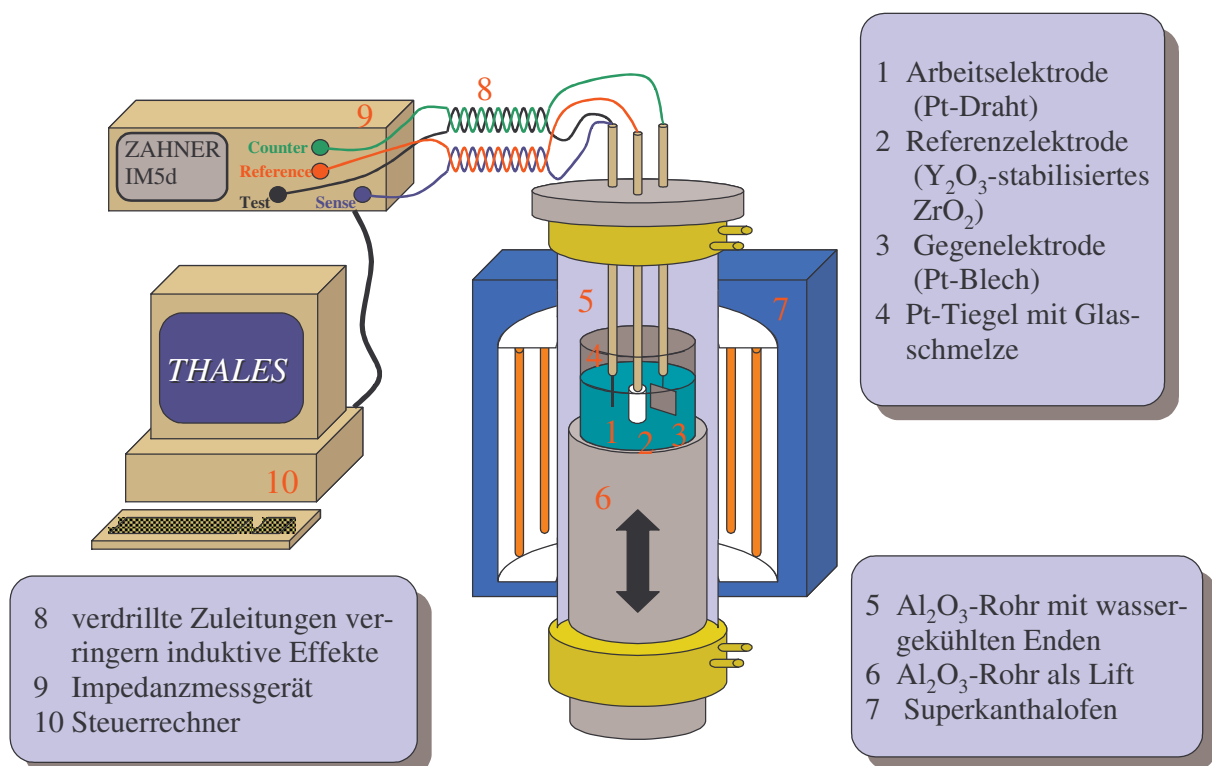


Abbildung 3.3.1: schematischer Messaufbau für impedanzspektroskopische Messungen.

Die in einem Platintiegel eingeschmolzene Glasprobe wurde von unten mittels Lift in einen vertikalen Superkanthal-Rohr (MoSi₂) HTRV 100-250 (GERO Hochtemperaturöfen GmbH Neuhausen Deutschland) eingebracht. Die beiden Enden des Rohres sind zum Schutz der Elektrodenhalterungen und des Messaufbaus wassergekühlt. Die drei Elektroden – Arbeitselektrode (Platindraht d=1mm), Gegenelektrode (Platinblech A= 2 cm²) und Referenzelektrode (Y₂O₃-stabilisiertes ZrO₂-Keramik) – sind von oben fest in die Apparatur eingebaut. Durch die Variation der Einbauhöhe des Platintiegel mittels des Liftes und der dort angebrachten Mikromettermessschraube, lässt sich die Eintauchtiefe der Elektroden in die Schmelze mit einer Genauigkeit von ± 0,01 mm einstellen. Die drei Elektroden wurden mit

dem Impedanzmessgerät Zahner IM5d (Zahner Elektrik Kronach Deutschland) so verbunden, dass stromführende und spannungsführende Leitungen jeweils miteinander verdreht sind, um die induktiven Leitungseigenschaften zu vermindern. Das Impedanzmessgerät wurde mittels eines PC's 86286 und der THALES-Software gesteuert. Ein schematischer Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 3.3.1 gezeigt.

3.3.2. Messaufbau für Square-Wave voltammetrische Messungen

Der Aufbau für Square-Wave voltammetrische Messungen entspricht bis auf die Messeinheit dem für impedanzspektroskopische Messungen. Für die Aufnahme der Voltammogramme wurde ein Potentiostat (Bank Elektronik Göttingen Deutschland) mit den Elektroden verbunden. Dieser wurde mittels PC 86386, einem D/A-A/D – Wandler ADA2200 (Realtime devices USA) und einer Messsoftware in TurboPascal, welche am Otto-Schott-Institut entwickelt wurde, gesteuert [19].

3.3.3. Leitfähigkeitsmessung

Für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ist die Kenntnis der genauen Arbeitselektrodenoberfläche unerlässlich. Mit Hilfe des Square-Wave voltammetrischen Versuchsaufbaus lässt sich hier ein Verfahren anwenden, das auf die Auswertung eines kapazitiven Ladestroms beruht, welcher durch die Leitfähigkeit der Glasschmelze begrenzt wird [20]. In bestimmten Bereichen ist die Leitfähigkeit eines Elektrolyten proportional zur Konzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger und auch zur Elektrodenoberfläche. Bei der zum Einsatz kommenden Elektrodenanordnung besitzt die Arbeitselektrode die kleinste Oberfläche und ist somit leitfähigkeitsbestimmend, d.h. die ermittelte Oberfläche aus der Leitfähigkeitsmessung ist auf die Arbeitselektrode zu beziehen. Bei diesem Verfahren kommt eine Rechteckspannung zum Einsatz, welche durch Ihre hohe Frequenz von 10000 Hz einen, während der gesamten Pulsdauer andauernden kapazitiven Ladestrom fließen lässt, welcher in seiner Höhe durch die Leitfähigkeit der Schmelze begrenzt wird. Aus der Spannungsamplitude und dem gemessenen Strom kann dann die Leitfähigkeit ermittelt werden [20]. Durch definierte Variation der Eintauchtiefe und so der Oberfläche wird über die lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit zu dieser, die absolute Eintauchtiefe bestimmt. Über die bekannte Geometrie der Arbeitselektrode kann die Oberfläche exakt berechnet werden.

Eine weitere Möglichkeit die Leitfähigkeit der Schmelze zu bestimmen, erschließt sich mit Hilfe des impedanzspektroskopischen Aufbaus. Hier kann ebenfalls ein Wechsellspannungspotential, allerdings mit sinusförmigen Verlauf, angelegt werden. Das Messgerät gibt dann die ermittelte Impedanz und deren Phasenwinkel wieder. Für den Fall, dass der Phasenwinkel gleich null ist, entspricht die ermittelte Impedanz dem Elektrolytwiderstand der Schmelze. Meist geschieht dies im Frequenzbereich von 10000 – 100000 Hz beim Übergang von positiven zu negativen Phasenwinkeln. Der reziproke Wert der Impedanz entspricht nun der Leitfähigkeit. So lässt sich wie bereits beschrieben über die lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Oberfläche, die absolute Arbeitselektrodenoberfläche bestimmen.

3.3.4. Messaufbau für die Messung der Sauerstoffaktivität

Der Messaufbau für die Bestimmung der Sauerstoffaktivität ist in Abbildung 3.3.2 dargestellt. Hierfür wurde die in einem Platintiegel eingeschmolzene Glasprobe in den gleichen Ofen, wie im Abschnitt 3.3.1. beschrieben, der bei den impedanzspektroskopischen bzw. Square-Wave voltammetrischen Messungen verwendet wurde, eingebracht. Die benutzte Referenzelektrode wurde ebenfalls in diesem Kapitel beschrieben. Die Messelektrode bestand aus einem, ca. 5x1 cm großen Platinblech, mit einer Gesamtoberfläche von ca. 10 cm² [86]. Dieses wurde spiralförmig so gewickelt, dass das innere Ende mit einem Platindraht verbunden werden konnte. Bei der Messung war darauf zu achten, dass die Messelektrode komplett in die Schmelze eingetaucht wurde, damit der Kontakt mit der Oberfläche und so einem Drei-Phasen-Übergang Platin/Schmelze/Atmosphäre verhindert wurde. Dieser würde sonst die Messung beträchtlich beeinflussen [35]. Weiterhin wurde ein Thermoelement direkt über der Oberfläche der Schmelze positioniert, um möglichst genau die Temperatur an der Elektrode zu detektieren. Die Spannung zwischen der Mess- und der Referenzelektrode und die Output-Spannung des Temperaturmessgerätes THERM 3280-6 (Ahlborn Mess- und Regelungstechnik Holzkirchen Deutschland) wurden mit Hilfe zweier hochohmigen Digitalmultimeter MetraHit (GOSSEN-METRAWATT GmbH Nürnberg Deutschland) gemessen und mittels serieller Schnittstelle, PC und der entsprechenden Software METRAWin 10 Version 4.11 (GOSSEN-METRAWATT GmbH Nürnberg Deutschland) mit einem Abtastintervall von 1 Minute registriert.

Dabei wurde am Ofen folgendes Temperaturprogramm durchlaufen:

- Start: 1620 °C
- Abkühlen mit 5 K/min auf 1412 °C
- 30 min Halten
- Aufheizen mit 5 K/min auf 1620 °C.

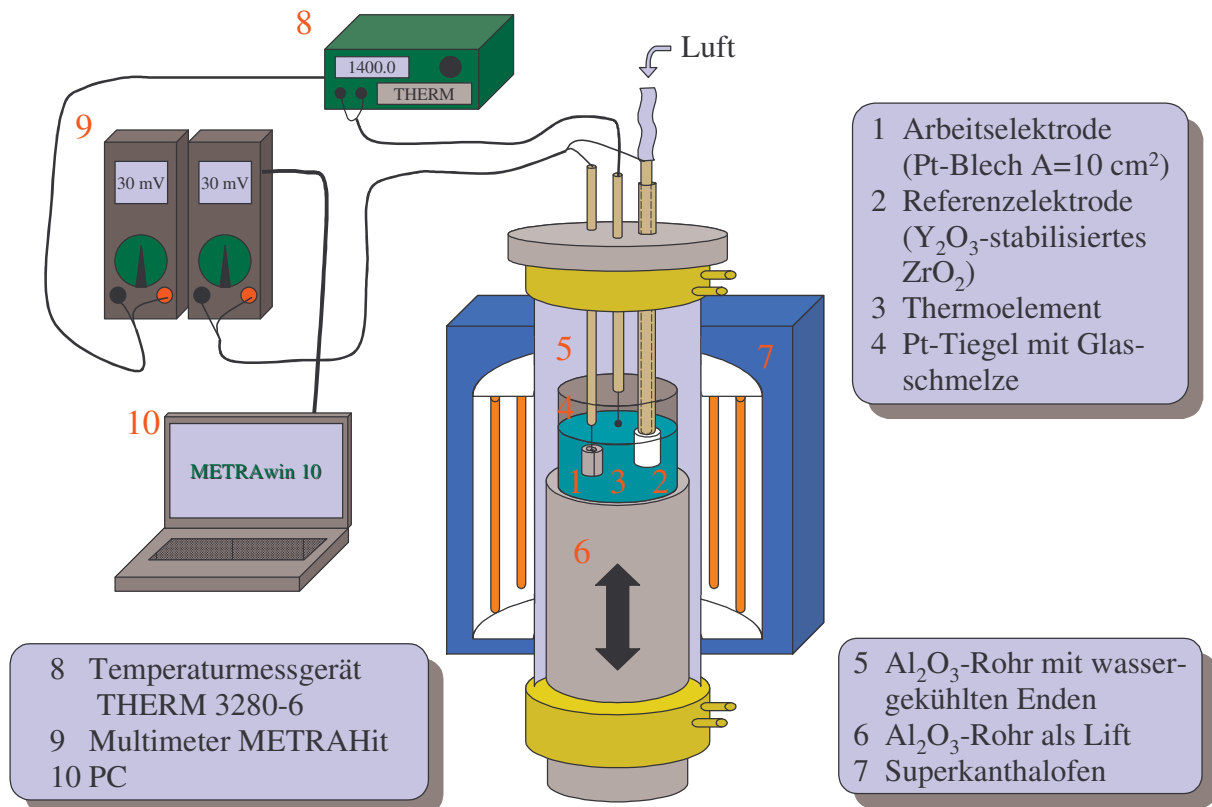


Abbildung 3.3.2: Messaufbau für die Bestimmung der Sauerstoffaktivität.

4.1. Ergebnisse der Messungen eisenhaltiger Lithiumalumosilicat-Schmelzen

4.1.1. Ergebnisse impedanzspektroskopischer Messungen

Die impedanzspektrometrischen Messungen der eisenhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen wurden bei 20 verschiedenen Gleichspannungspotentialen im Bereich von 0 mV bis -600 mV, bei einer Wechselfspannungsamplitude von 20 mV im Frequenzbereich von 10 mHz bis 100 kHz bei unterschiedlichen Temperaturen von 1350 bis 1550 °C durchgeführt. Dabei konnten die in Abbildung 4.1.1 am Beispiel der Schmelze mit 16 mol% Li₂O-Gehalt, bei einer Temperatur von 1500 °C gezeigten Impedanzspektren erhalten werden.

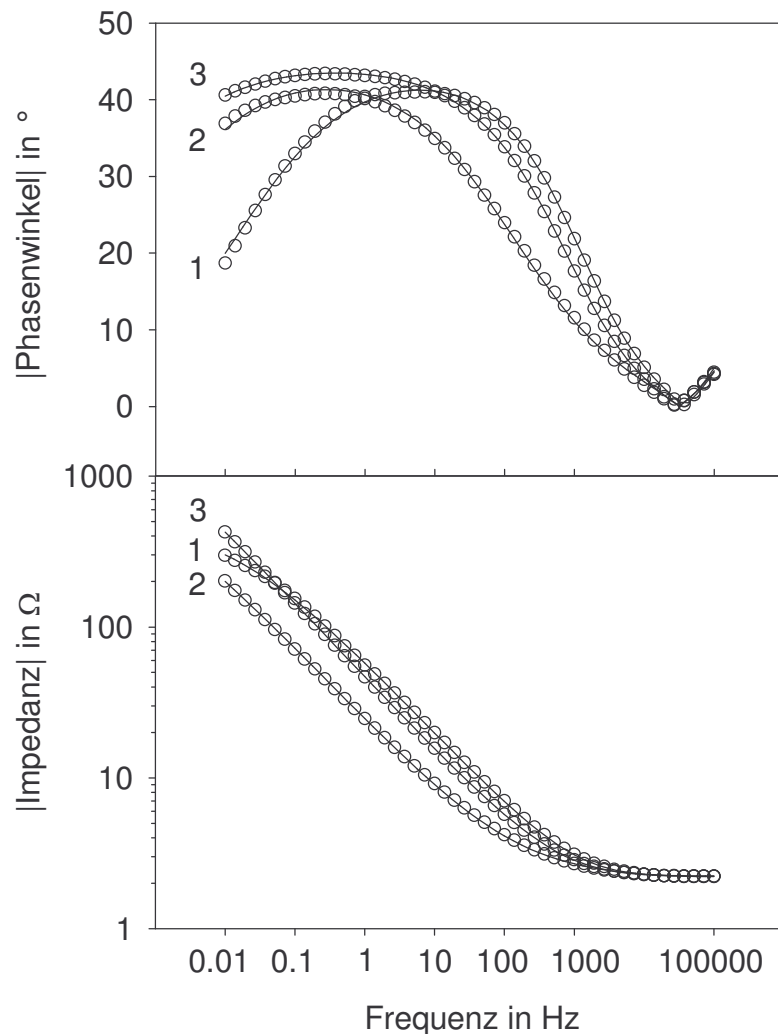


Abbildung 4.1.1: In einer mit 0,5 mol% Fe₂O₃ dotierten Schmelze mit der Zusammensetzung 16 Li₂O·15 Al₂O₃·69 SiO₂, bei einer Temperatur von 1500 °C aufgenommene Impedanzspektren bei unterschiedlichen Gleichspannungspotentialen. Kurve 1: -500 mV, Kurve 2: -300 mV, Kurve 3: -100 mV und durchgezogene Linien: jeweilige Simulation.

Die Spektren zeigen jeweils den Betrag der Impedanz, sowie den Betrag des dazu gehörigen Phasenwinkels. Bei Kurve 1 mit einem Gleichspannungspotential von -500 mV nimmt der Betrag der Impedanz mit steigender Frequenz stetig ab. Der Phasenwinkel zeigt bis zu einer Frequenz von ca. 40 kHz einen negativen Wert und darüber wird er positiv. Bei einer Frequenz von 10 mHz beträgt der Phasenwinkel -18° und sinkt mit zunehmender Frequenz auf -45° bei ca. 100 Hz. Bei einem Gleichspannungspotential von -300 mV besitzt die Kurve des Phasenwinkels einen deutlich veränderten Verlauf im Vergleich zu der bei -500 mV. Hier sind die Werte des Phasenwinkels bis zu einer Frequenz von 20 kHz negativ und darüber werden sie ebenfalls positiv. Der Betrag des Phasenwinkels zeigt ein Maximum bei ca. 100 mHz. Der Betrag der Impedanz ist bei 10 mHz ca. 200Ω , wobei sie bei einem Gleichspannungspotential von -500 mV einen größeren Wert von etwa 300Ω annimmt. Hingegen wird eine Impedanz von 450Ω bei einem Gleichspannungspotential von -100 mV erreicht. Hier besitzt der Betrag des Phasenwinkels ein Maximum bei ca. 100 mHz. Eine Ausbildung von Schultern oder Ähnlichem kann bei den Kurven der Phasenwinkel nicht beobachtet werden. D.h. eine Simulation mit einem einfachen Ersatzschaltbild [18], welches in Kapitel 2.2. und Abbildung 4.1.2 beschrieben ist, ist wie in Abbildung 4.1.1 zu erkennen in geringen Fehlergrenzen möglich.

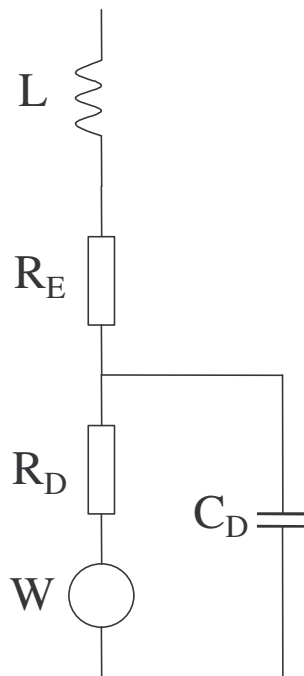


Abbildung 4.1.2.: Ersatzschaltbild für die Simulation von Impedanzspektren in Schmelzen mit einer einfachen Elektrodenreaktion.

Die bei der Simulation der Spektren separierten Warburgparameter sind in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential für die Schmelze mit 11 mol% Li₂O in der Abbildung 4.1.3 dargestellt. Hier kann man deutlich ein Minimum der dargestellten Kurven im Bereich von -380 mV bis -280 mV erkennen, welches dem Standardpotential entspricht und sich mit zunehmender Temperatur in Richtung negativerer Potentiale verschiebt. Hier kann man beobachten, dass die Werte des Warburgparameters im Bereich des Minimums mit zunehmenden Temperaturen kleiner werden. Die Ursache für diesen Effekt liegt darin begründet, dass sich der Warburgparameter proportional zu $D^{-1/2}$ verhält und sich bei Temperaturerhöhung der Diffusionskoeffizient D erhöht.

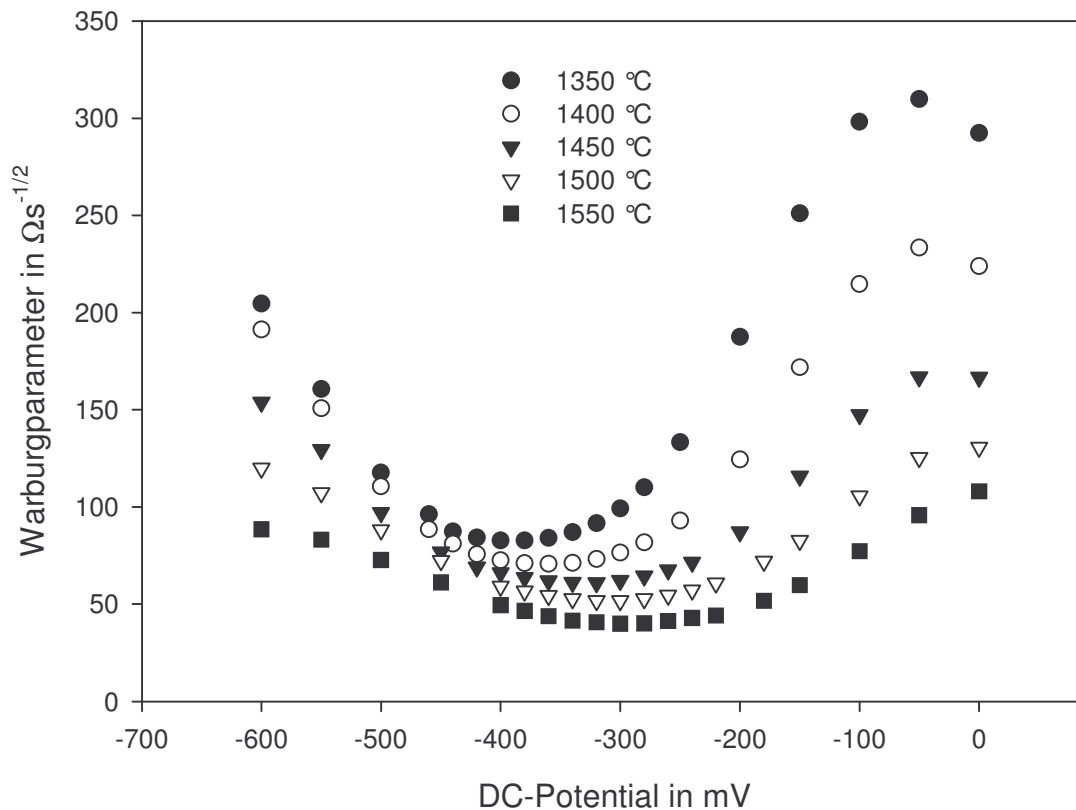


Abbildung 4.1.3: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung 11 Li₂O·15 Al₂O₃·74 SiO₂ bei verschiedenen Temperaturen.

Für die separierten und auf 20 mm² Arbeitselektrodenfläche normierten Warburgparameter verschiedener Schmelzen bei gleicher Temperatur ergibt sich in Abbildung 4.1.4 folgendes Bild. Zum einen verschiebt sich die Lage der Minima der Warburgparameter bzw. der Standardpotentiale mit steigender Lithiumionenkonzentration bis 16 mol% in Richtung positiverer Potentiale, wobei beim höchsten Li₂O-Gehalt von 18,5 mol% wieder ein

niedrigerer Wert als bei 16 mol% Lithiumoxid zu verzeichnen ist. Zum anderen zeigen die absoluten Werte des Warburgparameters am Minimum einen sinkenden Trend mit zunehmender Lithiumionenkonzentration bis 13,5 mol%. Die beiden Schmelzen mit 16 bzw. 18,5 mol% Li_2O weisen deutlich höhere Werte auf als die mit 11 bzw. 13,5 mol% am Minimum des Warburgparameters.

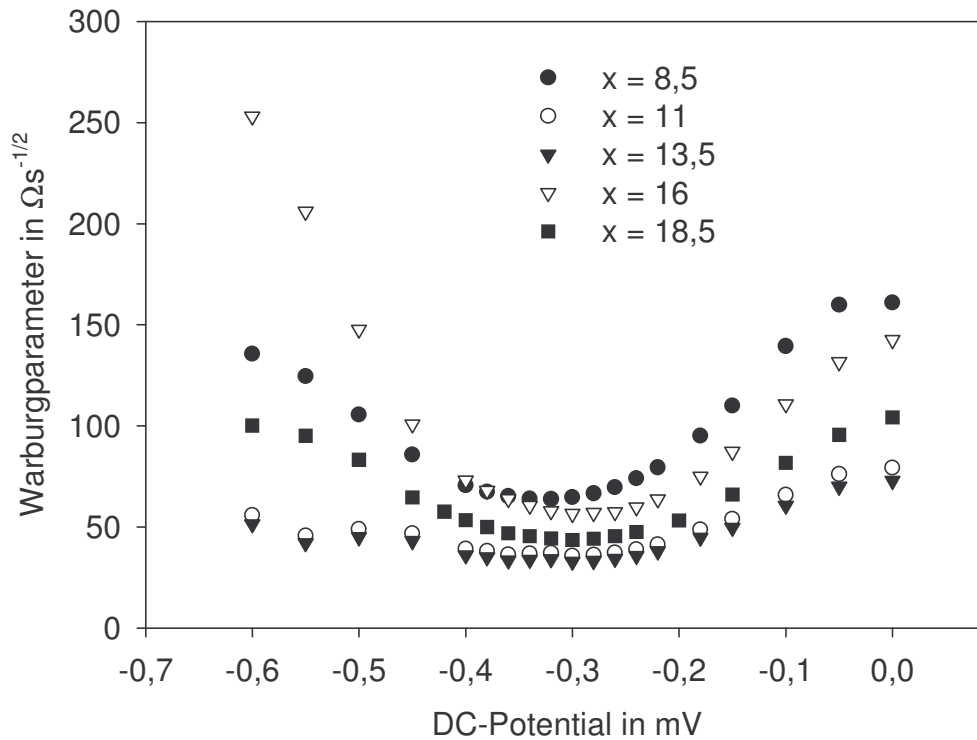


Abbildung 4.1.4: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der eisenhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zur quantitativen Bestimmung der Standardpotentiale wurde der Verlauf der Warburgparameter mittels eines polynomischen Fits 4. Grades simuliert. Die so erhaltene Funktion wurde durch Differenzieren auf das lokale Minimum geprüft. Mit Hilfe des auf diesem Weg ermittelten Standardpotentials und dem Wert des Warburgparameters, lässt sich durch Gleichung (2.12), (2.13) und (2.14) der Diffusionskoeffizient und ein theoretischer Verlauf des Warburgparameters unter der Annahme einer symmetrischen Durchtrittsreaktion, d.h. $\alpha = 0,5$, errechnen. Wie in Abbildung 4.1.5 zu sehen, zeichnet sich bereits im, vom Standardpotential entfernten Bereich, eine deutliche Abweichung der errechneten von den gemessenen Werten ab. Aufgrund dieser Tatsache sollte man von einer weiteren quantitativen Auswertung des Diffusionskoeffizienten absehen, da hier nicht geklärt werden kann, ob eine

symmetrische Durchtrittsreaktion und somit ein $\alpha = 0,5$ vorliegt, welches sich erheblich auf einen, aus dem Warburgparameter berechneten Diffusionskoeffizienten auswirkt.

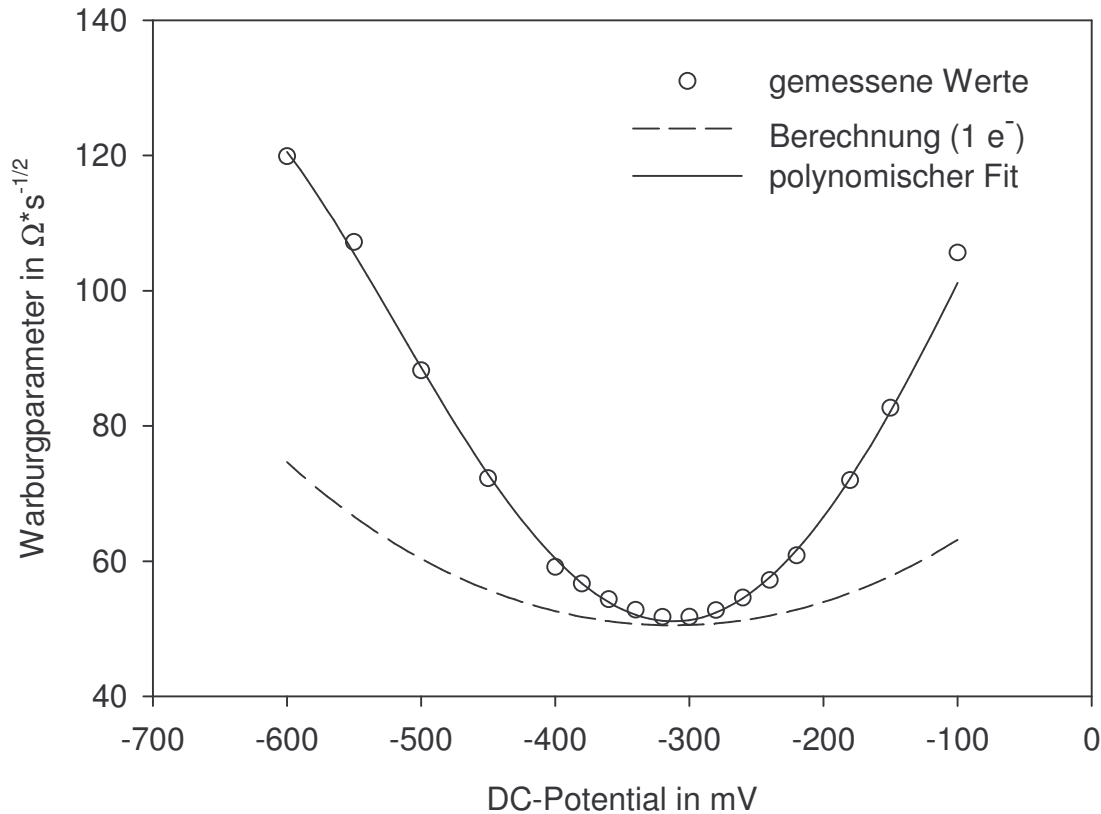


Abbildung 4.1.5: Separierte Warburgparameter der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ bei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, deren polinomischer Fit und theoretischer Berechnung mittels BUTLER-VOLLMER-Gleichung.

Die separierten Elektrolytwiderstände sind um vergleichbare Werte zu erhalten ebenfalls auf eine Arbeitselektrodenfläche von 20 mm^2 normiert worden und in Abbildung 4.1.6 dargestellt. Hier kann man sehr den nahezu potentialunabhängigen Verlauf erkennen. Desweiteren zeigt sich, dass mit zunehmendem Alkaligehalt der Elektrolytwiderstand abnimmt. Die in Abbildung 4.1.7 dargestellten gemittelten und logarithmierten Elektrolytwiderstände in Abhängigkeit vom Alkaligehalt der Schmelze weisen einen nahezu linearen Verlauf auf. Die einzelnen Werte zeigen, dass der Ladungstransport hauptsächlich von den in der Schmelze enthaltenen Alkali-Ionen getragen wird. Damit ist der Elektrolytwiderstand nahezu unabhängig von der Art der polyvalenten Dotierung, wenn diese sich in kleinen Konzentration bewegt. Dieser Effekt lässt zum einen durch die größere Anzahl von Ladungsträgern und zum anderen durch die kleiner werdende Viskosität der Schmelze mit zunehmenden Lithiumgehalt erklären [39].

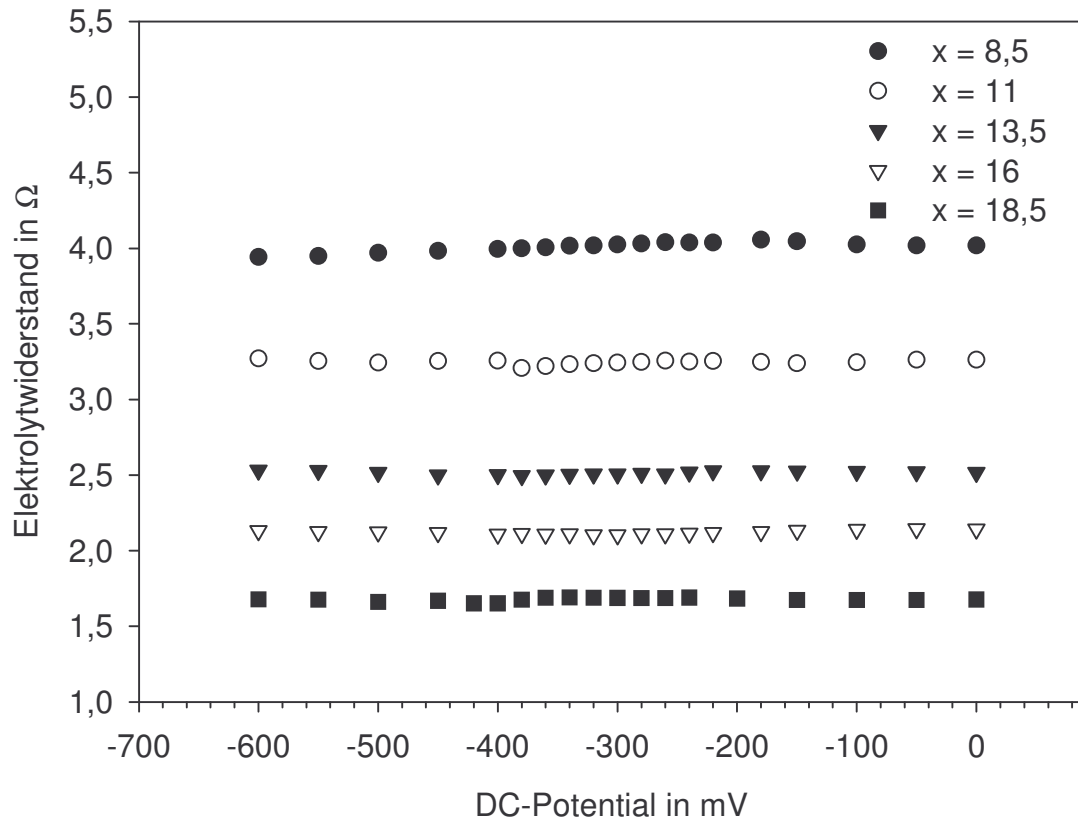


Abbildung 4.1.6: Separierte, auf 20 mm^2 Elektrodenoberfläche normierte Elektrolytwiderstände der eisenhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Als ein weiteres charakteristisches Schaltelement lassen sich für die Doppelschichtkapazität auch hier nur schwer quantitative Aussagen machen. In den Abbildung 4.1.8 am Beispiel der Schmelzen mit 8,5 und 16 mol% Li_2O -Gehalt dargestellten separierten Doppelschichtkapazitäten, lassen lokale Minima im Bereich des Standardpotentials erkennen.

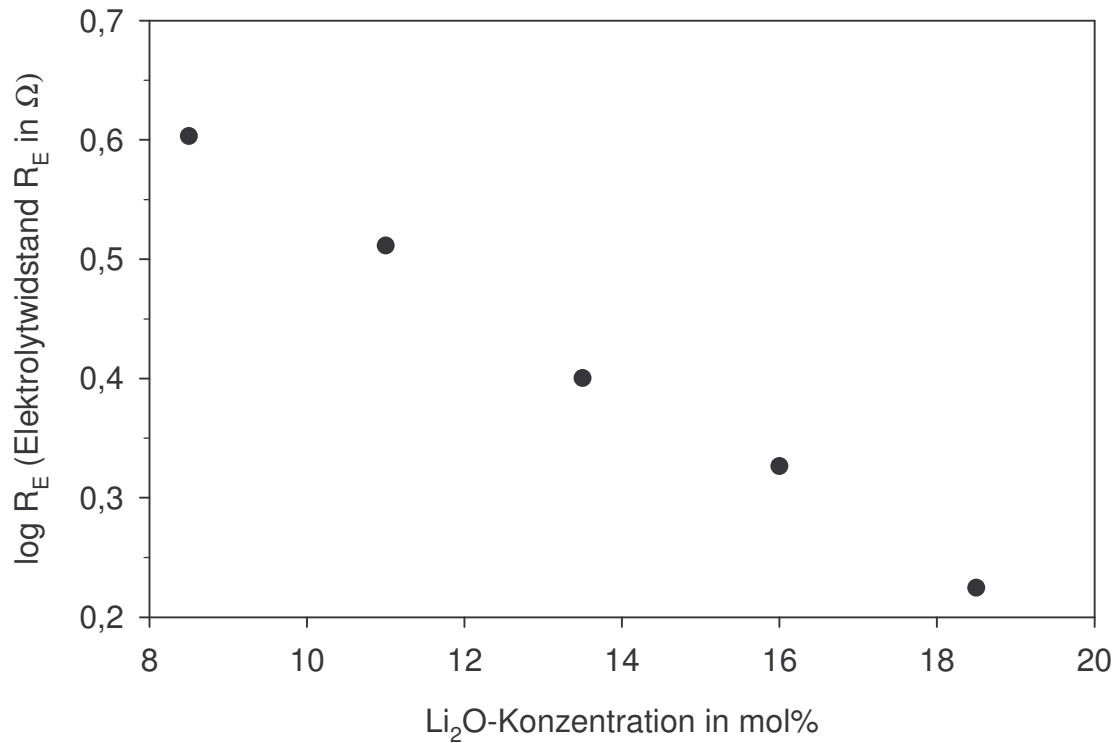


Abbildung 4.1.7: Gemittelte logarithmierte Elektrolytwiderstände in Abhängigkeit von der Li₂O-Konzentration.

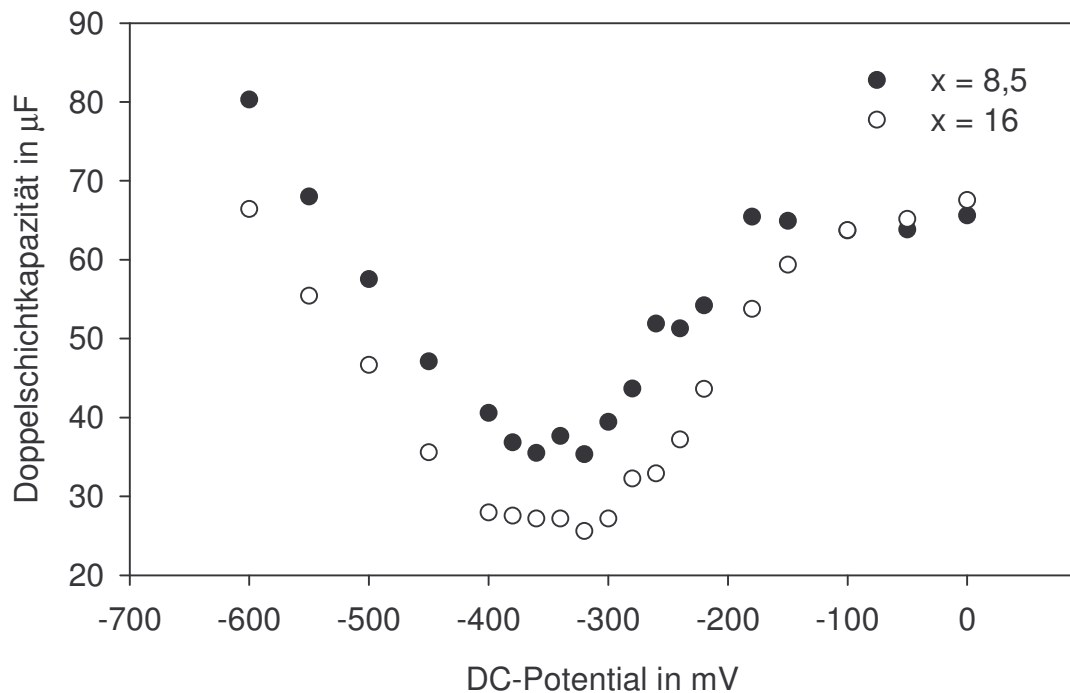


Abbildung 4.1.8: Separierte Doppelschichtkapazitäten in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der eisenhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei 1500 °C.

4.1.2. Ergebnisse Square-wave voltammetrischer Messungen

Die Square-wave voltammetrischen Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 1100 - 1600 °C mit unterschiedlichen Stepzeiten von 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 400 ms mit einer Stufenhöhe von 5 mV und einer Amplitude von 100 mV durchgeführt.

Hierbei konnten die in den Abbildungen 4.1.9 und 4.1.10 für die eisenhaltige Schmelze mit der Zusammensetzung $8,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 76,5 \text{ SiO}_2$ gezeigten Voltammogramme aufgenommen werden. In Abbildung 4.1.9 dargestellten Voltammogramme zeigen einen eindeutigen Peak bei $\Delta E = -280 \text{ mV}$ und dessen Stepzeitabhängigkeit bei einer Temperatur von 1500 °C. Anhand der Halbwertsbreite konnte hier ein Ein-Elektronen-Übergang ermittelt werden, welcher auf den Redoxübergang von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ schließen lässt. Unterhalb eines Potentials von -550 mV zeigt sich ein weiterer Anstieg des gemessenen Stroms, welcher hier durch die Reduktion des Silicatnetzwerkes erklärt werden kann [20]. Abbildung 4.1.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Voltammogramme bei einer Stepzeit von 50 ms. Man kann deutlich die Verschiebung des Peaks unter Peakstromabnahme in Richtung negativerer Potentiale mit abnehmender Temperatur erkennen.

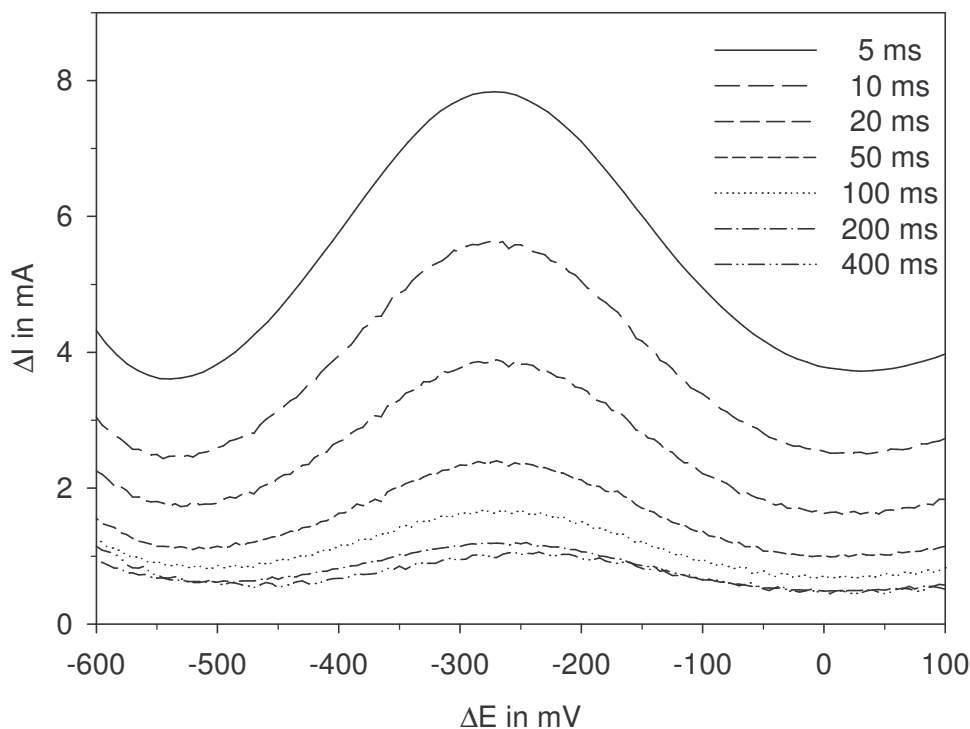


Abbildung 4.1.9: Square-Wave Voltammogramme der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $8,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 76,5 \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von 1500 °C und verschiedenen Stepzeiten.

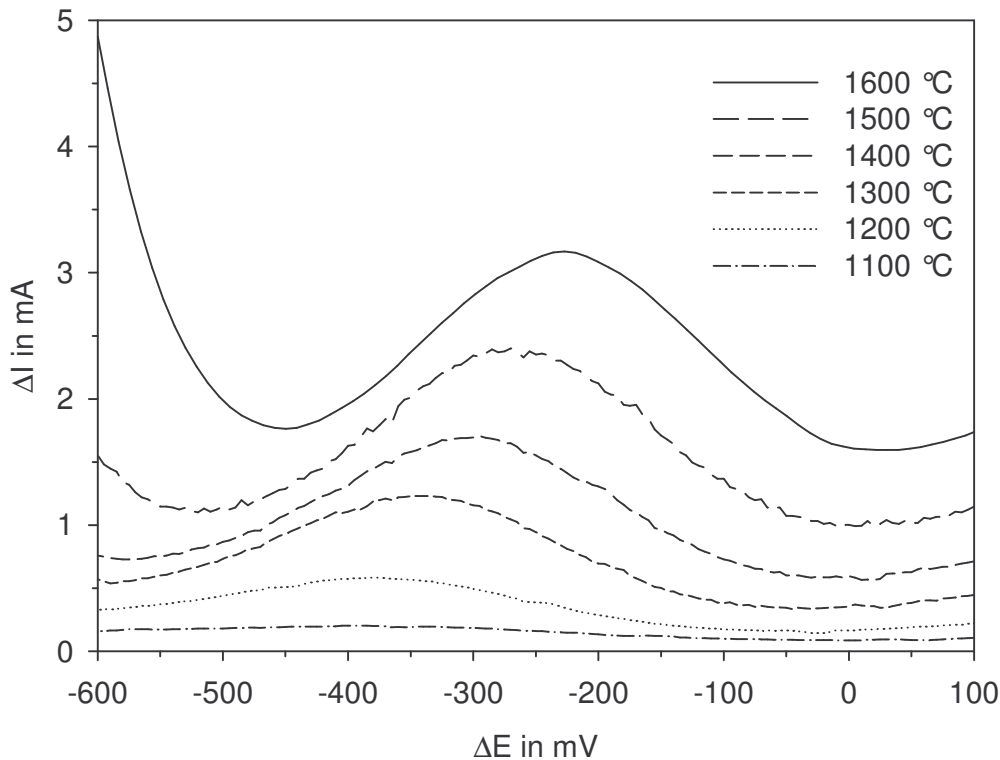


Abbildung 4.1.10: Square-Wave Voltammogramme der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $8,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 76,5 \text{ SiO}_2$ bei einer Stepzeit von 50 ms und verschiedenen Temperaturen.

Die in Abbildung 4.1.11 dargestellten Voltammogramme der eisenhaltigen Schmelze mit einer Zusammensetzung von $16 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ zeigen bei 1300 °C eine starke Zunahme des Peakstroms. Betrachtet man die Stepzeitabhängigkeit der gemessenen Voltammogramme bei dieser Temperatur, so kann man wie in Abbildung 4.1.12 dargestellt deutlich erkennen, dass der Peak keine symmetrische Form aufweist und sich das Peakpotential mit steigender Stepzeit zu höheren Potentialen hin verschiebt. Solche Effekte lassen sich thermodynamisch und kinetisch nicht mit den zur Verfügung stehenden Mitteln erklären und können nur auf beginnende Kristallisation des Glasnetzwerkes zurückgeführt werden. Ein Hinweis darauf ist auch, dass die abgekühlten Proben meist eine β -Spodumen Kristallphase aufwiesen. Dabei ändert sich die Restglasphasenzusammensetzung dramatisch, wobei es zu sehr komplexen Elektrodenreaktionen kommen kann, die nicht einfach geklärt werden können.

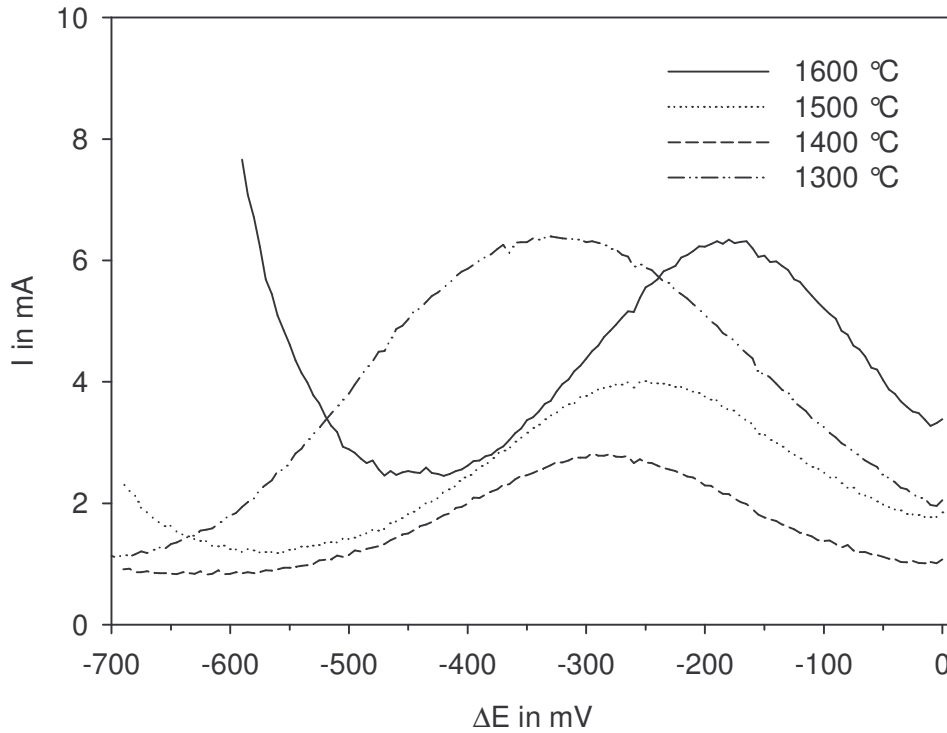


Abbildung 4.1.11: Square-Wave Voltammogramme der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei einer Stepzeit von 50 ms und verschiedenen Temperaturen.

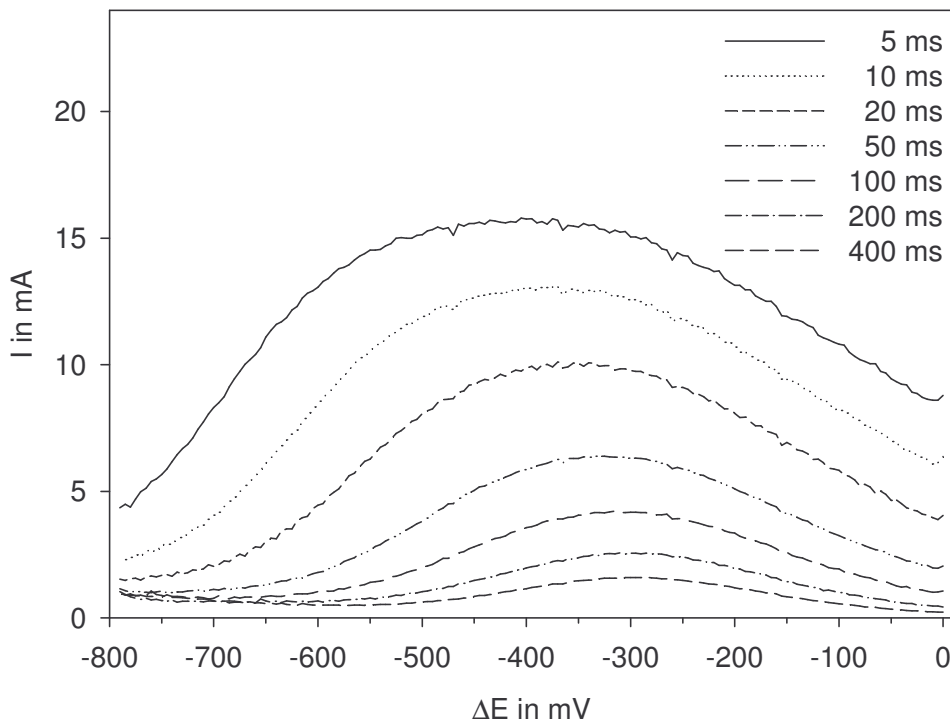


Abbildung 4.1.12: Square-Wave Voltammogramme der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von 1300 °C und verschiedenen Stepzeiten.

Die Voltammogramme, welche nicht durch Kristallisationseffekte gestört worden sind, können nach Subtraktion der Voltammogramme entsprechenden Grundglasschmelzen simuliert werden (siehe Kapitel 2.4.). Die erhaltenen Peakpotentiale sind von der Stepzeit unabhängig und in Abbildung 4.1.13 in Abhängigkeit von der Messtemperatur dargestellt. Hier zeigt sich ein linearer Verlauf mit zunehmender Temperatur hinzu positiveren Potentialen. Weiterhin lässt sich erkennen, dass die Werte für die Schmelzen im peralumischen Bereich, d.h. $[\text{Li}_2\text{O}] < [\text{Al}_2\text{O}_3]$, mit zunehmendem Alkaligehalt bis 16 mol% Li_2O sich ebenfalls positiv verschieben. Die Werte für die peralkalische Schmelze mit 18,5 mol% Lithiumoxid zeigt wiederum negativere Werte als die Schmelze mit 16 mol%.

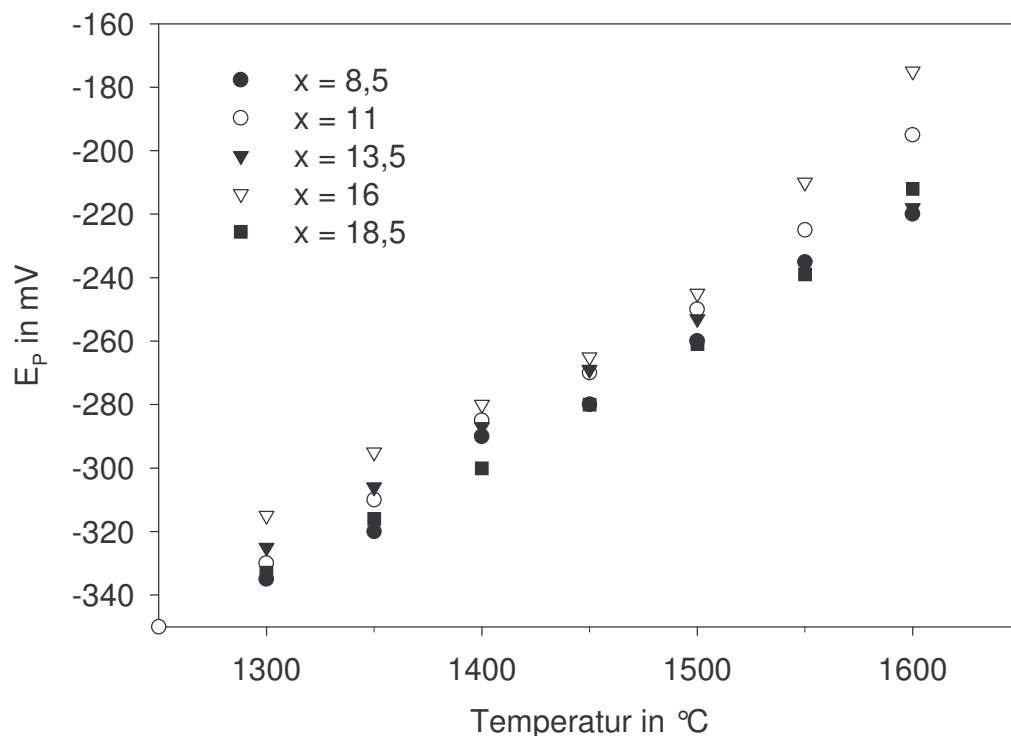


Abbildung 4.1.13: Peakpotentiale (Fehler ± 10 mV) der eisenhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{SiO}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die ebenfalls bei der Simulation separierten Peakströme können in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$ dargestellt werden. Dabei sollte sich nach Gleichung 2.18 ein linearer Verlauf der erhaltenen Funktion einstellen. Wie am Beispiel der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{SiO}_2$ in Abbildung 4.1.14 zu erkennen, trifft dies bei einer Temperatur von $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ nur für den Bereich der längeren Stepzeiten von $50 - 400 \text{ ms}$ zu. Bei einer Temperatur von $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ kann der lineare Bereich von $10 - 400 \text{ ms}$ erweitert werden.

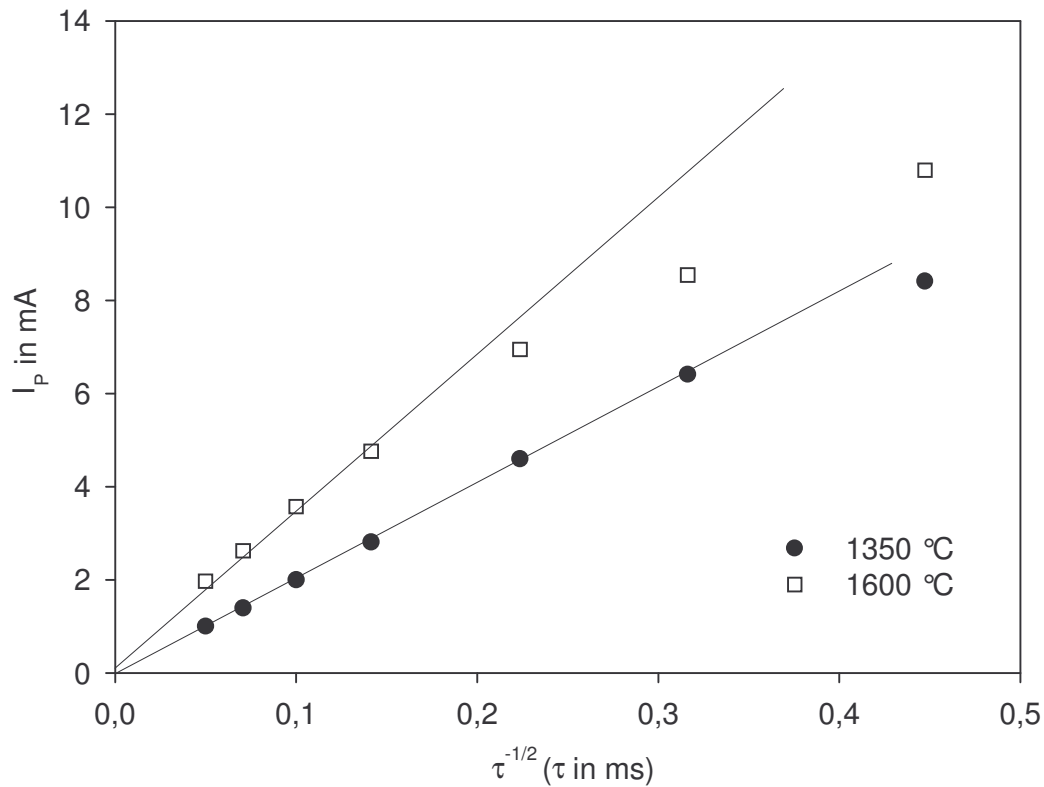


Abbildung 4.1.14: Peakströme der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung von $11 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$.

Anhand der ermittelten Peakströme lassen sich, bei bekannter Konzentration des zu beobachteten polyvalenten Ions und der eingetauchten Arbeitselektrodenfläche, die Diffusionskoeffizienten D für die jeweilige Temperatur ermitteln. Aus der Darstellung der Funktion von $\log D$ in Abhängigkeit von $1/T$ können Aussagen über die Aktivierungsenergie nach Arrhenius getroffen werden.

4.1.3. Ergebnisse aus UV/vis-NIR-spektrometrischen Messungen

Die nach den elektrochemischen Messungen entnommenen erkalteten Glasproben wiesen zum Teil Schlieren und Blasen auf. Eine entsprechende Untergrundkorrektur stellt sich somit sehr schwierig dar und so können nur relative Vergleiche zwischen den Proben gezogen werden. Die erhaltenen Spektren sind für den verwendeten Wellenlängenbereich von 300 bis 3000 nm als Funktion der Wellenzahl in Bereich von 28000 bis 4900 cm^{-1} in Abbildung 4.1.15 dargestellt. Hier kann man deutlich die durch den unterschiedlichen Blasen- und Schlieregehalt der Proben hervorgerufenen Untergrundeffekte beobachten. Weiterhin zeigt

sich im UV-Bereich oberhalb 22000 cm^{-1} die UV-Kante des Glases, welche sich mit zunehmenden Alkaligehalt in Richtung höherer Wellenzahlen verschiebt. Im Wellenzahlbereich um 10000 cm^{-1} und 5000 cm^{-1} zeichnet sich deutlich jeweils eine Absorptionsbande ab.

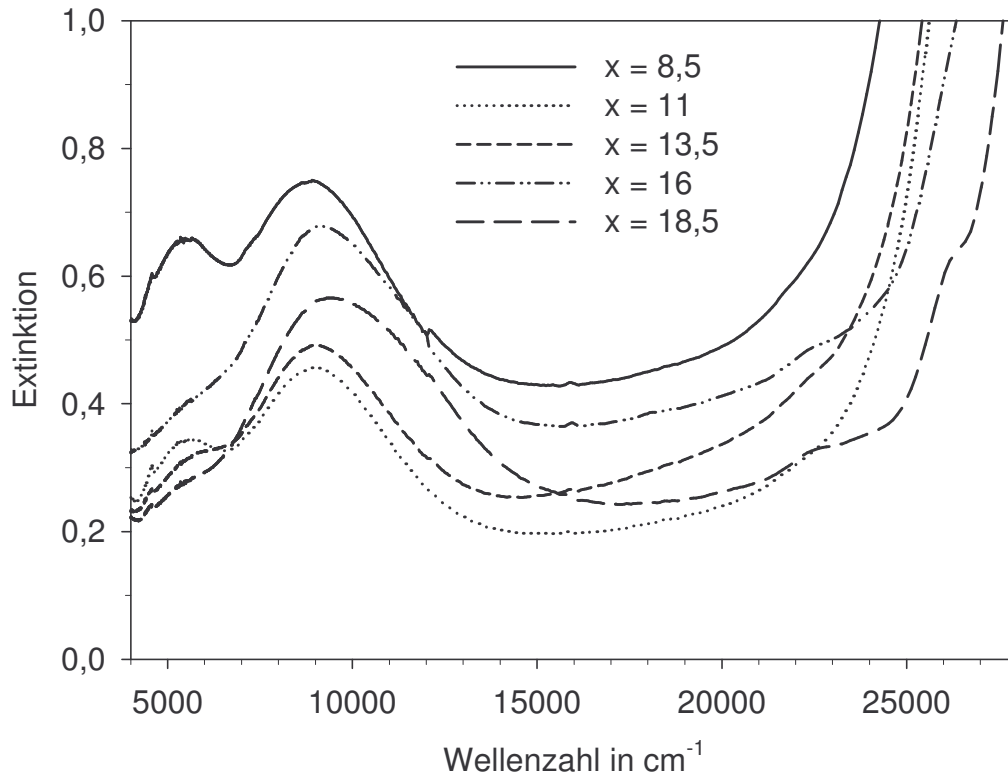


Abbildung 4.1.15: UV/vis-NIR Spektren der eisenhaltigen Gläser mit der Zusammensetzung $x\text{ Li}_2\text{O}\cdot 15\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot (85-x)\text{ SiO}_2$ bei Raumtemperatur.

Für die Simulation der Spektren wurden 9 Banden in Form von Gauss-Kurven im Wellenzahlbereich von $4500 - 30000\text{ cm}^{-1}$ verwendet [40]. Diese sind für das Beispiel des Glases mit der Zusammensetzung $11\text{ Li}_2\text{O}\cdot 15\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 74\text{ SiO}_2$ in Abbildung 4.1.16 dargestellt und können nach [40] wie in Tabelle 4.1.1 zugeordnet werden. Dabei wurde der Fe^{2+} -Absorption im Wellenzahlbereich von 10000 cm^{-1} , aufgrund der vorhandenen JAHN-TELLER-Verzerrung zwei Gauss-Kurven zugeordnet. Eine Simulation mit nur einer Gauss-förmigen Funktion ist in diesem Bereich nicht möglich. Der UV-Kante wurde anhand nur einer CT-Bande mit sehr großer Intensität simuliert. Die genaue Lage und Intensität kann mit dem verwendeten Proben und Messgerät nicht detektiert werden. Für die weitere Auswertung lassen sich hauptsächlich nur über die Verschiebung der Banden 1, 2 und 3 sowie über den Quotienten der Intensitäten dieser Banden Aussagen treffen.

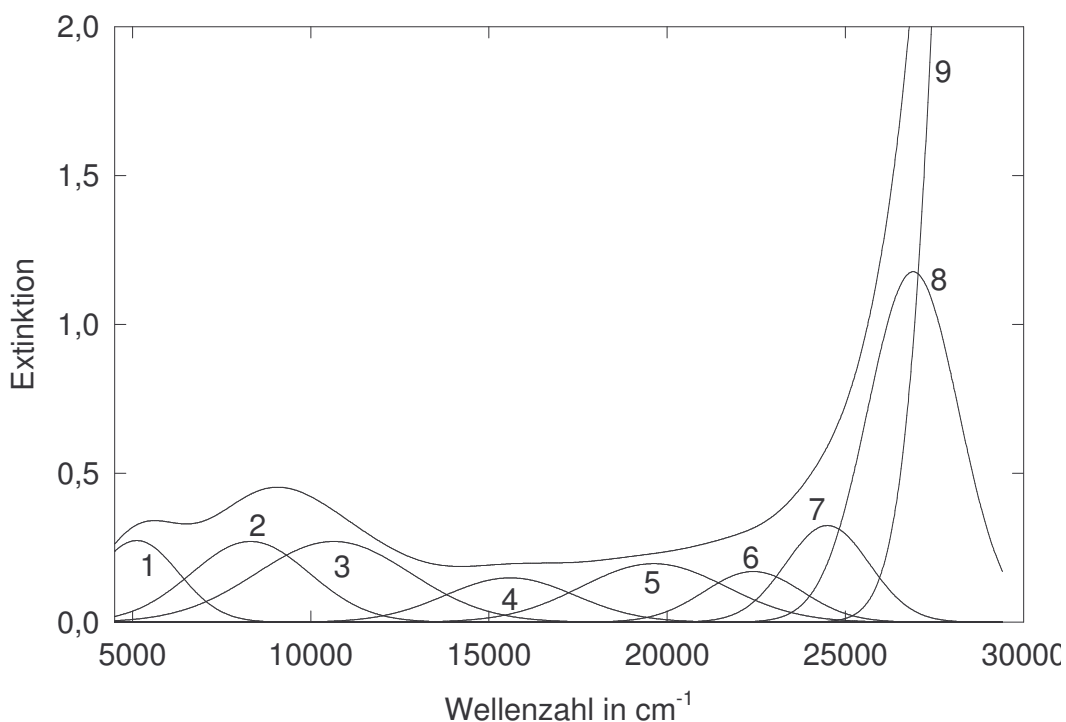


Abbildung 4.1.16: Bandenzuordnung für das UV/vis-NIR Spektrum des eisenhaltigen Glases mit der Zusammensetzung $11 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$.

Tabelle 4.1.1: Bandenzuordnung am Beispiel der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$.

Bande-Nr. (Abb.:4.1.16)	Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung nach Redoxzustand und Koordination
1	5120	Fe^{2+} , tetraedrisch
2	8309	Fe^{2+} , oktaedrisch
3	10641	Fe^{2+} , oktaedrisch
4	15592	Fe^{2+} , Fe^{3+}
5	19624	Fe^{3+}
6	22416	Fe^{3+}
7	24500	Fe^{3+}
8	26903	Fe^{3+} , tetraedrisch
9	29385	Charge-Transfer

Die Bandenverschiebung der Banden 2 und 3 in Abhängigkeit vom Alkaligehalt ist in Abbildung 4.1.17 dargestellt und zeigt bei Bande 2 einen nahezu konstanten Verlauf. Bei

Bande 3 zeigt sich eindeutig ein Trend mit steigenden Alkaligehalt hinzu größeren Wellenzahlen. Dieser erstreckt sich über einen Wellenzahlbereich von ca. 700 cm^{-1} .

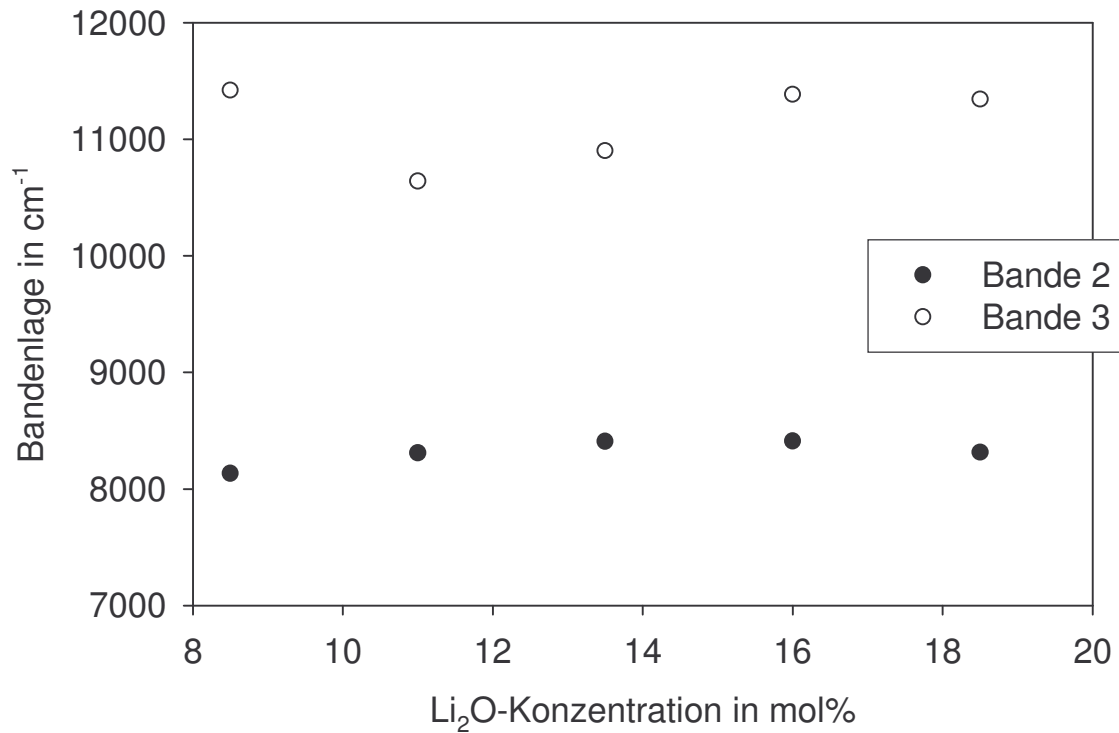


Abbildung 4.1.17: Bandenlage der Banden 2 und 3 in Abhängigkeit vom Lithiumoxidgehalt.

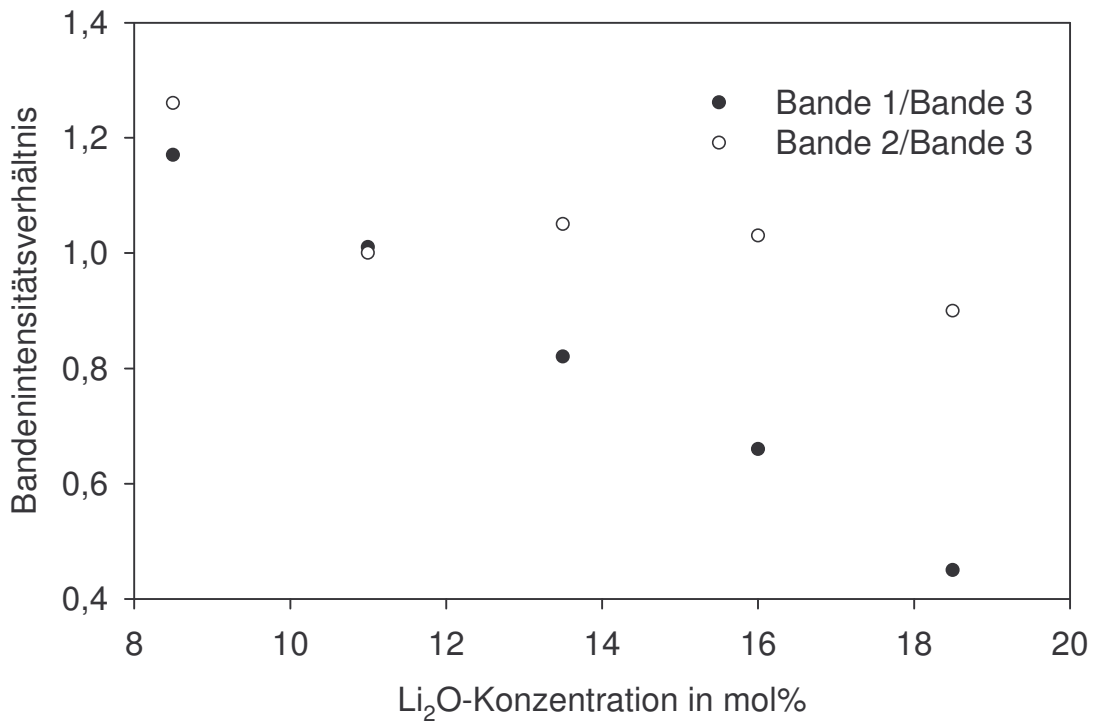


Abbildung 4.1.18: Quotient der Intensitäten der Banden 1 und 3 sowie der Banden 2 und 3 in Abhängigkeit vom Lithiumoxidgehalt.

Die in Abbildung 4.1.18 gezeigten Intensitätsverhältnisse der Banden 2 und 3 weisen im peralumischen Bereich einen steigenden Trend mit zunehmender Alkalikonzentration auf, wobei sich im peralkalischen Bereich ein sinkender Trend zeigt. Der Wert für Glas mit 8,5 mol% Lithiumoxidgehalt ist wesentlich größer als alle anderen Werte. Hier sind wahrscheinlich die extremen Störungen durch Blasen und Schlieren und der daraus, wie in Abbildung 4.1.15 zu erkennen, resultierende hohe Untergrund des Spektrums als Ursache zu suchen. Für die Intensitätsverhältnisse der Banden 1 und 3 zeigt sich ein linear abnehmender Verlauf mit zunehmendem Alkaligehalt.

4.1.4. Diskussion der Ergebnisse der eisenhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen

Anhand des Ersatzschaltbildes, welches im Kapitel 4.1.1. für die Simulation der Impedanzspektren verwendet wurde, kann das in Abbildung 4.1.19 gezeigte einfache Schema der Elektrodenreaktion aufgestellt werden.

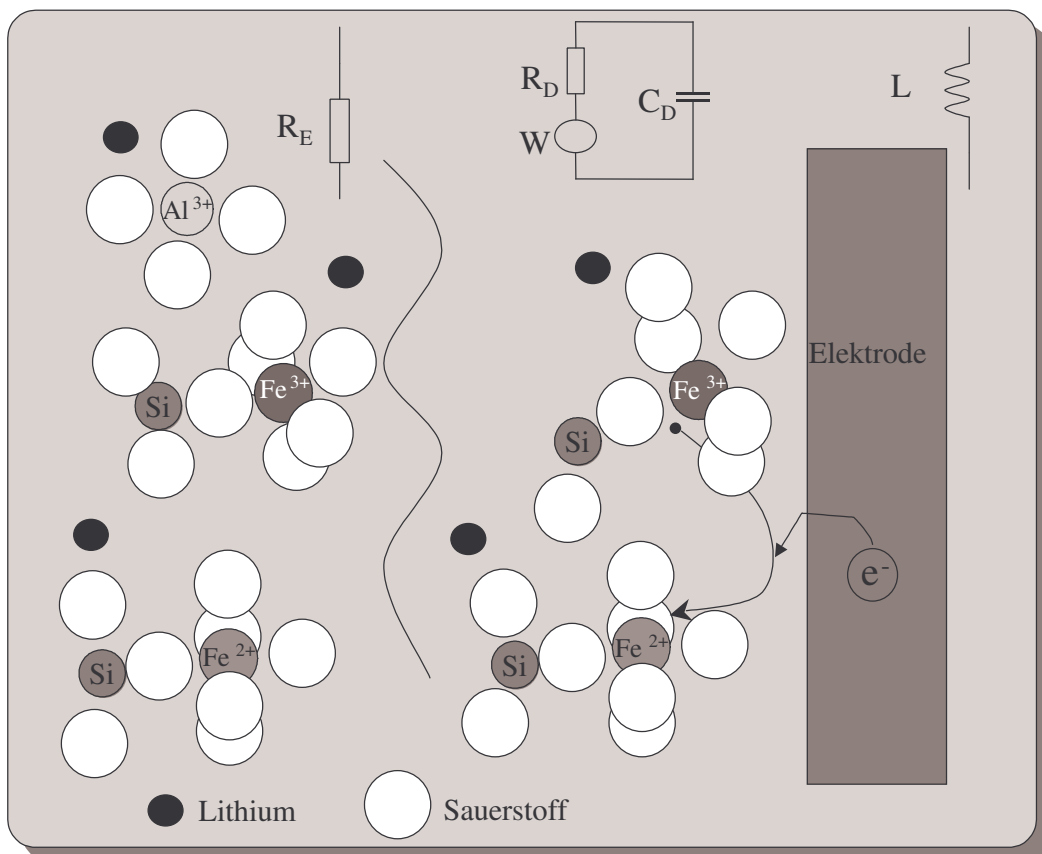


Abbildung 4.1.19: Vereinfachtes Schema der Elektrodenreaktion eisenhaltiger Schmelzen.

Dabei befindet sich ein Teil des Fe³⁺ in seiner Koordinationshülle in Elektrodennähe, wobei diese die Eisenionen darin hindert die Elektrode direkt zu berühren. Bei eingeschalteter

Spannung und Erreichen des Standardpotentials tunneln Elektronen aus der Elektrode zum Fe^{3+} und reduzieren dieses zu Fe^{2+} , dabei erhöht sich in Elektrodennähe die Konzentration an Fe^{2+} und die des Fe^{3+} verringert sich. Diese Konzentrationsunterschiede werden nun durch Diffusionsprozesse ausgeglichen, welches anhand des Warburgparameters W beschrieben werden kann. Die Hinderung des Elektronendurchtritts wird mit dem Durchtrittswiderstand R_D und die durch das elektrische Feld polarisierte Koordinationshülle mit der Doppelschichtkapazität C_D wiedergegeben. Die in der Schmelze vorkommenden und relativ gut beweglichen Alkaliionen übernehmen, wie im Abschnitt 4.1.1. und Abbildung 4.1.6 und 4.1.7. zu erkennen, den Hauptanteil des Ladungstransports durch die Schmelze über den gesamten Potentialbereich, welches sich im Elektrolytwiderstand R_E widerspiegelt.

Die anhand der Minima der Warburgparameter bzw. Peakpotentiale ermittelten Standardpotentiale sind in Tabelle 4.1.2 dargestellt. Dabei weisen die Potentiale aus den impedanzspektroskopischen Messungen besonders bei hohen Temperaturen bis zu 70 mV negativere Werte auf als die Potentiale der Square-Wave voltammetrischen Messungen. Diese Diskrepanz liegt somit deutlich außerhalb der Fehlergrenzen. Für die weitere Berechnung der thermodynamischen Größen werden somit nur die Potentiale der Square-Wave voltammetrischen Untersuchungen zugrunde gelegt. Die Werte für die Standardenthalpie und -entropie für den $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Übergang werden für eine Temperatur von 1500 °C in Tabelle 4.1.3 gezeigt.

Tabelle 4.1.2: Ermittelte Standardpotentiale der Impedanzspektroskopie (EIS) und Square-Wave Voltammetrie (SWV) der eisenhaltigen Schmelzen.

[Li ₂ O] in mol%	8,5		11		13,5		16		18,5	
	E _p in mV ±10 mV		E _p in mV ±10 mV		E _p in mV ±10 mV		E _p in mV ±10 mV		E _p in mV ±10 mV	
T in °C	EIS	SWV	EIS	SWV	EIS	SWV	EIS	SWV	EIS	SWV
1300	-	-335	-	-330	-	-325	-	-	-	-333
1350	-	-320	-384	-315	-357	-306	-335	-295	-318	-316
1400	-	-295	-363	-295	-344	-284	-325	-280	-315	-300
1450	-341	-280	-332	-270	-325	-267	-313	-265	-298	-280
1500	-326	-260	-312	-250	-309	-251	-296	-245	-300	-261
1550	-301	-235	-295	-230	-301	-233	-294	-230	-303	-239
1600	-	-220	-	-205	-	-216	-	-175	-	-205

Tabelle 4.1.3: Thermodynamische Daten für den $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Übergang aus den Square-Wave voltammetrischen Messungen (Fehler $\pm 10\%$).

Li_2O -Gehalt in mol%	ΔH^0 in kJ/mol	ΔS^0 in J/(mol*K)	E_p in mV bei $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$	$\log C_{\text{ox}}/C_{\text{red}}$ im GG mit Luft bei $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$
8,5	96	37	-260	0,74
11	101	40	-250	0,71
13,5	92	35	-251	0,71
16	86	32	-245	0,70
18,5	103	41	-261	0,74

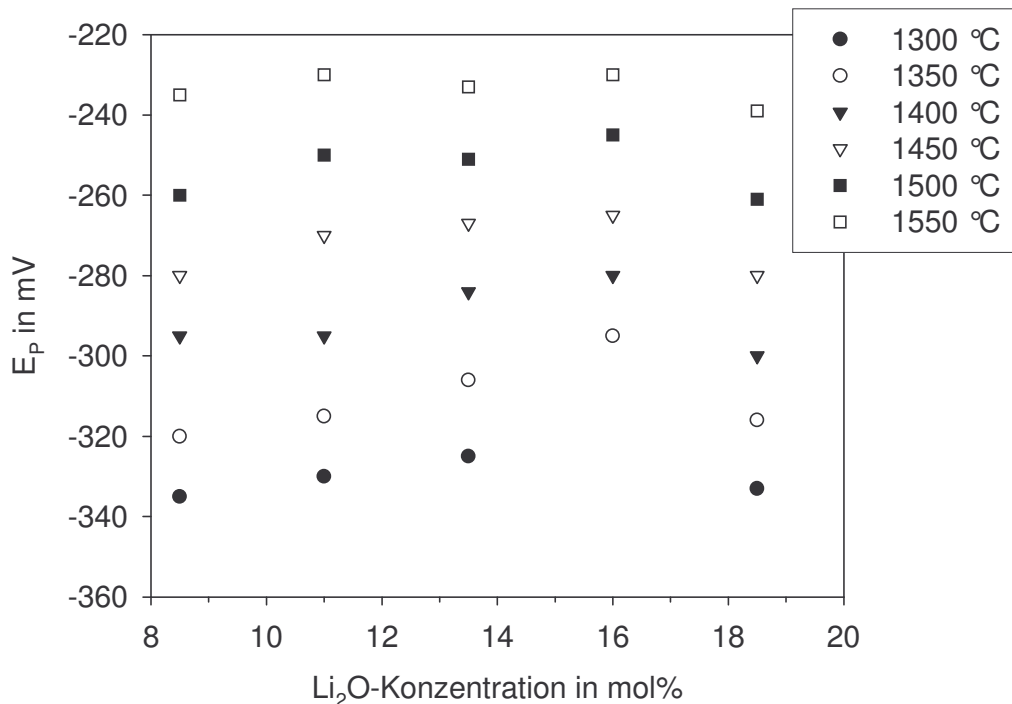


Abbildung 4.1.20: Peakpotentiale (Fehler $\pm 10\text{ mV}$) der Square-Wave voltammetrischen Untersuchungen der eisenhaltigen Schmelzen in Abhängigkeit von der Lithiumkonzentration.

Betrachtet man die Lage der Peakpotentiale in Abhängigkeit vom Lithiumoxidgehalt so ergibt sich in Abbildung 4.1.20 folgendes Bild. Hier zeigt sich im peralumischen Bereich ein Trend mit steigender Alkalikonzentration hinzu positiveren Potentialen. Dieser Trend kehrt sich dann im peralkalischen Bereich um, welches zu einem Maximum des Peakpotentials im Bereich des Übergangs vom peralumischen in den peralkalischen Bereich führt. Die Verschiebung der Peakpotentiale zu positiveren Werten geht mit der Zunahme der Fe^{2+} -

Konzentration im Gleichgewicht mit Luft einher, wobei eine Abnahme des Peakpotentials eine Zunahme der Fe^{3+} -Konzentration bedeutet.

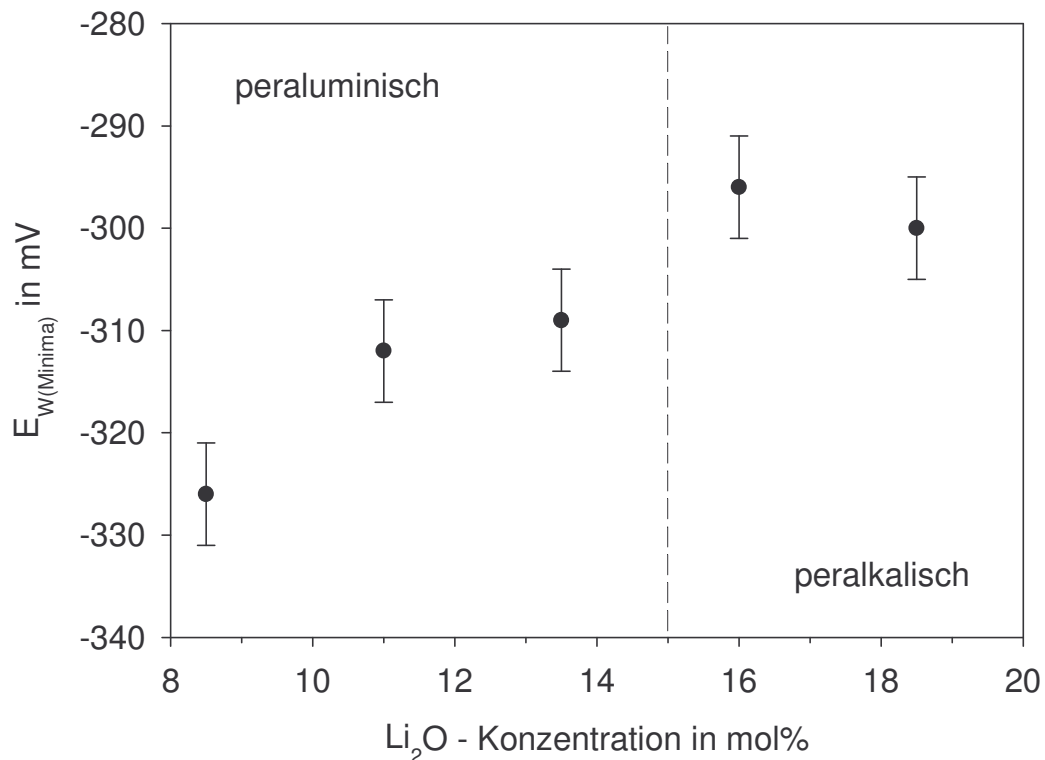


Abbildung 4.1.21: Potentiale der Warburgminima der impedanzspektroskopischen Untersuchungen der eisenhaltigen Schmelzen in Abhängigkeit von der Lithiumkonzentration bei einer Temperatur von 1500 °C.

Dieser Effekt schwächt sich mit zunehmender Temperatur leicht ab. Die Potentiale der impedanzspektroskopischen Messungen zeigen bei einer Temperatur von 1500 °C in Abbildung 4.1.21 ein ähnliches Bild.

Ein solches Verhalten konnte bereits bei Untersuchungen von eisenhaltigen Alkali-Erdalkali-Alumosilicatschmelzen beobachtet werden [41] und ist auf den strukturellen Einbau der entsprechenden Eisenspezies in die Glasmatrix zurückzuführen. Die hier gezeigte Abhängigkeit vom Lithiumoxidgehalt muss als Abhängigkeit des Verhältnisses vom Lithiumoxid zum Aluminiumoxidgehalt betrachtet werden. Dabei kann man drei Bereiche unterscheiden [42]:

- $[\text{Li}_2\text{O}] < [\text{Al}_2\text{O}_3]$, der peraluminische Bereich
- $[\text{Li}_2\text{O}] = [\text{Al}_2\text{O}_3]$, Bereich der Tectosilicate
- $[\text{Li}_2\text{O}] > [\text{Al}_2\text{O}_3]$, der peralkalische Bereich

Zunächst sollte man hier den Aufbau der Glasmatrix und dementsprechend den Einbau des Aluminiumoxids betrachten, welches mit seiner Feldstärke im Abstand des O^{2-} -Ions von 0,84

(KZ = 6) bzw. 0,96 (KZ = 4) als sogenanntes "Zwischenoxid" angesehen werden kann [43]. Es liegt somit an der Grenze zwischen einem Einbau in vierfacher und sechsfacher Koordination und kann sowohl als Netzwerkwandler als auch als Netzwerkbildner im Silicatnetzwerk fungieren [39, 42, 43, 44, 45, 46]. Bei einer ausreichenden Anzahl an Alkaliionen kann eine große Zahl an Aluminiumionen tetraedrisch anstelle der Siliciumoxiddetraeder, wie in Abbildung 4.1.22 zu erkennen, in das Netzwerk eingebaut werden. Die Al^{3+} -Tetraeder sind dann formal einmal negativ geladen und benötigen zur Ladungskompensation Alkaliionen, welche sonst an Trennstellensauerstoffionen gebunden sind. Man kann hier davon ausgehen, dass ein Alkalialumosilicat-Glas weniger Trennstellensauerstoffionen aufweist als ein Alkalisilicat-Glas [37].

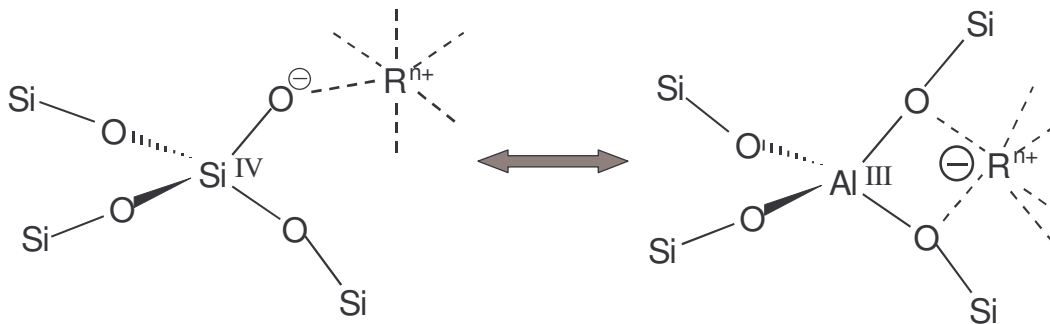


Abbildung 4.1.22: Alkaliionen R in Silicatgläsern als Netzwerkwandler oder als Ladungskompensator für die $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder bei der formalen Substitution von Si^{4+} - durch Al^{3+} -Ionen [41].

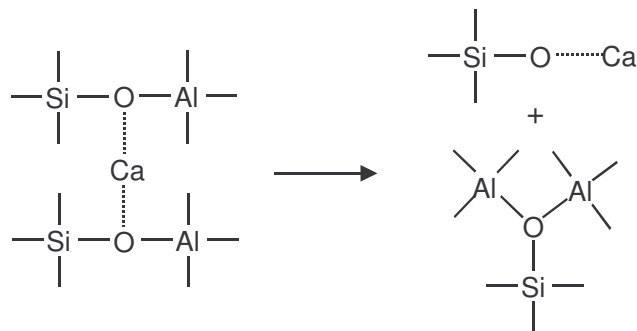


Abbildung 4.1.23: Bildung von Trennstellensauerstoffen und Triclustern nach Stebbins und Xu [48] in calciumhaltigen Alumosilicaten.

Bei sinkender Alkaliionenkonzentration sollte es nun bei einem Verhältnis von $[\text{Li}_2\text{O}]=[\text{Al}_2\text{O}_3]$ zu einem Verschwinden von Trennstellensauerstoffen kommen [47]. Allerdings konnte mit Hilfe der ^{17}O -NMR-Spektroskopie im Calciumalumosilicat-Glas wesentlich mehr Trennstellensauerstoffe gefunden werden als erwartet [43]. Anhand dieser

Untersuchungen wurde das Modell von der Ausbildung von $(\text{Si,Al})_3\text{O}_{10}$ -Triclustern, wie in Abbildung 4.1.23, vorgeschlagen [48, 49, 50]. Diese Tricluster sind aus jeweils drei $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ -Tetraedern zusammengesetzt, welche nach dem Modell von Lacy [49] über ein gemeinsames dreifach koordiniertes Sauerstoffatom verknüpft sind.

Bei weiterhin abnehmender Alkalikonzentration im peralumischen Bereich stehen nur noch sehr wenige Alkaliionen für die Ladungskompensation von AlO_4 -Tetraedern zu Verfügung [42]. Die hier vorkommenden Al^{3+} -Strukturen werden in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Zum Einem geht man davon aus, dass Al^{3+} -Ionen zunehmend in fünf- und sechsfacher Koordination mit Netzwerkwandlereigenschaften eingebaut werden [51-56]. Zum Anderem wird auch die Ausbildung von $\text{Al}^{3+}[\text{AlO}_{4/2}]_3$ -Struktureinheiten postuliert, wobei Al^{3+} -Ionen als Ladungskompensatoren für jeweils drei AlO_4^- -Tetraedern wirken [57]. Aber auch die Entstehung von $(\text{Si,Al})_3\text{O}_{10}$ -Triclustern, wie bereits schon besprochen, wird hier in Erwägung gezogen [58].

Der Einbau der Eisenionen und ihrer Redoxverhältnisse hängen von der Glaszusammensetzung ab, beeinflussen aber auch die Struktur und so die makroskopischen Eigenschaften [42]. Die Fe^{2+} -Ionen sollen vorwiegend in oktaedrischer Koordination als Netzwerkwandler vorkommen [42, 59, 60, 61]. Aber auch der Einbau von tetraedrischem Fe^{2+} konnte nachgewiesen werden [62, 63].

Das Vorkommen von Fe^{3+} konnte anhand einer Vielzahl von Strukturuntersuchungen hauptsächlich in tetraedrischer Koordination gefunden werden, wobei aber auch oktaedrische Spezies beobachtet wurden [59, 60, 61, 64].

Mit ihren nahezu identischen Kationenfeldstärken ($\text{Al}^{3+} = 56,6$ bzw. $\text{Fe}^{3+} = 54,5$) [64] haben Fe^{3+} - und Al^{3+} -Ionen dieselbe Ladung und so üben die Alkaliionen den gleichen ladungskompensierenden Effekt auf sie aus. Das bedeutet aber auch, dass Fe^{3+} - und Al^{3+} -Ionen um die Alkaliionen konkurrieren [42, 65].

Während im peralkalischen Bereich ladungskompensierende Kationen zur bevorzugten Bildung von $[\text{FeO}_{4/2}]^-$ bzw. $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ -Tetraedern führen, sollten im peralumischen Bereich sowohl die Al^{3+} - als auch die Fe^{3+} -Ionen zunehmend in oktaedrischer Koordination eingebaut werden können [42, 61]. Auch die Möglichkeit des Einbaus der $[\text{FeO}_{4/2}]^-$ bzw. $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ -Tetraeder in Tricluster-Strukturen sollte nicht auszuschließen sein [41].

Die Ausbildung eines Maximums des Peakpotentials bzw. der Fe^{2+} -Konzentration am Übergang vom peralumischen zu peralkalischem Bereich mit $[\text{Li}_2\text{O}]=[\text{Al}_2\text{O}_3]$ kann dann folgendermaßen erklärt werden. Im peralkalischem Bereich stehen genügend Alkaliionen für die Stabilisierung von tetraedrischem Fe^{3+} zu Verfügung. Im peralumischen Bereich kann der

tetraedrische Einbau von Fe^{3+} durch sechsfach koordiniertes Al^{3+} bzw. durch Clusterbildung realisiert werden. Ist die Konzentration der Alkaliionen gleich der Aluminiumkonzentration, besteht ein Mangel an Alkaliionen sowie an sechsfach koordinierten Al^{3+} , d.h. die Konkurrenz um die stabilisierenden Alkaliionen zwischen dem tetraedrischen Fe^{3+} und Al^{3+} ist hier am Größten und führt so zur Verschiebung des Redoxverhältnisses hin zum Fe^{2+} .

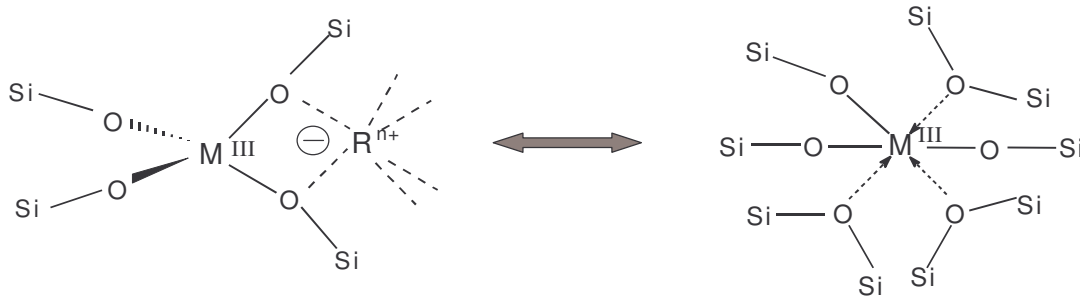


Abbildung 4.1.24: Schematischer Einbau der Fe^{3+} - und Al^{3+} -Ionen ($M = \text{Al}, \text{Fe}$) in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination in Silicaten [41].

Die bei der optischen Spektroskopie detektierte Verschiebung (siehe Abbildung 4.1.15) der UV-Kante mit sinkender Alkalikonzentration zu kleineren Wellenzahlen, ist ein weiterer Hinweis auf die Ausbildung von Clustern. Diese ermöglichen Metall-Metall-Charge-Transfer-Übergänge, welche sich in einer starken Zunahme der CT-Bande im UV-Bereich äußern. Weiterhin kann man die charakteristische Verringerung [66] der oktaedrischen Fe^{2+} -Bande, durch Verschiebung von Bande 3 zu kleineren Wellenzahlen und gleichzeitiger Konstanz von Bande 2, mit zunehmender Aluminiumkonzentration beobachten (siehe Abbildung 4.1.17). Die Bandenintensitätsverhältnisse der Bande 1 und 3 zeigen, wie in Abbildung 4.1.18 zu erkennen, eine deutliche Zunahme des Einbaus von Fe^{2+} -Ionen in tetraedrischer Koordination mit abnehmendem Alkaligehalt.

Tabelle 4.1.4: Diffusion von Eisen: Aktivierungsenergie E_A , präexponentieller Faktor D_0 und Diffusionskoeffizient der eisenhaltigen Schmelzen (Fehler $\pm 10\%$).

Li_2O -Gehalt in mol%	E_A in kJ/mol	D_0 in cm^2/s	$\log D$ (D in cm^2/s) bei $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$
8,5	210	-0,31	-5,89
11	190	-0,84	-5,41
13,5	232	1,30	-5,21
16	201	0,25	-5,32
18,5	222	1,10	-5,22

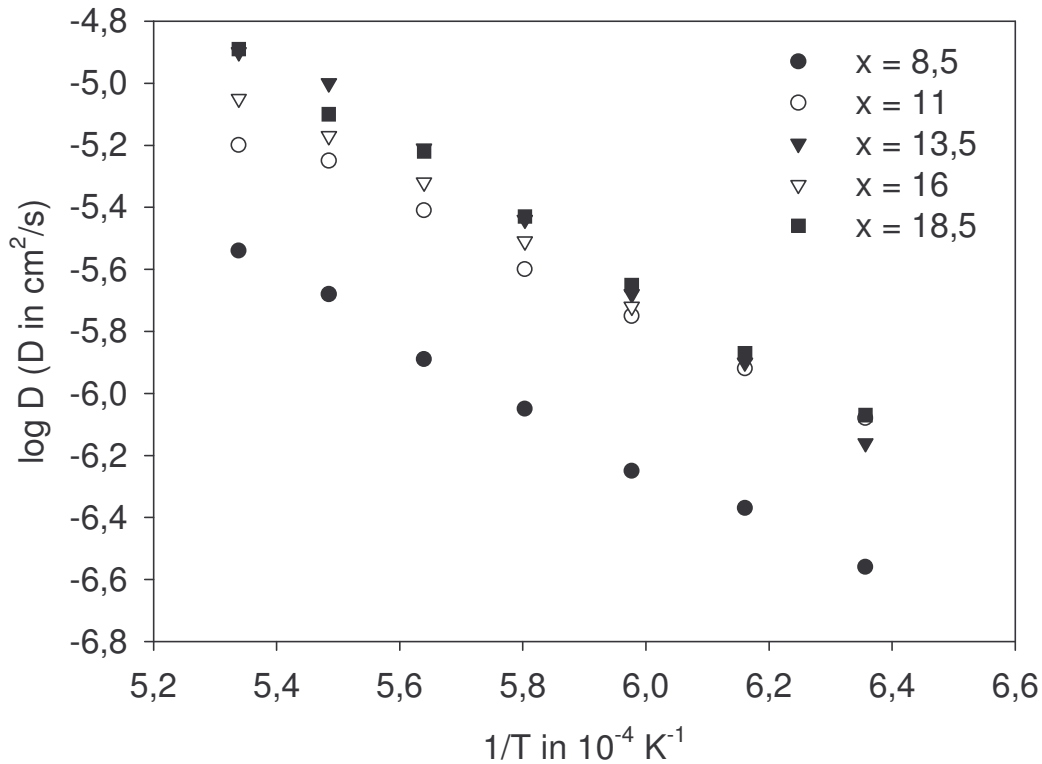


Abbildung 4.1.25: Diffusionskoeffizienten (Fehler $\pm 10\%$) der Eisenionen in Abhängigkeit von $1/T$ aus den Square-Wave voltammetrischen Messungen.

Anhand der Square-Wave voltammetrisch ermittelten Peakströme lassen sich nach Gleichung 2.18 in Kapitel 2.2. für die entsprechenden Temperaturen die Diffusionskoeffizienten des Eisens in der Glasschmelze errechnen. Diese sind in Abbildung 4.1.25 dargestellt und zeigen eindeutig einen linearen Verlauf von $\log D$ in Abhängigkeit von $1/T$, wobei die Schmelze mit einem Lithiumoxidgehalt von 8,5 mol% aufgrund der geringeren Viskosität mit Abstand die niedrigsten Werte aufweist. Eine quantitative Bestimmung der Viskosität der einzelnen Schmelzen ist wegen des starken Kristallisationsverhaltens unterhalb einer Temperatur von $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht möglich. Somit lassen sich hier keine, wie in [41] beschriebenen viskositätsbezogenen Diffusionskoeffizienten angeben. Der lineare Verlauf der Funktion $\log D(1/T)$ erlaubt die Berechnung der Aktivierungsenergien E_A und deren präexponentiellen Faktoren D_0 nach ARRHENIUS, welche in Tabelle 4.1.4 dargestellt sind. Es lässt sich kein eindeutiger Trend der Aktivierungsenergie im Zusammenhang mit der Lithiumoxidkonzentration erkennen.

4.2. Ergebnisse der Messungen zinnhaltiger Lithiumalumosilicat-Schmelzen

4.2.1. Impedanzspektroskopische Messungen

Die impedanzspektrometrischen Messungen der zinnhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen wurden bei 20 verschiedenen Gleichspannungspotentialen im Bereich von +150 mV bis -350 mV, bei einer Wechselspannungsamplitude von 20 mV im Frequenzbereich von 100 kHz bis 10 mHz bei unterschiedlichen Temperaturen von 1300 bis 1550 °C durchgeführt. Dabei konnten die in Abbildung 4.2.1 am Beispiel der Schmelze mit 18,5 mol% Li_2O -Gehalt bei einer Temperatur von 1500 °C gezeigten Impedanzspektren erhalten werden.

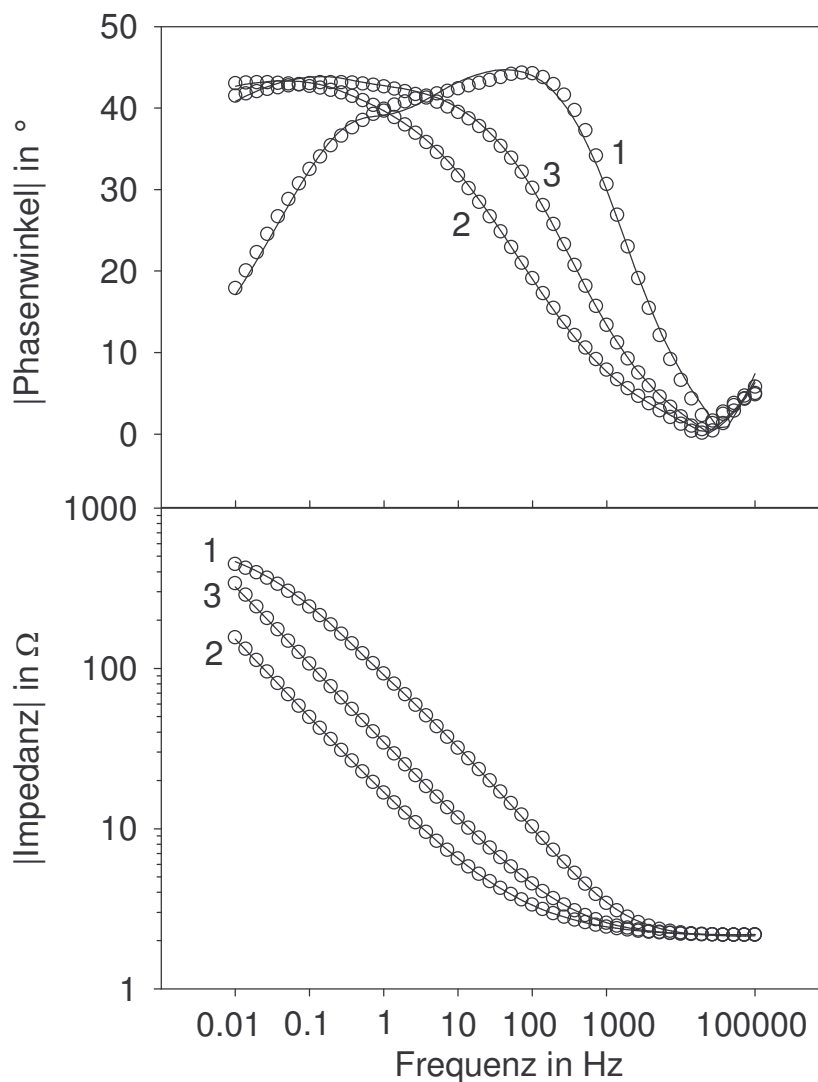


Abbildung 4.2.1: In einer mit 0,5 mol% SnO_2 dotierten Schmelze mit der Zusammensetzung 18,5 Li_2O ·15 Al_2O_3 ·66,5 SiO_2 bei einer Temperatur von 1500 °C aufgenommene Impedanzspektren bei unterschiedlichen Gleichspannungspotentialen. Kurve 1: -250 mV, Kurve 2: 0 mV, Kurve 3: +100 mV und durchgezogene Linien: jeweilige Simulation.

Die Spektren zeigen jeweils den Betrag der Impedanz sowie den Betrag des dazu gehörigen Phasenwinkels. Bei Kurve 1 mit einem Gleichspannungspotential von -250 mV nimmt der Betrag der Impedanz mit steigender Frequenz stetig ab. Der Phasenwinkel zeigt bis zu einer Frequenz von ca. 40 kHz einen negativen Wert und darüber wird er positiv. Bei einer Frequenz von 10 mHz beträgt der Phasenwinkel -16° und sinkt mit zunehmender Frequenz auf -45° bei ca. 100 Hz. Bei ca. 100 mHz zeigt sich eine deutliche Schulter. Bei einem Gleichspannungspotential von 0 mV besitzt die Kurve des Phasenwinkels einen deutlich veränderten Verlauf im Vergleich zu der bei -250 mV. Hier sind die Werte des Phasenwinkels bis zu einer Frequenz von 20 kHz negativ und darüber werden sie ebenfalls positiv. Der Betrag des Phasenwinkels zeigt ein Maximum bei ca. 80 mHz. Der Betrag der Impedanz ist bei 10 mHz ca. 180Ω , wobei sie bei einem Gleichspannungspotential von -250 mV einen weit aus größeren Wert von etwa 500Ω annimmt. Hingegen wird eine Impedanz von 220Ω bei einem Gleichspannungspotential von $+100$ mV erreicht. Hier besitzt der Betrag des Phasenwinkels ein Maximum bei ca. 100 mHz.

Aufgrund des relativ komplizierten Verlaufes der Kurve des Phasenwinkels ist eine Simulation der Spektren mit einem, wie im Kapitel 2.2. beschriebenen einfachen Ersatzschaltbild nicht möglich. Es musste ein weiteres R-C-Glied in das Ersatzschaltbild eingefügt werden.

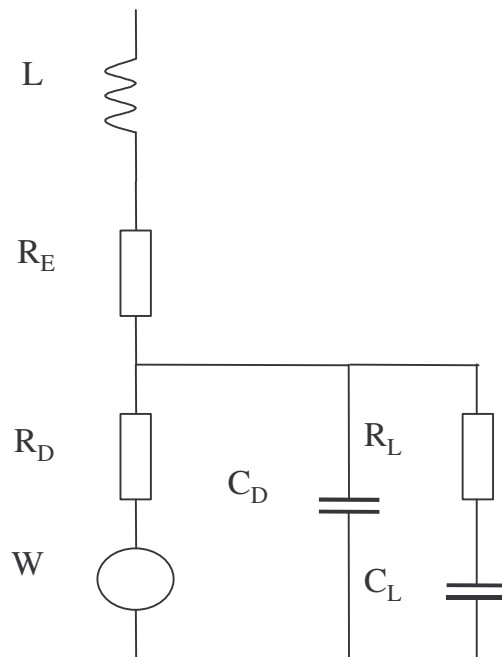


Abbildung 4.2.2.: Ersatzschaltbild für die Simulation von Impedanzspektren der Schmelzen mit einer adsorbierten Schicht an der Arbeitselektrode.

Die wie in Abbildung 4.2.2 zu sehen, neu eingefügten Schaltelemente R_L und C_L beschreiben eine adsorbierte Schicht an der Arbeitselektrode. Wobei C_L deren kapazitiven Eigenschaften und R_L die Hinderung des Elektronentransfers durch die adsorbierte Schicht beschreibt.

Mit Hilfe dieses Ersatzschaltbildes war es möglich die gemessenen Spektren, wie in Abbildung 4.2.1 zu erkennen, in geringen Fehlergrenzen zu simulieren.

Die bei der Simulation der Spektren separierten Warburgparameter sind in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential für die Schmelze mit 18,5 mol% Li_2O in der Abbildung 4.2.3 dargestellt. Hier kann man deutlich ein Minimum der dargestellten Kurven im Bereich von -80 mV bis 0 mV erkennen, welches dem Standardpotential entspricht und sich mit zunehmender Temperatur in Richtung negativerer Potentiale verschiebt. Weiterhin sinken die Werte des Warburgparameters im Bereich des Minimums mit zunehmenden Temperaturen. Da der Warburgparameter proportional zu $D^{-1/2}$ ist und sich durch die sinkenden Viskosität bei Temperaturerhöhung der Diffusionskoeffizient D erhöht.

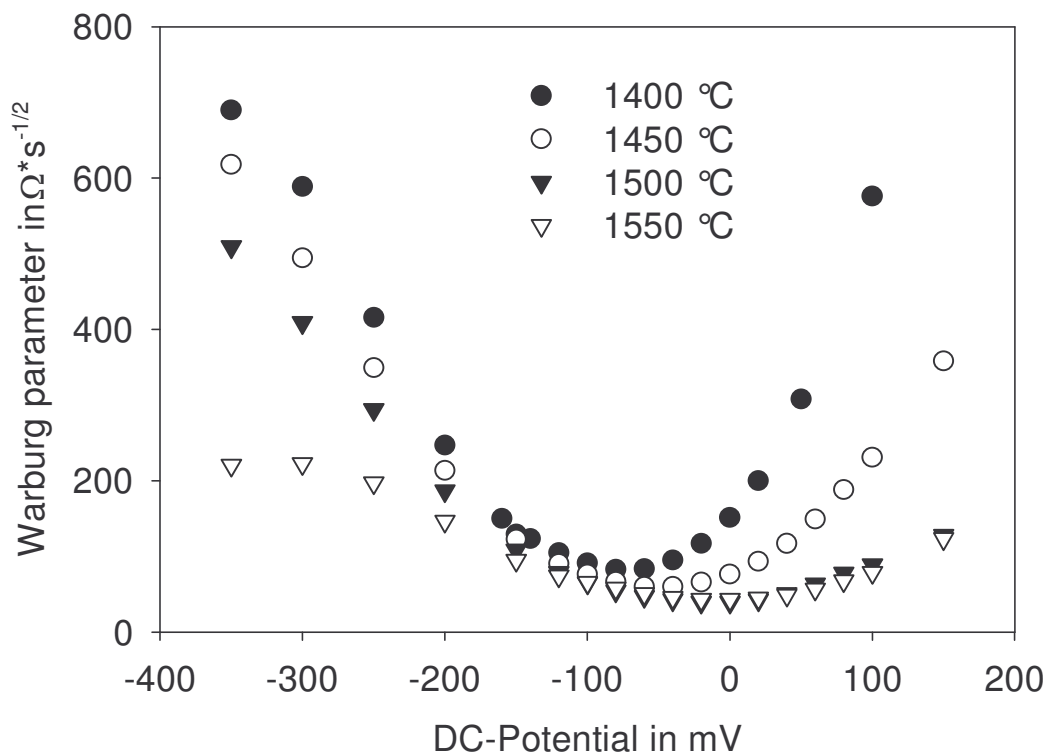


Abbildung 4.2.3: separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung 18,5 Li_2O ·15 Al_2O_3 ·66,5 SiO_2 bei verschiedenen Temperaturen.

Für die separierten Warburgparameter verschiedener Schmelzen bei gleicher Temperatur ergibt sich in Abbildung 4.2.4 folgendes Bild. Zum Einen verschiebt sich die Lage der Minima der Warburgparameter bzw. der Standardpotentiale mit einer

Lithiumionenkonzentration oberhalb 13,5 mol% in Richtung negativerer Potentiale. Zum Anderen zeigen die absoluten Werte des Warburgparameters am Minimum einen steigenden Trend mit abnehmender Lithiumionenkonzentration, welches seine Ursache in der steigenden Viskosität und dem damit verbundenen sinkenden Diffusionskoeffizienten findet.

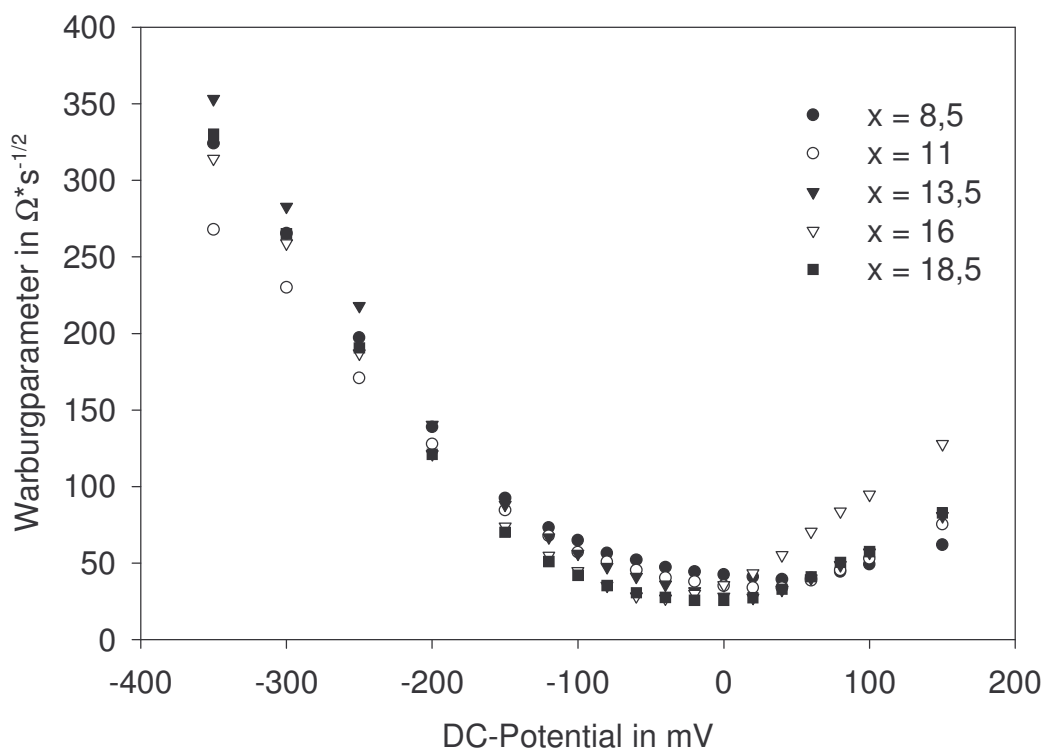


Abbildung 4.2.4: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom Gleichspannungspotential bei einer Temperatur von 1500 °C von zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$.

Zur quantitativen Bestimmung der Lage des Minimums des Warburgparameters wurden die entsprechenden separierten Werte mittels eines polynomischen Fits 4. Grades simuliert. Die erhaltene Funktion (siehe Abbildung 4.2.5) wurde anschließend durch Differenzieren auf das lokale Minimum geprüft und dieses analytisch bzw. numerisch bestimmt. Mit Hilfe des auf diesem Weg ermittelten Standardpotentials und dem Wert des Warburgparameters lässt sich durch Gleichung (2.12), (2.13) und (2.14) der Diffusionskoeffizient und ein theoretischer Verlauf des Warburgparameters unter der Annahme einer symmetrischen Durchtrittsreaktion, d.h. $\alpha = 0,5$, errechnen. Wie in Abbildung 4.2.5 zu sehen, zeichnet sich bereits im vom Standardpotential entfernten Bereich eine deutliche Abweichung der errechneten von den gemessenen Werten ab. Aufgrund dieser Tatsache sollte man von einer weiteren quantitativen Auswertung des Diffusionskoeffizienten absehen, da hier nicht geklärt werden kann, ob eine

symmetrische Durchtrittsreaktion und somit ein $\alpha = 0,5$ vorliegt, welches sich erheblich auf einen aus dem Warburgparameter berechneten Diffusionskoeffizienten auswirkt.

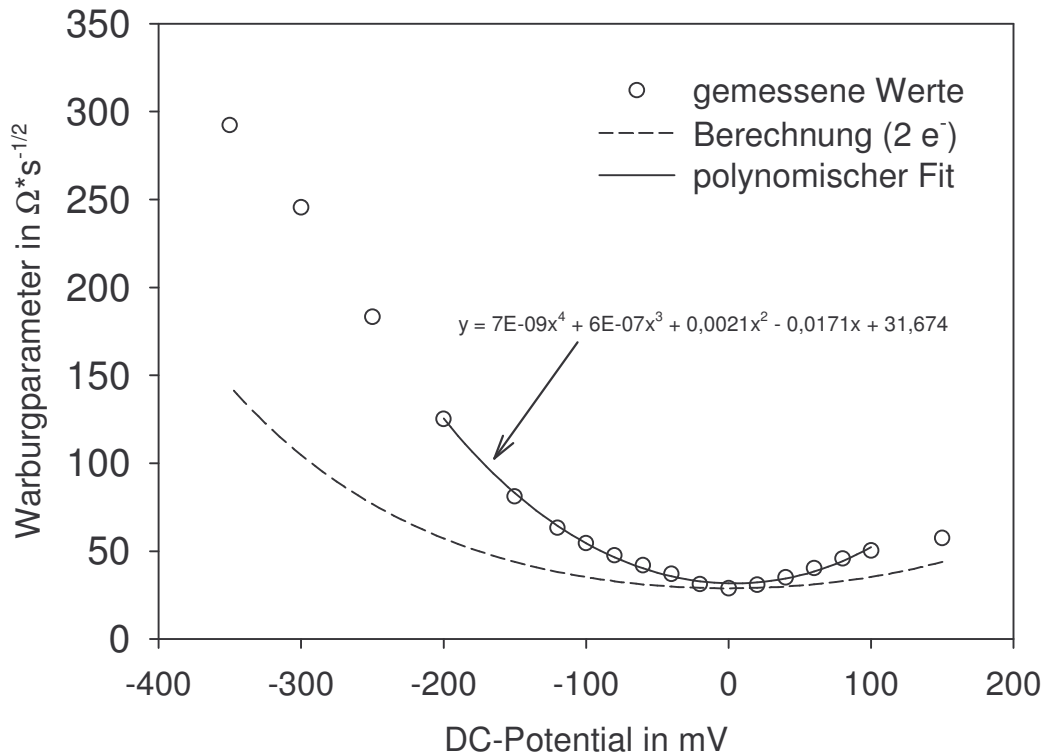


Abbildung 4.2.5 : Separierte Warburgparameter der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ bei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, deren polynomischer Fit und theoretischer Simulation mittels BUTLER-VOLLMER-Gleichung.

Eine weitere charakteristische Größe stellt der Elektrolytwiderstand dar. Dieser sollte bei konstanter Temperatur unabhängig vom angelegten Gleichspannungspotential einen konstanten Wert annehmen. Der Elektrolytwiderstand ist, wie im Kapitel 3.3. bei der Eintauchtiefenbestimmung besprochen, abhängig von der Elektrodenoberfläche, welche sich in diesem Fall in Bereich von $10 - 30 \text{ mm}^2$ bewegte. Die einzelnen Widerstände sind, um vergleichbare Werte zu erhalten auf eine Oberfläche von 20 mm^2 normiert worden und am Beispiel für eine Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abbildung 4.2.6 dargestellt.

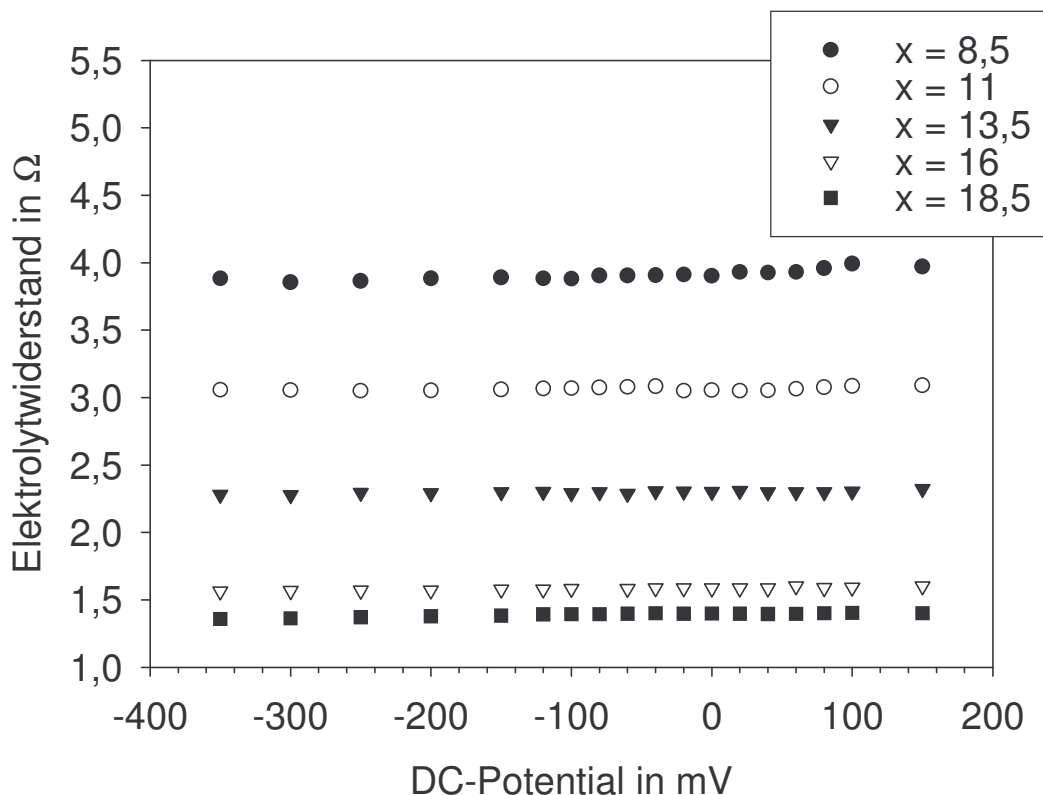


Abbildung 4.2.6: Separierte, auf 20 mm^2 Elektrodenoberfläche normierte Elektrolytwiderstände der zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Hier kann man deutlich erkennen, dass der Elektrolytwiderstand während der gesamten Messung einen in den Fehlergrenzen konstanten Wert annimmt. Das bedeutet, dass die Schmelze sich in dieser Zeit in ihrer Zusammensetzung durch Kristallisations- bzw. Abdampfeffekte nicht verändert. Bei einer solchen Änderung der Schmelze würden sich starke Abweichungen vom konstanten Wert des Elektrolytwiderstandes bemerkbar machen. Weiterhin lässt sich gut erkennen, dass mit zunehmenden Alkaligehalt der Elektrolytwiderstand bei konstanter Temperatur kleiner wird. Dieser Effekt lässt zum Einen durch die größere Anzahl von Ladungsträgern und zum Anderen durch die kleiner werdende Viskosität der Schmelze mit zunehmenden Lithiumgehalt erklären [39]. Noch deutlicher wird dieser Effekt bei einer Auftragung von $\log R_E$ gegen die Alkalikonzentration, wenn man die gemittelten logarithmierten Werte der Widerstände, der einzelnen Schmelzen in Abhängigkeit ihres Lithiumgehaltes darstellt (Abbildung 4.2.7).

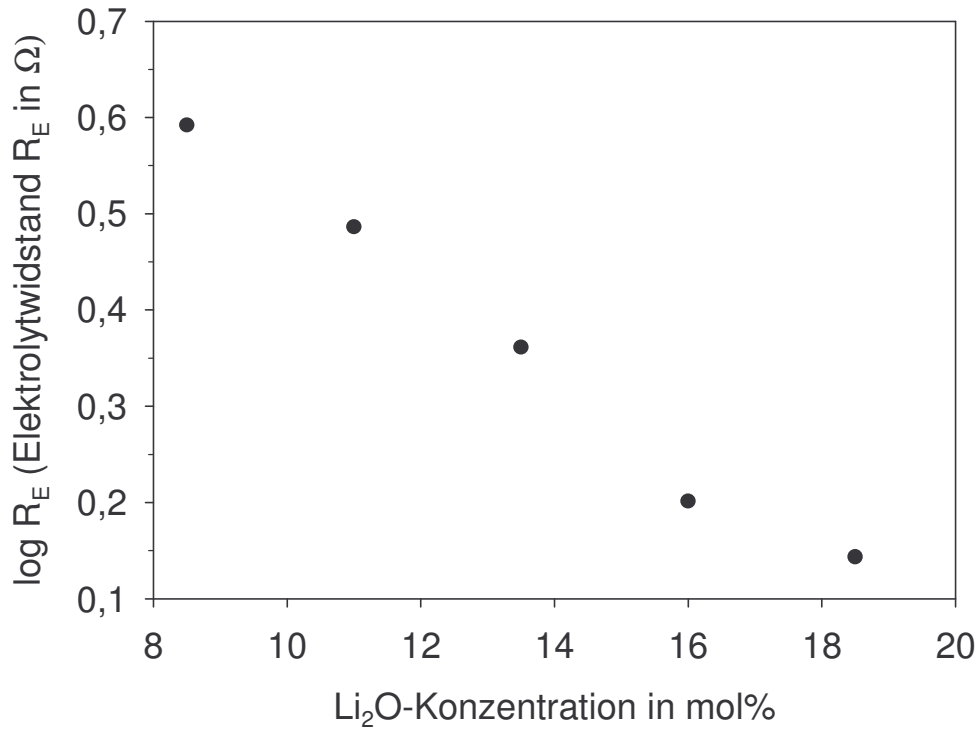


Abbildung 4.2.7: Gemittelte logarithmierte Elektrolytwiderstände in Abhängigkeit von der Li₂O-Konzentration.

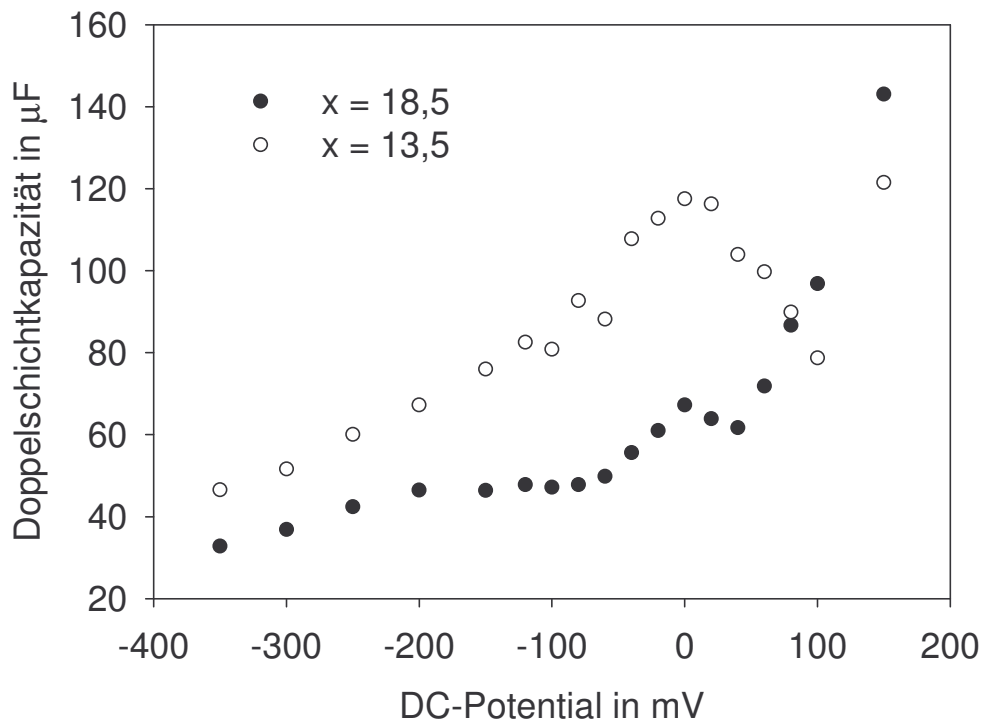


Abbildung 4.2.8: Separierte Doppelschichtkapazitäten in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung x Li₂O·15 Al₂O₃·(85-x) SiO₂ bei 1500 °C.

Über die Doppelschichtkapazität lassen sich quantitativ nur sehr schwer Aussagen treffen. Die hier ermittelten Werte im μF -Bereich korrelieren sehr gut mit denen aus der Literatur bekannten Daten. In Abbildung 4.2.8 sind einmal am Beispiel der Schmelzen mit 13,5 und 18,5 mol% Lithiumgehalt die entsprechenden separierten Werte dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Doppelschichtkapazität im Bereich des Standardpotentials einen maximalen Wert annimmt und im Bereich der positiven Randlage ebenfalls sehr stark ansteigt.

Für die Schaltelemente C_L und R_L können quantitativ keine Vorhersagen getroffen werden. Die kapazitiven Eigenschaften der adsorbierten Schicht nehmen Werte im Bereich von 100 μF bis zu mehreren mF an (siehe Abbildung 4.2.9). R_L bewegt sich im 100 Ω -Bereich, kann aber auch, wie in Abbildung 4.2.10 zu erkennen, Werte von mehreren $\text{k}\Omega$ annehmen.

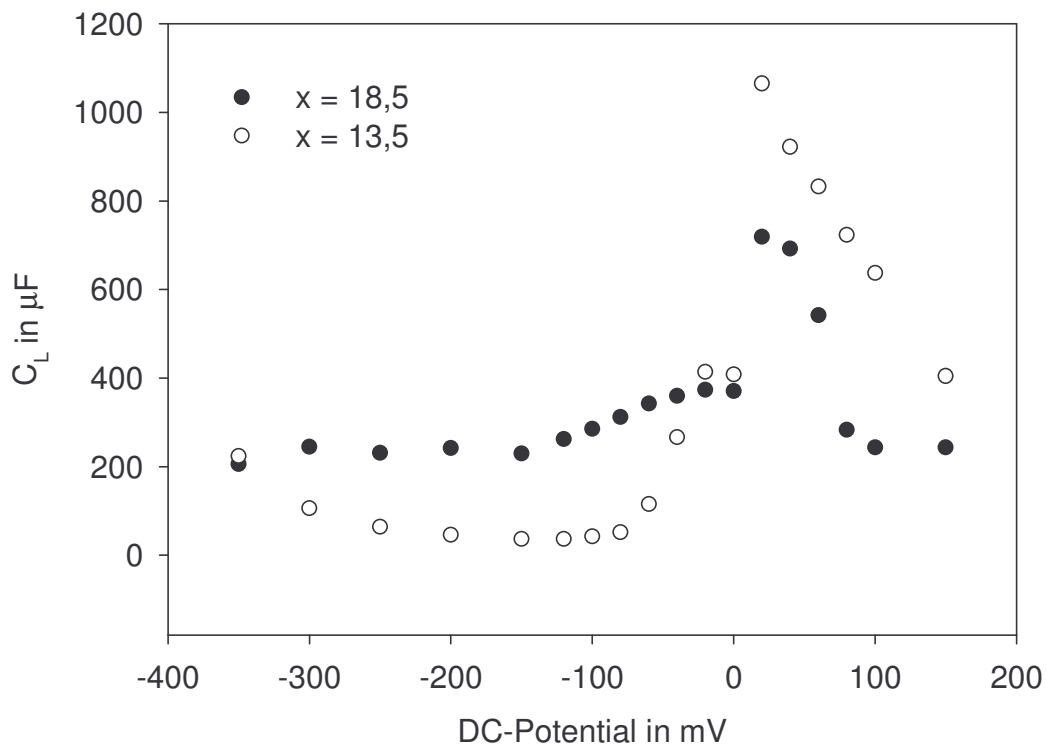


Abbildung 4.2.9: Kapazität der adsorbierten Schicht C_L der zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential.

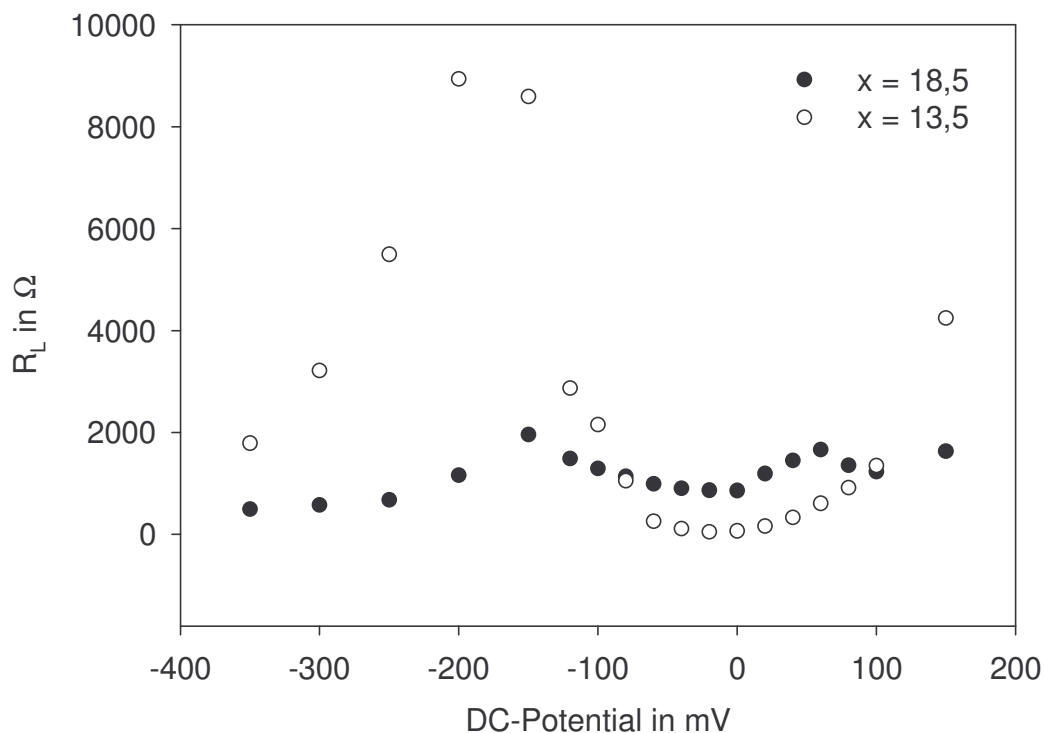


Abbildung 4.2.10: Widerstand der adsorbierten Schicht R_L , der zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential.

4.2.2. Square-Wave voltammetrische Messungen

Die Square-Wave voltammetrischen Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 1200 - 1600 °C mit unterschiedlichen Stepzeiten von 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 400 ms mit einer Stufenhöhe von 5 mV und einer Amplitude von 100 mV durchgeführt.

Hierbei konnten die in den Abbildungen 4.2.11 und 4.2.12 für die zinnhaltige Schmelze mit der Zusammensetzung $18,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 66,5 \text{ SiO}_2$ gezeigten Voltammogramme aufgenommen werden. Die in Abbildung 4.2.11 dargestellten Voltammogramme zeigen, einen eindeutigen Peak bei $\Delta E = -20 \text{ mV}$ und dessen Stepzeitabhängigkeit bei einer Temperatur von 1500 °C. Anhand der Halbwertsbreite konnte hier ein Zwei-Elektronen-Übergang ermittelt werden, welcher auf den Redoxübergang von $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ schließen lässt. Unterhalb eines Potentials von -600 mV zeigt sich ein weiterer Anstieg des gemessenen Stroms, welcher hier durch die Reduktion des Silicatnetzwerkes erklärt werden kann. Abbildung 4.2.12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Voltammogramme bei einer Stepzeit von 50 ms.

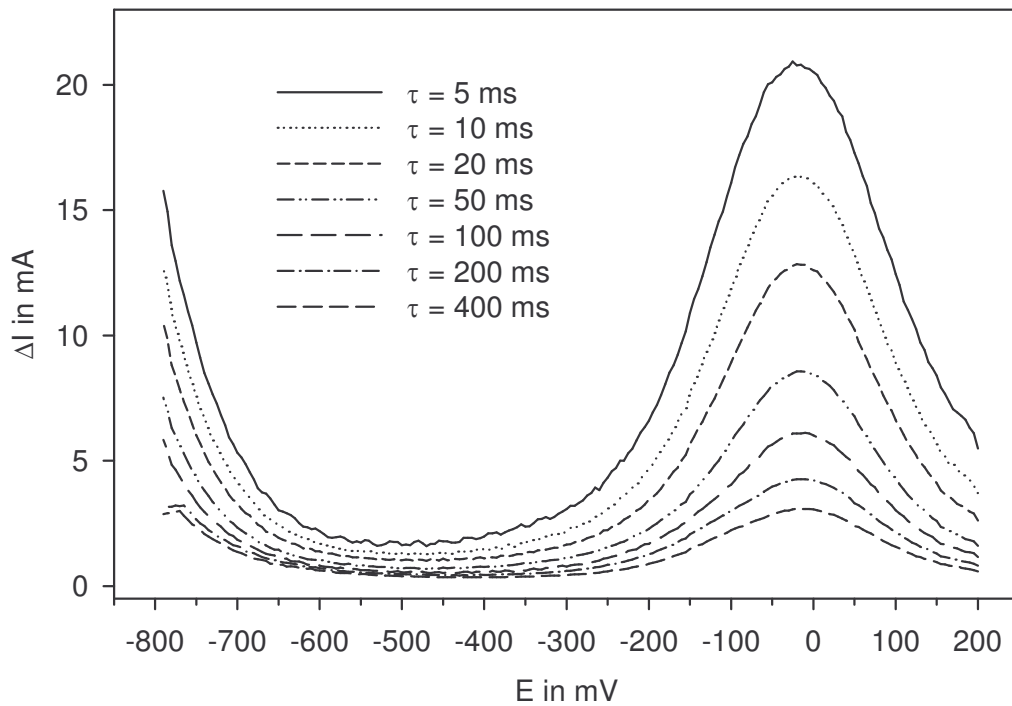


Abbildung 4.2.11: Square-Wave Voltammogramme der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $18,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 66,5 \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ und verschiedenen Stepzeiten.

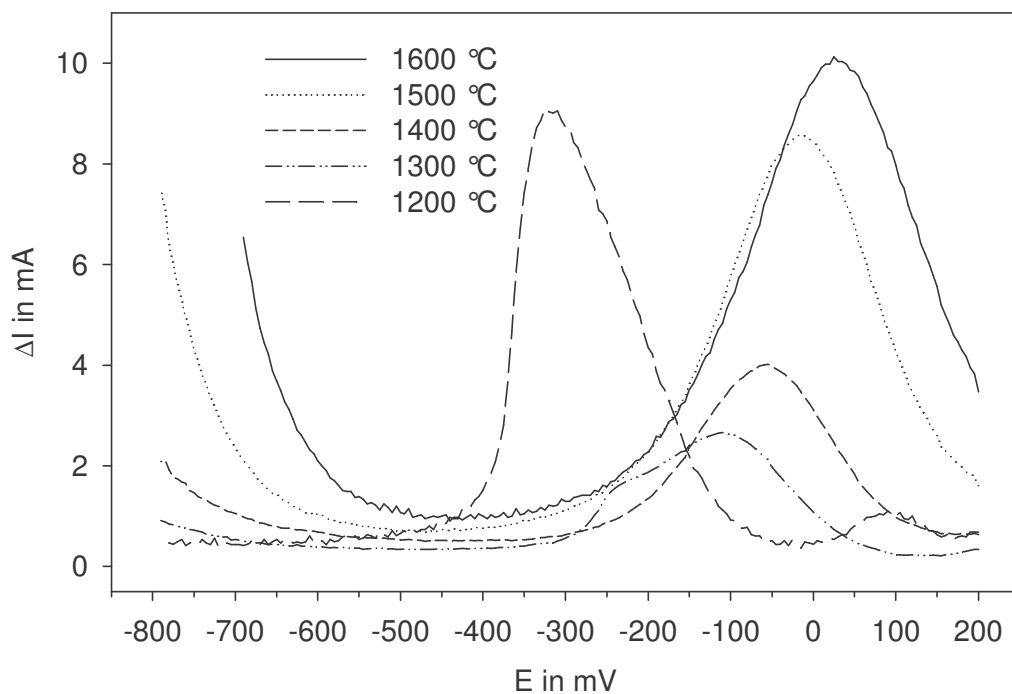
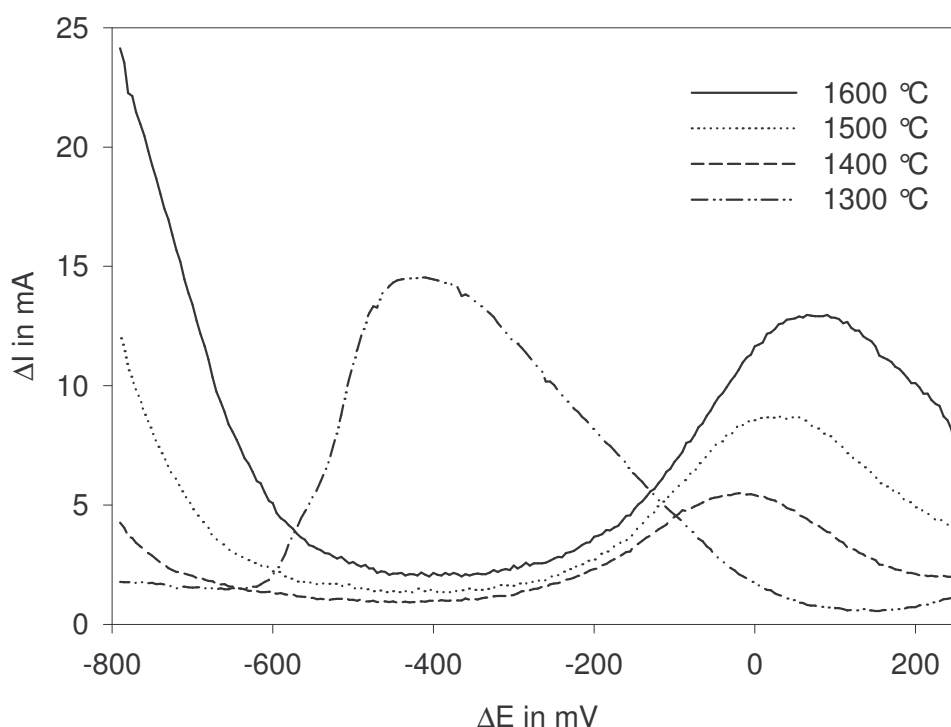


Abbildung 4.2.12: Square-Wave Voltammogramme der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $18,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 66,5 \text{ SiO}_2$ bei einer Stepzeit von 50 ms und verschiedenen Temperaturen.

Hier zeigt sich deutlich die Verschiebung des Peaks zu negativeren Peakpotentialen mit abnehmender Temperatur. Bei einer Temperatur von 1300 °C kann man deutlich eine leichte Deformation an der negativen Peakflanke erkennen. Eine weitere Temperaturniedrigung auf 1200 °C führt zu einer verhältnismäßig starken Verschiebung zu negativeren Potentialen unter Zunahme des Peakstroms und einer Ausbildung eines zweiten kleineren Peaks im Potentialbereich von +100 mV. Bei der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ sind diese Effekte noch stärker ausgeprägt (Abb. 4.2.13), wobei bereits bei 1300 °C der Peak schon massiv deformiert und unter Peakstromzunahme zu negativeren Potentialen verschoben ist. Desweiteren ist das Peakpotential bei unterschiedlichen Stepzeiten nicht konstant, sondern verschiebt sich unter Peakstromabnahme zu positiveren Potentialen (siehe Abbildung 4.2.14). Unter diesen Umständen lassen sich die Peaks nicht thermodynamisch bzw. kinetisch beschreiben. Hier liegt mit großer Wahrscheinlichkeit eine Kristallisation der Schmelze vor, welche zu drastischen Zusammensetzungsänderung der Restschmelze, welche noch neben den gebildeten Kristallen vorliegt, führt. Hier können sehr komplexe Elektrodenreaktionen entstehen, welche nicht



einfach nachzuvollziehen sind.

Abbildung 4.2.13: Square-Wave Voltammogramme der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ bei einer Stepzeit von 50 ms und verschiedenen Temperaturen.

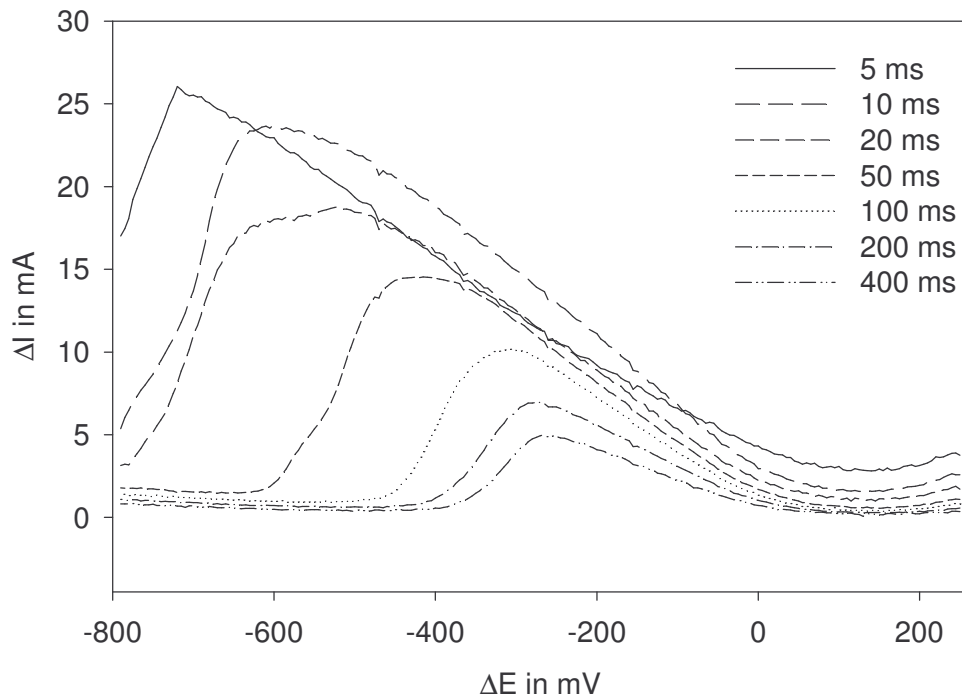


Abbildung 4.2.14: Square-Wave Voltammogramme der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ und verschiedenen Stepzeiten.

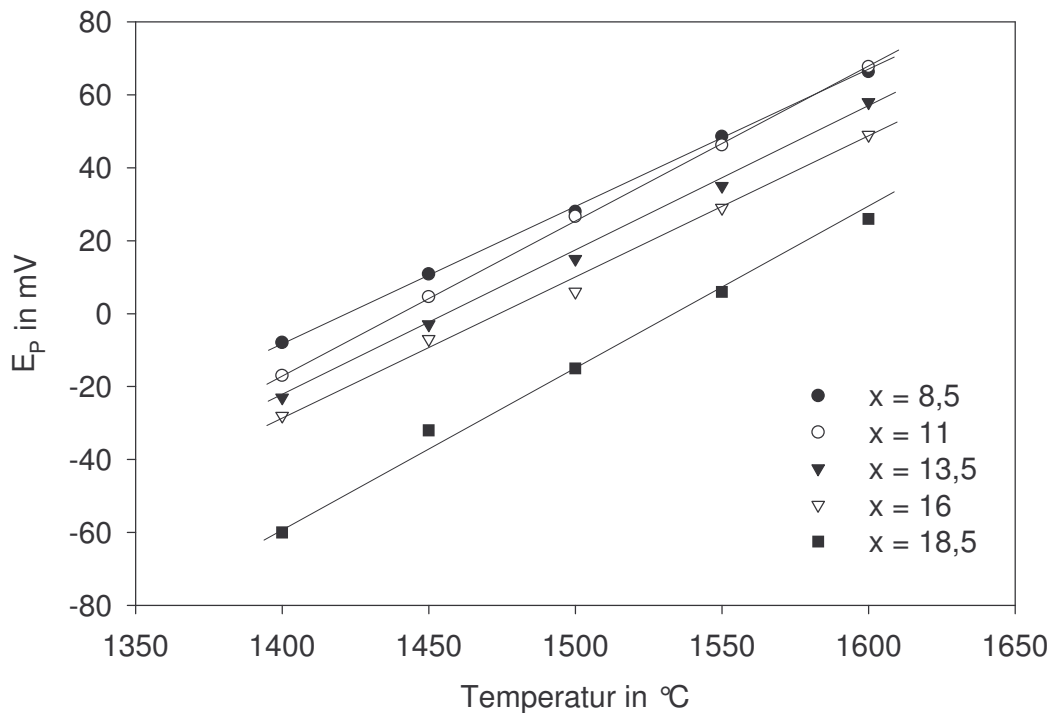


Abbildung 4.2.15: Peakpotentiale (Fehler $\pm 10 \text{ mV}$) der zinnhaltigen Schmelzen der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für alle Voltammogramme oberhalb einer Temperatur von 1400 °C, welche nicht durch eventuelle Kristallisationseffekte gestört sind, lassen sich nach Subtraktion des entsprechenden Grundglas-Voltammogramms und anschließender Simulation die in Abbildung 4.2.15 gezeigten Peakpotentiale ermitteln. Hier ist deutlich die lineare Verschiebung des Peakpotentials mit zunehmender Temperatur in Richtung positiverer Werte zu beobachten. Weiterhin kann man erkennen, dass mit zunehmendem Alkaligehalt die Peakpotentiale in Richtung niedrigerer Werte verschoben sind. Die größten Unterschiede sind im peralkalischen Bereich, d.h. $[\text{Li}_2\text{O}] > [\text{Al}_2\text{O}_3]$, zwischen der Schmelze mit 16 mol% Lithiumoxidgehalt und der Schmelze mit 18,5 mol% Lithiumoxidgehalt zu verzeichnen.

Die bei der Simulation der Voltammogramme erhaltenen Peakströme können, wie in Abbildung 4.2.16 gezeigt, als Funktion von $\tau^{-1/2}$ dargestellt werden. Für die Schmelze mit 18,5 mol% Li_2O -Gehalt ergibt sich bei einer Temperatur von 1400 °C im gesamten Stepzeitbereich ein nahezu linearer Verlauf der Funktion. Dieser Effekt korreliert sehr gut mit Gleichung (2.18). Bei höheren Temperaturen von 1500 und 1600 °C besteht diese Linearität nur oberhalb der Stepzeiten von 10 bzw. 20 ms.

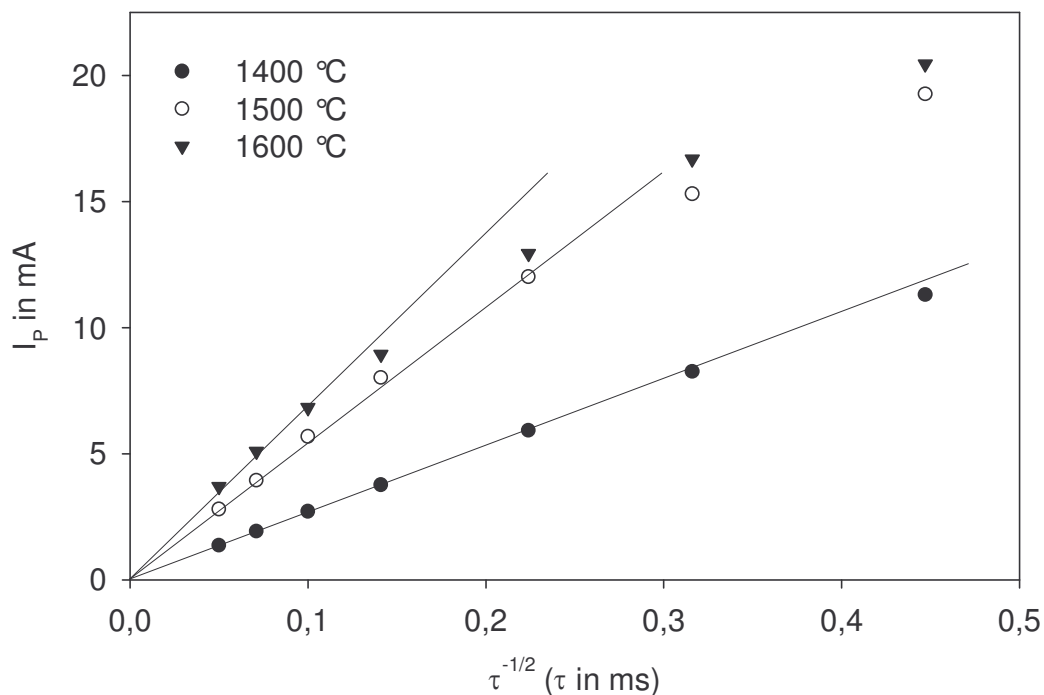


Abbildung 4.2.16: Funktion der gemessenen Peakströme in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$ bei der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung 18,5 Li_2O ·15 Al_2O_3 ·66,5 SiO_2 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Anhand der ermittelten Peakströme lassen sich, bei bekannter Konzentration des zu beobachteten polyvalenten Ions und der eingetauchten Arbeitselektrodenfläche, die Diffusionskoeffizienten D für die jeweilige Temperatur ermitteln. Aus der Darstellung der Funktion von $\log D$ in Abhängigkeit von $1/T$ können Aussagen über die Aktivierungsenergie nach Arrhenius getroffen werden.

4.2.3. Ergebnisse der Sauerstoffaktivitätsmessungen

Die Sauerstoffaktivitätsmessungen wurden im Temperaturbereich von ca. 1400 bis 1600 °C durchgeführt. Dabei konnten, wie in Abbildung 4.2.17 am Beispiel der Schmelze mit 13,5 mol% Lithiumoxidkonzentration gezeigt, Temperatur-Potential-Zeit-Diagramme aufgezeichnet werden.

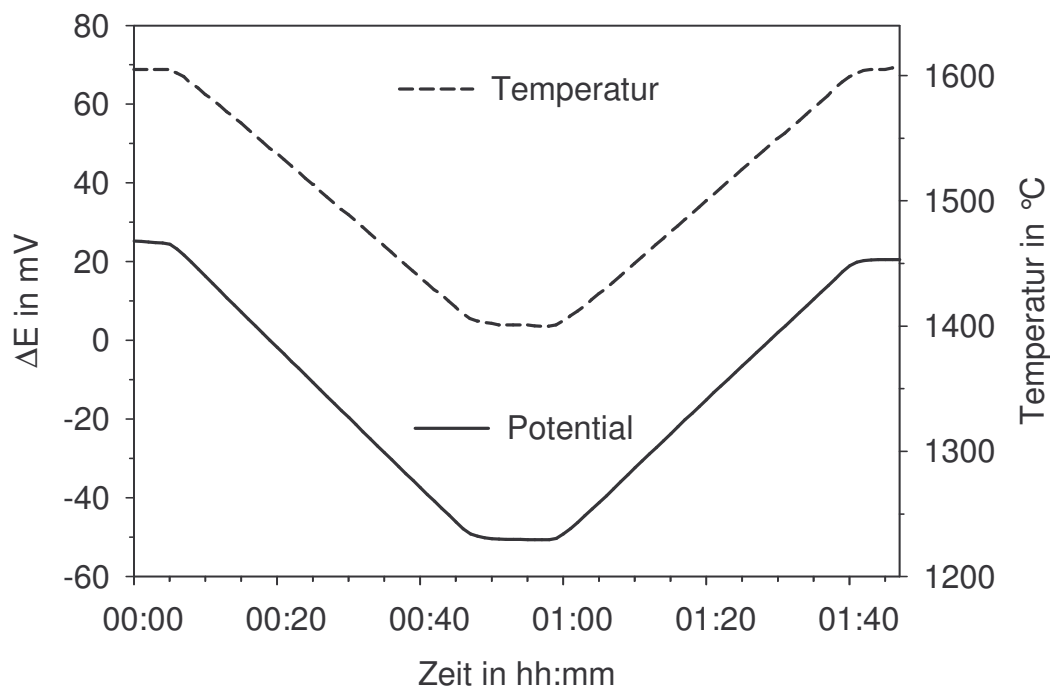


Abbildung 4.2.17: Temperatur-Potential-Zeit-Diagramm der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $13,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 71,5 \text{ SiO}_2$.

Die Darstellung des gemessenen Potentials in Abhängigkeit von der Temperatur der Schmelze zeigt einen linearen Verlauf, der anhand einer linearen Funktion simuliert werden kann (siehe Abbildung 4.2.18). Mit Hilfe von Gleichung 2.23 lassen sich die entsprechenden Sauerstoffaktivitäten in Abbildung 4.2.19 für alle Schmelzen darstellen. Hier zeigt sich bei den Schmelzen mit einer Li_2O -Konzentration von 8,5 bis 16 eine Zunahme der

Sauerstoffaktivität mit steigendem Alkaligehalt, wobei die Schmelze mit 18,5 mol% $[\text{Li}_2\text{O}]$ eine deutlich geringere Sauerstoffaktivität aufweist.

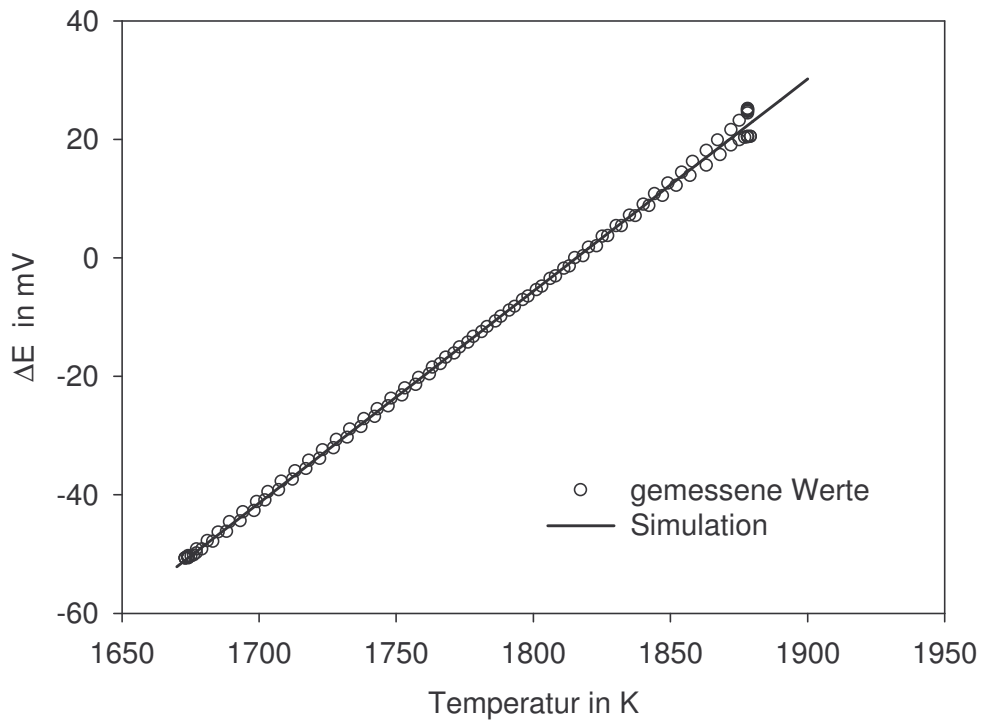


Abbildung 4.2.18: Differenzpotential in Abhängigkeit von der Temperatur der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $13,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 71,5 \text{ SiO}_2$.

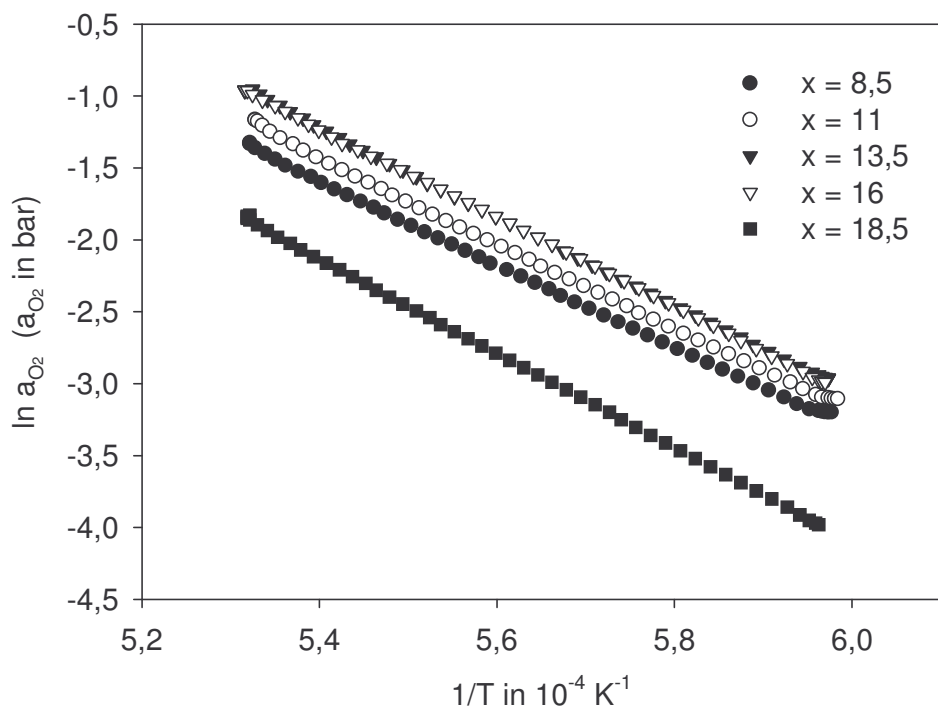


Abbildung 4.2.19: Logarithmierte Sauerstoffaktivitäten der zinnhaltigen Schmelzen der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit von $1/T$.

4.2.4. Diskussion der Ergebnisse der zinnhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen

Der bei der Impedanzspektroskopie und der Square-Wave Voltammetrie detektierte Redoxübergang kann eindeutig dem $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ -Übergang zugeordnet werden [67, 68]. Ein weiterer Übergang von beispielsweise $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$ konnte hier nicht gefunden werden.

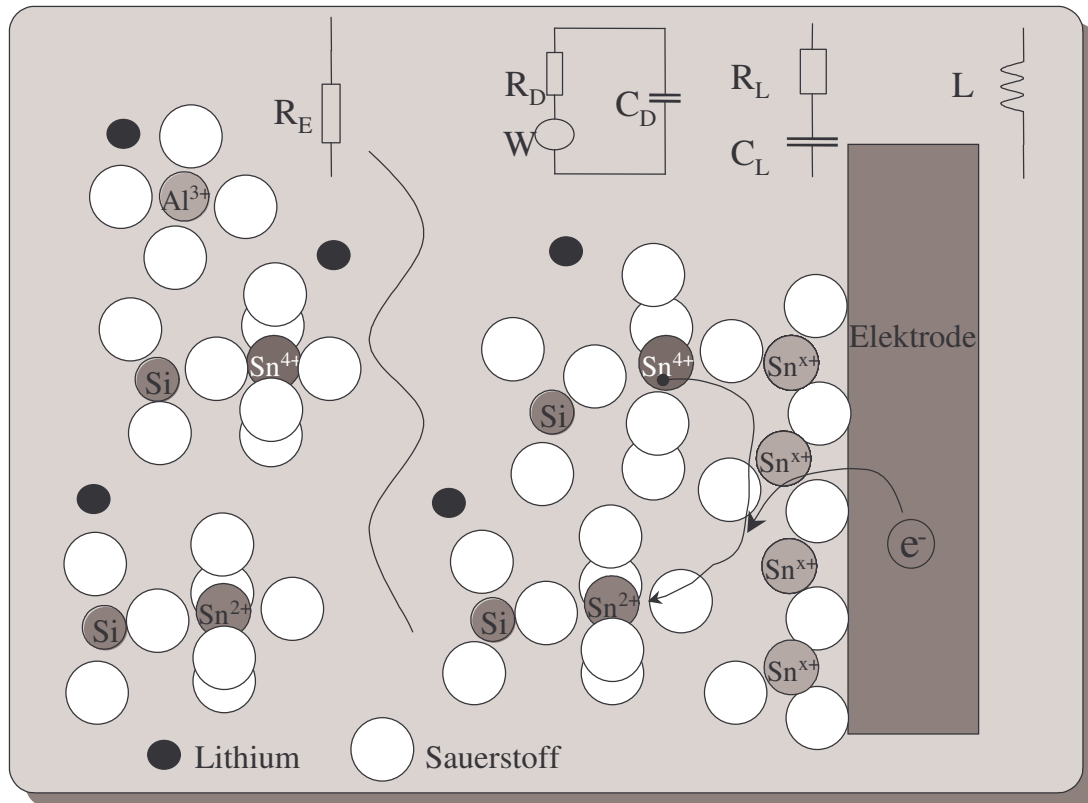


Abbildung 4.2.20: Vereinfachtes Schema der Elektrodenreaktion zinnhaltiger Schmelzen.

Aus dem im Abschnitt 4.2.1. verwendeten Ersatzschaltbild für Simulation der Impedanzspektren in Abbildung 4.2.2 [70], kann das in Abbildung 4.2.20 gezeigte vereinfachte Schema der möglichen Elektrodenreaktion formuliert werden. Dabei befindet sich jeweils Sn^{2+} und Sn^{4+} in einer Koordinationshülle in der Schmelze [68, 69]. Ein bestimmter Teil Sn^{4+} liegt aber auch in Elektrodennähe vor. Allerdings kann das Zinn, aufgrund seiner Koordinationshülle die Elektrode nicht direkt berühren. Bei Erreichen des Standardpotentials wird, durch die aus der Elektrode zugeführten Elektronen, Sn^{4+} zu Sn^{2+} reduziert. Dabei müssen die Elektronen durch die Koordinationshülle tunneln. Die Polarisation der Koordinationshülle wird dabei durch die Doppelschichtkapazität C_D und die Hinderung der Elektronen beim Phasenübergang durch den Durchtrittswiderstand R_D beschrieben. Durch Reduktion der Zinnspezies entsteht in Elektrodennähe ein Überschuss an Sn^{2+} und ein Mangel an Sn^{4+} , welcher durch Diffusionsvorgänge ausgeglichen wird. Die

Diffusion wird durch den Warburgparameter wiedergegeben. Weiterhin kommt es zu einer Ausbildung einer adsorbierten Schicht einer Zinnoxid-Spezies [67, 70], dessen Wertigkeit hier nicht geklärt werden kann. Die elektrischen Effekte dieser Schicht werden mit Hilfe der Schaltelemente R_L und C_L beschrieben.

Die Darstellung der ermittelten Standardpotentiale der impedanzspektroskopischen Messungen am Minimum des Warburgparameters bzw. der entsprechenden Peakpotentiale der Square-Wave voltammetrischen Untersuchungen in Abhängigkeit von der Lithiumoxidkonzentration in Abbildung 4.2.21 zeigt deutlich, dass die Werte bei den Schmelzen mit 8,5; 11 und 13,5 mol% Li_2O , welche sich im peralumischen Bereich befinden, d.h. $[\text{Li}_2\text{O}] < [\text{Al}_2\text{O}_3]$, in den Fehlergrenzen konstant sind. Die Standardpotentiale der beiden Schmelzen mit 16 und 18,5 mol% Li_2O , welche sich im peralkalischen Bereich befinden, d.h. $[\text{Li}_2\text{O}] > [\text{Al}_2\text{O}_3]$, weisen einen deutlichen Trend hin zu kleineren Werten auf. Allerdings zeigt das impedanzspektroskopisch ermittelte Potential der Schmelze mit 16 mol% Lithiumoxid einen stark negativ verschobenen Wert.

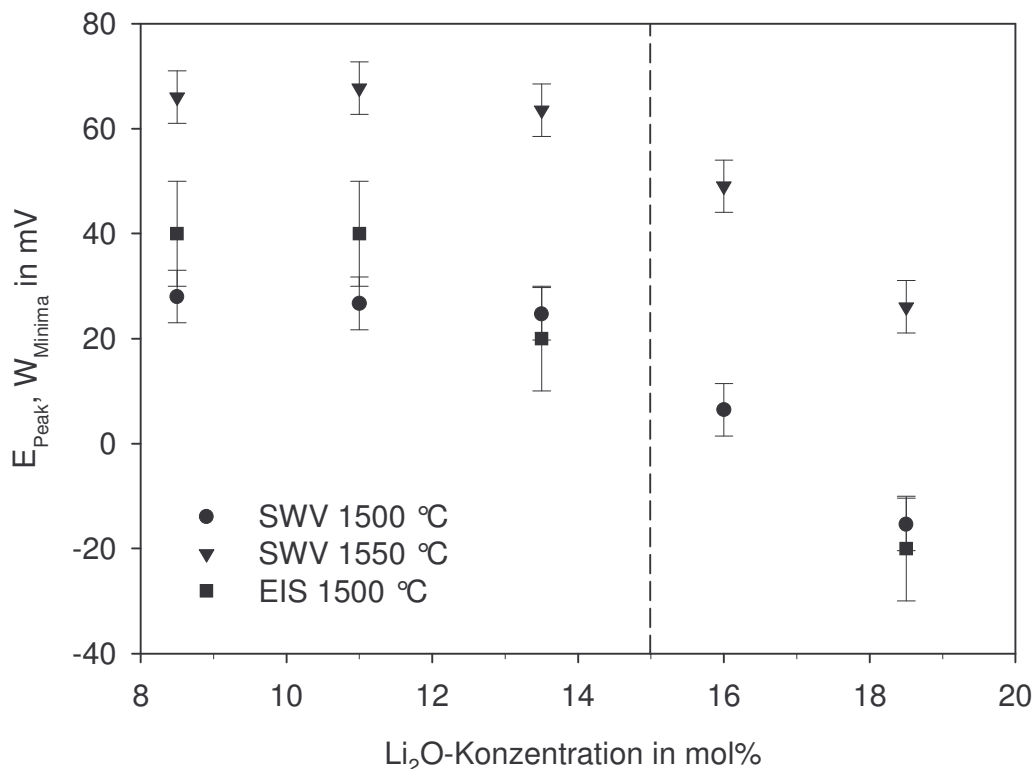


Abbildung 4.2.21: Standardpotentiale aus den impedanzspektroskopischen bzw. Square-Wave voltammetrischen Messungen in Abhängigkeit der Li_2O -Konzentration bei einer Temperatur von 1500 bzw. 1500 und 1550 °C.

Die positiven Peakpotentiale in Referenz zur Zirkoniumoxid-Luft-Elektrode im peralumischen Bereich zeigen, dass in den an Luft erschmolzenen Proben bei einer Temperatur von 1550 bzw. 1500 °C Zinn hauptsächlich als Sn^{2+} vorkommt.

Die Abhängigkeit des Peakpotentials vom Alkaligehalt bzw. vom Verhältnis der Alkalikonzentration zur Aluminiumkonzentration ist vor allem auf den strukturellen Einbau der Zinnionen in die Glasmatrix zurückzuführen. Hier kommen die gleichen Strukturüberlegungen zum Einbau des Aluminiums in Betracht, die auch schon im Kapitel 4.1.4 für den Einbau der Eisenionen gemacht wurden. Dabei liegen die Aluminiumionen im peralkalischem Bereich, aufgrund einer ausreichenden Anzahl an Alkaliionen, in tetraedrischer Koordination vor. Im peralumischen Bereich sowie bei $[\text{Li}_2\text{O}]=[\text{Al}_2\text{O}_3]$ wird eine Stabilisierung des überschüssigen Aluminiums anhand von Clusterbildung und den Einbau in oktaedrischer Koordination diskutiert.

Der Einbau von Sn^{4+} -Ionen erfolgt nach [68, 71, 72, 73] in oktaedrischer Koordination, während die Sn^{2+} -Ionen nicht nur als Netzwerkwandler, sondern auch als Netzwerkbildner oder Zwischenoxid eingebaut werden können [67, 71, 74, 75]. Die im peralkalischem Bereich mit zunehmender Alkaliionenkonzentration sich zu negativeren Werten verschiebenden Peakpotentiale, zeigen eine Stabilisierung von Sn^{4+} in oktaedrischer Koordination an [76]. Hier stehen genügend Kationen für den Einbau von tetraedrischem Al^{3+} und oktaedrischen Sn^{4+} zur Verfügung.

Im peralumischen Bereich sowie bei $[\text{Li}_2\text{O}]=[\text{Al}_2\text{O}_3]$, werden die Alkaliionen hauptsächlich für den Einbau des tetraedrischen Al^{3+} verwendet. Das hat eine Destabilisierung von Sn^{4+} und so eine Verschiebung des Redoxverhältnisses in Richtung von Sn^{2+} zur Folge. Der weitere konstante Verlauf der Peakpotentiale im peralumischen Bereich weist darauf hin, dass oktaedrisch eingebautes Al^{3+} oktaedrisch koordiniertes Sn^{4+} , im Gegensatz zu den im Kapitel 4.1.4 beim Einbau von tetraedrischem Fe^{3+} gemachten Beobachtungen, nicht stabilisieren kann. Ein solches Verhalten konnte bereits in Alkali-Erdalkali-Silicat-Schmelzen beobachtet werden [67].

Die thermodynamischen Daten aus den Messungen der Square-Wave Voltammetrie und Impedanzspektroskopie sind in Tabelle 4.2.1 dargestellt und zeigen, dass die Peakpotentiale der impedanzspektroskopischen Messungen leicht negativ verschoben sind. Der deutlich negativere Wert der Schmelze mit 16 mol% Lithiumoxidgehalt aus der Impedanzspektroskopie kann hier nicht erklärt werden. Aus diesem Grund erfolgte hier keine Berechnung der thermodynamischen Größen.

Tabelle 4.2.1: Thermodynamische Größen für $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ -Übergang bei 1500 °C aus Square-Wave voltammetrischen (SWV) und impedanzspektroskopischen Messungen (EIS) (Fehler $\pm 10\%$).

Li ₂ O-Gehalt in mol%	ΔH^0 in kJ/mol		ΔS^0 in J/mol*K		E_p in mV bei T = 1500 °C		$\log C_{\text{ox}}/C_{\text{red}}$ im GG mit Luft bei T = 1500 °C	
	SWV	EIS	SWV	EIS	SWV	EIS	SWV	EIS
8,5	133	177	71	94	28	25	-0,16	-0,14
11	152	184	82	94	27	-7	-0,15	0,04
13,5	147	187	78	96	15	-22	-0,09	0,13
16	142	-	74	-	6	-66	-0,03	-
18,5	162	153	83	77	-15	-25	0,09	0,14

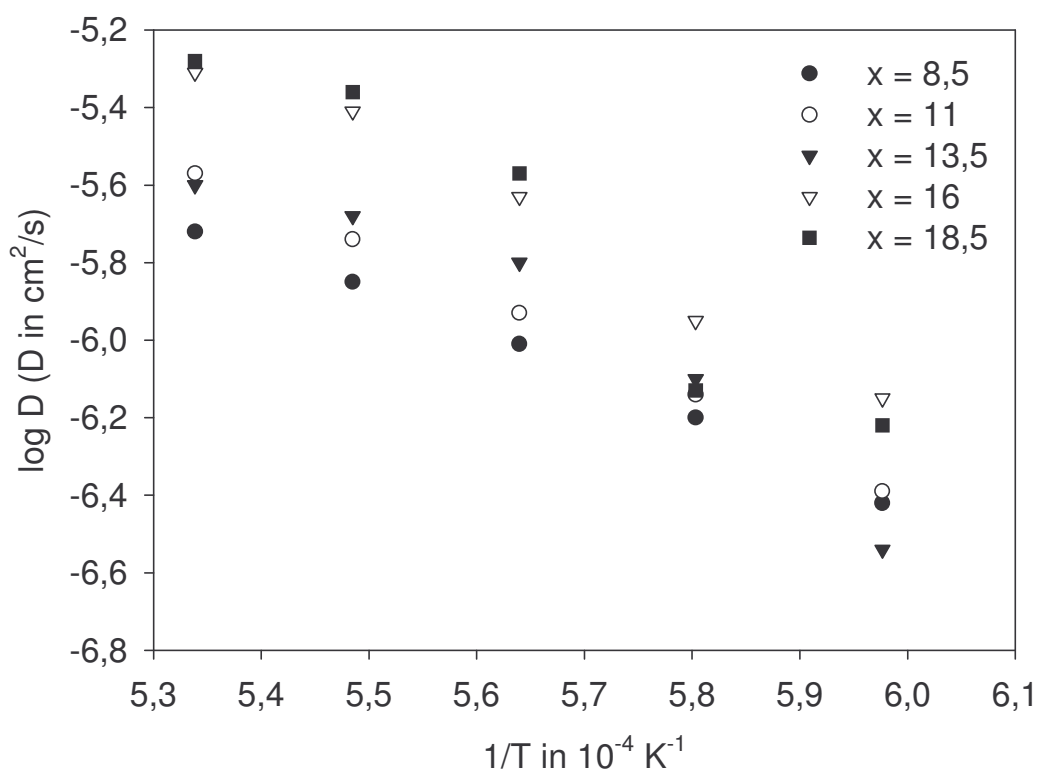


Abbildung 4.2.22: Diffusionskoeffizienten der Zinnionen in Abhängigkeit von $1/T$ aus den Square-Wave voltammetrischen Messungen.

Die im Abschnitt 4.2.3 in Abbildung 4.2.19 dargestellten Sauerstoffaktivitäten weisen mit zunehmender Temperatur eine Vergrößerung der Sauerstoffaktivität auf. Bei einer Sauerstoffaktivität von 1 bar, würde es dann zur Ausscheidung von gasförmigem Sauerstoff in Form von Blasen kommen. Somit lässt sich anhand der in Abbildung 4.2.18 gezeigten

linearen Regression ein Wert für eine Sauerstoffaktivität von 1 bar interpolieren und so eine Blasenbildungstemperatur bestimmen. Diese sind mit den nach Gleichung 2.22, berechneten Standardenthalpien in Tabelle 4.2.2 dargestellt. Die so ermittelten Standardenthalpien weisen geringere Werte, als die aus der Square-Wave Voltammetrie auf, welche aber noch in der gleichen Größenordnung liegen.

Tabelle 4.2.2: Standardenthalpien (Fehler $\pm 10\%$) für $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ -Übergang bei $1500\text{ }^\circ\text{C}$ nach Gleichung 2.22 aus der Sauerstoffaktivitätsmessung und Temperatur für $a_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$.

Li_2O -Gehalt in mol%	ΔH^0 in kJ/mol	T in $^\circ\text{C}$ bei $a_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$
8,5	120	1797
11	116	1775
13,5	123	1731
16	128	1717
18,5	148	1845

Tabelle 4.2.3: Diffusion von Zinn: Aktivierungsenergie E_A , präexponentieller Faktor D_0 und Diffusionskoeffizient der zinnhaltigen Schmelzen (Fehler $\pm 10\%$).

Li_2O -Gehalt in mol%	E_A in kJ/mol	D_0 in cm^2/s	$\log D$ (D in cm^2/s) bei $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$
8,5	210	-1,16	-5,85
11	245	1,09	-5,74
13,5	206	-1,11	-5,68
16	252	1,37	-5,41
18,5	282	1,78	-5,36

Die in Abbildung 4.2.22 dargestellten Diffusionskoeffizienten konnten anhand der separierten Peakströme der Square-Wave voltammetrischen Messungen und Gleichung (2.18) ermittelt werden. Diese zeigen einen nahezu linearen Verlauf in Abhängigkeit von $1/T$, welche eine Berechnung der Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS zulässt. Die dafür bestimmten Werte werden in Tabelle 4.2.3 gezeigt. Hier kann man einen steigenden Trend der Aktivierungsenergien im peralkalischem Bereich mit zunehmenden Alkaligehalt feststellen. Was sich als ein weiterer Hinweis auf die stabilisierende Wirkung von Alkali-Kationen auf den Einbau von Sn^{4+} darstellt. Die kontinuierliche Zunahme der Diffusionskoeffizienten bei

8,5 mol% bis 18,5 mol% $[\text{Li}_2\text{O}]$ bei einer Temperatur von 1500 °C ist auf die abnehmende Viskosität der Schmelze zurückzuführen.

Mit Hilfe der separierten Werte für die Schaltelemente C_L und R_L , kann mit Gleichung (4.1) eine Resonanzfrequenz f_R für dieses R-C-Glied und so der adsorbierten Schicht bestimmt werden.

$$f_R = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_L \cdot C_L} \quad (4.1)$$

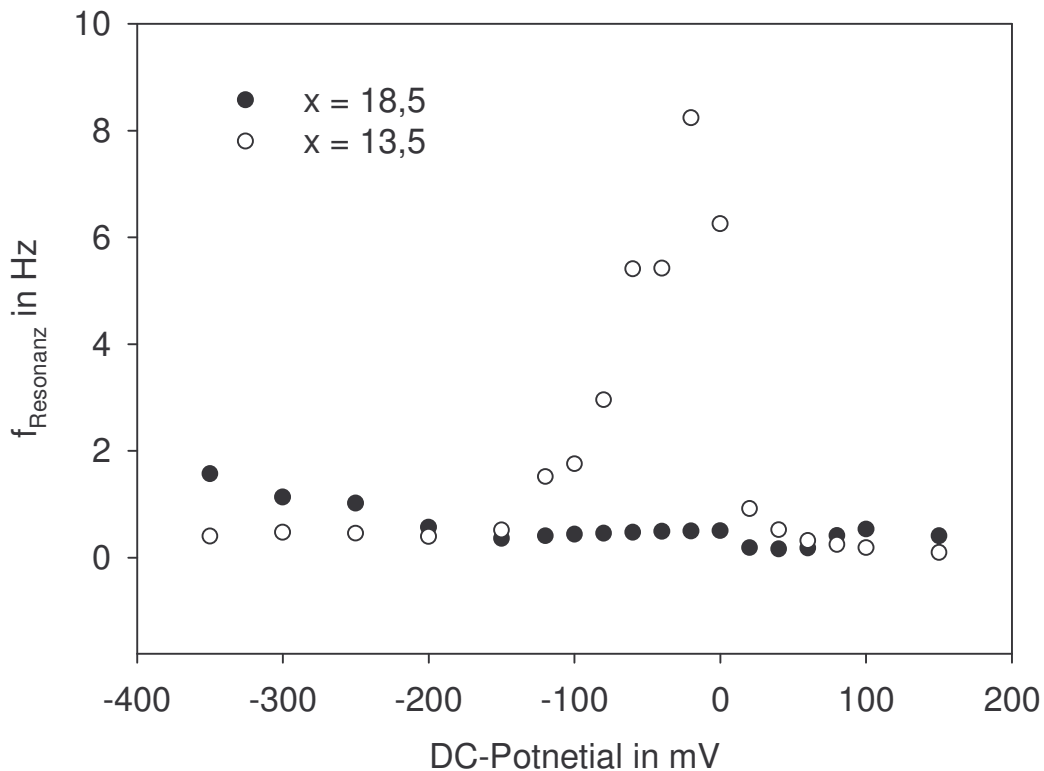


Abbildung 4.2.23: Berechnete Resonanzfrequenzen der adsorbierten Schicht in Abhängigkeit vom angelegten DC-Potential für die zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{SiO}_2$.

Die so ermittelten Resonanzfrequenzen sind in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential für die Beispiele der zinnhaltigen Schmelzen mit 13,5 und 18,5 mol% Lithiumoxidgehalt in Abbildung 4.2.23 dargestellt und bewegen sich meist im Bereich von 0,3 - 1 Hz. Allerdings sind bei der Schmelze mit 13,5 mol% $[\text{Li}_2\text{O}]$ auch Werte bis ca. 8 Hz zu verzeichnen. Im Vergleich dazu entsprechen die, bei der Square-Wave Voltammetrie verwendeten Stepzeiten 5, 10, 20, 50, 100, 200 bzw. 400 ms, einer Frequenz von 100, 50, 25,

10, 5, 2,5 bzw. 1,25 Hz. Man kann nun davon ausgehen, dass bei einer Übereinstimmung der Resonanzfrequenz der adsorbierten Schicht mit dem Frequenzbereich der, in der Square-Wave Voltammetrie verwendeten Stepzeiten, ein Effekt in den Voltammogrammen zu beobachten ist. Allerdings liegen die hier ermittelten Resonanzfrequenzen meist zu niedrig. Die am Beispiel der Schmelze mit 13,5 mol% Lithiumoxidgehalt festgestellten höheren Resonanzfrequenzen, liegen im Bereich der Square-Wave Voltammetrie. Allerdings treten diese im Potentialbereich des $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ Redoxüberganges auf und könnten so von diesem überlagert werden. Damit ließe sich erklären, dass die Effekte der adsorbierten Schicht bei den Square-Wave voltammetrischen Messungen, welche von D. Benne [67] in Natriumsilicat-Schmelzen beobachtet wurden, hier nicht auftreten.

4.3. Ergebnisse und Diskussion der Messungen schwefelhaltiger Lithiumalumosilicat-Schmelzen

4.3.1. Ergebnisse impedanzspektroskopischer Messungen

Die impedanzspektroskopischen Messungen der zinnhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen wurden bei 19 verschiedenen Gleichspannungspotentialen im Bereich von 0 mV bis -800 mV, bei einer Wechselspannungsamplitude von 20 mV im Frequenzbereich von 100 kHz bis 50 mHz bei unterschiedlichen Temperaturen von 1350 bis 1550 °C durchgeführt. Dabei konnten die in Abbildung 4.3.1 am Beispiel der Schmelze mit 16 mol% Li₂O-Gehalt bei einer Temperatur von 1500 °C gezeigten Impedanzspektren erhalten werden.

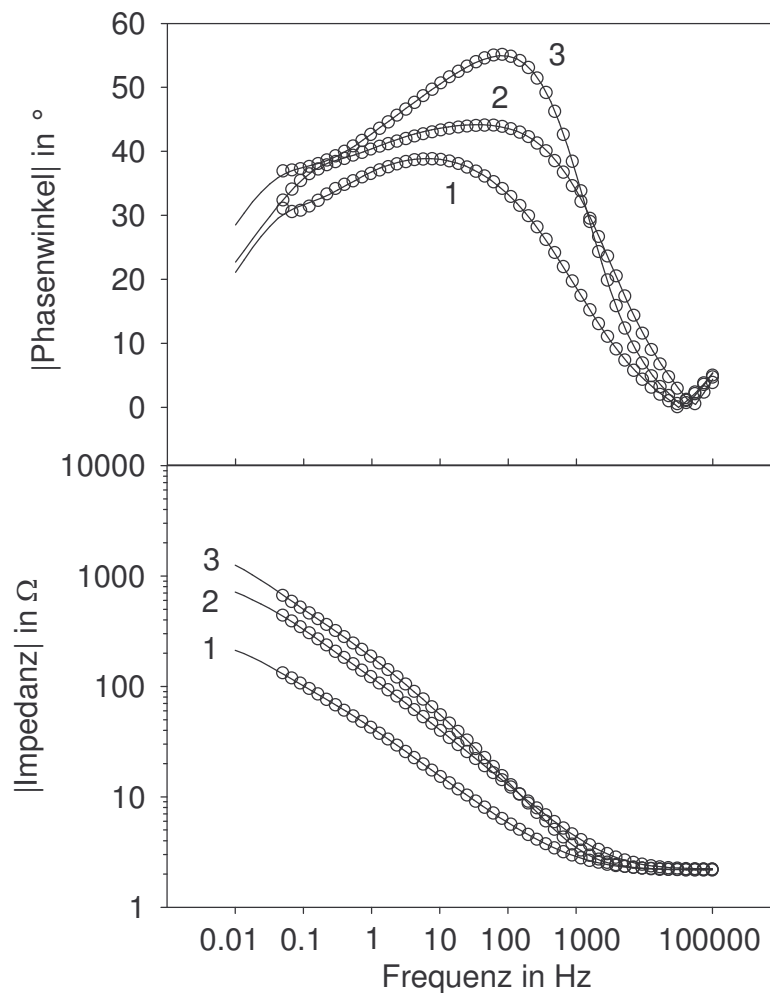


Abbildung 4.3.1: In einer schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung 16 Li₂O·15 Al₂O₃·69 SiO₂ bei einer Temperatur von 1500 °C aufgenommene Impedanzspektren bei unterschiedlichen Gleichspannungspotentialen. Kurve 1: -700 mV, Kurve 2: -300 mV, Kurve 3: 0 mV und durchgezogene Linien: jeweilige Simulation.

Durch Beschränkung des Messbereichs im langwelligen Teil von 10 mHz auf 50 mHz, konnte die Messzeit auf ein Drittel verkürzt werden. Die Spektren zeigen jeweils den Betrag der Impedanz sowie den Betrag, des dazu gehörigen Phasenwinkels. Bei Kurve 1 mit einem Gleichspannungspotential von -700 mV nimmt der Betrag der Impedanz mit steigender Frequenz stetig ab. Der Phasenwinkel zeigt bis zu einer Frequenz von ca. 30 kHz einen negativen Wert und darüber wird er positiv. Bei einer Frequenz von 50 mHz beträgt der Phasenwinkel -31° und sinkt mit zunehmender Frequenz auf -39° bei ca. 7 Hz. Bei einem Gleichspannungspotential von -300 mV besitzt die Kurve des Phasenwinkels einen deutlich veränderten Verlauf im Vergleich zu der bei -700 mV. Hier sind die Werte des Phasenwinkels bis zu einer Frequenz von 50 kHz negativ und darüber werden sie ebenfalls positiv. Der Betrag des Phasenwinkels zeigt ein Maximum bei ca. 45 Hz. Der Betrag der Impedanz ist bei 50 mHz ca. 440Ω , wobei sie bei einem Gleichspannungspotential von -700 mV einen kleineren Wert von etwa 130Ω annimmt. Hingegen wird eine Impedanz von 660Ω bei einem Gleichspannungspotential von 0 mV erreicht. Hier besitzt der Betrag des Phasenwinkels ein Maximum bei ca. 82 Hz. Kurve 1 und 3 zeigen im langwelligen Bereich leichte Anzeichen einer Schulter. Der Versuch die Spektren mit dem einfachen Ersatzschaltbild, welches in Kapitel 2.2. und Abbildung 4.2.2 beschrieben ist, zu simulieren, führte nicht zu einem befriedigenden Ergebnis. Hier konnten mit Hilfe des Ersatzschaltbildes in Abbildung 4.1.2, welches bereits im Abschnitt 4.1. bei den Untersuchungen der zinnhaltigen Schmelzen verwendet wurde, weitaus kleinere Fehler bei der Simulation erzielt werden. Die dabei separierten Warburgparameter sind für die schwefelhaltige Schmelze mit 16 mol% Li_2O -Gehalt in Abbildung 4.3.2 dargestellt. Hier ist deutlich ein lokales Minimum im Potentialbereich von -300 mV bis -200 mV zu erkennen, welches sich mit zunehmender Temperatur mit kleiner werdenden Werten in Richtung positiverer Potentiale verschiebt. Im Potentialbereich unterhalb von -500 mV, kommt es erneut zu einer starken Verkleinerung des Warburgparameters, welche auf die Reduktion des Silicatnetzwerkes zurückzuführen ist.

Die separierten Warburgparameter der schwefelhaltigen Schmelze mit einem Lithiumoxidgehalt von 13,5 mol% zeigen, wie in Abbildung 4.3.3 zu erkennen, ähnliche Effekte. Hingegen ist bei den Warburgparametern der Schmelze mit 11 mol% Lithiumoxidgehalt in Abbildung 4.3.4 nur bei einer Temperatur von 1350°C ein lokales Minimum auszumachen. Bei den höheren Temperaturen zeigt sich nur die Reduktion des Silicatnetzwerkes im negativen Potentialbereich unterhalb von -500 mV als Verringerung der Warburgparameter bzw. der Verlauf der im positiveren Potentialbereich lässt keine Bestimmung eines lokalen Minimums zu.

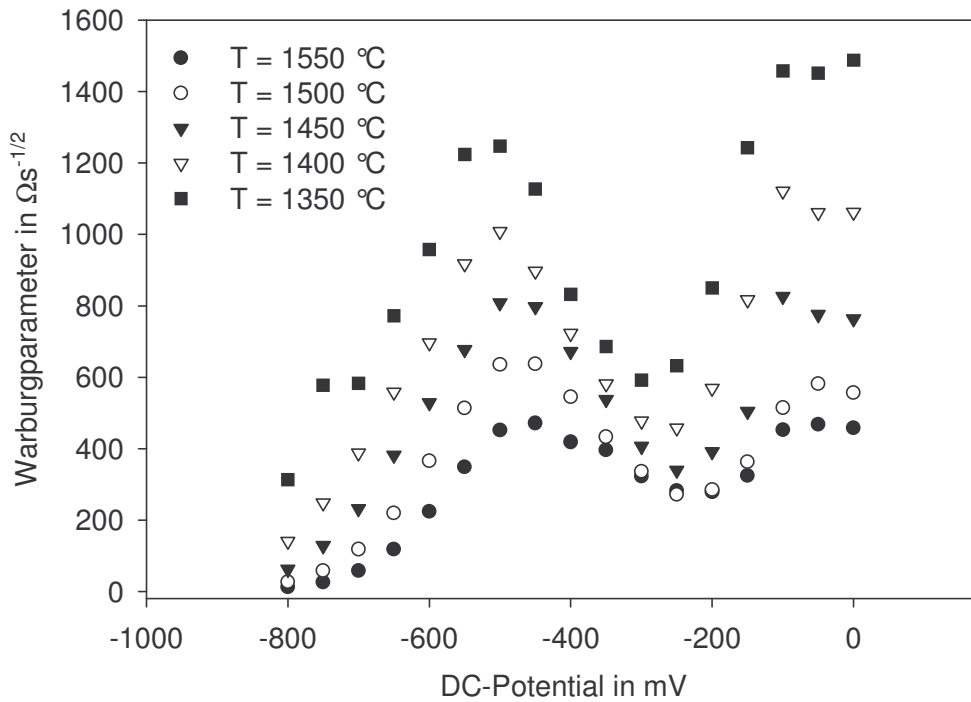


Abbildung 4.3.2: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{SiO}_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

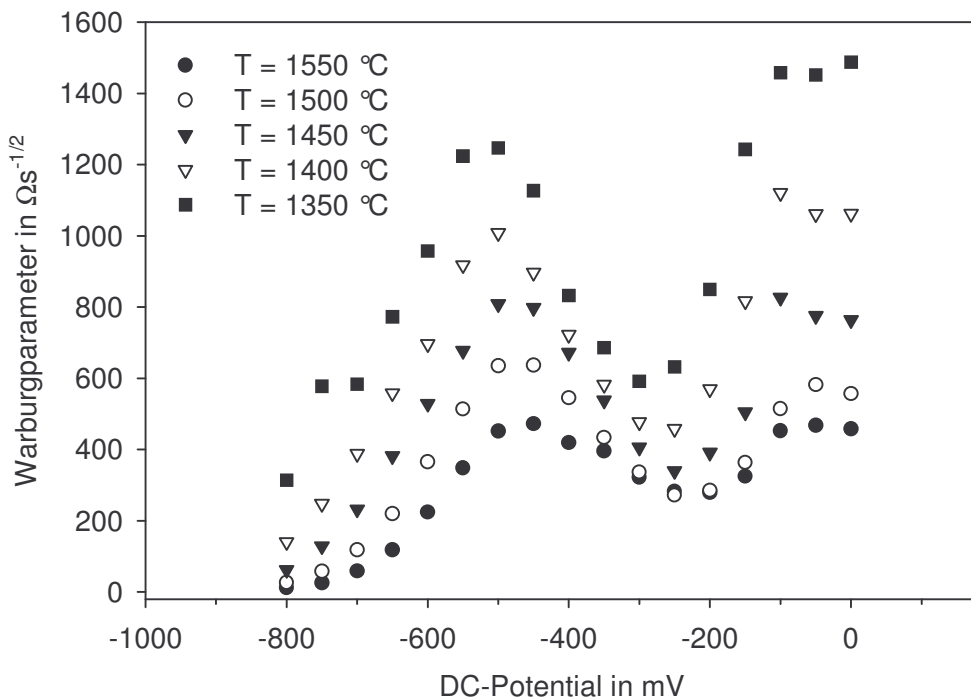


Abbildung 4.3.3: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $13,5 \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 71,5 \text{SiO}_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

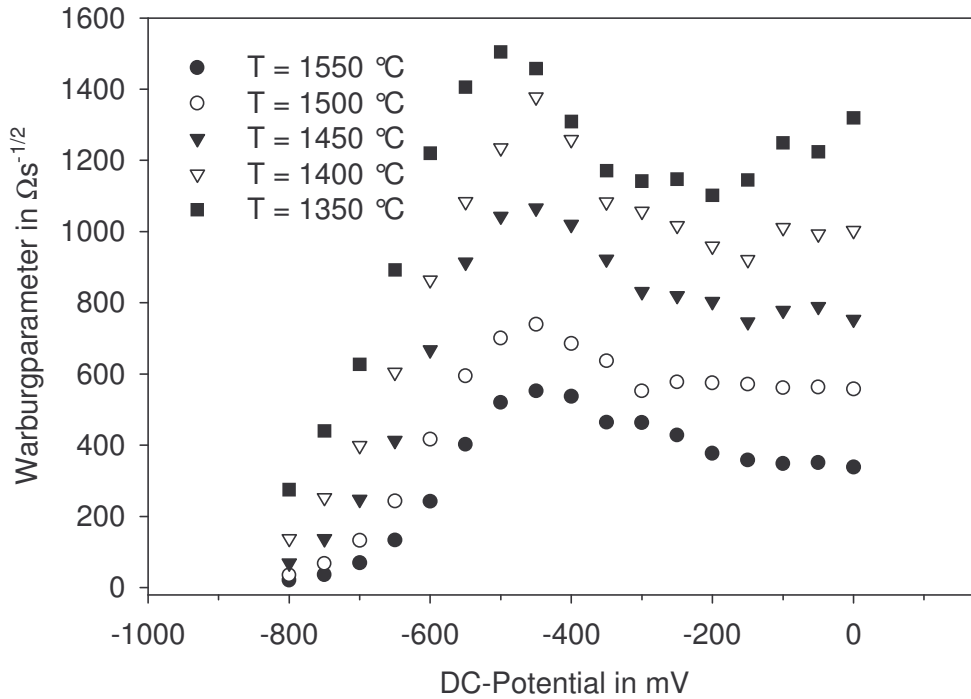


Abbildung 4.3.4: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{SiO}_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

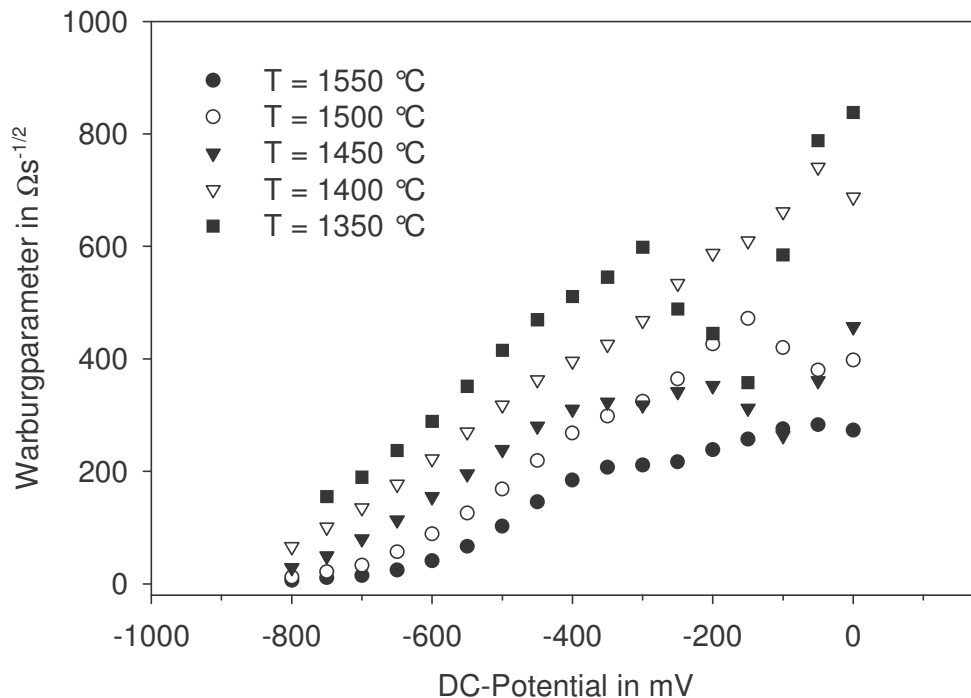


Abbildung 4.3.5: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $8,5 \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 76,5 \text{SiO}_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

Bei der Schmelze mit 8,5 mol% $[\text{Li}_2\text{O}]$ kann man einen nahezu linearen Verlauf der Warburgparameter mit negativeren Potentialen zu kleineren Werten erkennen (Abbildung 4.3.5). Allerdings zeigen die Werte bei den Temperaturen 1350 °C, 1450 °C und 1500 °C oberhalb von -300 mV gewisse Abweichungen in Richtung kleinerer Warburgparameter.

Bei den Schmelzen, welche eindeutig lokale Minima des Warburgparameters aufweisen, wurde wie bereits bei den eisen- und zinnhaltigen Schmelzen, dieses anhand einer polynomischen Simulation 4. Grades bestimmt. Die Verwendung der BUTLER-VOLLMER-Gleichung unter Annahme eines 2-Elektronen-Übergangs bringt auch hier, wie Abbildung 4.3.6 zu erkennen, nicht die gewünschten Ergebnisse.

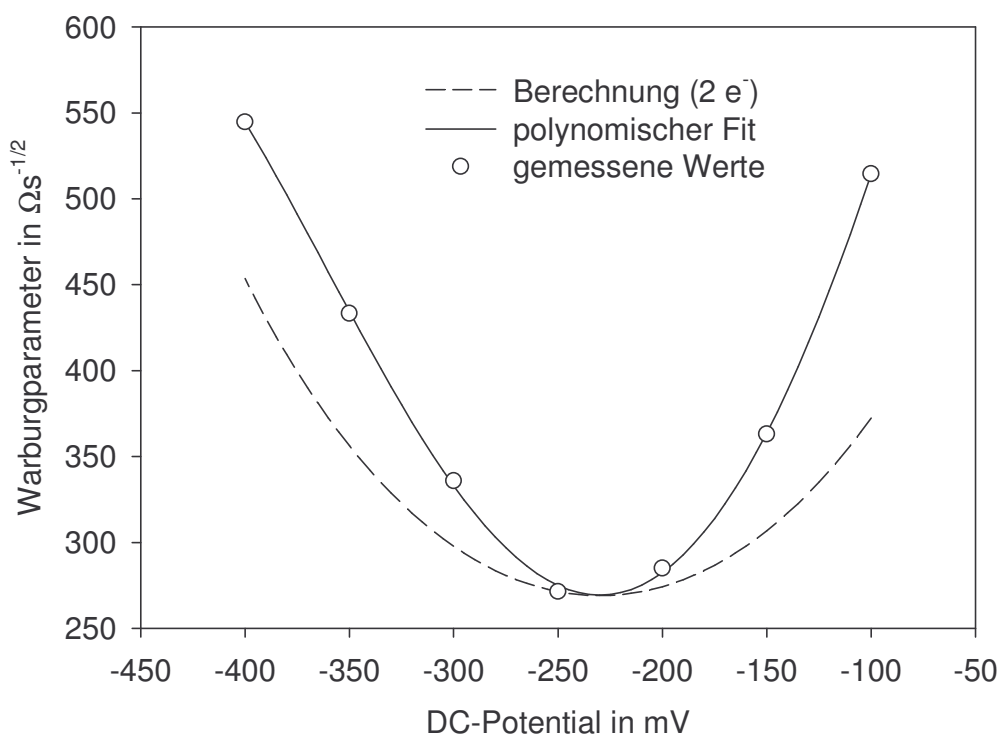


Abbildung 4.3.6: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential und Berechnung anhand BUTLER-VOLLMER-Gleichung bzw. polynomischer Funktion 4. Grades der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{SiO}_2$ bei einer Temperaturen von 1500 °C.

Die separierten und normierten Elektrolytwiderstände (siehe auch Kapitel 4.1.1 und 4.2.1) der schwefelhaltigen Schmelzen zeigen bei einer Temperatur von 1500 °C in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential ebenfalls wie bei den eisen- und zinnhaltigen Schmelzen, nahezu konstante Werte. Wobei, bei den Schmelzen mit 8,5 und 13,5 mol% Lithiumoxidgehalt im Bereich von -350 bis -700 mV, relativ starke Abweichungen bestehen (Abbildung 4.3.7). Die entsprechenden gemittelten und logarithmierten Werte sind mit denen

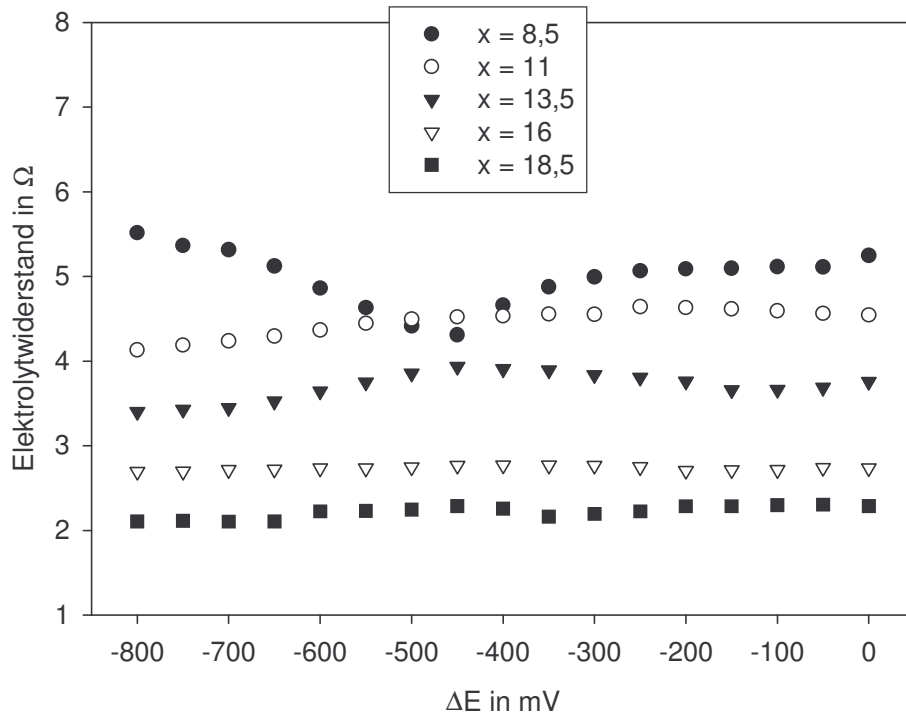


Abbildung 4.3.7: Separierte und normierte Elektrolytwiderstände der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

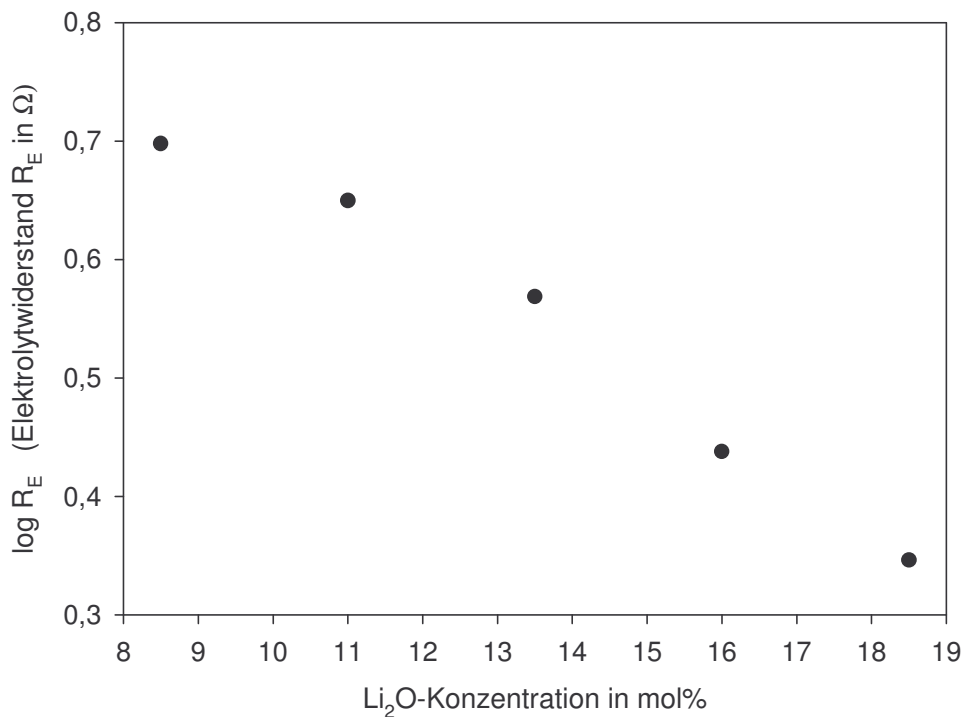


Abbildung 4.3.8: Gemittelte logarithmierte Elektrolytwiderstände der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

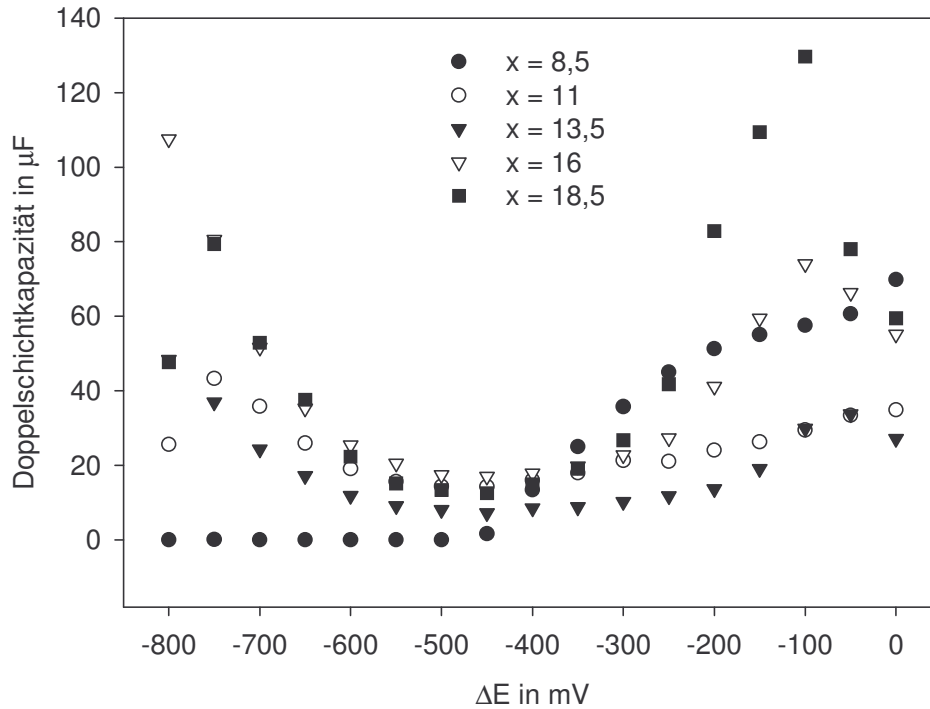


Abbildung 4.3.9: Doppelschichtkapazität C_D der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

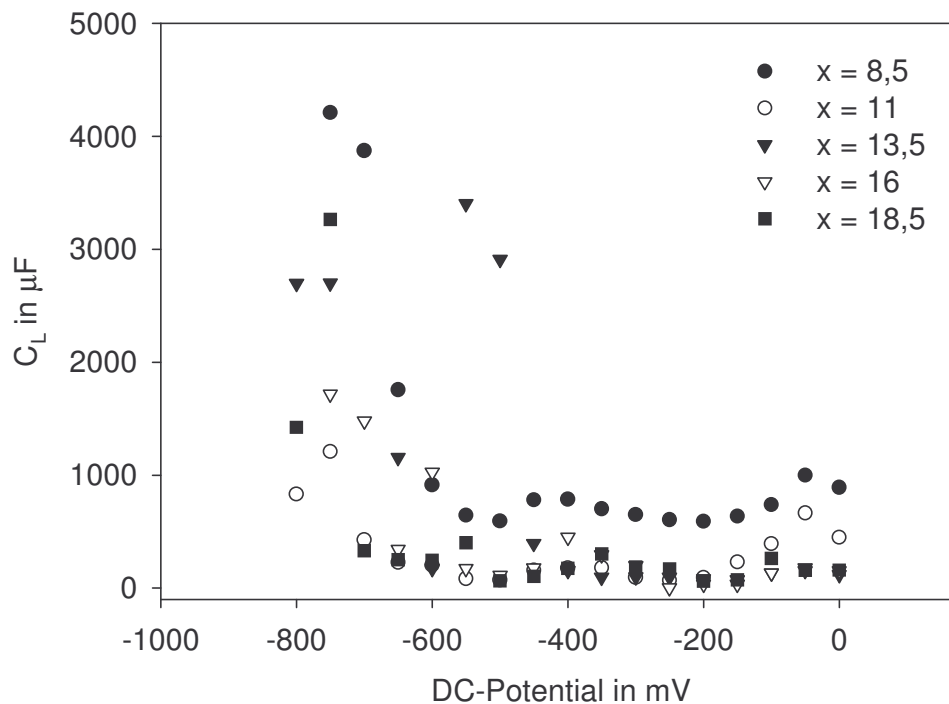


Abbildung 4.3.10: Kapazität der adsorbierten Schicht C_L der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

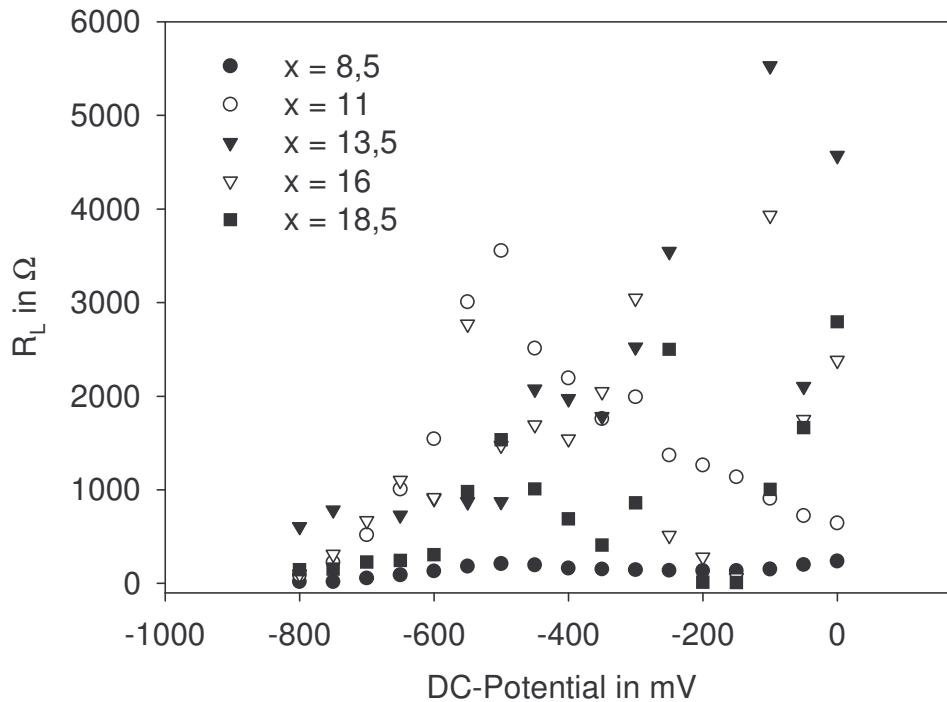


Abbildung 4.3.11: Widerstand der adsorbierten Schicht R_L der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

der eisen- und zinnhaltigen Schmelzen vergleichbar. Auch hier kann ein linearer Verlauf in Abhängigkeit von der Li_2O -Konzentration in Abbildung 4.3.7 festgestellt werden. Die in Abbildung 4.3.9 dargestellten Doppelschichtkapazitäten zeigen für alle Schmelzzusammensetzungen minimale Werte bei ca. -450 mV . Nur bei der Schmelze mit $8,5 \text{ mol\% } [\text{Li}_2\text{O}]$ sinken die im Bereich von 0 bis -450 mV und unterhalb diesen Potentials bleiben sie etwa konstant auf dem minimalen Wert.

Die entsprechenden Schaltelemente der adsorbierten Schicht C_L und R_L sind für eine Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Abbildungen 4.3.10 und 4.3.11 dargestellt. Für die Kapazität C_L ergeben sich im Bereich von -400 mV bis 0 mV nahezu konstante Werte bei allen Schmelzzusammensetzungen, unterhalb einer Kapazität von 1 mF . Im negativeren Bereich steigen die Kapazitäten bis zu $4,5 \text{ mF}$ an. Die Werte des Widerstandes R_L zeigen bei der Schmelze mit $8,5 \text{ mol\% } [\text{Li}_2\text{O}]$ einen konstanten Verlauf, d.h. sind unabhängig vom angelegten Gleichspannungspotential. Bei der Schmelze mit 11 mol\% Lithiumoxidgehalt zeichnet sich ein maximaler Wert von $3\text{-}4 \text{ k}\Omega$ im Potentialbereich um -500 mV ab. Wobei man einen ähnlichen Effekt im Potentialbereich um -100 mV mit Werten von etwa $5\text{-}6 \text{ k}\Omega$ bei der Schmelze mit $13,5 \text{ mol\%}$ Lithiumoxidgehalt, beobachten kann. Für die Schmelzen mit 16 und $18,5 \text{ mol\% } [\text{Li}_2\text{O}]$ zeichnet sich für R_L im Potentialbereich von -400 bis 0 mV ein Zick-

Zack-Verlauf mit maximalen Werten um $4 \text{ k}\Omega$ ab. Diese sinken dann unterhalb von -400 mV kontinuierlich unter $1 \text{ k}\Omega$.

4.3.2. Ergebnisse Square-Wave voltammetrischer Messungen

Die Square-Wave voltammetrischen Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von $1300 - 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Stepzeiten von $5, 10, 20, 50, 100, 200$ und 400 ms mit einer Stufenhöhe von 5 mV und einer Amplitude von 100 mV durchgeführt.

Die dabei erhaltenen Voltammogramme sind am Beispiel der Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ in Abbildung 4.3.12 für unterschiedliche Temperaturen bei einer Stepzeit von 50 ms und in Abbildung 4.3.13 für unterschiedliche Stepzeiten bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Hier zeigt sich deutlich ein Peak mit einem Peakmaximum bei ca. $+50 \text{ mV}$ bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, welches sich mit abnehmender Temperatur in Richtung negativerer Potentiale auf ca. -80 mV bei einer Temperatur von $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Peakstromabnahme verschiebt.

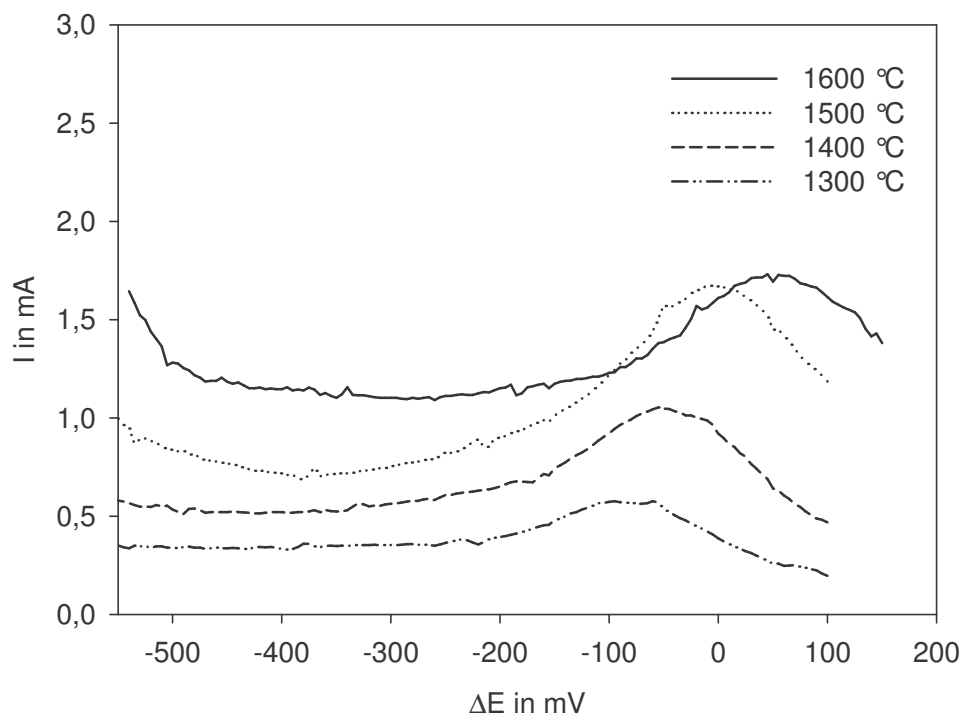


Abbildung 4.3.12: Square-Wave Voltammogramme der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei einer Stepzeit von 50 ms und verschiedenen Temperaturen.

Die in Abbildung 4.3.13 dargestellte Stepzeitabhängigkeit der Voltammogramme zeigt deutlich, dass sich die Peaklage bei unterschiedlichen Stepzeiten nicht verschiebt, jedoch mit zunehmender Stepzeit eine Peakstromabnahme zu verzeichnen ist. Ähnliche Effekte konnten bei der Schmelze mit einer Lithiumoxidkonzentration von 18,5 mol% auch beobachtet werden.

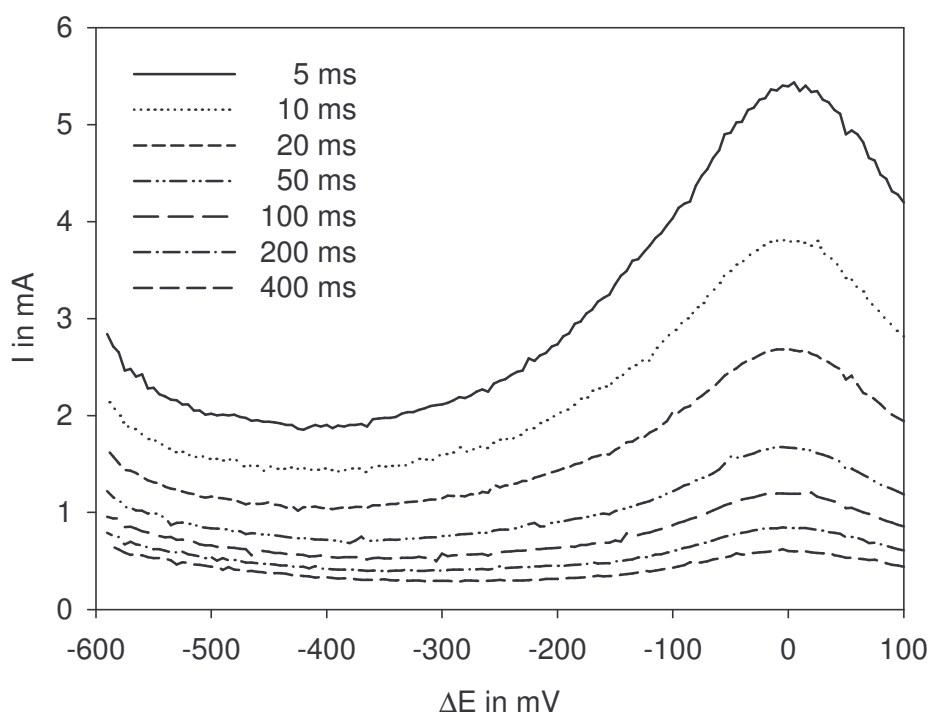


Abbildung 4.3.13: Square-Wave Voltammogramme der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ und verschiedenen Stepzeiten.

Für die Schmelzen mit geringerem Alkaligehalt von 8,5; 11 und 13,5 mol% stellt sich, wie in Abbildung 4.3.14 zu erkennen, ein vollkommen anderes Bild dar. Hier ist im Bezug auf die entsprechende Grundglasschmelze, welche nicht mit einer Dotierung versetzt wurde, kein Peak zu beobachten. Das bedeutet, dass ein Redoxübergang im betrachteten Potentialbereich nicht vorhanden ist.

Für die Schmelzen mit 16 und 18,5 mol% Lithiumoxidgehalt, bei denen ein Redoxübergang detektiert wurde, konnten die Peakpotentiale mit Hilfe einer Simulation (siehe Abschnitt 2.3.) bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 4.3.15 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt und weisen eine lineare Verschiebung der Peakpotentiale zu positiveren Potentialen mit steigender Temperatur auf.

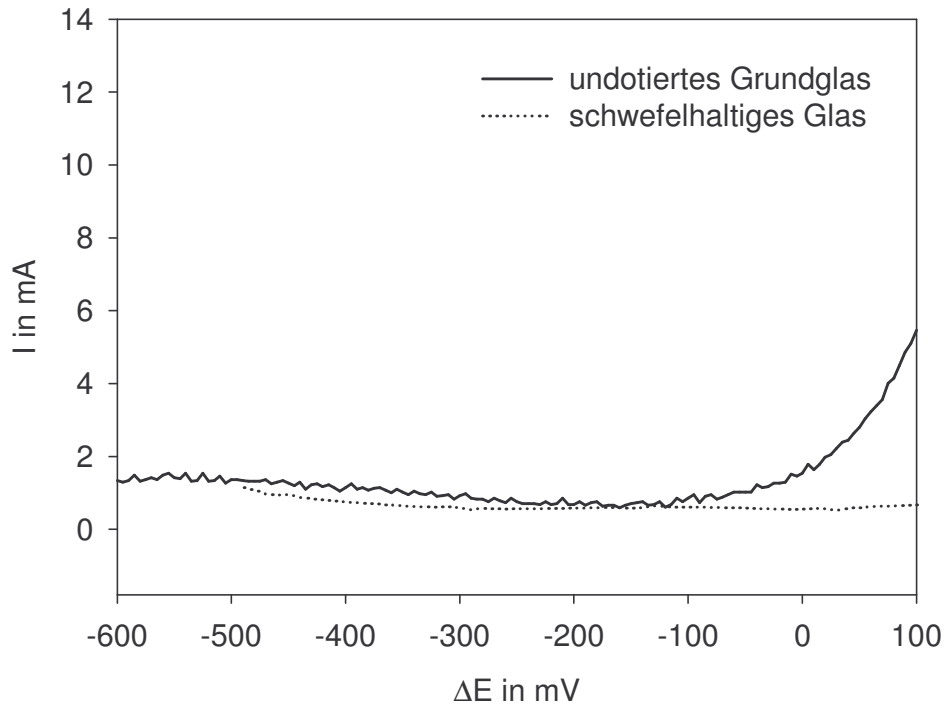


Abbildung 4.3.14: Square-Wave Voltammogramme der Schmelzen mit der Zusammensetzung $13,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 71,5 \text{ SiO}_2$ als undotiertes Grundglas und als schwefelhaltige Probe.

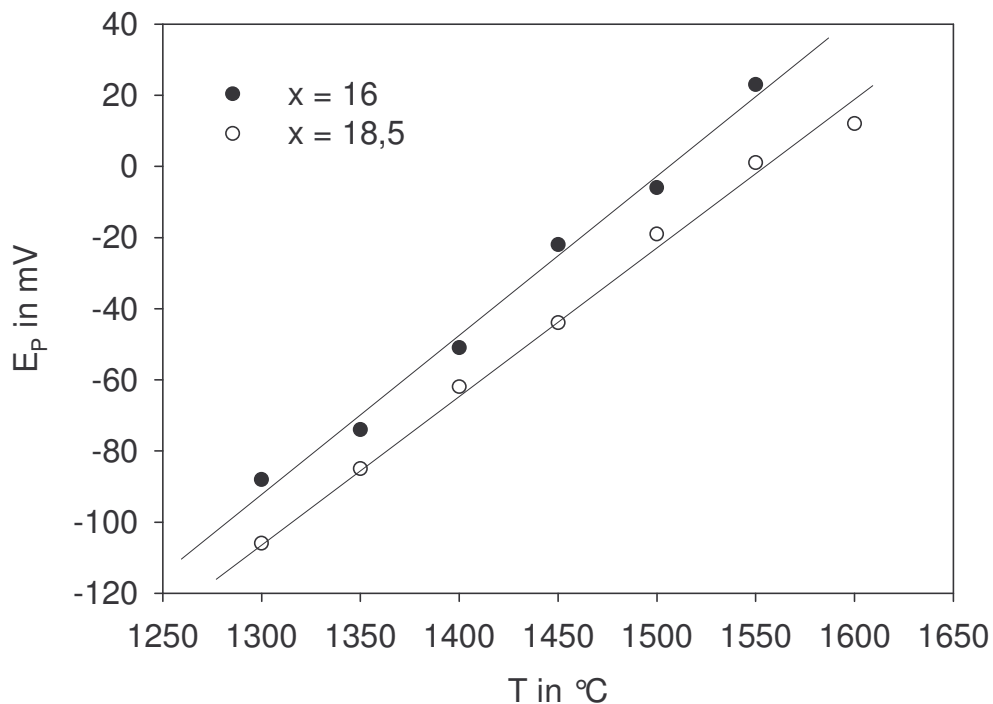


Abbildung 4.3.15: Peakpotentiale in Abhängigkeit von der Temperatur der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$.

Die ebenfalls bei der Simulation separierten Peakströme sind in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$ in Abbildung 4.3.16 dargestellt. Hier zeigt sich für die langen Stepzeiten die lineare Abhängigkeit nach Gleichung 2.18. Bei kürzeren Stepzeiten besteht eine Abweichung hin zu geringeren Werten. Ein solches Verhalten konnte schon bei den eisen- und zinnhaltigen Schmelzen beobachtet werden.

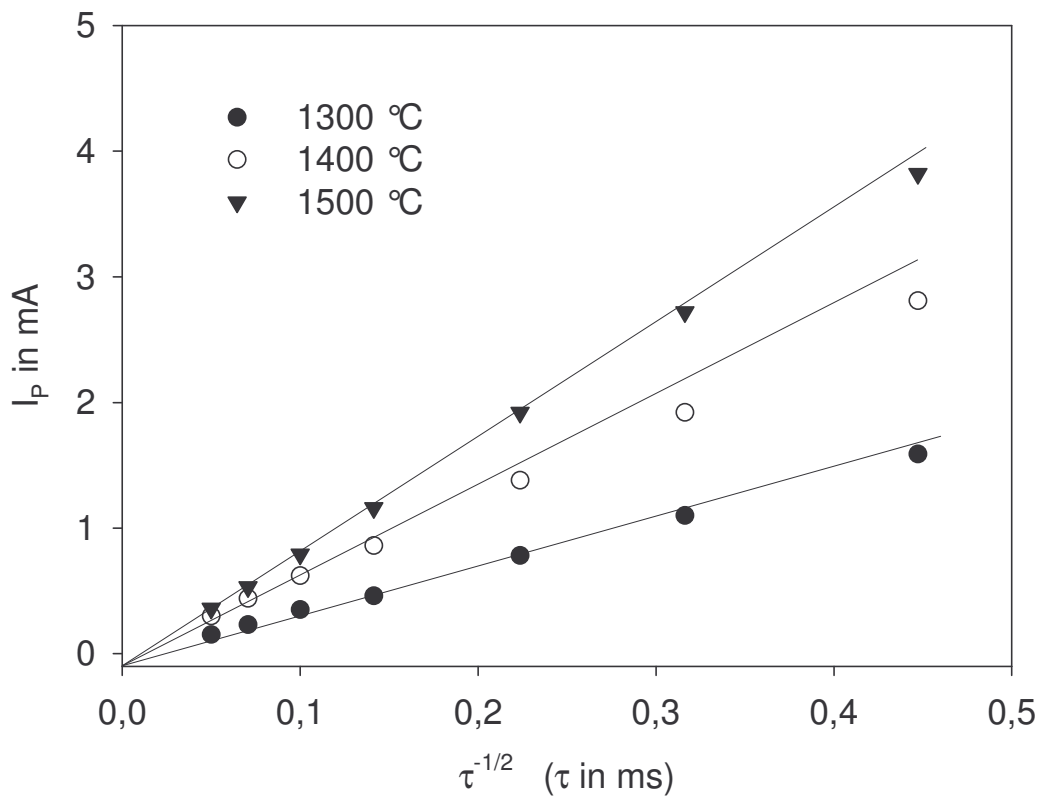
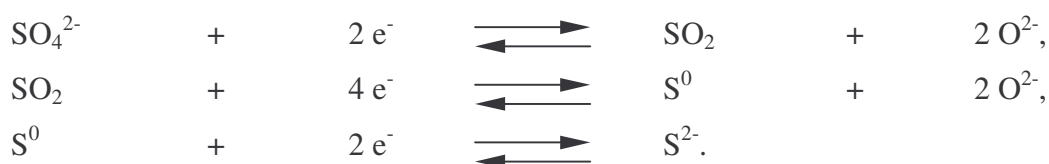


Abbildung 4.3.16: Peakströme in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$ der Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

4.3.3. Diskussion der Ergebnisse der schwefelhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen

Anhand der impedanzspektroskopischen und Square-Wave voltammetrischen Untersuchungen kann dem ermittelten Peak kein eindeutiger Redoxübergang der folgenden möglichen Schwefelspezies zugeordnet werden:



Hauptsächlich wird in Glasschmelzen unter oxidierenden Bedingungen von einer hohen Stabilität der vierwertigen Oxidationsstufe des Schwefels ausgegangen. Diese liegt dann als physikalisch gelöstes SO_2 und als chemisch gebundenes SO_3^{2-} in der Schmelze vor [19, 80-82]. Unter reduzierenden Bedingungen, welche durch die verwendete Ofenatmosphäre, sulfidische Ausgangsstoffe oder durch Zugabe von Reduktionsmitteln wie Kohlenstoff, erreicht werden können, wurden neben dem Sulfid-Anion auch polysulfidische S_x^{2-} - sowie radikalische S_2^- und S_3^- -Spezies [83, 84] beobachtet.

Untersuchungen von schwefelhaltigen Albit-Schmelzen, welche den hier untersuchten Lithiumalumosilicat-Schmelzen sehr ähnlich sind, zeigen eine relativ hohe Stabilität des Sulfat-Ions im Temperaturbereich von 1300 - 1500 °C und bei 1 GPa [84]. Anhand der Halbwertsbreite, welche bei den Square-Wave voltammetrischen Untersuchungen im Kapitel 4.3.2 ermittelt wurde, konnte man auf einen 2-Elektronenübergang schließen. Der hier beobachtete Peak könnte daher mit großer Wahrscheinlichkeit dem $\text{S}^{6+}/\text{S}^{4+}$ -Redoxübergang zugeordnet werden.

Die von O. Claussen et al. bei Square-Wave voltammetrischen Untersuchungen schwefelhaltiger Kalk-Natron-Silicat-Schmelzen angestellten Betrachtungen [81], welche auf eine adsorbierte Schicht einer Schwefelspezies an der Arbeitselektrode schließen lassen, können anhand der guten Ergebnisse bei der Simulation der Impedanzspektren in Kapitel 4.3.1 mittels des Ersatzschaltbildes in Abbildung 4.2.2 auch in diesem Glassystem bestätigt werden. Allerdings wurden bei den Square-Wave voltammetrischen Untersuchungen im Abschnitt 4.4.2 keine Hinweise einer solchen Schicht gefunden.

Tabelle 4.3.1 zeigt die ermittelten Standardpotentiale der Impedanzspektroskopie und Square-Wave Voltammetrie der schwefelhaltigen Schmelzen. Hier konnten für die Schmelzen mit 8,5 und 11 mol% keine Redoxübergänge detektiert werden. Die Werte der Square-Wave voltammetrisch ermittelten Potentiale sind um einen Betrag von über 200 mV, gegenüber den impedanzspektroskopisch ermittelten, positiv verschoben.

In Abbildung 4.3.17 sind die impedanzspektroskopisch ermittelten Standardpotentiale in Abhängigkeit vom Lithiumoxidgehalt dargestellt. Hier zeigt sich im peralkalischen Bereich ein nahezu konstanter Verlauf. Verringert sich der Lithiumoxidgehalt von 16 mol% auf 13,5 mol% in den peralumischen Bereich so kommt es zu einer starken Verschiebung der Potentiale hin zu positiveren Werten, welches eine Erhöhung der Konzentration der reduzierten Spezies unter Abnahme der Konzentration der oxidierten Form zu Folge hat.

Tabelle 4.3.1: Ermittelte Standardpotentiale der Impedanzspektroskopie (EIS) und Square-Wave Voltammetrie (SWV) der schwefelhaltigen Schmelzen.

[Li ₂ O] in mol%	13,5		16		18,5	
	E _P in mV ±10 mV		E _P in mV ±10 mV		E _P in mV ±10 mV	
T in °C	EIS	SWV	EIS	SWV	EIS	SWV
1300	-	-	-	-90	-	-106
1350	-246	-	-292	-69	-292	-85
1400	-218	-	-267	-51	-279	-62
1450	-194	-	-236	-31	-249	-44
1500	-177	-	-230	-13	-244	-19
1550	-133	-	-219	+6	-218	+1
1600	-	-	-	+23	-	+18

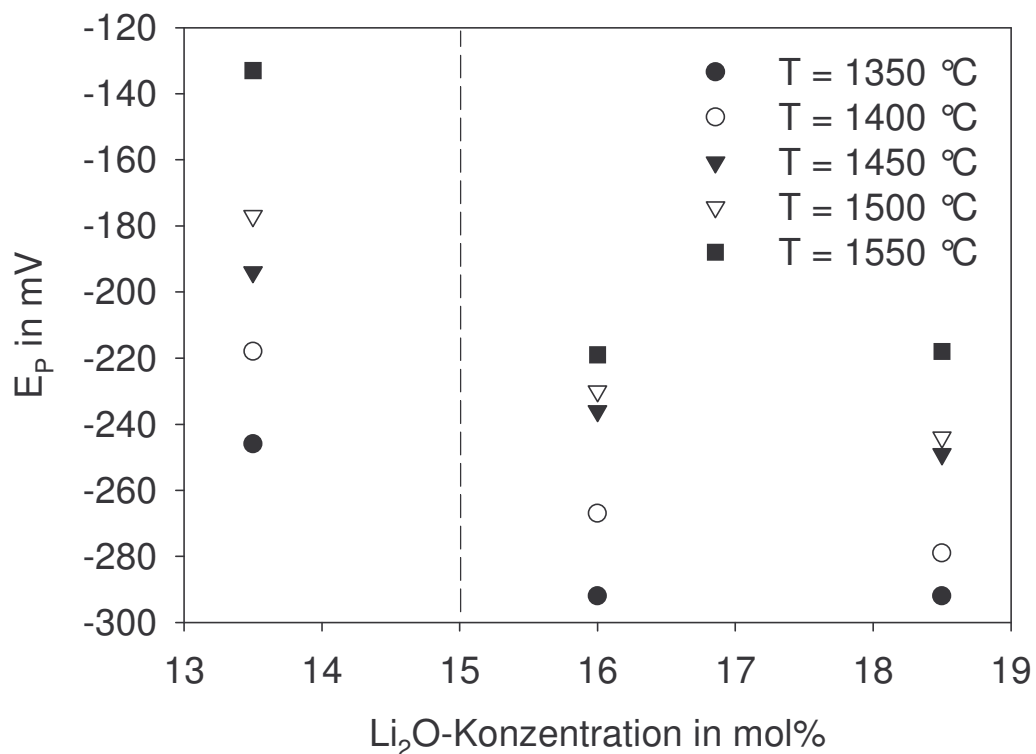


Abbildung 4.3.17: Standardpotentiale (Fehler: ±10 mV) der impedanzspektroskopischen Messungen der schwefelhaltigen Schmelzen in Abhängigkeit vom Lithiumoxidgehalt.

Im $\text{Na}_2\text{S-SiO}_2$ -Glassystem konnten, anhand von NMR-Untersuchungen sulfidische Schwefelspezies bei einem niedrigen Alkaligehalt in Form von trennstellenbildenden Schwefelatomen in Substitution mit Sauerstoff gefunden werden. Bei einem ausreichend hohen Alkaligehalt diskutiert man hier eine Clusterbildung der Sulfidionen, welche durch Alkaliionen von der restlichen Glasmatrix abgeschirmt werden [85]. Über den strukturellen Einbau von Sulfat- bzw. Sulfitionen lassen sich nur schwer Aussagen treffen. Allerdings weisen das Sulfat- und das Sulfition formal eine zweifach negative Ladung auf und benötigen so zwei positive Ladungen zur Ladungskompensation. Hier lässt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen der Alkalikonzentration und der Stabilisierung der Sulfat- und Sulfitionen herstellen. Im peralkalischem Bereich, $[\text{Li}_2\text{O}] > [\text{Al}_2\text{O}_3]$, stehen genügend Alkaliionen für die Stabilisierung von tetraedrischem Al^{3+} und der SO_4^{2-} -bzw. SO_3^{2-} zur Verfügung. Verringert man die Alkalikonzentration in den peralumischen Bereich, $[\text{Li}_2\text{O}] < [\text{Al}_2\text{O}_3]$, so zeigt sich mit abnehmender Li_2O -Konzentration kein Redoxübergang der Schwefelionen mehr. Daraus schlussfolgernd werden alle Alkaliionen für die Stabilisierung der tetraedrisch koordinierten Al^{3+} -Ionen benötigt und stehen so nicht mehr für die Ladungskompensation von Sulfat- und Sulfitionen zur Verfügung.

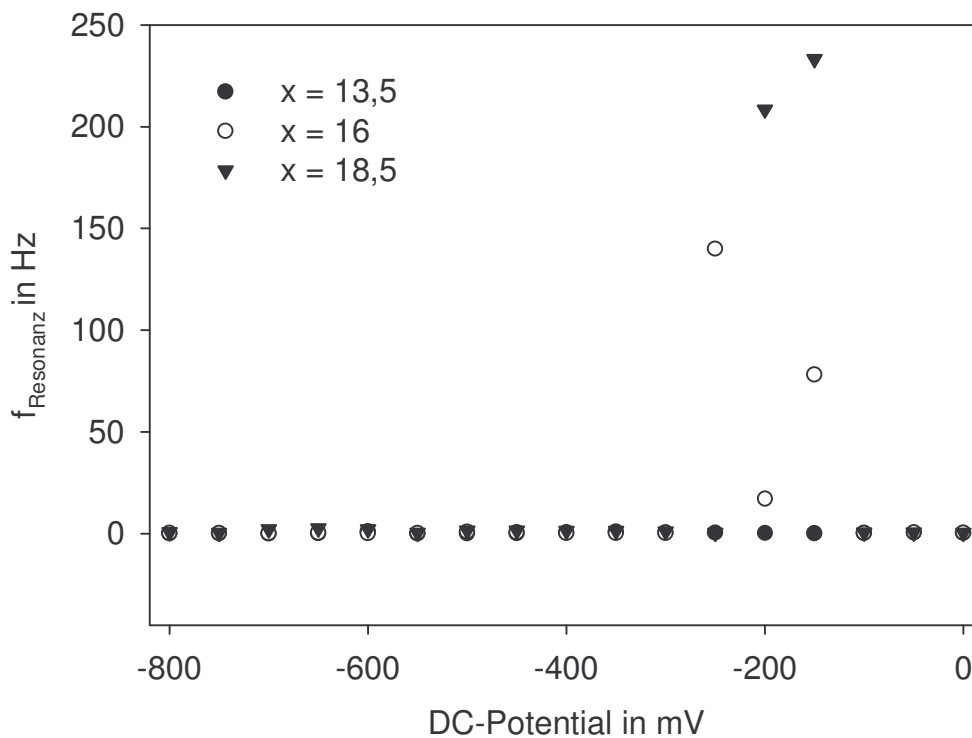


Abbildung 4.3.18: Berechnete Resonanzfrequenzen der adsorbierten Schicht in Abhängigkeit vom angelegten DC-Potential für die schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{Li}_2\text{O} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{SiO}_2$.

Die nach Gleichung (4.1) ermittelten Resonanzfrequenzen sind in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential für die Beispiele der schwefelhaltigen Schmelzen mit 13,5; 16 und 18,5 mol% Lithiumoxidgehalt in Abbildung 4.3.18 dargestellt und bewegen sich meist im Bereich von 0,3 - 1 Hz. Allerdings sind bei den Schmelzen mit 16 und 18,5 mol% $[\text{Li}_2\text{O}]$ auch Werte bis ca. 230 Hz zu verzeichnen. Im Vergleich dazu entsprechen, die bei der Square-Wave Voltammetrie verwendeten Stepzeiten 5, 10, 20, 50, 100, 200 bzw. 400 ms, einer Frequenz von 100, 50, 25, 10, 5, 2,5 bzw. 1,25 Hz. Man kann nun davon ausgehen, dass bei einer Übereinstimmung der Resonanzfrequenz der adsorbierten Schicht mit dem Frequenzbereich, der in der Square-Wave Voltammetrie verwendeten Stepzeiten, ein Effekt in den Voltammogrammen zu beobachten ist. Allerdings liegen die hier ermittelten Resonanzfrequenzen meist zu niedrig. Die am Beispiel der Schmelzen mit 16 und 18,5 mol% Lithiumoxidgehalt festgestellten höheren Resonanzfrequenzen liegen im Bereich der Square-Wave Voltammetrie. Allerdings treten diese im Potentialbereich des beobachteten Redoxüberganges auf und könnten so von diesem überlagert werden. Damit ließe sich erklären, dass die Effekte der adsorbierten Schicht bei den Square-Wave voltammetrischen Messungen, welche von O. Claussen [81] in Kalk-Natron-Silicat-Schmelzen beobachtet wurden, hier nicht auftreten.

4.4. Ergebnisse der Messungen eisenhaltiger Natriumalumosilicat-Schmelzen

4.4.1. Ergebnisse impedanzspektroskopischer Messungen

Die impedanzspektroskopischen Messungen der zinnhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen wurden bei 15 verschiedenen Gleichspannungspotentialen im Bereich von 0 mV bis -400 mV, bei einer Wechselspannungsamplitude von 20 mV im Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 mHz bei unterschiedlichen Temperaturen von 1350 bis 1550 °C durchgeführt. Dabei konnten die in Abbildung 4.4.1 am Beispiel der Schmelze mit 16 mol% Na₂O-Gehalt bei einer Temperatur von 1500 °C gezeigten Impedanzspektren erhalten werden.

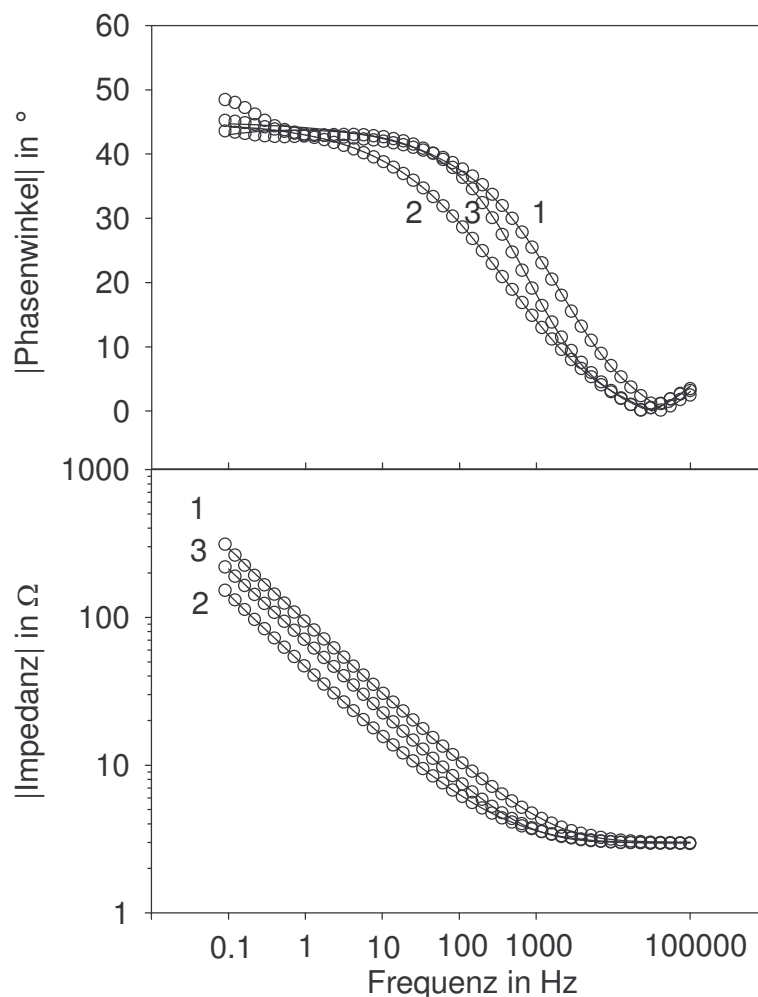


Abbildung 4.4.1: In einer eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung 16 Na₂O·15 Al₂O₃·69 SiO₂ bei einer Temperatur von 1500 °C aufgenommene Impedanzspektren bei unterschiedlichen Gleichspannungspotentialen. Kurve 1: -400 mV, Kurve 2: -150 mV, Kurve 3: 0 mV und durchgezogene Linien: jeweilige Simulation.

Durch Beschränkung des Messbereichs im langwelligen Teil von 10 mHz auf 100 mHz konnte die Messzeit auf mehr als ein Drittel verkürzt werden. Die Spektren zeigen jeweils den Betrag der Impedanz sowie den Betrag des dazu gehörigen Phasenwinkels. Bei Kurve 1 mit einem Gleichspannungspotential von -400 mV nimmt der Betrag der Impedanz mit steigender Frequenz stetig ab. Der Phasenwinkel zeigt im Frequenzbereich von 100 mHz bis 40 kHz negative Werte. Bei einer Frequenz von 100 mHz beträgt der Phasenwinkel -48° und steigt mit zunehmender Frequenz auf -40° bei ca. 45 Hz um dann weiter sehr stark bis in positiven Bereich von 2° bei einer Frequenz von 100 kHz zuzunehmen. Bei einem Gleichspannungspotential von -150 mV besitzt die Kurve des Phasenwinkels einen deutlich veränderten Verlauf im Vergleich zu der bei -400 mV. Hier sind die Werte des Phasenwinkels bis zu einer Frequenz von 23 kHz negativ und werden darüber positiv. Der Betrag der Impedanz ist bei 100 mHz ca. 210Ω , wobei sie bei einem Gleichspannungspotential von -400 mV einen größeren Wert von etwa 450Ω annimmt. Hingegen wird eine Impedanz von 290Ω bei einem Gleichspannungspotential von 0 mV erreicht. Die Simulation der Spektren wurde mit Hilfe des einfachen Ersatzschaltbildes, welches bereits im Kapitel 4.1. bei den eisenhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen zum Einsatz kam, durchgeführt. Bei einem Gleichspannungspotential von -400 mV kommt es hierbei im Frequenzbereich unterhalb von 300 mHz zu größeren Abweichungen. Bei den positiveren Gleichspannungspotentialen treten solche Effekte nicht mehr so stark auf, so dass die Simulation in geringen Fehlergrenzen möglich ist.

Die Warburgparameter, welche bei der Simulation separiert werden konnten, sind in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential in Abbildung 4.4.2 für die Schmelze mit einer Natriumoxidkonzentration von 16 mol% dargestellt. Alle Kurven zeigen hier ein deutliches Minimum, welches sich mit zunehmender Temperatur von ca. -200 mV in Richtung positiverer Potentiale bis ca. -150 mV verschiebt. Weiterhin nehmen die Warburgparameter im Bereich des Minimums mit zunehmender Temperatur kleinere Werte an. Dieses Verhalten konnte auch schon bei den zuvor beschriebenen Lithiumalumosilicat-Schmelzen beobachtet werden.

Abbildung 4.4.3 zeigt die auf 20 mm^2 Arbeitselektrodenfläche normierten Warburgparameter der unterschiedlichen eisenhaltigen Schmelzen bei einer Temperatur von 1500°C in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential. Hier kann man eine Verschiebung der Standardpotentiale bei einer Temperatur von 1500°C mit zunehmendem Alkaligehalt in positiver Richtung von -151 mV bei 8,5 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ zu -120 mV bei 11 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ und

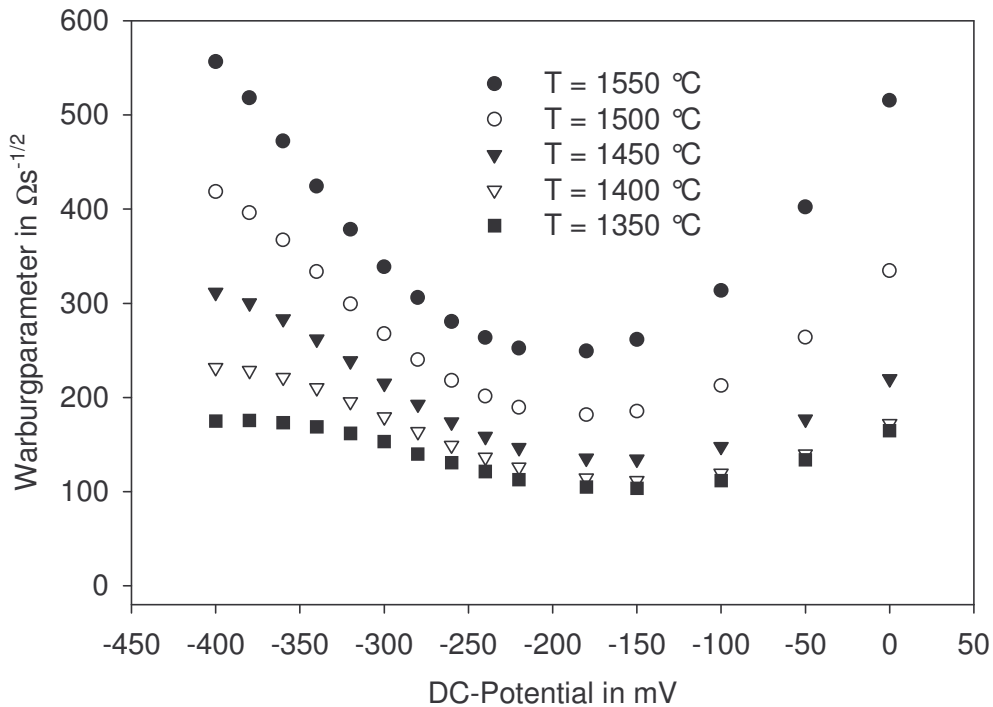


Abbildung 4.4.2: Separierte Warburgparameter der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16\text{ Na}_2\text{O}\cdot 15\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 69\text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential bei unterschiedlichen Temperaturen.

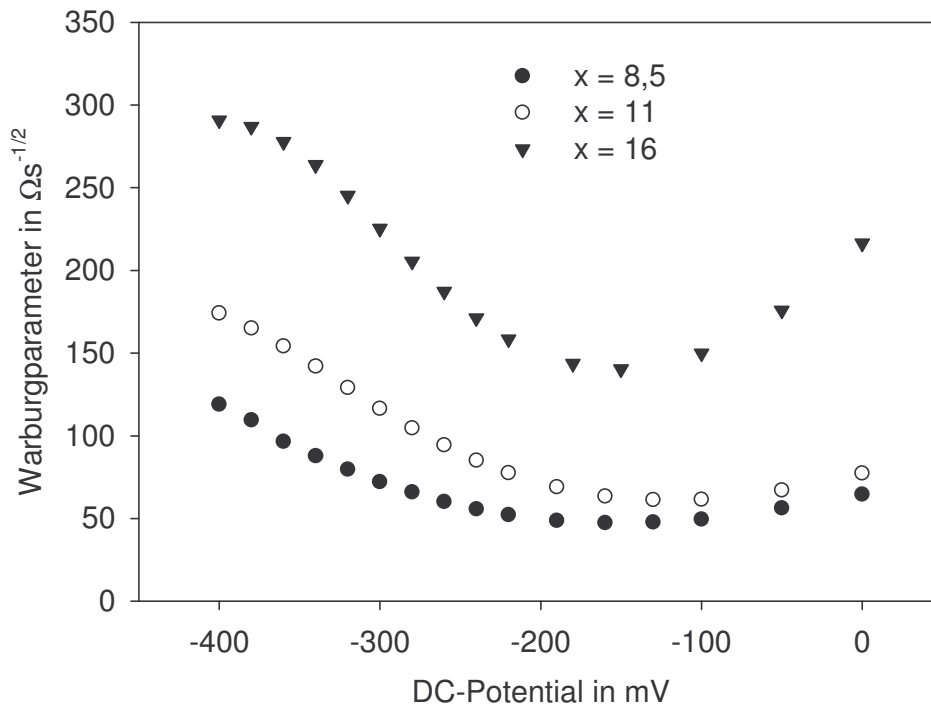


Abbildung 4.4.3: Separierte Warburgparameter der eisenhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x\text{ Na}_2\text{O}\cdot 15\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot (85-x)\text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential bei einer Temperatur von $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

wieder in negativer Richtung zu -152 mV bei 16 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ erkennen. Dabei steigen die Werte des Warburgparameters mit steigendem Alkaligehalt im gesamten Potentialbereich. Zur quantitativen Bestimmung der Standardpotentiale wurde genauso, wie in den bereits besprochenen Kapiteln 4.1. - 4.3. bei den Lithiumalumosilicat-Schmelzen, verfahren. Auch hier lässt sich, wie in Abbildung 4.4.4 zu erkennen, keine gute Übereinstimmung mit der Berechnung anhand der BUTLER-VOLLMER-Gleichung beobachten, siehe Gleichungen (2.12), (2.13) und (2.14).

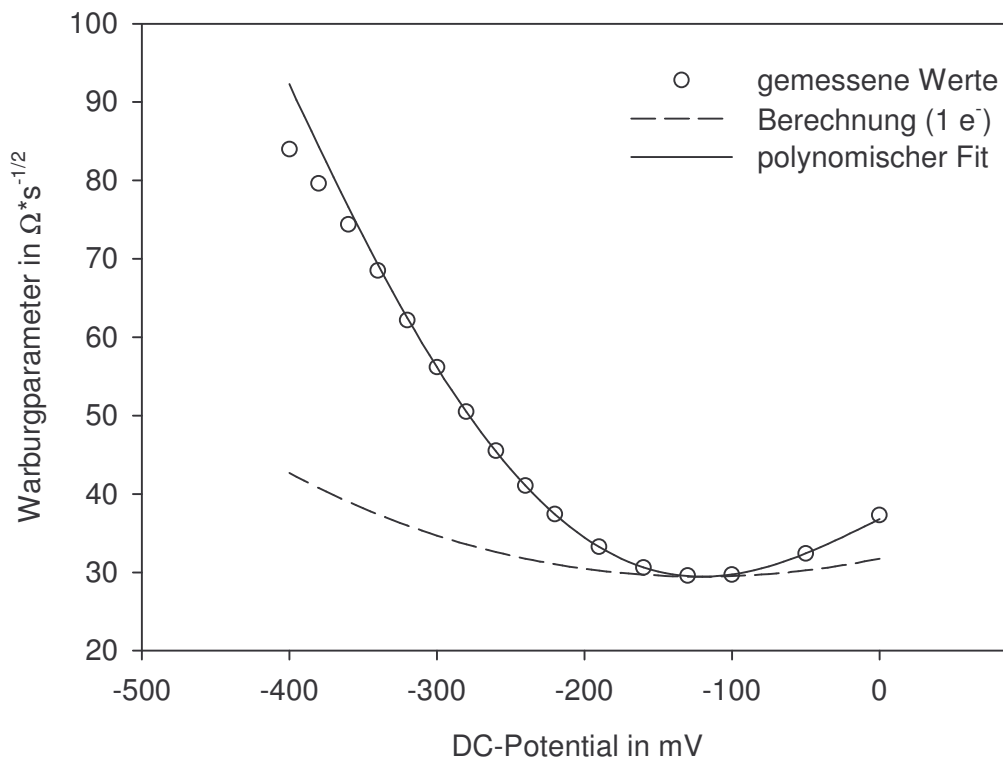


Abbildung 4.4.4: Separierte Warburgparameter der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ bei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, deren polinomischer Fit und theoretischer Berechnung mittels BUTLER-VOLLMER-Gleichung.

Die separierten Elektrolytwiderstände R_E sind auf eine Arbeitselektrodenfläche von 20 mm^2 normiert und in Abbildung 4.4.5 dargestellt. Es zeigt sich bei den Schmelzen mit 11 und 16 mol% Natriumoxidgehalt ein nahezu konstanter Verlauf über den gesamten Potentialbereich. Allerdings kann man aber stärkere Abweichungen bei der Schmelze mit 8,5 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ beobachten. Die Darstellung der gemittelten und logarithmierten Elektrolytwiderstände in Abbildung 4.4.6 weist einen fast linearen Verlauf auf, welcher mit dem aus der Literatur [39] bekannten sehr gut korreliert.

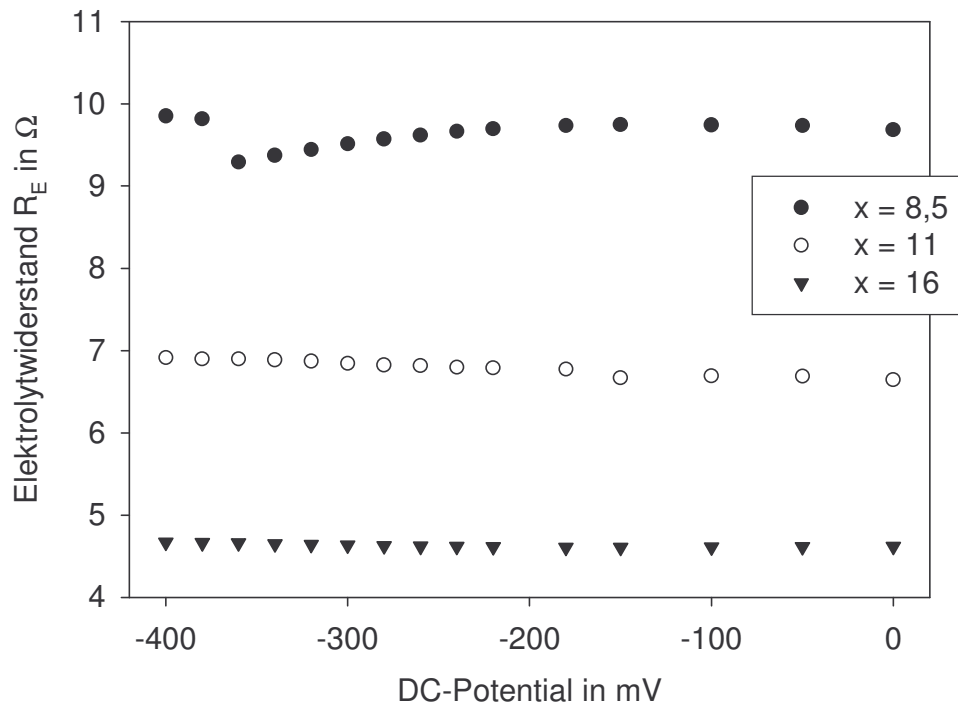


Abbildung 4.4.5: Separierte auf 20 mm^2 Elektrodenoberfläche normierte Elektrolytwidstände der eisenhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

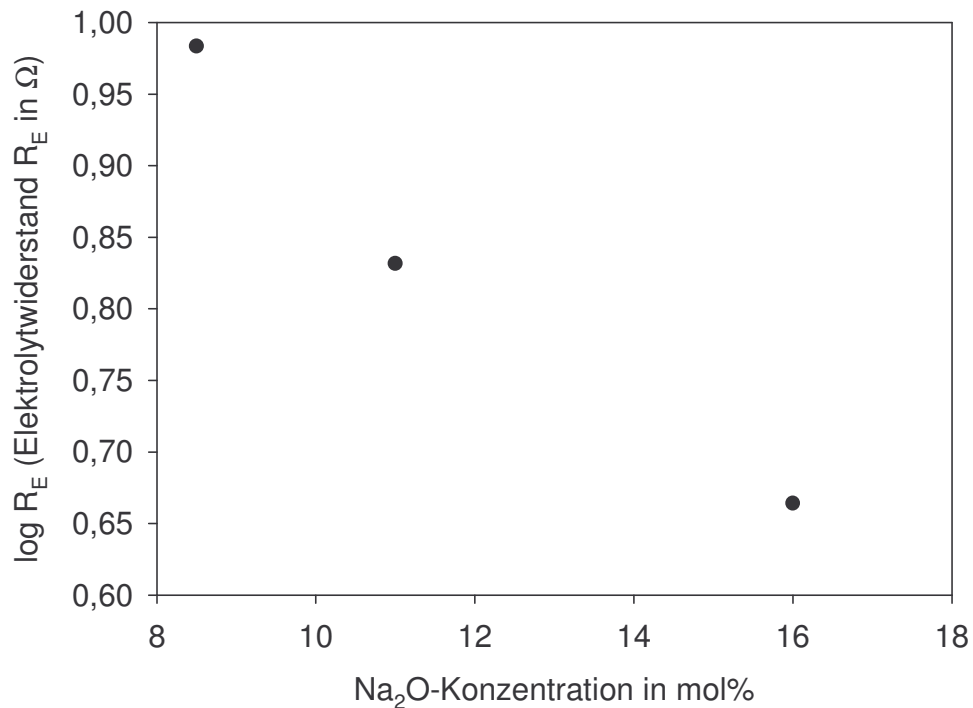


Abbildung 4.4.6: Gemittelte und logarithmierte Elektrolytwidstände in Abhängigkeit von der Na_2O -Konzentration.

In Abbildung 4.4.7 sind die separierten Doppelschichtkapazitäten der eisenhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential dargestellt. Hier ergeben sich für die drei unterschiedlichen Schmelzen sehr stark verschiedene Kurven. Bei der Schmelze mit 8,5 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ kann man im Potentialbereich von 0 bis -360 mV sehr kleine Werte im nF-Bereich beobachten, welche unterhalb von -360 mV auf Werte um 200 μF ansteigen. Bei der Schmelze mit 11 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ bewegen sich die Werte der Doppelschichtkapazität im Potentialbereich von 0 bis -160 mV um ca. 1 μF , wobei diese dann auf ca. 150 μF bei -360 mV ansteigen. Ein nahezu linearer Verlauf der Doppelschichtkapazitäten zeichnet sich bei der Schmelze mit 16 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ ab. Hier sinken die Werte kontinuierlich von ca. 50 μF bei 0 mV auf ca. 25 μF bei -400 mV ab.

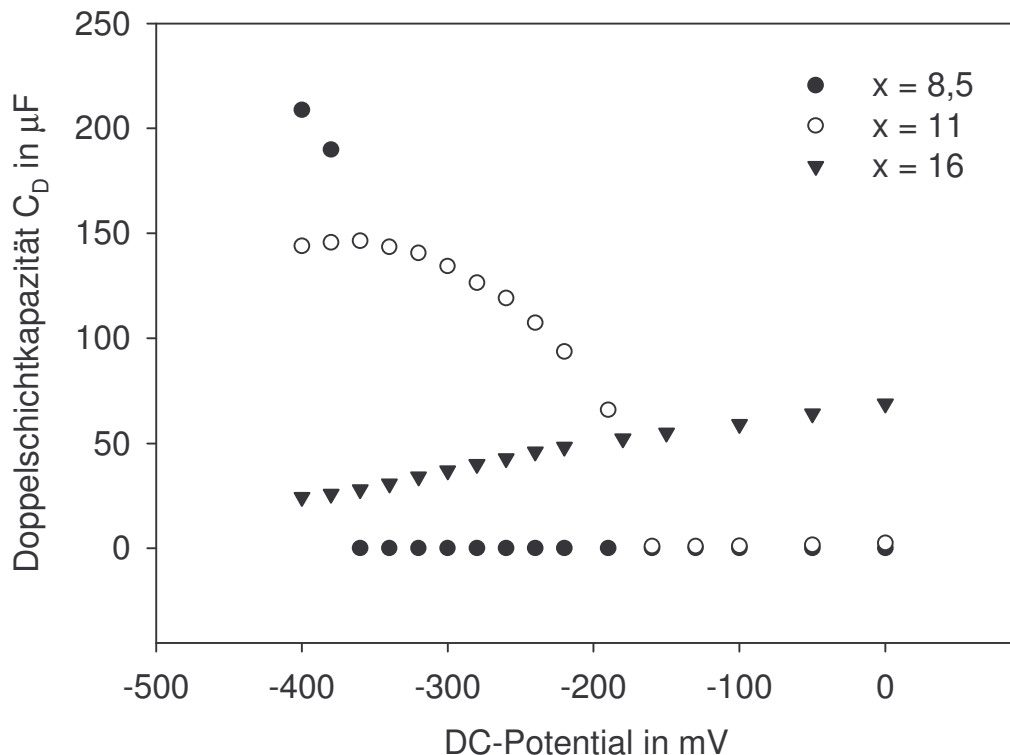


Abbildung 4.4.7: Separierte Doppelschichtkapazitäten der eisenhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von 1500 °C.

4.4.2. Ergebnisse Square-wave voltammetrischer Messungen

Die Square-wave voltammetrischen Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 1300 - 1600 °C mit unterschiedlichen Stepzeiten von 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 400 ms mit einer Stufenhöhe von 5 mV und einer Amplitude von 100 mV durchgeführt.

Dabei konnten die in den Abbildungen 4.4.8 und 4.4.9 für die eisenhaltige Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ gezeigten Voltammogramme aufgenommen werden. Die in Abbildung 4.4.8 dargestellten Voltammogramme zeigen einen eindeutigen Peak bei $\Delta E = -90 \text{ mV}$ und dessen Stepzeitabhängigkeit bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Anhand der Halbwertsbreite kann hier nach Gleichung (2.20) ein Ein-Elektronen-Übergang ermittelt werden, welcher auf den Redoxübergang $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ schließen lässt. Unterhalb eines Potentials von -450 mV zeigt sich ein weiterer Anstieg des gemessenen Stroms, welcher durch die Reduktion des Silicatnetzwerkes erklärt werden kann [20]. Die in Abbildung 4.4.9 gezeigte Temperaturabhängigkeit der Voltammogramme bei einer Stepzeit von 50 ms , lässt deutlich die Verschiebung des Peaks unter Peakstromabnahme in Richtung negativerer Potentiale mit abnehmender Temperatur erkennen. Nach der Subtraktion der entsprechenden Grundglasvoltammogramme können mit Hilfe einer Simulation die Peakpotentiale bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 4.4.10 dargestellt und zeigen einen linearen Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei verschieben sich die Peakpotentiale mit zunehmenden Natriumoxidgehalt von $8,5 \text{ mol}\%$ bis $11 \text{ mol}\%$ in Richtung positiverer Potentiale und dann bei $16 \text{ mol}\%$ $[\text{Na}_2\text{O}]$ wieder in Richtung negativerer Potentiale.

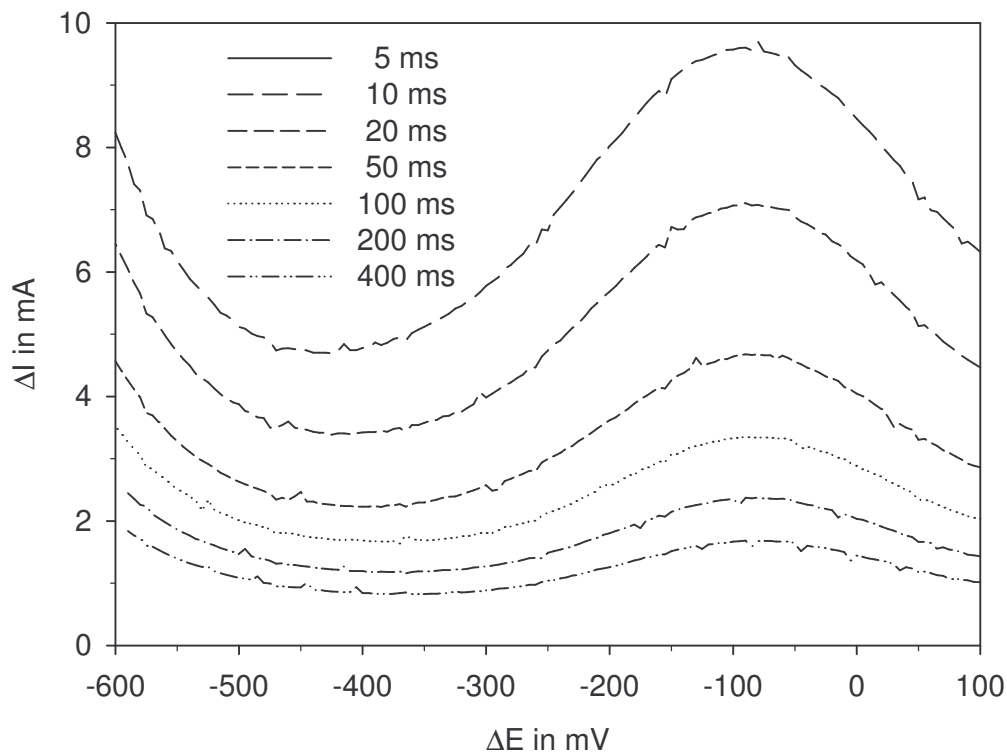


Abbildung 4.4.8: Square-Wave Voltammogramme der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ und verschiedenen Stepzeiten.

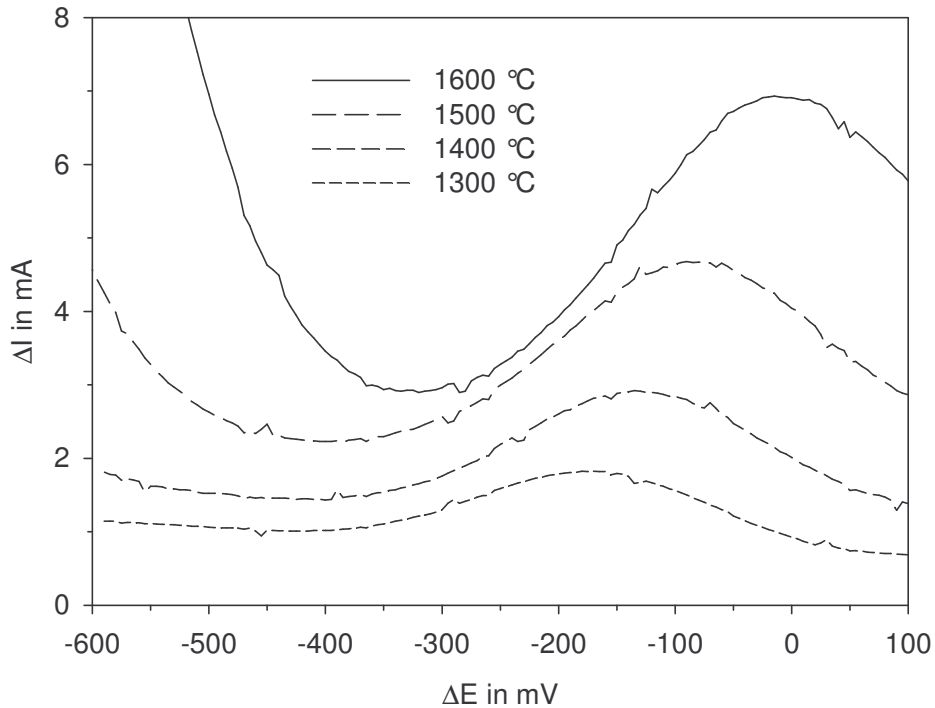


Abbildung 4.4.9: Square-Wave Voltammogramme der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ bei einer Stepzeit von 50 ms und verschiedenen Temperaturen.

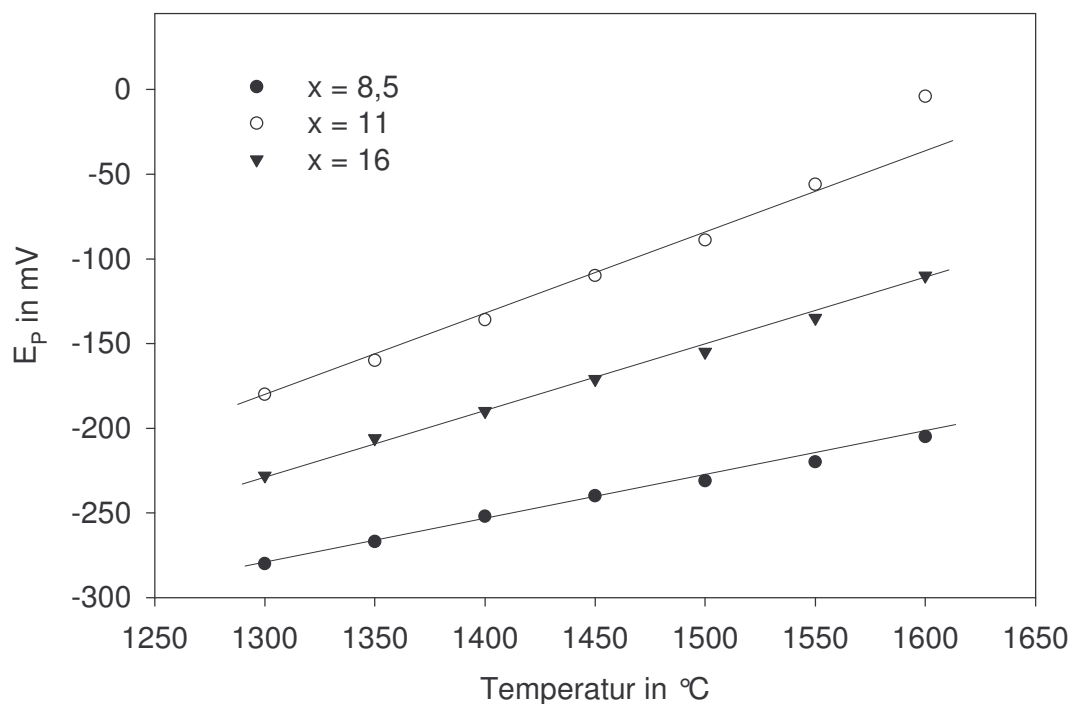


Abbildung 4.4.10: Peakpotentiale (Fehler: $\pm 10 \text{ mV}$) der eisenhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abbildung 4.4.11 zeigt die bei der Simulation ermittelten Peakströme am Beispiel der Schmelze mit 8,5 mol% Natriumoxidgehalt in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$. Hier sollte sich nach Gleichung (2.18) ein linearer Verlauf der Funktion einstellen. Dieses trifft allerdings nur für den Stepzeitbereich von 100 - 400 ms bei einer Temperatur von 1600 °C bzw. von 50 - 400 ms bei einer Temperatur von 1300 °C zu. Für weitere Berechnungen des Diffusionskoeffizienten muss dann auf diesen Bereich zurückgegriffen werden.

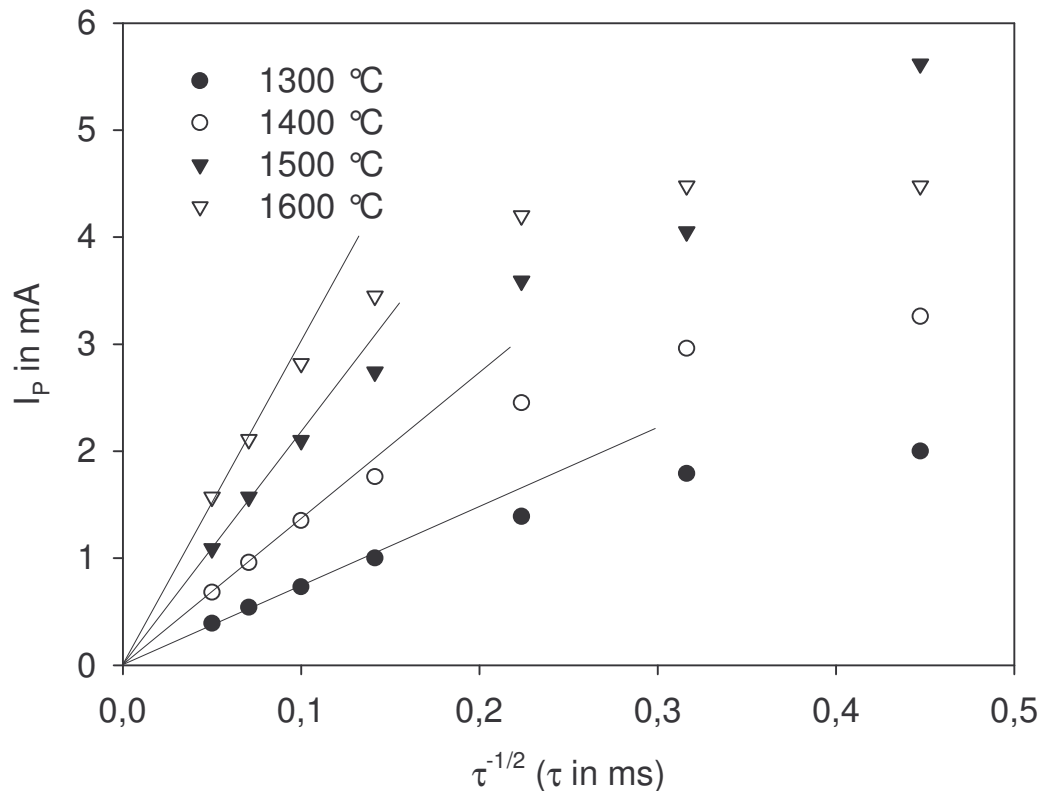


Abbildung 4.4.11: Peakströme der eisenhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung von 8,5 Na₂O·15 Al₂O₃·76,5 SiO₂ in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$.

4.4.3. Diskussion der Ergebnisse der eisenhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen

Für die Simulation der Impedanzspektren wurde das gleiche Ersatzschaltbild verwendet, welches bereits bei Simulation der eisenhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen (siehe Kapitel 4.1.) zum Einsatz kam. Aus diesem Grund kann auch hier, das in Abbildung 4.1.19 gezeigte und in Kapitel 4.1.4. beschriebene, einfache Schema der Elektrodenreaktion aufgestellt werden.

Die anhand der Minima der Warburgparameter bzw. der Peakpotentiale ermittelten Standardpotentiale sind in Tabelle 4.4.1 dargestellt. Dabei weisen die Potentiale aus den

impedanzspektroskopischen Messungen z.T. Abweichungen von mehr als 100 mV, bei der Schmelze mit 8,5 mol% [Na₂O] gegenüber denen aus der Square-Wave Voltammetrie auf. Bei der Schmelze mit 16 mol% Natriumoxidgehalt kommt es im Temperaturbereich von 1350 - 1500 °C hingegen zu einer relativ guten Übereinstimmung. Für die Berechnung der thermodynamischen Größen in Tabelle 4.4.2 werden nur die Ergebnisse der Square-Wave voltammetrischen Untersuchungen zugrunde gelegt.

Tabelle 4.4.1: Ermittelte Standardpotentiale der Impedanzspektroskopie (EIS) und Square-Wave Voltammetrie (SWV) der eisenhaltigen Schmelzen.

[Na ₂ O] in mol%	8,5		11		16	
	EP in mV ± 10 mV		EP in mV ± 10 mV		EP in mV ± 10 mV	
T in °C	EIS	SWV	EIS	SWV	EIS	SWV
1300	-	-280	-	-180	-	-228
1350	-194	-267	-198	-160	-196	-206
1400	-184	-252	-173	-136	-181	-190
1450	-168	-240	-146	-110	-163	-171
1500	-151	-231	-120	-89	-152	-155
1550	-101	-220	+17	-56	-156	-135
1600	-	-205	-	-4	-	-110

Tabelle 4.4.2: Thermodynamische Daten für den Fe²⁺/Fe³⁺-Übergang aus den Square-Wave voltammetrischen Messungen (Fehler: ±10 %).

[Na ₂ O] in mol%	ΔH ⁰ in kJ/mol	ΔS ⁰ in J/(mol*K)	E _p in mV bei T = 1500 °C	log C _{ox} /C _{red} im GG mit Luft bei T = 1500 °C
8,5	71	24	-231	0,66
11	92	44	-89	0,25
16	88	38	-155	0,44

Die Lage der Peakpotentiale in Abhängigkeit vom Natriumoxidgehalt zeigt in Abbildung 4.4.12 im peralumischen Bereich einen Trend mit steigender Alkalikonzentration hin zu positiveren Peakpotentialen. Dieser Trend kehrt sich dann im peralkalischen Bereich wieder um. Die Verschiebung der Peakpotentiale zu positiveren Werten hin, geht mit der Zunahme

der Fe^{2+} -Konzentration im Gleichgewicht mit Luft einher, wobei eine Abnahme des Peakpotentials eine Zunahme der Fe^{3+} -Konzentration bedeutet.

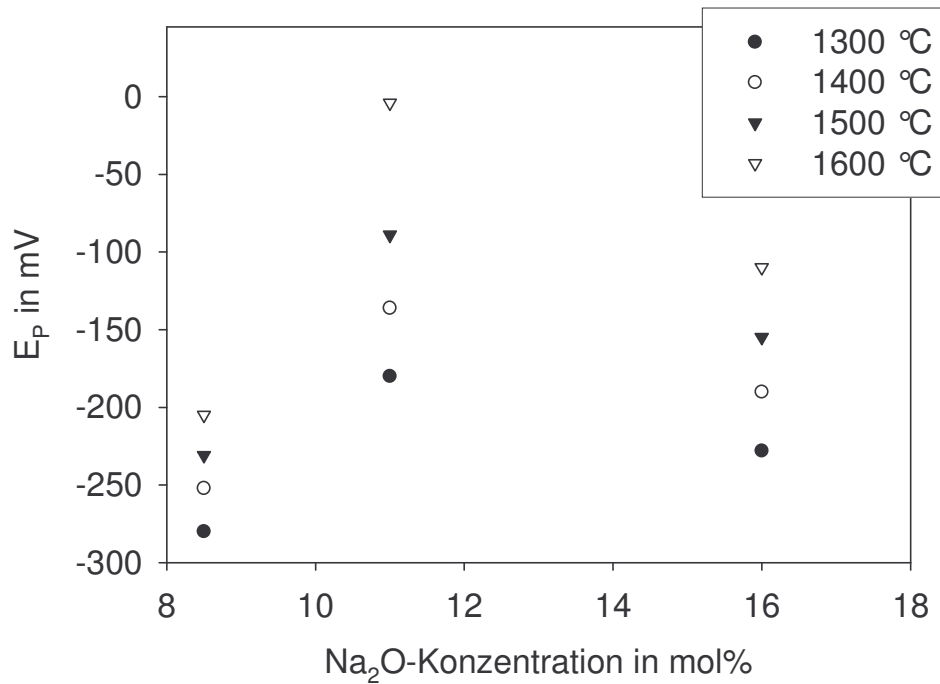


Abbildung 4.4.12: Peakpotentiale (Fehler: ± 10 mV) der Square-Wave voltammetrischen Messungen der eisenhaltigen Schmelzen in Abhängigkeit vom Natriumoxidgehalt.

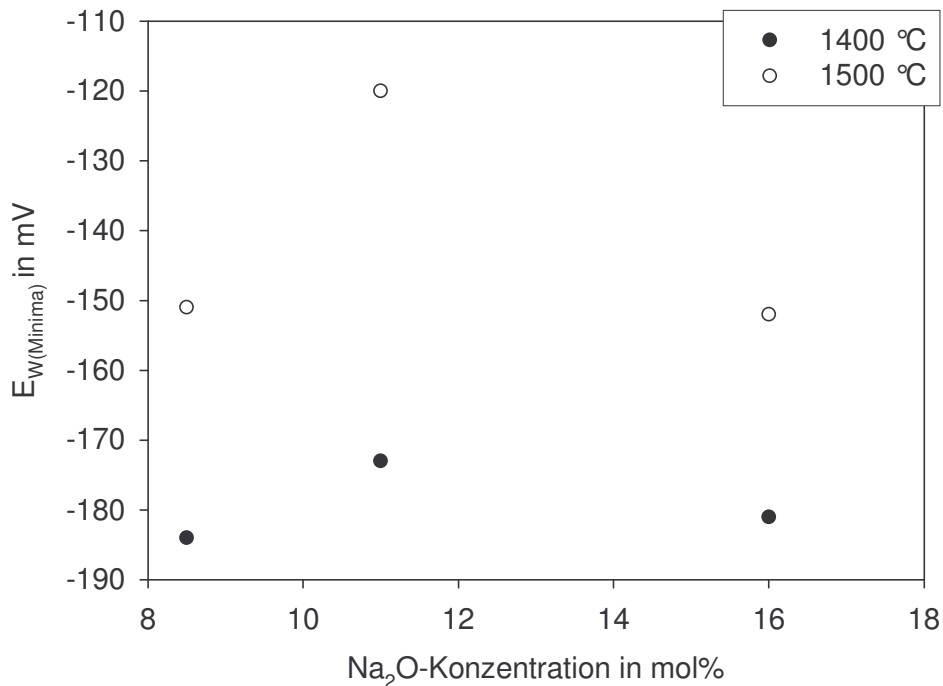


Abbildung 4.4.13: Potentiale (Fehler: ± 10 mV) der Warburgminima der impedanzspektroskopischen Messungen der eisenhaltigen Schmelzen in Abhängigkeit vom Natriumoxidgehalt.

Die Potentiale der impedanzspektroskopischen Untersuchungen zeigen in Abbildung 4.4.12 ein ähnliches Bild.

Dieses Verhalten konnte auch schon bei den Untersuchungen der eisenhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen beobachtet werden. Das bedeutet, es können auch hier die gleichen Betrachtungen zum strukturellen Einbau der Eisenionen in die Glasmatrix wie bereits im Kapitel 4.1.4 besprochen angestellt werden. Allerdings weisen die eisenhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen bei gleicher Alkalikonzentration und gleicher Messtemperatur positivere Peakpotentiale und somit höhere Fe^{2+} -Konzentrationen auf als die eisenhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen.

Das Natrium-Ion hat aufgrund seines größeren Ionenradius einen größeren Abstand zum negativ geladenen tetraedrischen Koordinationspolyeder, als das Lithium-Ion. Demnach sollte hier das Natrium einen schwächeren stabilisierenden Effekt auf die Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen auswirken und so, wie hier zu beobachten, sich in positivere Peakpotentialen bzw. größere Fe^{2+} -Konzentrationen widerspiegeln [77, 87].

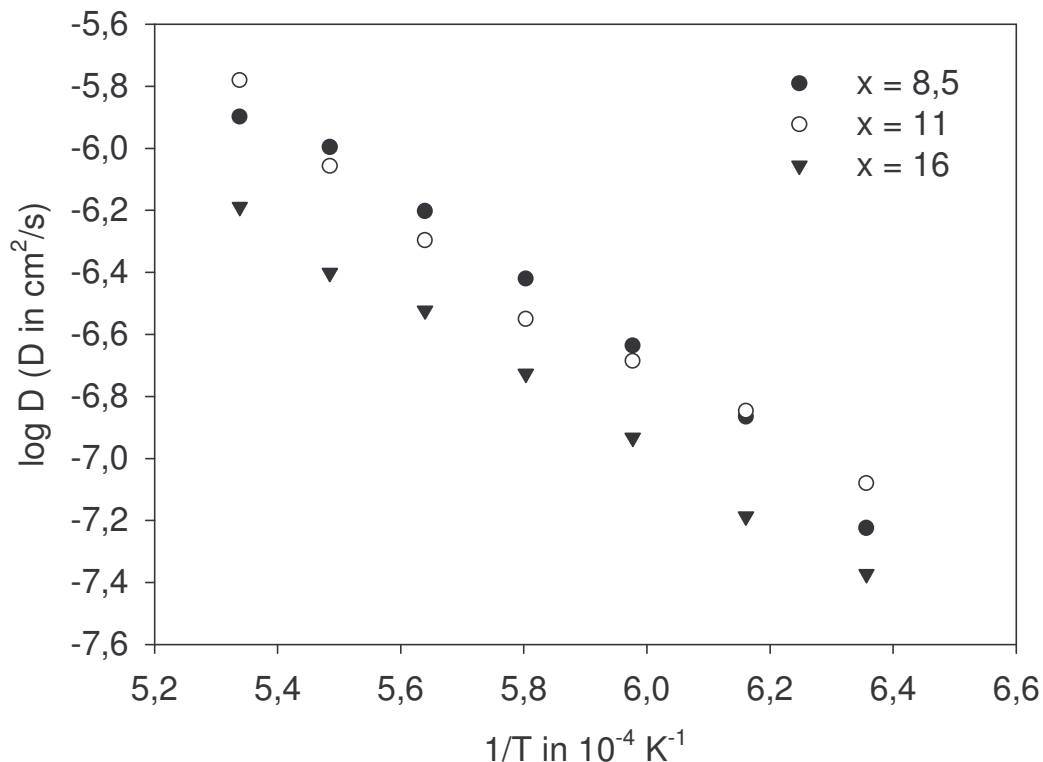


Abbildung 4.4.14: Diffusionskoeffizienten der Eisenionen in Abhängigkeit von $1/T$ aus den Square-Wave voltammetrischen Messungen.

Aus den mittels Square-Wave Voltammetrie gemessenen Peakströme, lassen sich nach Gleichung (2.18) die entsprechenden Diffusionskoeffizienten der Eisenionen in der

Glasschmelze errechnen. Diese sind in Abbildung 4.4.14 dargestellt und weisen den erwarteten linearen Verlauf von $\log D$ in Abhängigkeit von $1/T$ auf, wobei die Schmelze mit 16 mol% Natriumoxidgehalt geringere Werte als die anderen beiden Schmelzen zeigt. Eine quantitative Bestimmung der Viskosität ist in diesem Glassystem, wie bereits beim Lithiumalumosilicat-Glassystem schon beobachtet, ebenfalls nicht möglich. Somit lässt sich auch hier kein viskositätsbezogener Diffusionskoeffizient angeben [41].

Die nach Gleichung (2.19) berechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4.4.3 dargestellt, wobei die Schmelze mit 11 mol% Natriumoxidgehalt einen maximalen Wert zeigt.

Tabelle 4.4.3: Diffusion von Eisen: Aktivierungsenergie E_A , präexponentieller Faktor D_0 und Diffusionskoeffizient D der eisenhaltigen Schmelzen (Fehler: $\pm 10\%$).

[Na ₂ O] in mol%	E_A in kJ/mol	D_0 in cm ² /s	$\log D$ (D in cm ² /s) bei 1500 °C
8,5	234	0,44	-6,20
11	261	1,23	-6,30
16	222	-6,50	-6,52

4.5. Ergebnisse und Diskussion der Messungen zinnhaltiger Natriumalumosilicat-Schmelzen

4.5.1. Ergebnisse impedanzspektroskopischer Messungen

Die impedanzspektroskopischen Messungen der zinnhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen wurden bei 15 verschiedenen Gleichspannungspotentialen im Bereich von +200 mV bis -200 mV, bei einer Wechselspannungsamplitude von 20 mV im Frequenzbereich von 100 kHz bis 50 mHz bei unterschiedlichen Temperaturen von 1400 bis 1550 °C durchgeführt. Dabei konnten die in Abbildung 4.5.1, am Beispiel der Schmelze mit 16 mol% Na₂O-Gehalt bei einer Temperatur von 1500 °C, gezeigten Impedanzspektren erhalten werden.

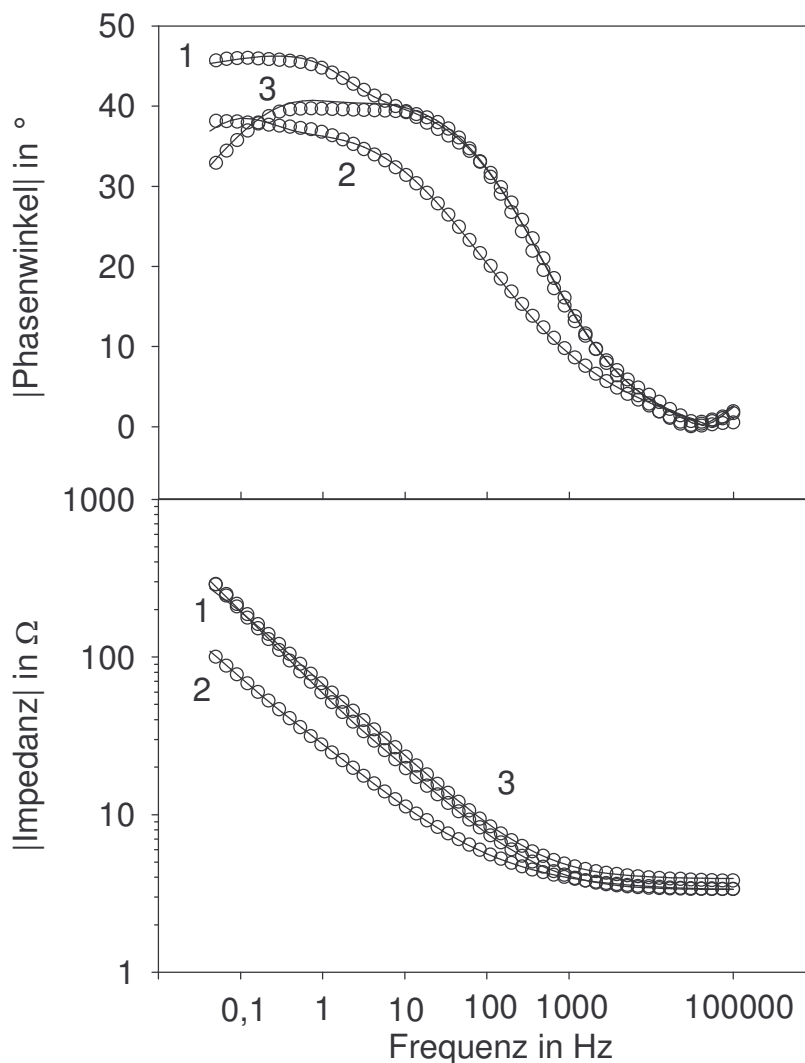


Abbildung 4.5.1: In einer, mit 0,5 mol% SnO₂ dotierten Schmelze mit der Zusammensetzung 16 Na₂O·15 Al₂O₃·69 SiO₂ bei einer Temperatur von 1500 °C aufgenommene Impedanzspektren bei unterschiedlichen Gleichspannungspotentialen. Kurve 1: -200 mV, Kurve 2: 0 mV, Kurve 3: +200 mV und durchgezogene Linien: jeweilige Simulation.

Die Spektren zeigen jeweils den Betrag der Impedanz sowie den Betrag des dazu gehörigen Phasenwinkels. Bei Kurve 1 mit einem Gleichspannungspotential von -200 mV, nimmt der Betrag der Impedanz mit steigender Frequenz stetig ab. Der Phasenwinkel zeigt bis zu einer Frequenz von ca. 30 kHz einen negativen Wert und darüber wird er positiv. Bei einer Frequenz von 50 mHz beträgt der Phasenwinkel -45° und sinkt mit zunehmender Frequenz auf -46° bei ca. 100 mHz. Bei ca. 50 Hz zeigt sich eine deutliche Schulter. Bei einem Gleichspannungspotential von 0 mV besitzt die Kurve des Phasenwinkels einen deutlich veränderten Verlauf im Vergleich zu der bei -200 mV. Hier steigen die Werte des Phasenwinkels von ca. -38° bis zu einer Frequenz von 50 mHz kontinuierlich bis ca. $+2^\circ$ bei 100 mHz an. Ein Wert von 0° wird bei einer Frequenz von etwa 30 kHz erreicht. Der Betrag der Impedanz ist bei 50 mHz ca. 100Ω , wobei sie bei einem Gleichspannungspotential von -200 mV bzw. $+200$ mV einen weit aus größeren Wert von etwa 290Ω annimmt. Der Betrag des Phasenwinkels besitzt bei einem Gleichspannungspotential von $+200$ mV ein Maximum bei ca. 700 mHz und weist einen deutlich anderen Verlauf auf, als bei den anderen beiden Potentialen beobachtet wurde.

Aufgrund des relativ komplizierten Verlaufes der Kurve des Phasenwinkels, ist eine Simulation der Spektren mit einem wie im Kapitel 2.2. beschriebenen, einfachen Ersatzschaltbild nicht möglich. Hier konnte ebenfalls auf das im Kapitel 4.2. beschriebene, erweiterte Ersatzschaltbild zurückgegriffen werden. Die Simulation war hier, wie in Abbildung 4.5.1 zu erkennen, in geringen Fehlergrenzen möglich.

Die bei der Simulation erhaltenen Warburgparameter sind, für das Beispiel der Schmelze mit 11 mol% Natriumoxidgehalt, in Abbildung 4.5.2 dargestellt und weisen im Temperaturbereich von $1450 - 1550^\circ\text{C}$ ein deutliches Minimum auf. Dieses verschiebt sich mit zunehmender Temperatur in Richtung positiverer Potentiale, wobei der Wert des Warburgparameters am Minimum abnimmt. Hingegen kann man bei einer Temperatur von 1400°C kein lokales Minimum beobachten. Hier sinken die Werte des Warburgparameters kontinuierlich mit negativeren Gleichspannungspotentialen.

Die Darstellung der auf 20 mm^2 Arbeitselektrodenfläche normierten Warburgparameter der verschiedenen zinnhaltigen Schmelzen bei einer Temperatur von 1500°C wird in Abbildung 4.5.3 gezeigt. Hier verschieben sich die Minima der Warburgparameter mit zunehmenden Alkaligehalt von 0 mV bei 8,5 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ über -26 mV bei 11 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ auf -49 mV bei 16 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ in negativer Richtung. Dabei zeigt die Schmelze mit 16 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ den höchsten und die Schmelze mit 11 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ den kleinsten Wert am Minimum.

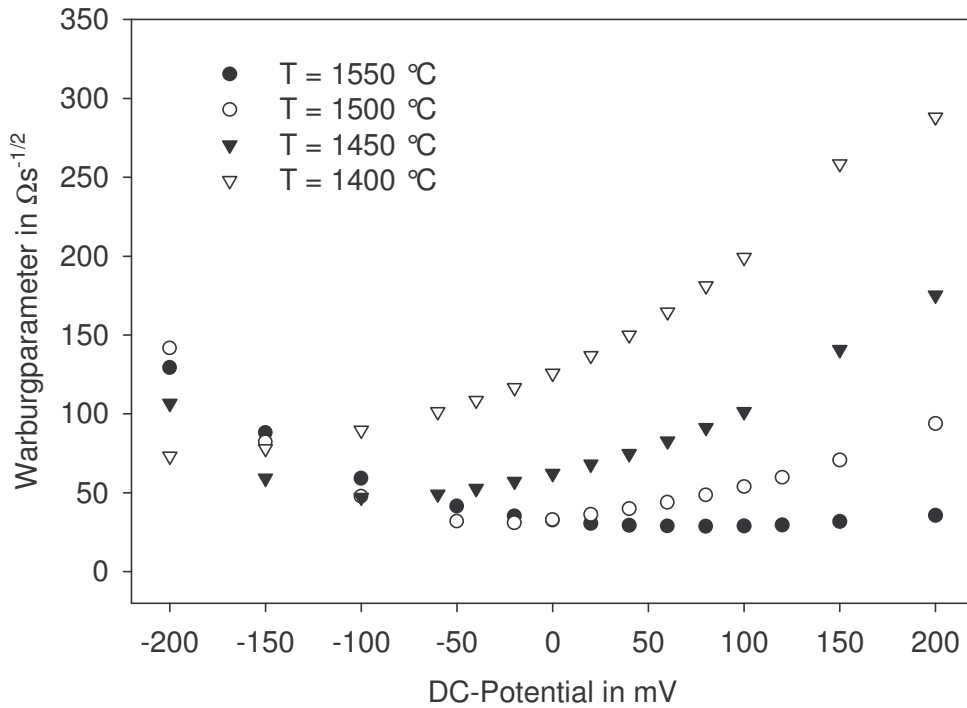


Abbildung 4.5.2: Separierte Warburgparameter der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential bei unterschiedlichen Temperaturen.

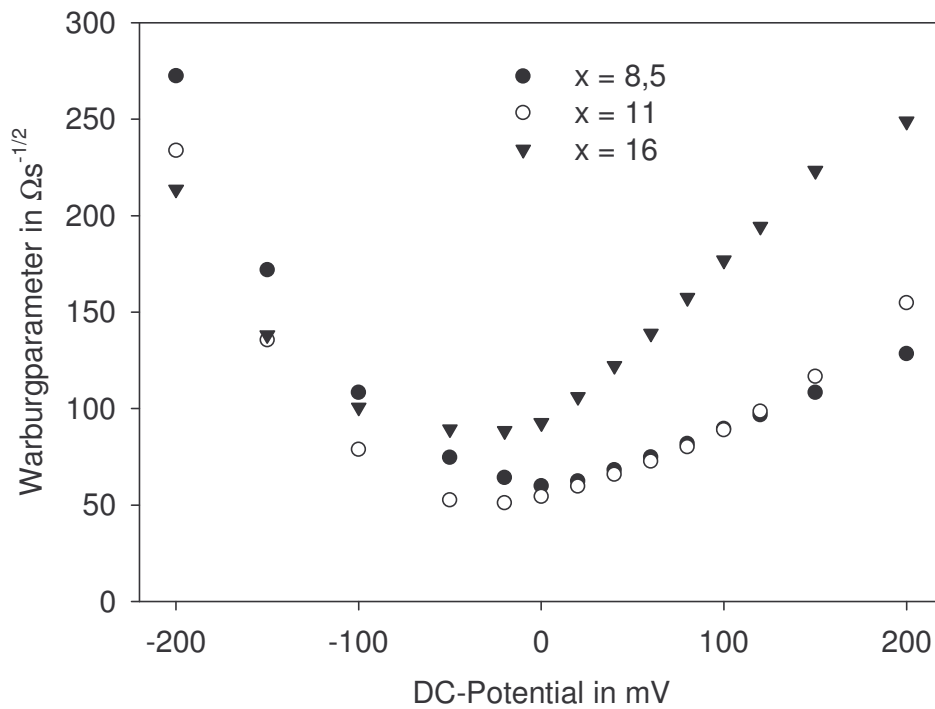


Abbildung 4.5.3: Separierte Warburgparameter der zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zur quantitativen Bestimmung der Standardpotentiale wurde genauso wie, in den bereits besprochenen Kapiteln 4.1. - 4.3. bei den Lithiumalumosilicat-Schmelzen verfahren. Auch hier lässt sich, wie in Abbildung 4.5.4 zu erkennen, keine gute Übereinstimmung mit der Berechnung anhand der BUTLER-VOLLMER-Gleichung beobachten, siehe Gleichungen (2.12), (2.13) und (2.14).

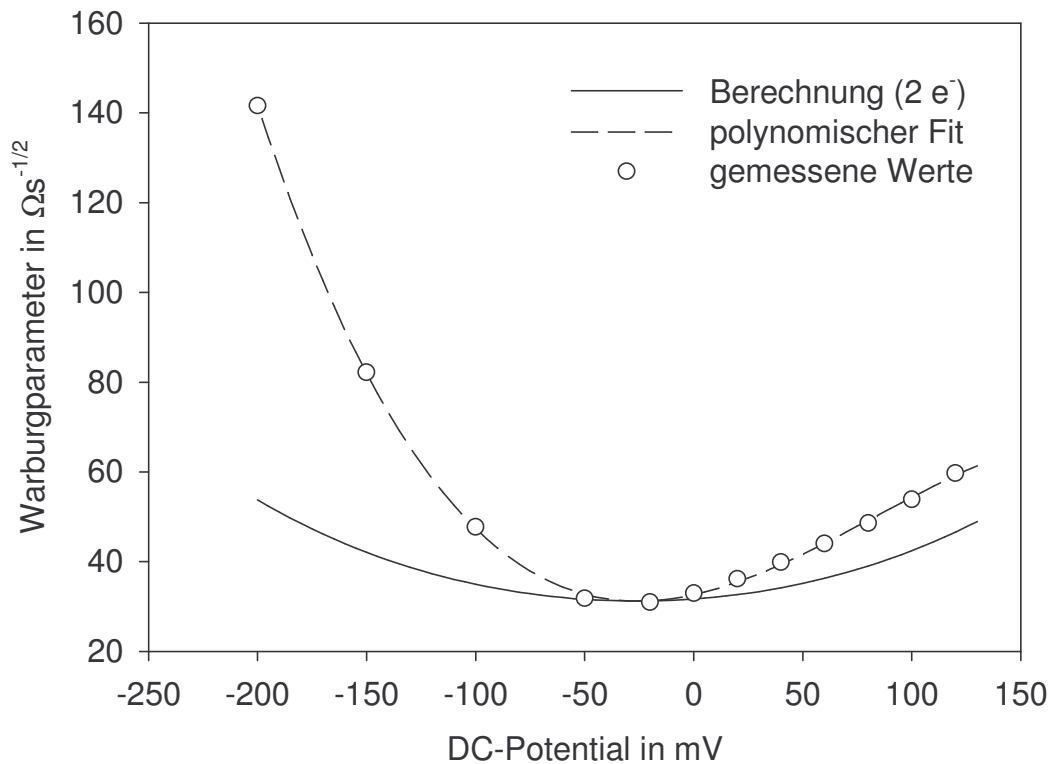


Abbildung 4.5.4: Separierte Warburgparameter der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 74 \text{ SiO}_2$ bei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, deren polinomischer Fit und theoretischer Berechnung mittels BUTLER-VOLLMER-Gleichung.

Die separierten Elektrolytwiderstände R_E sind auf eine Arbeitselektrodenfläche von 20 mm^2 normiert und in Abbildung 4.5.5 dargestellt. Es zeigt sich bei der Schmelze mit 16 mol% Natriumoxidgehalt ein nahezu konstanter Verlauf über den Potentialbereich von -200 - $+100$ mV. Allerdings kann man aber stärkere Abweichungen bei den Schmelzen mit 8,5 und 11 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ beobachten. Die Darstellung der gemittelten und logarithmierten Elektrolytwiderstände in Abbildung 4.4.6 weist einen fast linearen Verlauf auf, welcher mit dem aus der Literatur [39] bekannten Verhalten sehr gut korreliert.

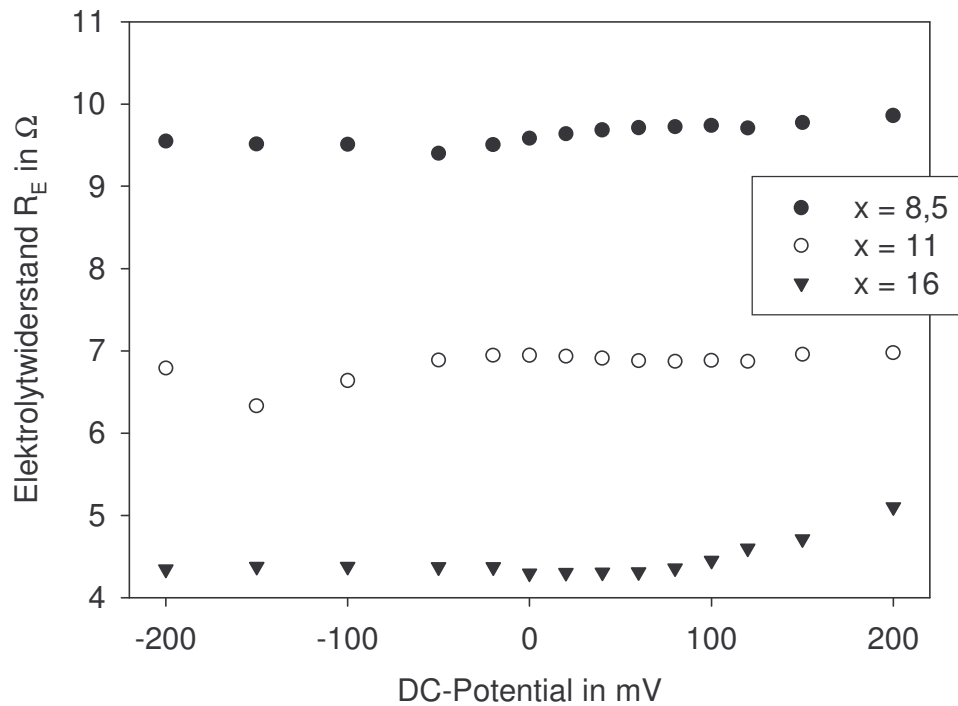


Abbildung 4.5.5: Separierte auf 20 mm^2 Elektrodenoberfläche normierte Elektrolytwiderstände der zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

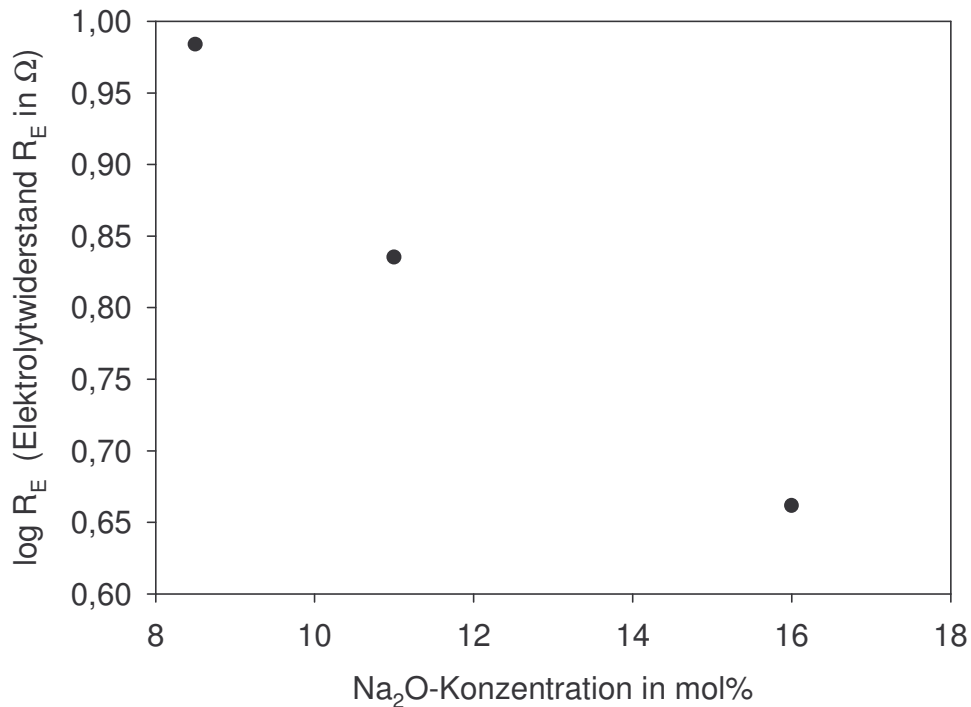


Abbildung 4.5.6: Gemittelte und logarithmierte Elektrolytwiderstände in Abhängigkeit von der Na_2O -Konzentration.

Abbildung 4.5.7 zeigt die separierten Doppelschichtkapazitäten der zinnhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential dargestellt. Dabei kann man erkennen, dass sich die beiden Schmelzen mit 8,5 und 16 mol% Natriumoxidgehalt im Potentialbereich um das Standardpotential ein Minimum der Doppelschichtkapazitäten einstellt. Für die Schmelze mit 11 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ zeichnen sich im Potentialbereich von -150 bis +120 mV sehr kleine Werte im nF-Bereich ab. Wobei diese bei -200 mV bzw. +200 mV ca. 100 μF betragen.

Für die Schaltelemente C_L und R_L können quantitativ keine Vorhersagen getroffen werden. Die kapazitiven Eigenschaften der adsorbierten Schicht nehmen Werte im Bereich von 100 μF bis zu mehreren mF an (siehe Abbildung 4.5.8). Wobei es im Gegensatz zu der Schmelze mit 11 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ bei den Schmelzen mit 8,5 und 16 mol% zur Ausbildung eines Maximums im Potentialbereich des Standardpotentials kommt. R_L bewegt sich im 100 Ω -Bereich und zeigt hier, wie in Abbildung 4.5.9 zu erkennen, für die Schmelze mit 11 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ die kleinsten Werte.

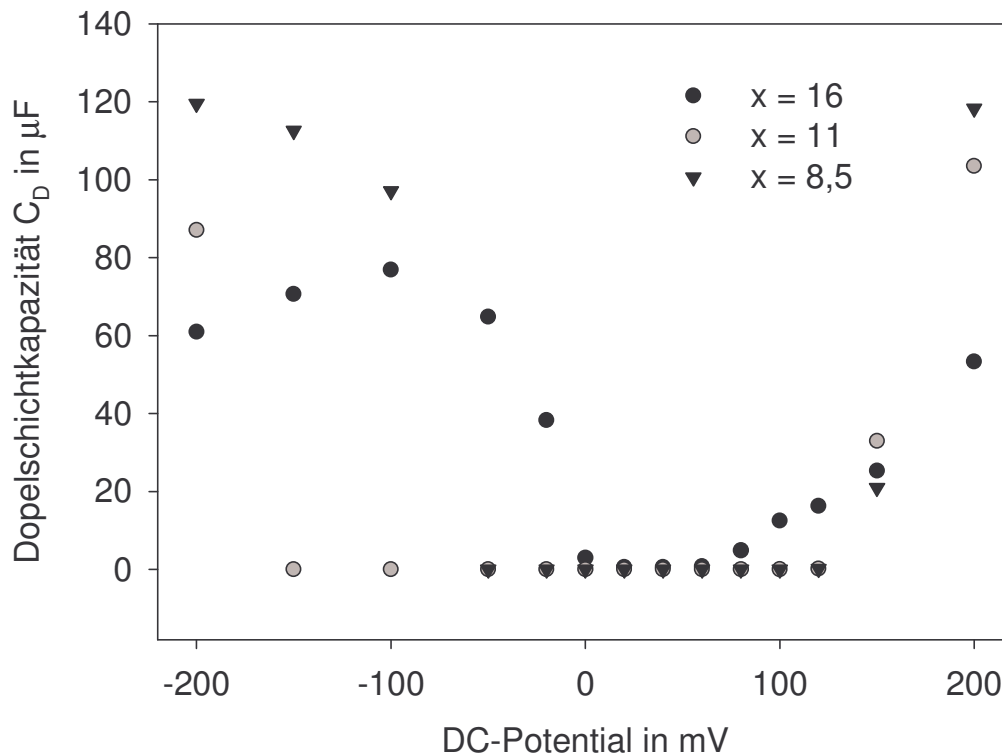


Abbildung 4.5.7: Separierte Doppelschichtkapazitäten der zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von 1500 $^\circ\text{C}$.

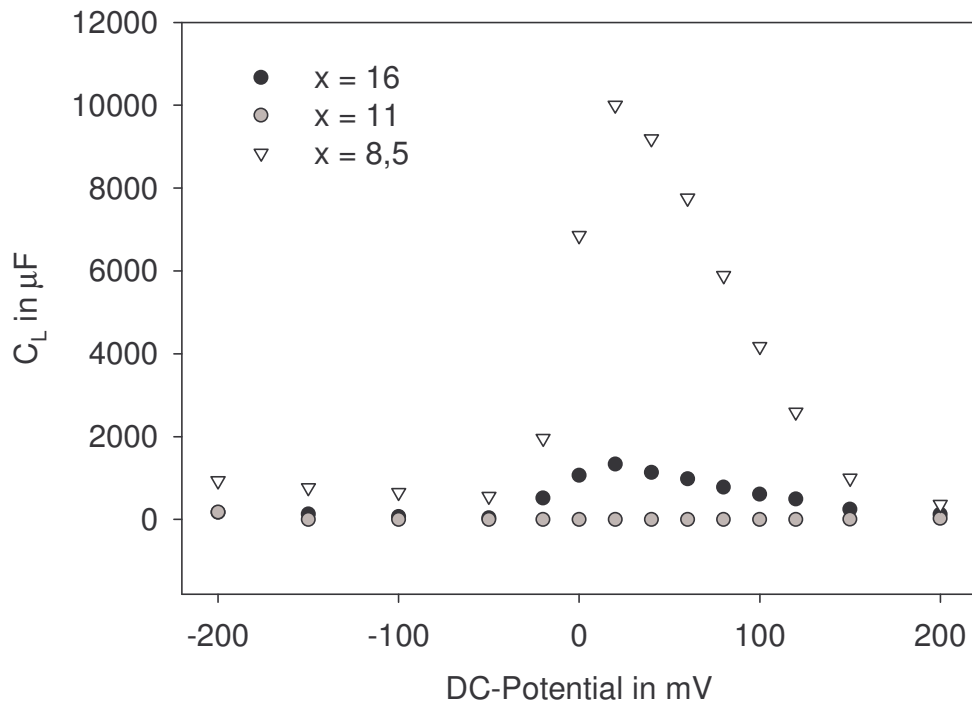


Abbildung 4.5.8: Kapazität der adsorbierten Schicht C_L der zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential.

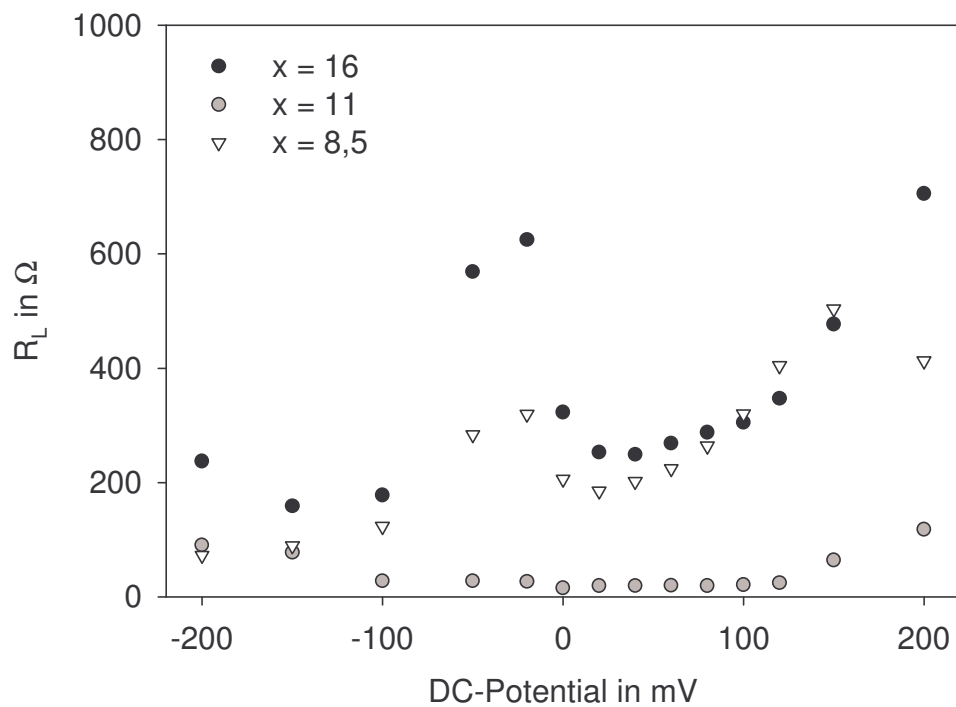


Abbildung 4.5.9: Widerstand der adsorbierten Schicht R_L der zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential.

4.5.2. Ergebnisse Square-Wave voltammetrischer Messungen

Die Square-Wave voltammetrischen Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 1300 - 1600 °C mit unterschiedlichen Stepzeiten von 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 400 ms mit einer Stufenhöhe von 5 mV und einer Amplitude von 100 mV durchgeführt.

Hierbei konnten die in den Abbildungen 4.5.10 und 4.5.11 für die zinnhaltige Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ gezeigten Voltammogramme aufgenommen werden. Die in Abbildung 4.5.10 dargestellten Voltammogramme zeigen einen eindeutigen Peak bei $\Delta E = +45 \text{ mV}$ und dessen Stepzeitabhängigkeit bei einer Temperatur von 1500 °C. Anhand der Halbwertsbreite konnte hier ein Zwei-Elektronen-Übergang ermittelt werden, welcher auf den Redoxübergang von $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ schließen lässt. Abbildung 4.5.11 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Voltammogramme bei einer Stepzeit von 50 ms. Bei einer Temperatur von 1600 °C zeigt sich unterhalb eines Potentials von -500 mV ein weiterer Anstieg des gemessenen Stroms, welcher hier durch die Reduktion des Silicatnetzwerkes erklärt werden kann. Bei einer Temperatur von 1400 °C und 1300 °C kann man deutlich eine Veränderung der Voltammogramme erkennen. Diese sind stepzeitabhängig und wurden in ähnlicher Weise schon im Kapitel 4.2.2 bei den zinnhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen beobachtet und sind auf Veränderungen der Glasmatrix durch Kristallisation zurückzuführen.

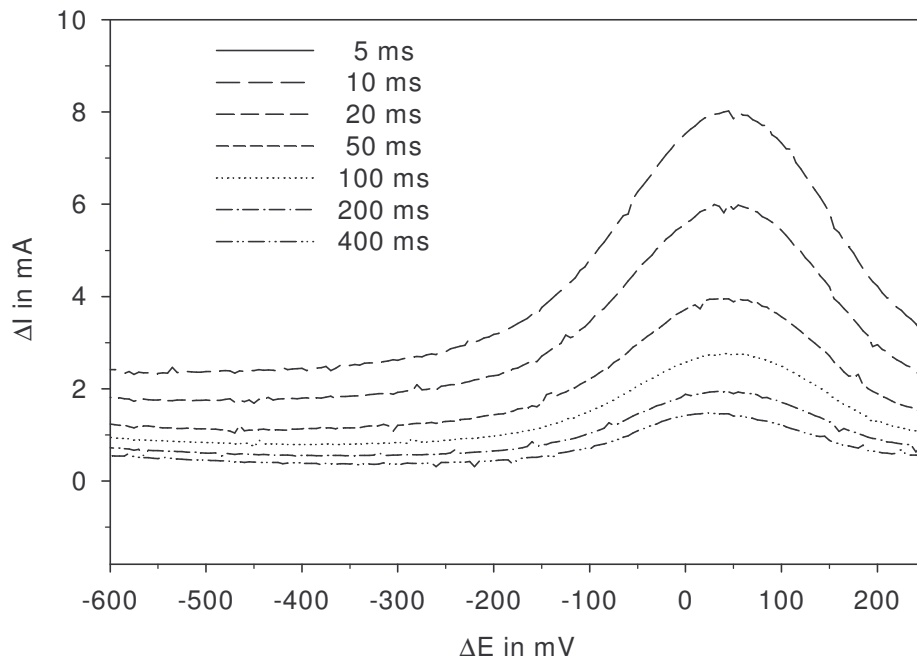


Abbildung 4.5.10: Square-Wave Voltammogramme der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von 1500 °C und verschiedenen Stepzeiten.

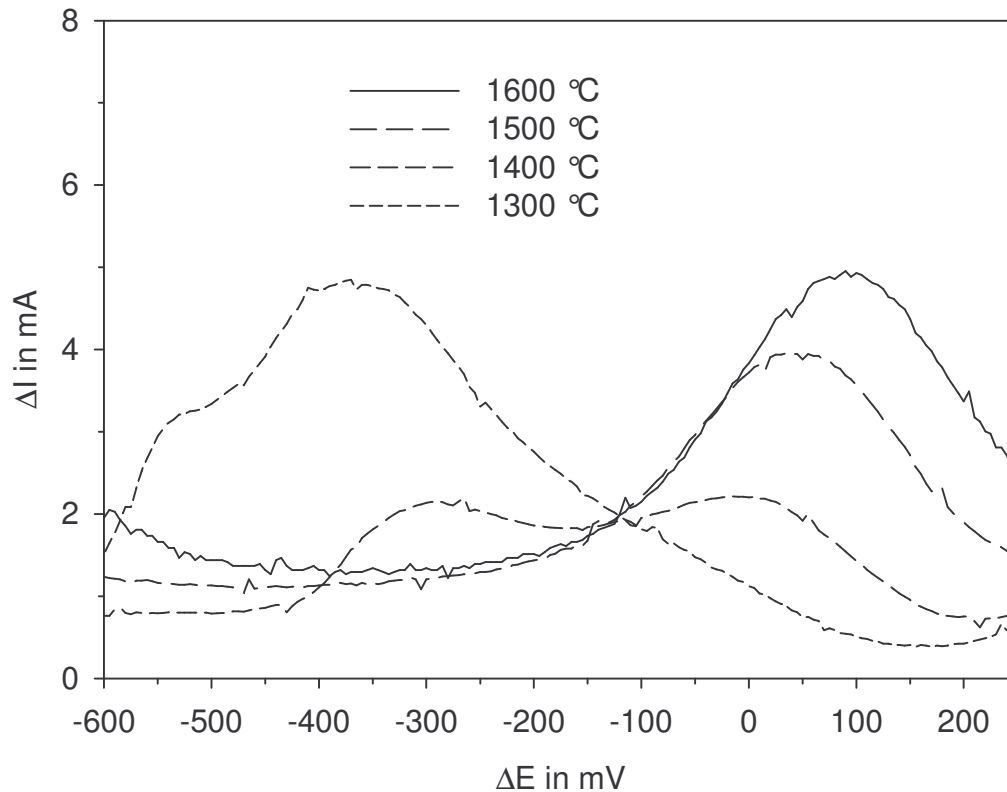


Abbildung 4.5.11: Square-Wave Voltammogramme der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei einer Stepzeit von 50 ms und verschiedenen Temperaturen.

Nach der Subtraktion der Voltammogramme der entsprechenden Grundglasschmelzen können mit Hilfe einer Simulation die Peakpotentiale bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 4.5.12 dargestellt und zeigen einen linearen Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei verschieben sich die Peakpotentiale mit zunehmenden Natriumoxidgehalt von 8,5 mol% bis 11 mol% in Richtung positiverer Potentiale und dann bei 16 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ wieder in Richtung negativerer Potentiale.

Abbildung 4.5.12 zeigt die bei der Simulation ermittelten Peakströme am Beispiel der Schmelze mit 16 mol% Natriumoxidgehalt in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$. Hier sollte sich nach Gleichung (2.18) ein linearer Verlauf der Funktion einstellen. Dieses trifft allerdings nur für den Stepzeitbereich von 100 - 400 ms bei einer Temperatur von bei 1600 °C bzw. von 20 - 400 ms bei einer Temperatur von 1450 °C zu. Für weitere Berechnungen des Diffusionskoeffizienten muss dann auf diesen Bereich zurückgegriffen werden.

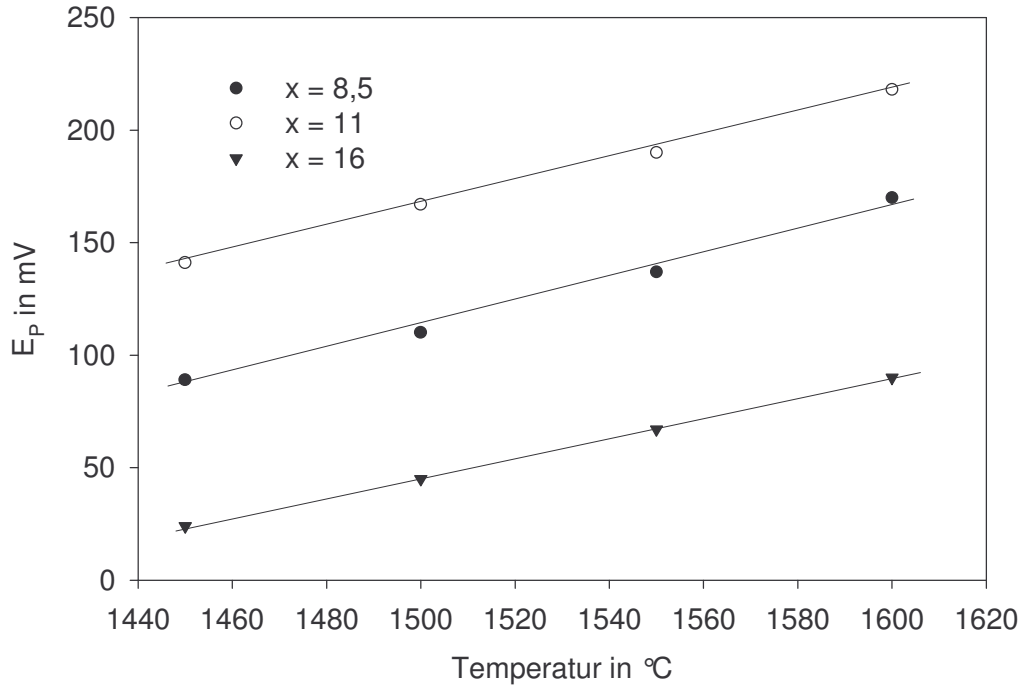


Abbildung 4.5.12: Peakpotentiale (Fehler: ± 10 mV) der zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

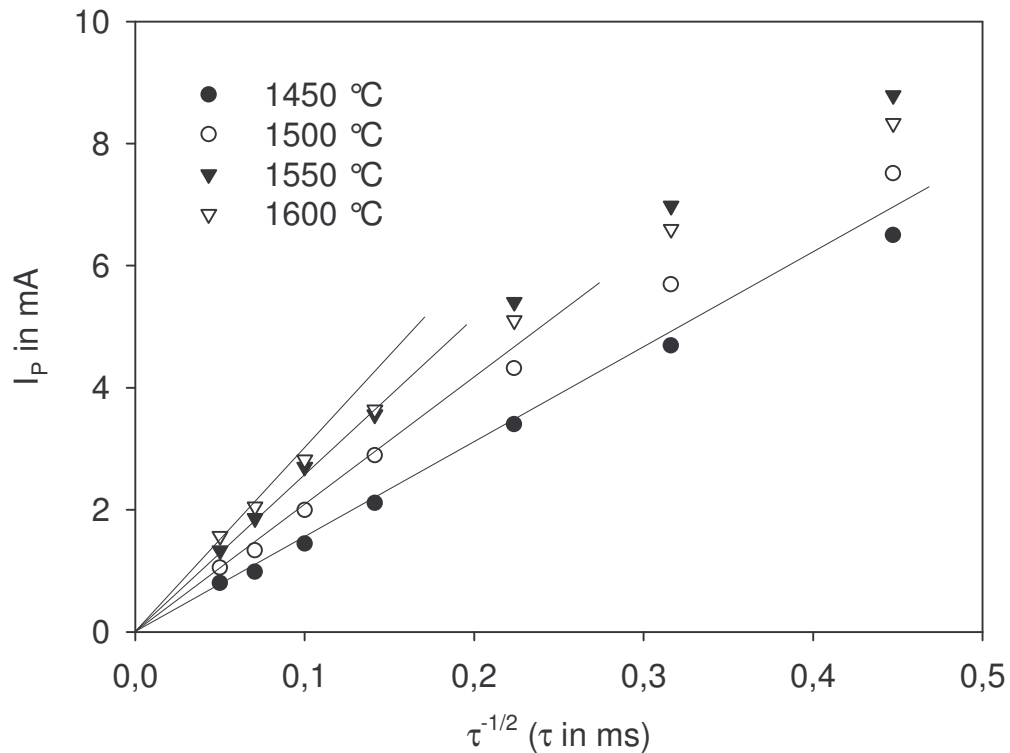


Abbildung 4.5.13: Peakströme der zinnhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung von $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$.

4.5.3 Diskussion der Ergebnisse der zinnhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen

Für die Simulation der Impedanzspektren wurde das gleiche Ersatzschaltbild verwendet, welches bereits bei Simulation der zinnhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen (siehe Kapitel 4.2.) zum Einsatz kam. Aus diesem Grund kann auch hier, das in Abbildung 4.2.20 gezeigte und in Kapitel 4.2.4. beschriebene, einfache Schema der Elektrodenreaktion aufgestellt werden.

Die anhand der Minima der Warburgparameter bzw. der Peakpotentiale ermittelten Standardpotentiale sind in Tabelle 4.5.1 dargestellt. Dabei weisen die Potentiale aus den impedanzspektroskopischen Messungen z.T. Abweichungen von mehr als 100 mV gegenüber denen aus der Square-Wave Voltammetrie auf. Für die Berechnung der thermodynamischen Größen in Tabelle 4.5.2 werden nur die Ergebnisse der Square-Wave voltammetrischen Untersuchungen zugrunde gelegt.

Tabelle 4.5.1: Ermittelte Standardpotentiale der Impedanzspektroskopie (EIS) und Square-Wave Voltammetrie (SWV) der eisenhaltigen Schmelzen.

[Na ₂ O] in mol%	8,5		11		16	
	EP in mV ± 10 mV		EP in mV ± 10 mV		EP in mV ± 10 mV	
T in °C	EIS	SWV	EIS	SWV	EIS	SWV
1450	-88	+89	-93	+141	-166	+24
1500	0	+110	-26	+167	-49	+45
1550	+73	+137	+71	+190	+39	+67
1600	-	+170	-	+218	-	+90

Tabelle 4.5.2: Thermodynamische Daten für den Sn²⁺/Sn⁴⁺-Übergang aus den Square-Wave voltammetrischen Messungen (Fehler: ±10 %).

[Na ₂ O] in mol%	ΔH ⁰ in kJ/mol	ΔS ⁰ in J/(mol*K)	E _P in mV bei T = 1500 °C	log C _{ox} /C _{red} im GG mit Luft bei T = 1500 °C
8,5	101	63	+110	-0,63
11	85	59	+167	-0,95
16	93	51	+45	-0,26

Die Lage der Peakpotentiale in Abhängigkeit vom Natriumoxidgehalt zeigt in Abbildung 4.5.14 im peralumischen Bereich einen Trend mit steigender Alkalikonzentration hin zu positiveren Peakpotentialen. Dieser Trend kehrt sich dann im peralkalischen Bereich wieder um. Die Verschiebung der Peakpotentiale zu positiveren Werten hin geht mit der Zunahme der Sn^{2+} -Konzentration im Gleichgewicht mit Luft einher, wobei eine Abnahme des Peakpotentials eine Zunahme der Sn^{4+} -Konzentration bedeutet. Die in Abbildung 4.5.15 dargestellten impedanzspektroskopisch ermittelten Standardpotentiale zeigen im peralumischen Bereich ein anderes Verhalten. Hier sind die Potentiale bei 1450 und 1550 °C nahezu konstant und bei 1500 °C zeigt sich ein leichter Anstieg mit abnehmendem Alkaligehalt.

Anhand der impedanzspektroskopisch ermittelten Standardpotentiale, können die gleichen Betrachtungen zum strukturellen Einbau der Zinnionen in die Glasmatrix, wie bereits im Kapitel 4.2.4 besprochen angestellt werden. Im Vergleich dazu zeigen die voltammetrisch bestimmten Standardpotentiale im peralumischen Bereich ein Zunahme der Sn^{4+} -Konzentration mit abnehmenden Alkaligehalt auf. Dieser Effekt würde bedeuten, dass eine

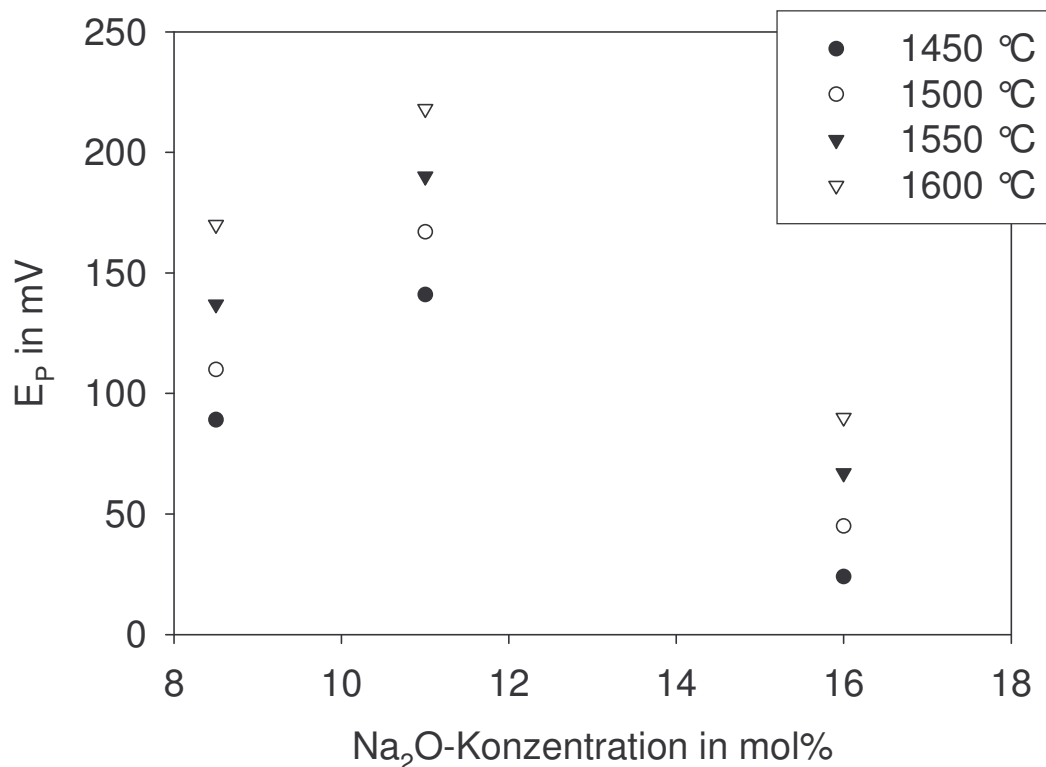


Abbildung 4.5.14: Peakpotentiale (Fehler: ± 10 mV) der Square-Wave voltammetrischen Messungen der zinnhaltigen Schmelzen in Abhängigkeit vom Natriumoxidgehalt.

Stabilisierung von oktaedrisch koordiniertem Sn^{4+} durch oktaedrisch eingebautes Al^{3+} möglich wäre. Ein solches Verhalten konnte bis jetzt noch nicht beobachtet werden.

Auch hier zeigen die Standardpotentiale der zinnhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen im Vergleich zu den zinnhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen deutlich positivere Werte, wobei der ladungsstabilisierende Effekt der Alkaliionen mit abnehmendem Ionenradius bei konstantem $[\text{Al}]/\{[\text{Al}]+[\text{Si}]\}$ -Verhältnis zunimmt [77, 87].

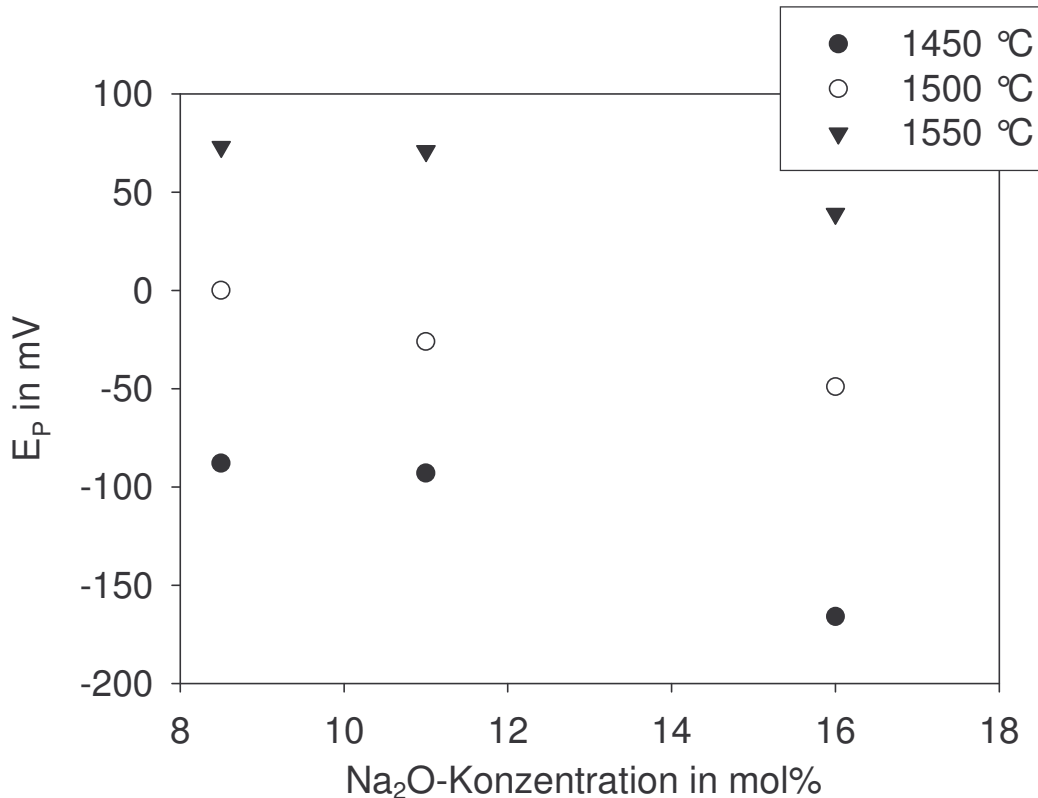


Abbildung 4.5.15: Standardpotentiale (Fehler: ± 10 mV) der impedanzspektroskopischen Messungen der zinnhaltigen Schmelzen in Abhängigkeit vom Natriumoxidgehalt.

Die in Abbildung 4.5.16 dargestellten Diffusionskoeffizienten konnten anhand der separierten Peakströme der Square-Wave voltammetrischen Messungen und Gleichung (2.18) ermittelt werden. Diese zeigen einen nahezu linearen Verlauf in Abhängigkeit von $1/T$, welche eine Berechnung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius zulässt. Die dafür bestimmten Werte werden in Tabelle 4.5.3 gezeigt. Hier kann man einen steigenden Trend der Aktivierungsenergien mit zunehmenden Alkaligehalt feststellen.

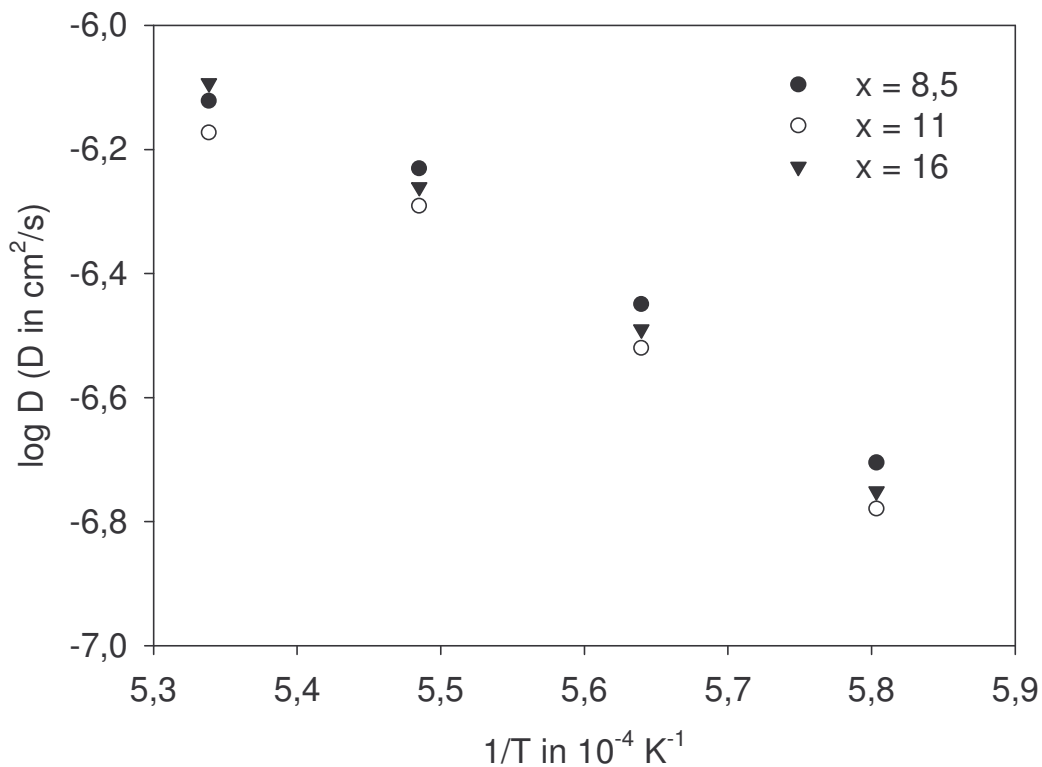


Abbildung 4.5.16: Diffusionskoeffizienten der Zinnionen in Abhängigkeit von $1/T$ aus den Square-Wave voltammetrischen Messungen..

Tabelle 4.5.3: Diffusion von Zinn: Aktivierungsenergie E_A , präexponentieller Faktor D_0 und Diffusionskoeffizient D der eisenhaltigen Schmelzen (Fehler: $\pm 10\%$).

[Na ₂ O] in mol%	E_A in kJ/mol	D_0 in cm^2/s	$\log D$ (D in cm^2/s) bei 1500 °C
8,5	239	0,22	-6,45
11	251	0,66	-6,52
16	272	1,23	-6,49

Mit Hilfe der separierten Werte für die Schaltelemente C_L und R_L kann mit Gleichung (4.1) eine Resonanzfrequenz f_R für dieses R-C-Glied und so der adsorbierten Schicht bestimmt werden. Die so ermittelten Resonanzfrequenzen sind in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential für die Beispiele der zinnhaltigen Schmelzen mit 8,5 und 16 mol% Natriumoxidgehalt in Abbildung 4.5.17 dargestellt und bewegen sich meist im Bereich von 0,5 - 2 Hz. Allerdings sind bei der Schmelze mit 16 mol% [Na₂O] auch Werte bis ca. 13 Hz zu verzeichnen. Für die Schmelze mit 11 mol% [Na₂O] wurden Frequenzen im kHz-Bereich ermittelt und wurden aus diesem Grund nicht in Abbildung 4.5.17 dargestellt. Im Vergleich

dazu entsprechen, die bei der Square-Wave Voltammetrie verwendeten Stepzeiten 5, 10, 20, 50, 100, 200 bzw. 400 ms, einer Frequenz von 100, 50, 25, 10, 5, 2,5 bzw. 1,25 Hz. Man kann nun davon ausgehen, dass bei einer Übereinstimmung der Resonanzfrequenz der adsorbierten Schicht mit dem Frequenzbereich der in der Square-Wave Voltammetrie verwendeten Stepzeiten, ein Effekt in den Voltammogrammen zu beobachten ist. Allerdings liegen die hier ermittelten Resonanzfrequenzen meist zu niedrig bzw. zu hoch. Die am Beispiel der Schmelze mit 16 mol% Natriumoxidgehalt festgestellten höheren Resonanzfrequenzen liegen im Bereich der Square-Wave Voltammetrie. Allerdings treten hier die von D. Benne [67] in Natriumsilicat-Schmelzen beobachteten Effekte nicht auf.

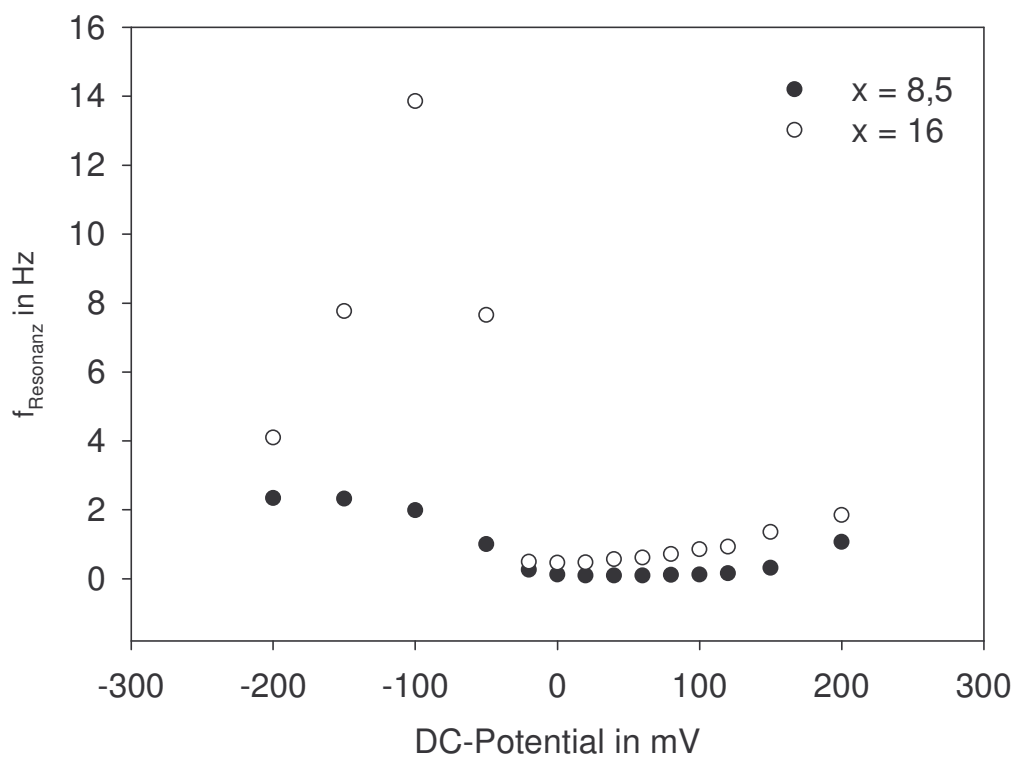


Abbildung 4.5.17: Berechnete Resonanzfrequenzen der adsorbierten Schicht in Abhängigkeit vom angelegten DC-Potential für die zinnhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$.

4.6. Ergebnisse der Messungen schwefelhaltiger Natriumalumosilicat-Schmelzen

4.6.1. Impedanzspektroskopische Messungen

Die impedanzspektroskopischen Messungen der zinnhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen wurden bei 19 verschiedenen Gleichspannungspotentialen im Bereich von 0 mV bis -800 mV, bei einer Wechsellspannungsamplitude von 20 mV im Frequenzbereich von 100 kHz bis 50 mHz bei unterschiedlichen Temperaturen von 1350 bis 1550 °C durchgeführt. Dabei konnten die in Abbildung 4.6.1 am Beispiel der Schmelze mit 16 mol% Na₂O-Gehalt bei einer Temperatur von 1500 °C gezeigten Impedanzspektren erhalten werden.

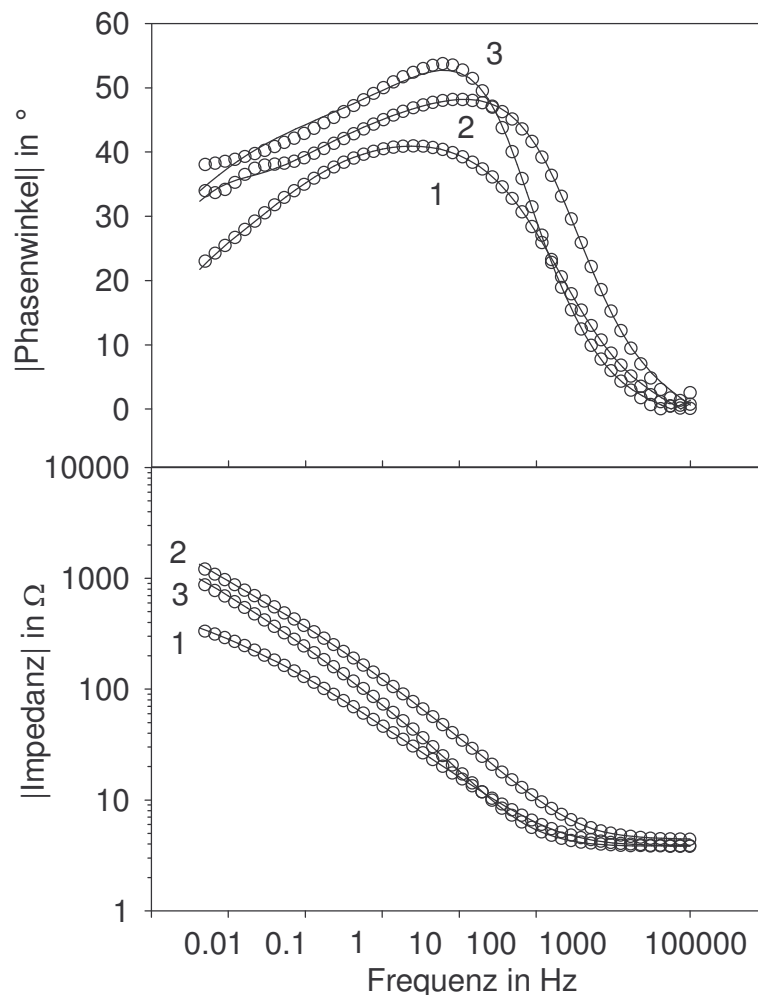


Abbildung 4.6.1: In einer schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung 16 Na₂O·15 Al₂O₃·69 SiO₂ bei einer Temperatur von 1500 °C aufgenommene Impedanzspektren bei unterschiedlichen Gleichspannungspotentialen. Kurve 1: -700 mV, Kurve 2: -300 mV, Kurve 3: 0 mV und durchgezogene Linien: jeweilige Simulation.

Durch Beschränkung des Messbereichs im langwelligen Bereich von 10 mHz auf 50 mHz konnte die Messzeit auf ein Drittel verkürzt werden. Die Spektren zeigen jeweils den Betrag der Impedanz sowie den Betrag des dazu gehörigen Phasenwinkels. Bei Kurve 1, mit einem Gleichspannungspotential von -700 mV, nimmt der Betrag der Impedanz mit steigender Frequenz stetig ab. Der Phasenwinkel zeigt im gesamten Frequenzbereich negative Werte. Bei einer Frequenz von 50 mHz beträgt der Phasenwinkel -23° und sinkt mit zunehmender Frequenz auf -41° bei ca. 41 Hz. Bei einem Gleichspannungspotential von -300 mV besitzt die Kurve des Phasenwinkels einen deutlich veränderten Verlauf im Vergleich zu der bei -700 mV. Hier sind die Werte des Phasenwinkels bis zu einer Frequenz von 75 kHz negativ und werden darüber positiv. Der Betrag des Phasenwinkels zeigt ein Maximum bei ca. 200 Hz. Der Betrag der Impedanz ist bei 50 mHz ca. 1380Ω , wobei sie bei einem Gleichspannungspotential von -700 mV einen kleineren Wert von etwa 330Ω annimmt. Hingegen wird eine Impedanz von 890Ω bei einem Gleichspannungspotential von 0 mV erreicht. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde hier für Simulation der Spektren das gleiche Ersatzschaltbild verwendet, welches bereits bei den schwefelhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen benutzt wurde. Dieses wurde in Abbildung 4.2.2 bei den Untersuchungen der zinnhaltigen Schmelzen in Kapitel 4.2. vorgestellt und lieferte auch hier wesentlich kleinere Fehler als das einfachere Ersatzschaltbild [18], welches aus der Literatur bekannt war (siehe Kapitel 2.1 und 4.1.).

Die bei der Simulation separierten Warburgparameter sind in Abbildung 4.6.2 für die Schmelze mit 16 mol%, in Abbildung 4.6.3 für die Schmelze mit 11 mol% und in Abbildung 4.6.4 für die Schmelze mit 8,5 mol% Natriumoxidkonzentration in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential dargestellt. Man kann hier deutlich erkennen, dass sich bei allen verwendeten Zusammensetzungen ein Minimum des Warburgparameters im Bereich von -100 mV ausbildet. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Warburgparameter im negativeren Bereich unterhalb von -500 mV wieder absinken. Die Lage der Minima der Warburgparameter verschiebt sich mit zunehmender Temperatur in Richtung positiverer Potentiale, wobei der Wert am Minimum dabei kleiner wird. Dieser Effekt konnte bei allen anderen bereits untersuchten Schmelzen beobachtet werden. Bei der schwefelhaltigen Schmelze mit 16 mol% Natriumoxidgehalt fällt ein weiteres kleines Minimum des Warburgparameters im Potentialbereich von -350 bis -500 mV auf, welches mitunter nur durch eine Abweichung von einem bzw. zwei bis drei Werten äußert. Ein solches Verhalten lässt sich bei den anderen beiden untersuchten Schmelzen nicht beobachten.

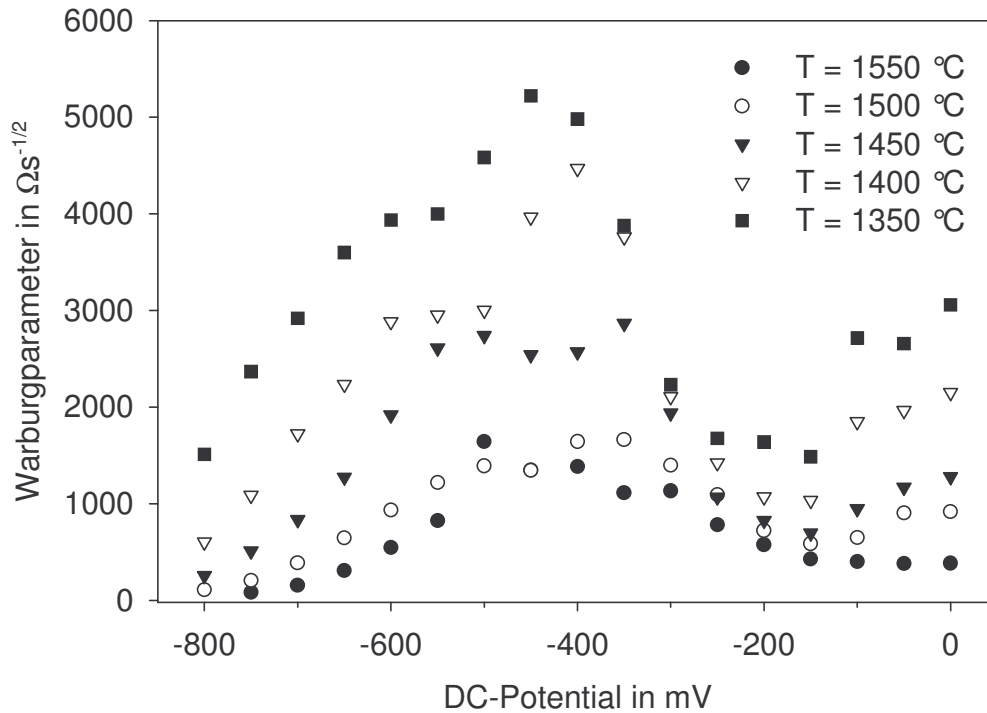


Abbildung 4.6.2: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16\text{ Na}_2\text{O}\cdot 15\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 69\text{ SiO}_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

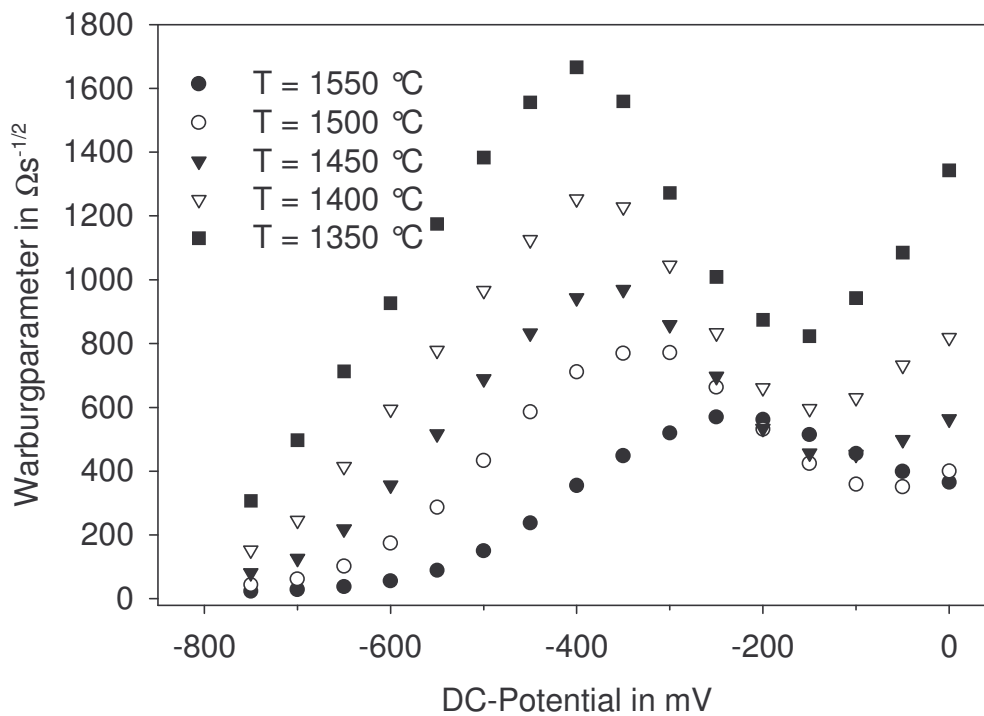


Abbildung 4.6.3: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $11\text{ Na}_2\text{O}\cdot 15\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 74\text{ SiO}_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

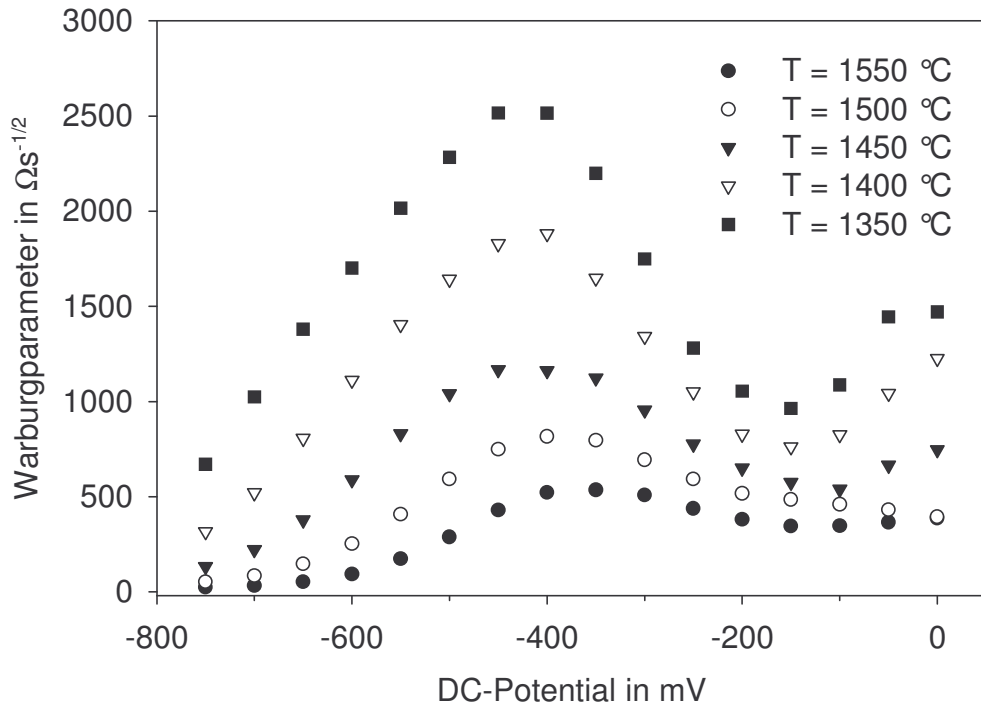


Abbildung 4.6.4: Separierte Warburgparameter in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $8,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 76,5 \text{ SiO}_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

Bei den schwefelhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen wurde die Minima der Warburgparameter wie bereits bei den schwefelhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen, anhand einer polynomischen Simulation 4. Grades bestimmt. Hier ergibt sich ein ähnliches Bild, wie im Abschnitt 4.3. in Abbildung 4.3.6. Die Verwendung der BUTLER-VOLLMER-Gleichung unter Annahme eines 2-Elektronen-Übergangs bringt auch hier nicht die gewünschten Ergebnisse.

Die separierten und auf 20 mm^2 Arbeitselektrodenoberfläche normierten Elektrolytwiderstände (siehe auch Kapitel 4.4.1 und 4.5.1) der schwefelhaltigen Schmelzen zeigen bei einer Temperatur von 1500 °C in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential ebenfalls, wie bei den eisen- und zinnhaltigen Schmelzen, nahezu konstante Werte. Wobei bei den Schmelzen mit 8,5 und 16 mol% Natriumoxidgehalt relativ starke Abweichungen bestehen (Abbildung 4.6.5). Die entsprechenden gemittelten und logarithmierten Werte sind mit denen der eisen- und zinnhaltigen Schmelzen vergleichbar. Auch hier kann ein linearer Verlauf in Abhängigkeit von der Na_2O -Konzentration in Abbildung 4.6.6 festgestellt werden.

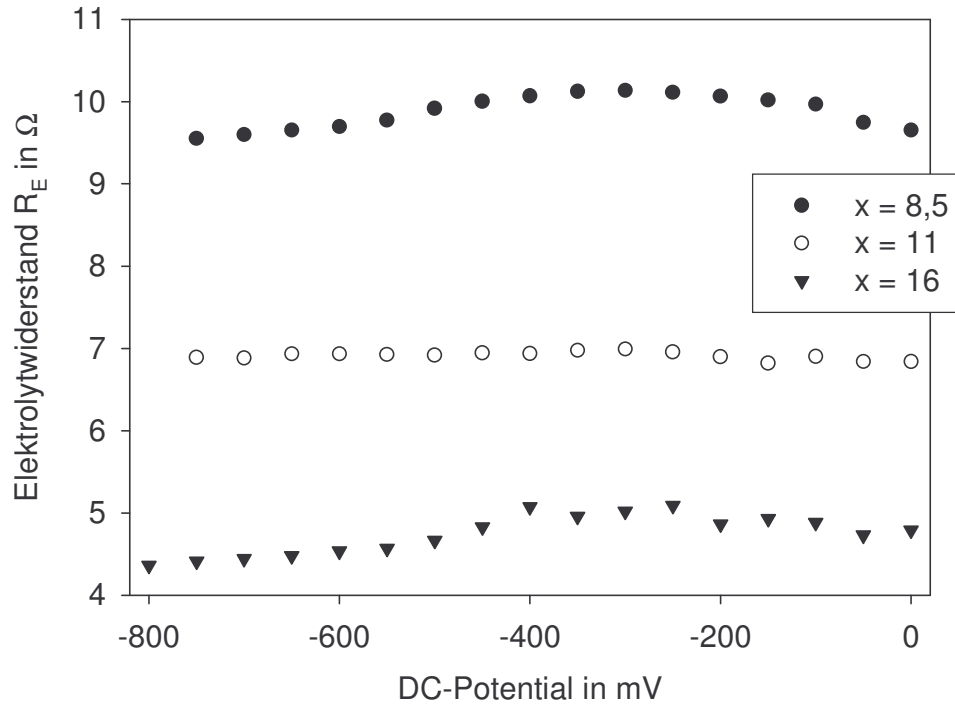


Abbildung 4.6.5: Separierte und normierte Elektrolytwiderstände der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

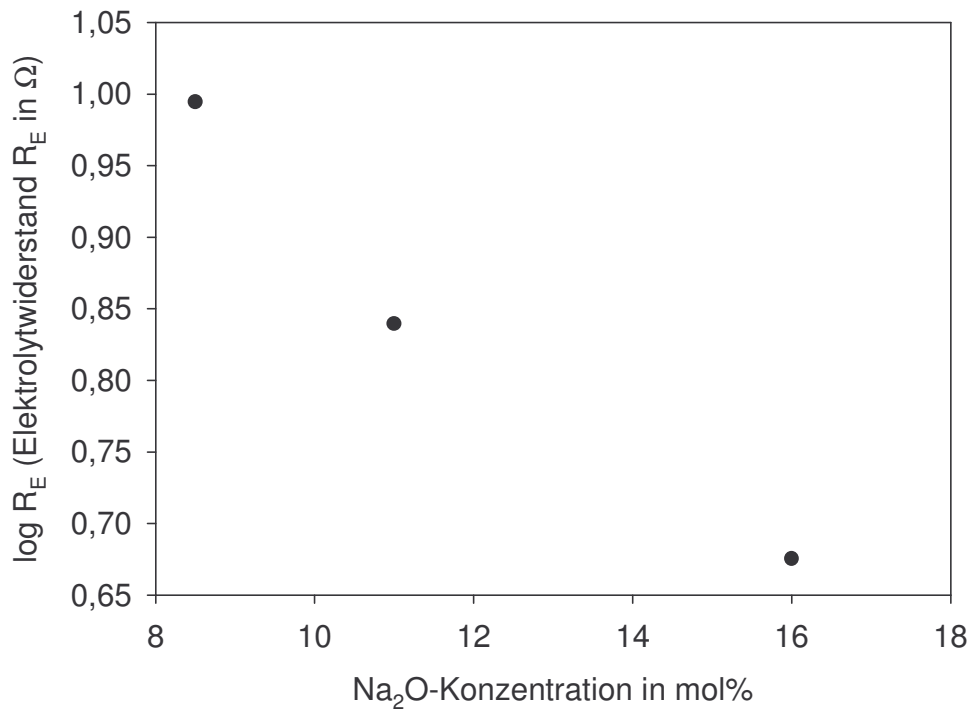


Abbildung 4.6.6: Gemittelte logarithmierte Elektrolytwiderstände der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

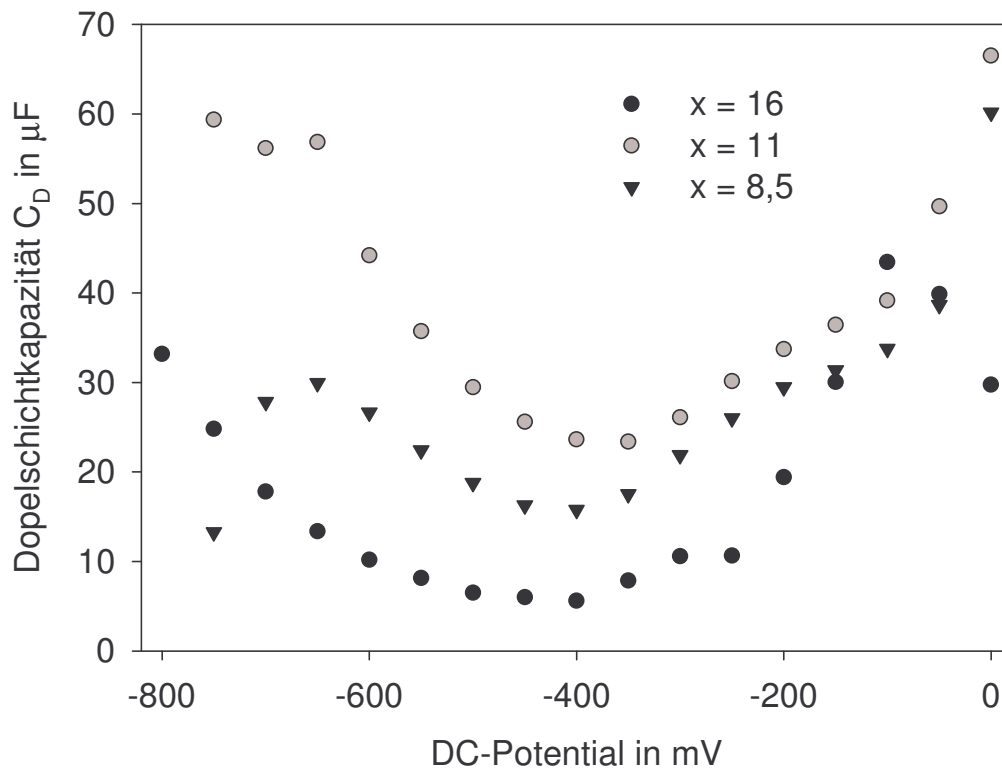


Abbildung 4.6.7: Doppelschichtkapazität C_D der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die in Abbildung 4.6.7 dargestellten Doppelschichtkapazitäten zeigen für alle Schmelzzusammensetzungen minimale Werte im Potentialbereich ca. -450 bis -350 mV .

Die entsprechenden Schaltelemente der adsorbierten Schicht C_L und R_L sind für eine Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Abbildungen 4.6.8 und 4.6.9 dargestellt. Für die Kapazität C_L ergeben sich im Bereich von -500 mV bis 0 mV Werte unterhalb einer Kapazität von 1 mF bei allen Schmelzzusammensetzungen. Im negativeren Bereich steigen bei der Schmelze mit $8,5 \text{ mol\%}$ Natriumoxidgehalt die Kapazitäten bis zu $2,5 \text{ mF}$ an.

In Abbildung 4.6.9 zeichnet sich für alle Schmelzen für R_L im Potentialbereich von -400 bis 0 mV ein Zick-Zack-Verlauf mit maximalen Werten um $4 \text{ k}\Omega$ ab. Diese sinken dann unterhalb von -400 mV kontinuierlich unter $1 \text{ k}\Omega$.

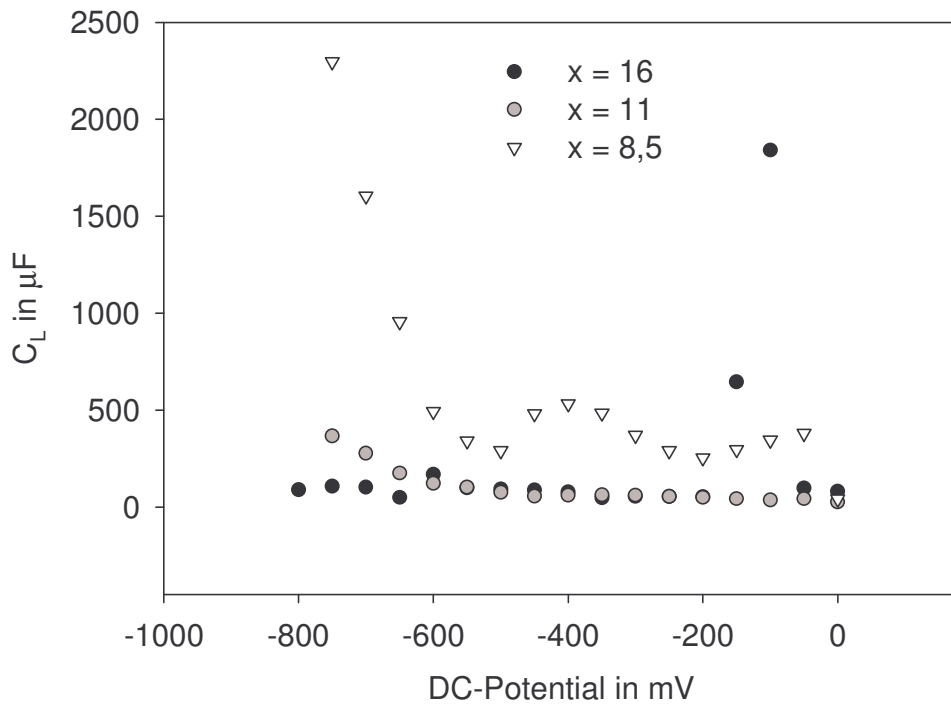


Abbildung 4.6.8: Kapazität der adsorbierten Schicht C_L der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von 1500 °C.

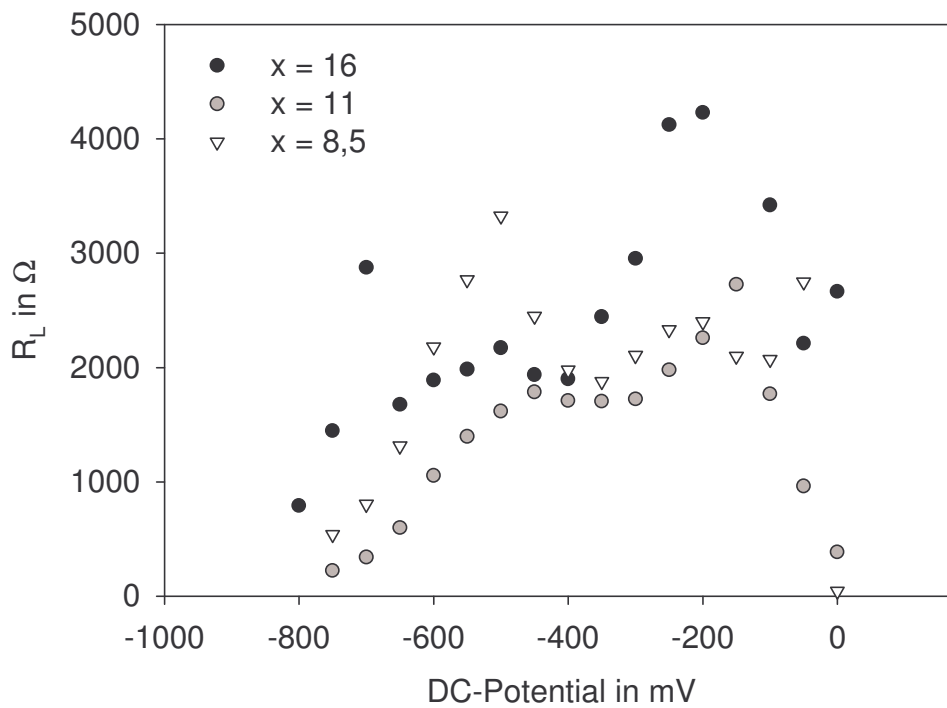


Abbildung 4.6.9: Widerstand der adsorbierten Schicht R_L der schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von 1500 °C.

4.6.2. Square-Wave voltammetrische Messungen

Die Square-Wave voltammetrischen Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 1300 - 1600 °C mit unterschiedlichen Stepzeiten von 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 400 ms mit einer Stufenhöhe von 5 mV und einer Amplitude von 100 mV durchgeführt.

Die dabei erhaltenen Voltammogramme sind am Beispiel der Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ in Abbildung 4.6.10 für unterschiedliche Temperaturen bei einer Stepzeit von 50 ms und in Abbildung 4.6.11 für unterschiedliche Stepzeiten bei einer Temperatur von 1500 °C dargestellt. Hier zeigen sich deutlich zwei Peaks mit einem Peakmaxima bei ca. -120 mV sowie bei ca. -420 mV bei 1600 °C, welche sich mit abnehmender Temperatur in Richtung negativerer Potentiale auf ca. -200 mV bzw. ca. -550 mV bei einer Temperatur von 1300 °C unter Peakstromabnahme verschieben.

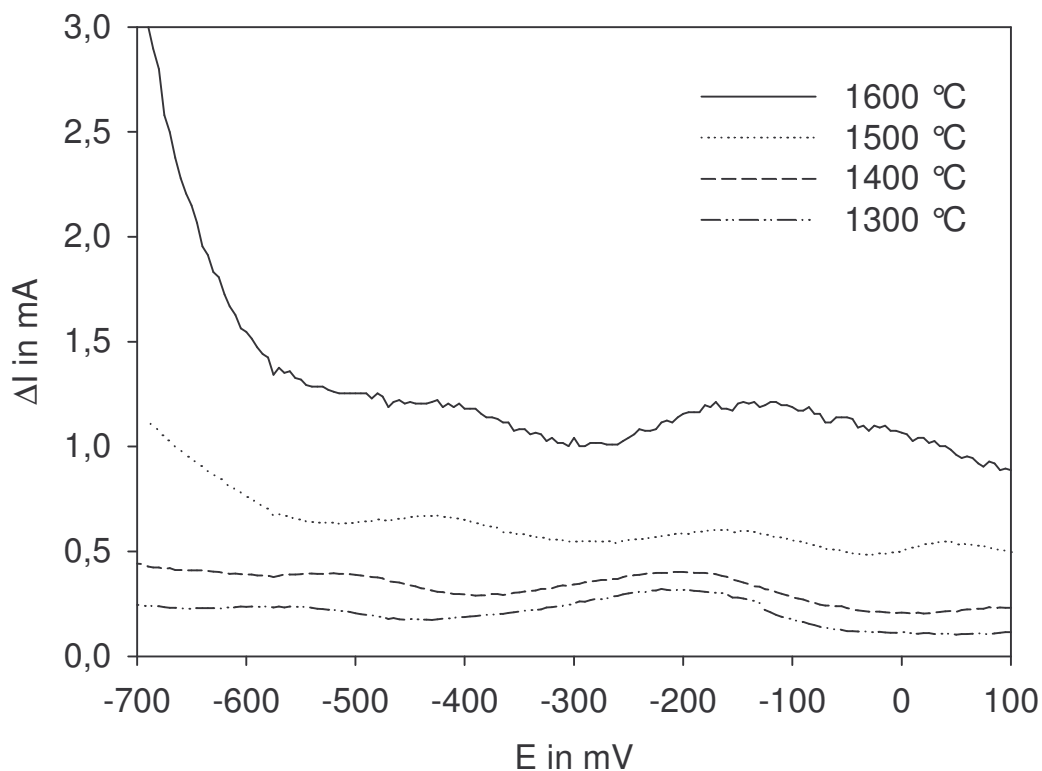


Abbildung 4.6.10: Square-Wave Voltammogramme der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei einer Stepzeit von 50 ms und verschiedenen Temperaturen.

Die in Abbildung 4.6.11 dargestellte Stepzeitabhängigkeit der Voltammogramme zeigt deutlich, dass sich die Lage der beiden Peaks bei unterschiedlichen Stepzeiten nicht verschiebt, jedoch mit zunehmender Stepzeit eine Peakstromabnahme zu verzeichnen ist.

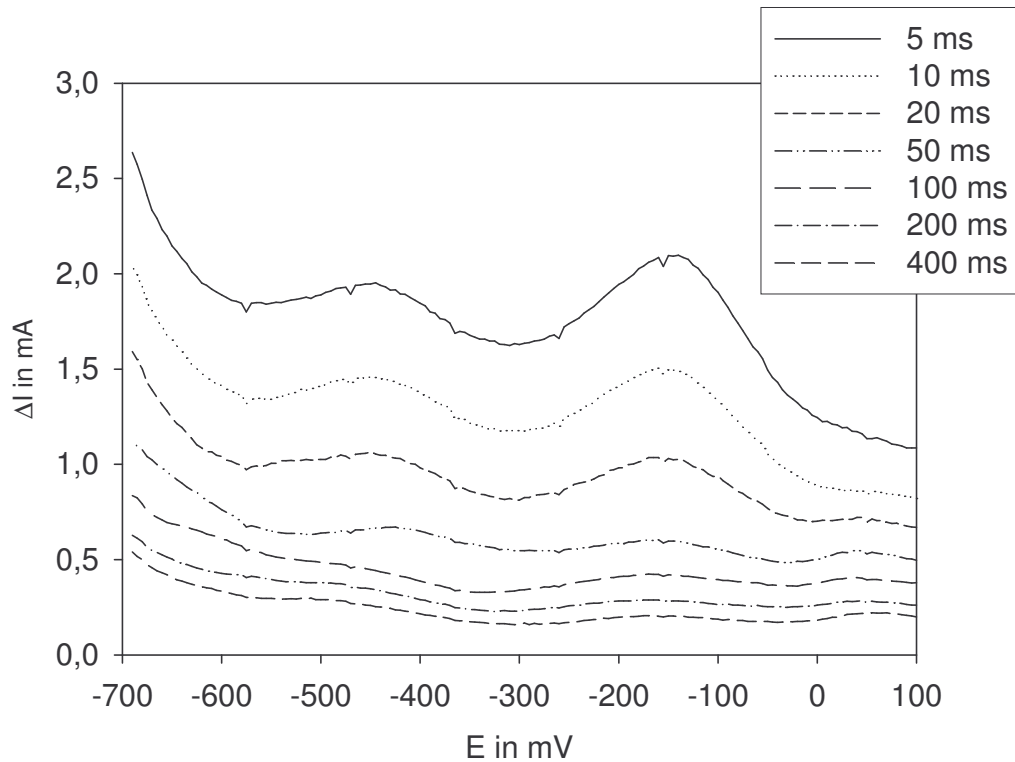


Abbildung 4.6.11: Square-Wave Voltammogramme der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei einer Temperatur von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ und verschiedenen Stepzeiten.

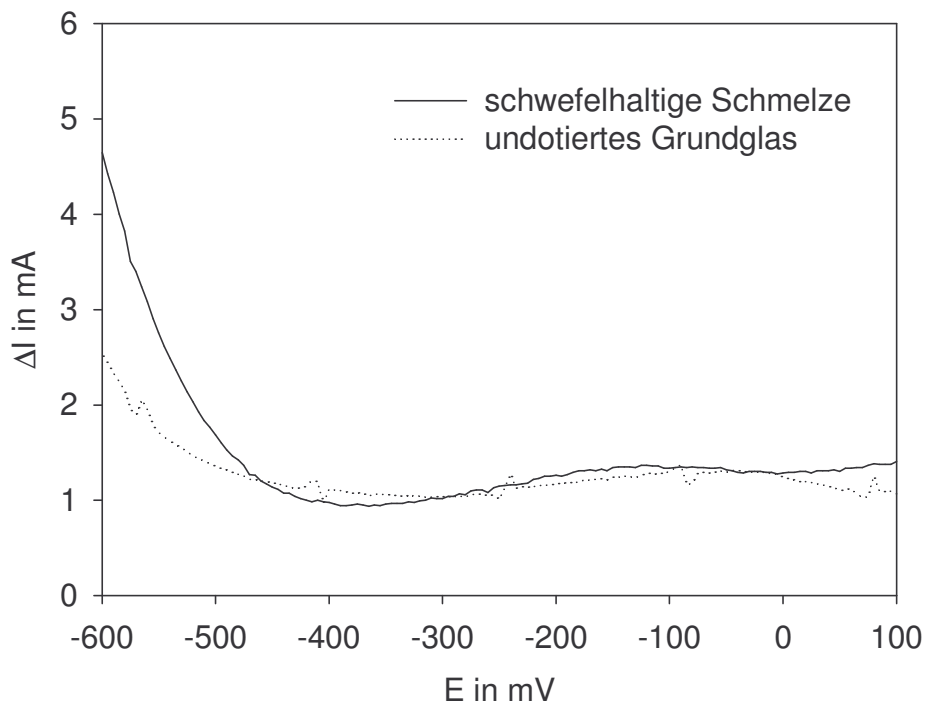


Abbildung 4.6.12: Square-Wave Voltammogramme der Schmelzen mit der Zusammensetzung $8,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 76,5 \text{ SiO}_2$ als undotiertes Grundglas und als schwefelhaltige Probe bei einer Temperatur von $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Stepzeit von 50 ms .

Für die Schmelzen mit geringerem Alkaligehalt von 8,5 und 11 mol% stellt sich, wie in Abbildung 4.6.12 zu erkennen ein vollkommen anderes Bild dar. Hier ist im Bezug auf die entsprechende Grundglasschmelze, welche nicht mit einer Dotierung versetzt wurde, kein Peak zu beobachten. Das bedeutet, dass ein Redoxübergang im betrachteten Potentialbereich nicht vorhanden ist.

Für die Schmelze mit 16 mol% Natriumoxidgehalt, bei der ein Redoxübergang detektiert wurden, konnten die Peakpotentiale der beiden Peaks mit Hilfe einer Simulation in Abbildung 4.6.13 (siehe auch Abschnitt 2.3.) bestimmt werden. Dabei wurde die Differenzkurve aus der Subtraktion der gemessenen Voltammogramme der schwefelhaltigen Schmelze und der undotierten Grundglasschmelze gebildet. Die separierten Peakpotentiale sind in Abbildung 4.6.14 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt und weisen jeweils eine lineare Verschiebung der Peakpotentiale zu positiveren Potentialen mit steigender Temperatur auf. Dabei zeigen die Werte für Peak 1 kleinere Abweichungen von der Linearität im unteren Temperaturbereich, während die Werte für Peak 2 diese im oberen Temperaturbereich aufweisen.

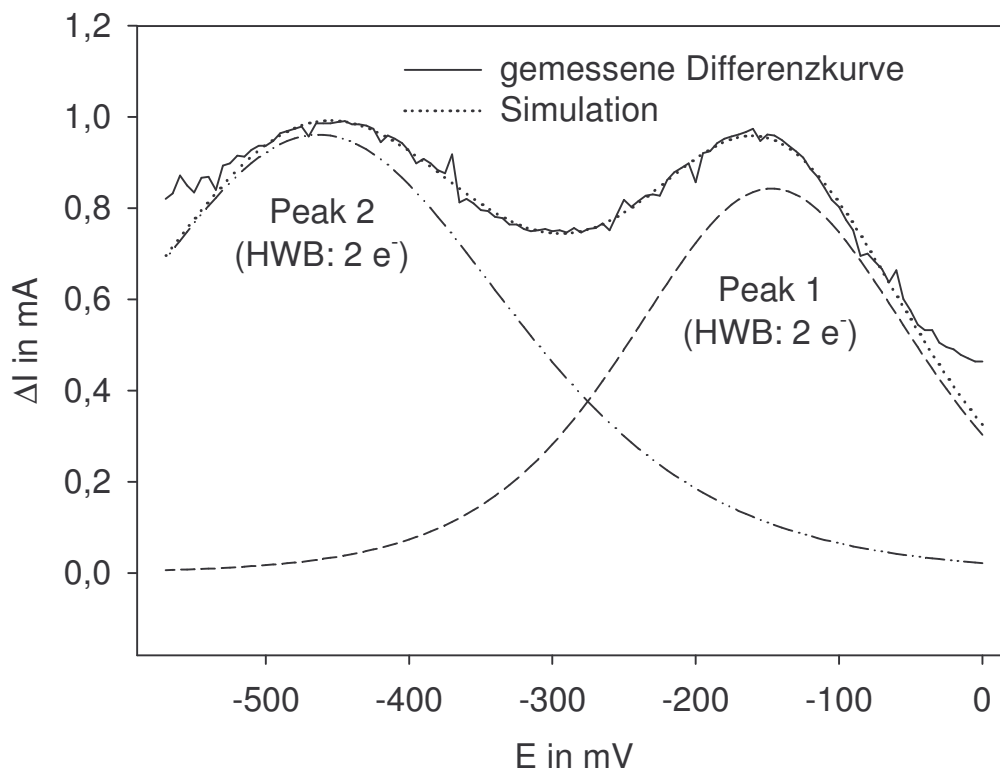


Abbildung 4.6.13: Simulation der gemessenen Differenzkurve, welche aus den Voltammogrammen der schwefelhaltigen Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ und der entsprechenden Grundglasschmelze gebildet wurde.

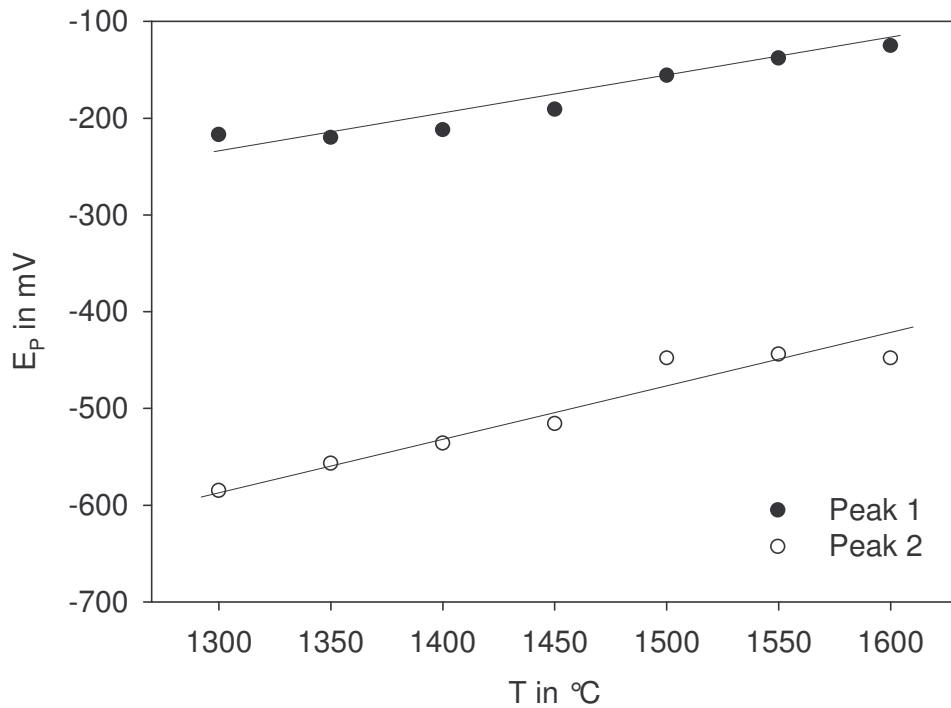


Abbildung 4.6.14: Peakpotentiale (Fehler: ± 10 mV) in Abhängigkeit von der Temperatur der schwefelhaltige Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ für beide beobachtete Peaks.

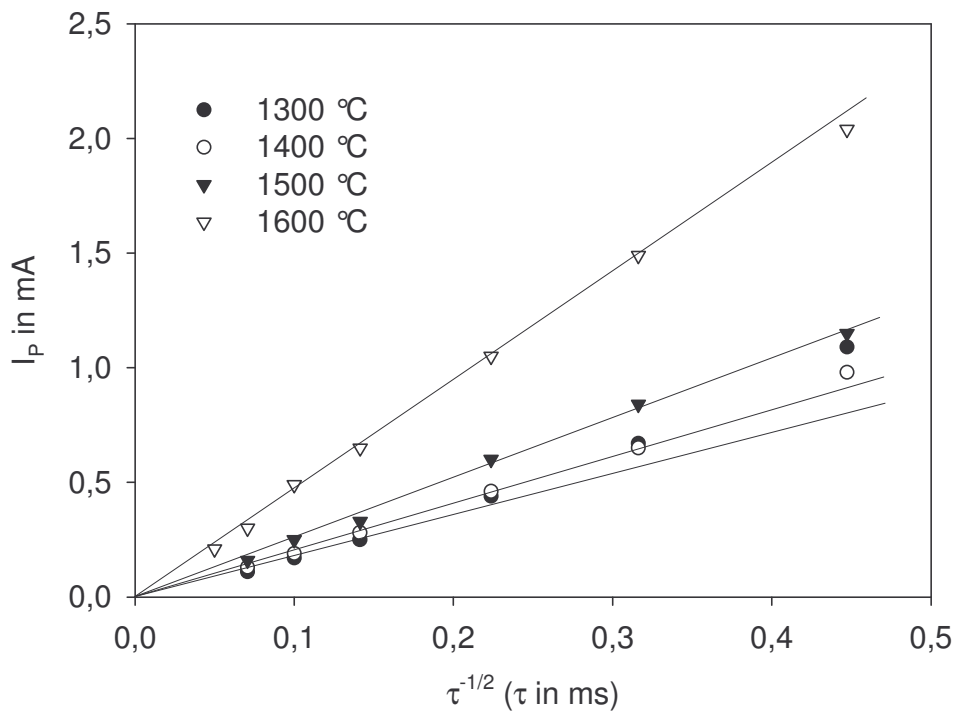


Abbildung 4.6.15: Peakströme in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$ der Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen für Peak 1.

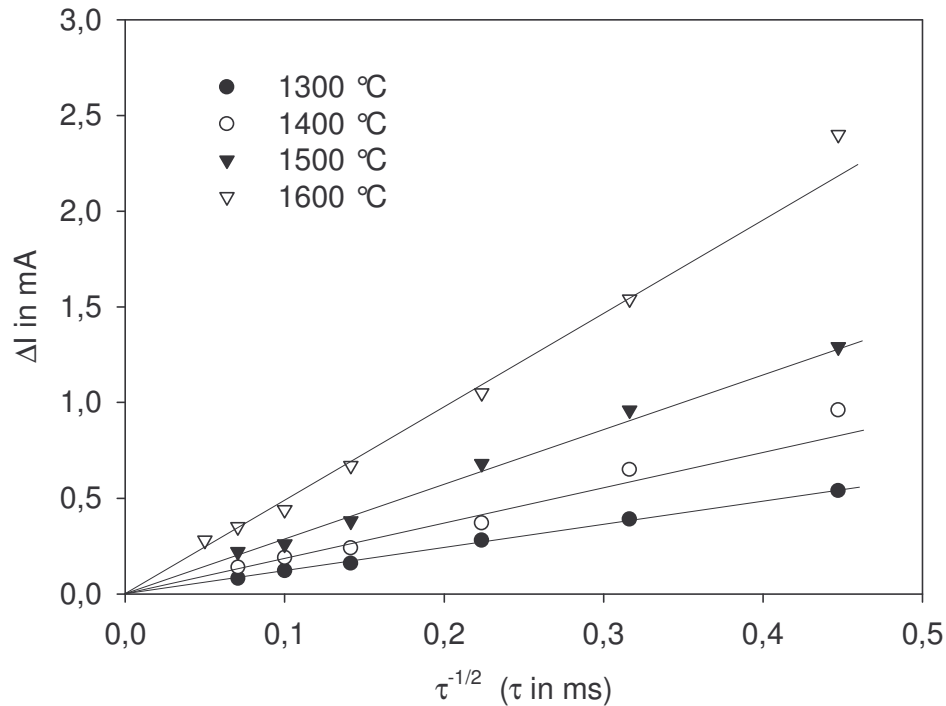


Abbildung 4.6.16: Peakströme in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$ der Schmelze mit der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen für Peak 2.

Die ebenfalls bei der Simulation separierten Peakströme sind in Abhängigkeit von $\tau^{-1/2}$ für Peak 1 in Abbildung 4.6.15 und für Peak 2 in Abbildung 4.6.16 dargestellt. Hier zeigt sich für beide Peaks die lineare Abhängigkeit nach Gleichung 2.18. Bei Peak 1 bestehen bei niedrigen Temperaturen und kürzeren Stepzeiten Abweichungen hin zu größeren Werten.

4.6.3. Diskussion der Ergebnisse der schwefelhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen

Anhand der impedanzspektroskopischen und Square-Wave voltammetrischen Untersuchungen kann den ermittelten Peaks kein eindeutiger Redoxübergang der möglichen Schwefelspezies zugeordnet werden. Aufgrund der Betrachtungen, welche im Abschnitt 4.4.3. über den Einbau von Schwefel in Glas angestellt wurden, und bei der Square-Wave Voltammetrie ermittelten Halbwertsbreiten sind für beide Peaks jeweils 2-Elektronen-Übergänge denkbar. Die ermittelte lineare Abhängigkeit der Peakströme von $\tau^{-1/2}$ für beide Peaks zeigt, dass diese diffusionskontrolliert sind. Dabei könnte man Peak 1 dem

Redoxübergang S^{6+}/S^{4+} und Peak 2 dem Redoxübergang S^0/S^{2-} zuordnen. Einen endgültigen Beweis für diese These liefern die gewonnenen Ergebnisse allerdings nicht.

Tabelle 4.6.1 zeigt die ermittelten Standardpotentiale der Impedanzspektroskopie und Square-Wave Voltammetrie der schwefelhaltigen Schmelzen. Hier konnten für die Schmelzen mit 8,5 und 11 mol% keine Redoxübergänge bei der Square-Wave Voltammetrie detektiert werden. Weiterhin lassen sich für die impedanzspektroskopisch ermittelten Werte für die Schmelze mit 16 mol% Natriumoxidgehalt aufgrund der geringen Datenmenge im Potentialbereich von Peak 2, diese nur mit einem relativ großen Fehler angeben. Die Werte der Square-Wave voltammetrisch ermittelten Potentiale sind um einen Betrag von bis zu 80 mV im oberen Temperaturbereich, gegenüber den impedanzspektroskopisch ermittelten, negativ verschoben.

Tabelle 4.6.1: Ermittelte Standardpotentiale der Impedanzspektroskopie (EIS) und Square-Wave Voltammetrie (SWV) der schwefelhaltigen Schmelzen.

[Na ₂ O] in mol%	8,5		11		16 Peak 1		16 Peak 2	
	E _p in mV ±10 mV		E _p in mV ±10 mV		E _p in mV ±10 mV		E _p in mV EIS: ±50 mV SWV: ±10 mV	
T in °C	EIS	SWV	EIS	SWV	EIS	SWV	EIS	SWV
1300	-	-	-	-	-	-217	-	-585
1350	-157	-	-161	-	-201	-220	-550	-557
1400	-153	-	-143	-	-178	-212	-525	-536
1450	-129	-	-122	-	-171	-191	-450	-516
1500	-	-	-69	-	-137	-156	-450	-448
1550	-124	-	+19	-	-57	-138	-350	-444
1600	-	-	-	-	-	-125	-	-448

In Abbildung 4.6.17 sind die impedanzspektroskopisch ermittelten Standardpotentiale in Abhängigkeit vom Natriumoxidgehalt dargestellt. Hier zeigt sich eine Verschiebung der Potentiale vom peralkalischen Bereich 16 mol% zum peralumischen Bereich mit 11 mol% Natriumoxidgehalt hinzu positiveren Werten. Verringert sich der Natriumoxidgehalt weiter auf 8,5 mol%, so sinken die Werte der Potentiale wieder in negativer Richtung. Dieser Effekt schwächt sich mit abnehmender Temperatur so stark ab, dass bei einer Temperatur von 1350 °C ein konstanter Verlauf im peralumischen Bereich zu verzeichnen ist.

Auch hier zeigt sich anhand der Square-Wave voltammetrischen Beobachtungen, dass für die Stabilisierung von Schwefel in der Glasschmelze eine ausreichende Anzahl von Alkaliionen nötig ist.

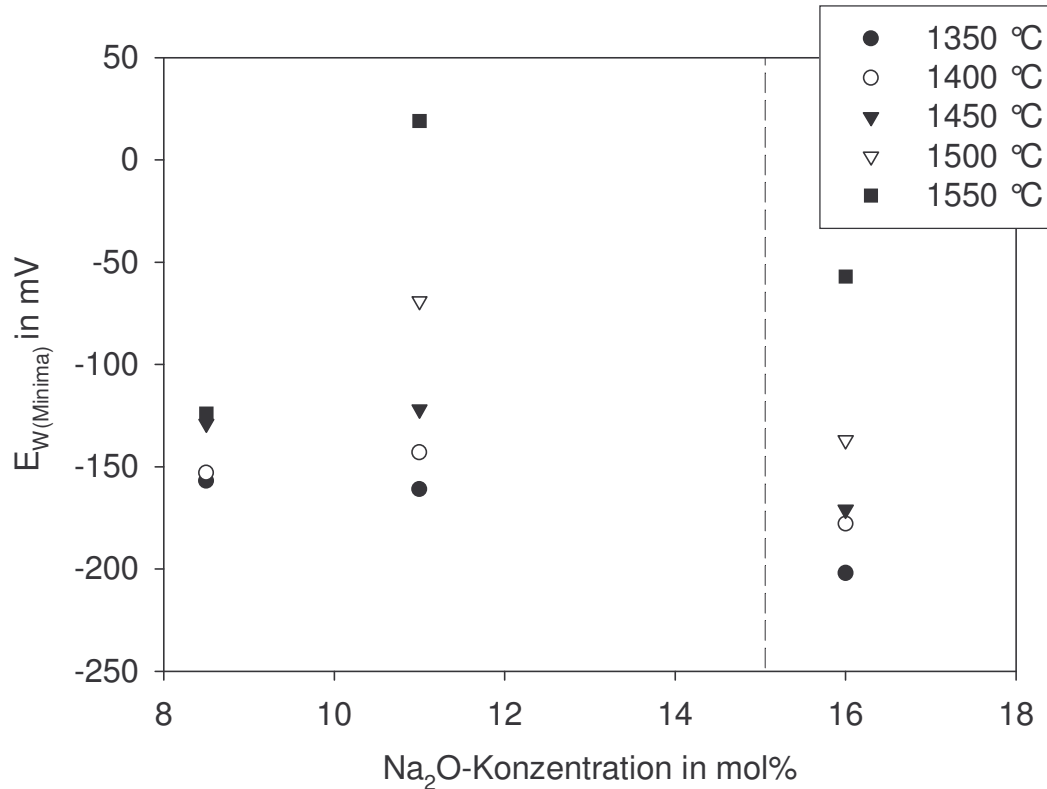


Abbildung 4.6.17: Standardpotentiale (Fehler: ± 10 mV) der impedanzspektroskopischen Messungen der schwefelhaltigen Schmelzen in Abhängigkeit vom Natriumoxidgehalt.

Die nach Gleichung (4.1) ermittelten Resonanzfrequenzen sind in Abhängigkeit vom angelegten Gleichspannungspotential für die Beispiele der schwefelhaltigen Schmelzen mit 13,5; 16 und 18,5 mol% Natriumoxidgehalt in Abbildung 4.6.18 dargestellt und bewegen sich meist im Bereich von 0,3 - 1 Hz. Allerdings sind bei den Schmelzen mit 8,5 und 11 mol% [Na₂O] auch Werte bis ca. 90 Hz zu verzeichnen. Im Vergleich dazu entsprechen, die bei der Square-Wave Voltammetrie verwendeten Stepzeiten 5, 10, 20, 50, 100, 200 bzw. 400 ms, einer Frequenz von 100, 50, 25, 10, 5, 2,5 bzw. 1,25 Hz. Man kann nun davon ausgehen, dass bei einer Übereinstimmung der Resonanzfrequenz der adsorbierten Schicht mit dem Frequenzbereich der in der Square-Wave Voltammetrie verwendeten Stepzeiten, ein Effekt in den Voltammogrammen zu beobachten ist. Allerdings liegen die hier ermittelten Resonanzfrequenzen meist zu niedrig. Die am Beispiel der Schmelzen mit 8,5 und 11 mol% Natriumoxidgehalt festgestellten höheren Resonanzfrequenzen liegen im Bereich der Square-

Wave Voltammetrie. Allerdings konnten für diese Schmelzen keinerlei Effekte der Schwefelspezies beobachtet werden. Damit ließe sich erklären, dass die Effekte der adsorbierten Schicht bei den Square-Wave voltammetrischen Messungen, welche von O. Claussen [81] in Kalk-Natron-Silicat-Schmelzen beobachtet wurden, hier nicht auftreten.

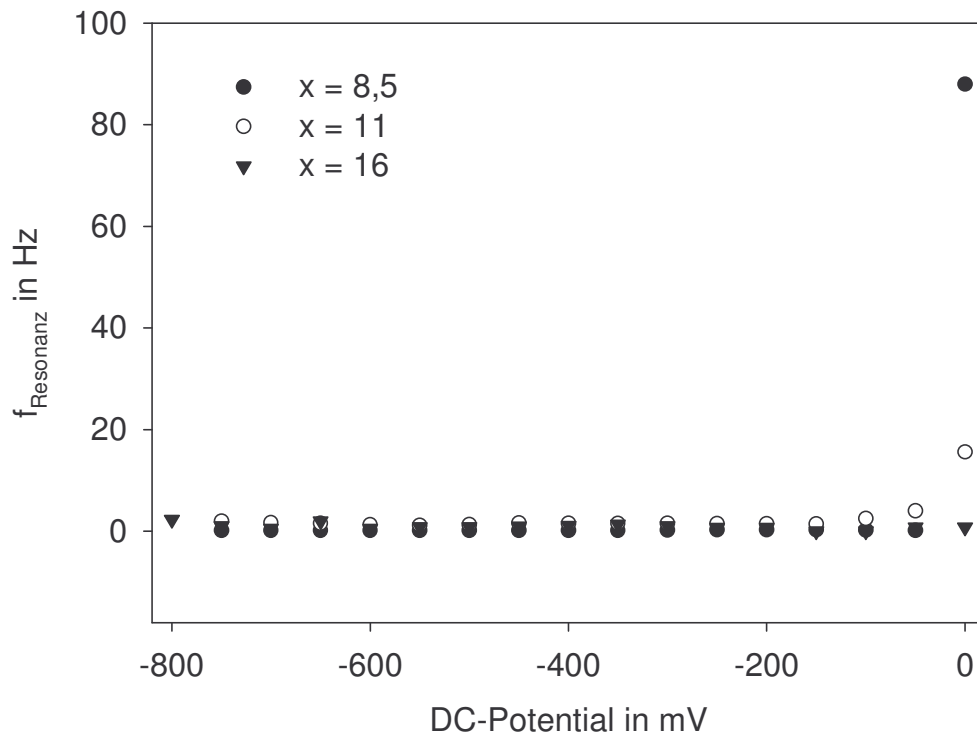


Abbildung 4.6.18: Berechnete Resonanzfrequenzen der adsorbierten Schicht in Abhängigkeit vom angelegten DC-Potential für die schwefelhaltigen Schmelzen mit der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x) \text{ SiO}_2$.

5. Zusammenfassung

Das Redox- und Diffusionsverhalten der polyvalenten Elemente Eisen, Zinn und Schwefel in Schmelzen mit der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, wurde mit Hilfe der elektrochemischen Messmethoden Impedanzspektroskopie (EIS) und Square-Wave Voltammetrie (SWV) bei hohen Temperaturen im Bereich von 1300 - 1600 °C, in Abhängigkeit vom Alkaligehalt untersucht. Weiterhin konnten für die eisenhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen UV/vis-NIR-Spektrometrie-Untersuchungen und für die zinnhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen Sauerstoffaktivitätsmessungen durchgeführt werden.

Bei der Simulation der Impedanzspektren der eisenhaltigen Schmelzen konnten mit Hilfe eines einfachen, bereits aus der Literatur bekannten Ersatzschaltbildes gute Ergebnisse erzielt werden. Die Impedanzspektren der zinn- und schwefelhaltigen Schmelzen wiesen einen wesentlich komplizierteren Verlauf auf, der nicht mehr mit dem einfachen Ersatzschaltbild zu simulieren war. Hier kam ein, um ein parallel geschaltetes R-C-Glied erweitertes, Ersatzschaltbild zum Einsatz. Dieses beschreibt eine adsorbierte Schicht an der Arbeitselektrode und zeigte bei der Simulation der zinn- und schwefelhaltigen Schmelzen gute Ergebnisse. Für die einzelnen polyvalenten Ionen konnten so einfache Schemata der Elektrodenreaktion aufgestellt werden.

Die Bestimmung der Standardpotentiale der detektierten Redoxübergänge erfolgte anhand des Minimums der separierten Warburgparameter bei EIS und der Peakpotentiale bei der SWV. Hier konnte nur bei den zinnhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen eine gute Übereinstimmung der ermittelten Werte gefunden werden. Bei den eisenhaltigen Schmelzen zeigen sich hier Unterschiede von bis zu 100 mV und bei den schwefelhaltigen Schmelzen sind Abweichungen von bis zu 200 mV zu verzeichnen. Zur Bestimmung der minimalen Warburgparameter wurde auf einen polynomischen Fit 4. Grades und dessen analytischer bzw. numerischer Lösung zurückgegriffen. Eine Berechnung anhand der BUTLER-VOLLMER-Gleichung führte in allen untersuchten Fällen nicht zu den gewünschten Ergebnissen, wodurch hier die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den impedanzspektroskopischen Ergebnissen nicht möglich war.

Der beobachtete Redoxübergang der eisenhaltigen Schmelzen kann eindeutig dem $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Übergang zugeordnet werden. Hier zeichnet sich ein maximales Peakpotential für die Schmelzzusammensetzung am Übergang vom peralumischen in den peralkalischen Bereich ab, welches im Gleichgewicht mit der Atmosphäre einer maximalen Fe^{2+} -Konzentration entspricht. Die Verschiebung des Eisen-Redoxverhältnisses in diese Richtung kann mit dem

strukturellen Einbau der Eisenionen in die Glasmatrix begründet werden. Im peralkalischen Bereich stehen genügend Alkaliionen für den Einbau von tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} und Al^{3+} zur Verfügung. Im peralumischen Bereich kann der tetraedrische Einbau von Fe^{3+} durch sechsfach koordiniertes Al^{3+} bzw. durch Clusterbildung realisiert werden. Ist die Konzentration der Alkaliionen gleich der Aluminiumkonzentration besteht ein Mangel an Alkaliionen sowie an sechsfach koordiniertem Al^{3+} , d.h. die Konkurrenz um die stabilisierenden Alkaliionen zwischen den tetraedrischem Fe^{3+} und Al^{3+} ist hier am größten und führt so zur Verschiebung des Redoxverhältnisses hin zum Fe^{2+} . Einen weiteren Hinweis auf die Ausbildung von Clustern im peralumischen Bereich, liefert die bei der optischen Spektroskopie der eisenhaltigen Lithiumalumosilicat-Gläsern, detektierte Verschiebung der UV-Kante mit sinkender Alkalikonzentration zu kleineren Wellenzahlen. Hier werden durch die räumliche Nähe Metall-Metall-Charge-Transfer-Übergänge ermöglicht, welche sich in einer starken Zunahme der CT-Bande im UV-Bereich äußern.

Die eisenhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen weisen, gegenüber den lithiumhaltigen bei gleicher Alkalikonzentration und Messtemperatur, positiv verschobene Potentiale auf, welches gut mit den aus der Literatur [77, 87] bekannten Aussagen übereinstimmt. Die berechneten Standardenthalpien und -entropien zeigen jeweils für die Schmelze mit 16 mol% Alkaligehalt einen minimalen Wert. Bei den errechneten Diffusionskoeffizienten kann kein eindeutiger Trend beobachtet werden.

In zinnhaltigen Schmelzen beobachtet man einen Redoxübergang der eindeutig dem Redoxpaar $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ zugeordnet werden kann. Ein Übergang von Sn^{2+} zu Sn^0 war hier nicht auszumachen. Während im peralumischen Bereich bei den zinnhaltigen Schmelzen die Peakpotentiale nahezu konstante Werte zeigten und sich so unabhängig vom Alkaligehalt verhielten, war im peralkalischem Bereich eine Verschiebung der Peakpotentiale in Richtung negativerer Werte zu beobachten. Das bedeutet, dass auch hier, ähnlich wie bei den eisenhaltigen Schmelzen, im peralkalischem Bereich genügend Alkaliionen für die Stabilisierung von tetraedrischem Al^{3+} und oktaedrischem Sn^{4+} zur Verfügung stehen. Im Bereich vom Übergang vom peralkalischen in den peralumischen sowie im peralumischen Bereich werden alle Alkaliionen bevorzugt für den Einbau von tetraedrischem Al^{3+} verwendet und es erfolgt eine Destabilisierung der Sn^{4+} -Ionen, welches zu einer Erhöhung der Sn^{2+} -Konzentration führt. Eine Stabilisierung von Sn^{4+} durch oktaedrisch koordiniertes Al^{3+} , wie es ähnlich bei tetraedrischem Fe^{3+} in eisenhaltigen Schmelzen beobachtet wurde, scheint hier nicht möglich zu sein. Allerdings zeigen die Square-Wave voltammetrischen Messungen der natriumhaltigen Schmelzen auch im peralumischen Bereich eine Verschiebung der

Peakpotentiale mit abnehmendem Alkaligehalt in Richtung negativerer Werte, welches auf eine Stabilisierung der Sn^{4+} -Ionen in diesem Bereich hinweist. Die impedanzspektroskopisch ermittelten Werte können dieses Verhalten aber nicht bestätigen. Die berechneten Standardenthalpien und -entropien zeigen jeweils für die Schmelze mit 16 mol% Alkaligehalt einen minimalen Wert. Bei den errechneten Diffusionskoeffizienten kann ein steigender Trend mit zunehmendem Alkaligehalt beobachtet werden. Die bei den zinnhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen durchgeführten Sauerstoffaktivitätsmessungen zeigen, dass es im Temperaturbereich von 1700 -1800 °C zur Ausscheidung von gasförmigen Sauerstoff kommt. Damit ist der Einsatz von Zinnoxid als Hochtemperaturläutermittel in diesem Glassystem möglich.

In den schwefelhaltigen Lithiumalumosilicat-Schmelzen war nur in den lithiumreichen Schmelzen mit 13,5; 16 und 18,5 mol% $[\text{Li}_2\text{O}]$ bei den impedanzspektroskopischen Messungen bzw. mit 16 und 18,5 mol% $[\text{Li}_2\text{O}]$ bei den Square-Wave voltammetrischen Messungen ein Redoxübergang zu beobachten. Eine eindeutige Zuordnung des Redoxpaares war allerdings hier nicht möglich. Anhand der Halbwertsbreite des Peak aus der SWV lässt sich hier auf einen 2-Elektronenübergang schließen. Untersuchungen in ähnlichen Alkalialumosilicat-Schmelzen [84] zeigten bei 1 GPa im Temperaturbereich von 1300 - 1500 °C eine relativ hohe Stabilität des Sulfations. Somit könnte man dem beobachteten Peak bzw. Minimum des Warburgparameters den Redoxübergang $\text{S}^{6+}/\text{S}^{4+}$ zuordnen.

In den schwefelhaltigen Natriumalumosilicat-Schmelzen war für alle impedanzspektroskopisch vermessenen Proben mit 8,5; 11 und 16 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ und für die Square-Wave voltammetrisch vermessene Probe mit 16 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ ein Redoxübergang zu beobachten. Wobei sich bei der Schmelze mit 16 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$ in der EIS und SWV ein zweiter Übergang im negativen Potentialbereich um -500 mV abzeichnete. Aufgrund der Square-Wave voltammetrisch ermittelten Halbwertsbreite bei der Schmelze mit 16 mol% $[\text{Na}_2\text{O}]$, kann für beide Übergänge auf jeweils einen 2-Elektronenübergang geschlossen werden. Damit ließe sich dem Übergang im positiveren Potentialbereich das Redoxpaar $\text{S}^{6+}/\text{S}^{4+}$ und dem im negativeren Potentialbereich das Redoxpaar S^0/S^{2-} zuordnen. Einen eindeutigen Beweis können allerdings die verwendeten Messmethoden hier nicht liefern. Aus diesem Grund können die Standardenthalpien und -entropien sowie die Diffusionskoeffizienten nicht angegeben werden. Es zeigt sich allerdings hier ein Trend bei dem mit steigendem Alkaligehalt die Stabilisierung von Schwefelionen in der Glasschmelzen zunimmt.

6. Literatur

- [1] A. Wiedenroth, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* 290 (2001) 41.
- [2] C. Rüssel, A. Wiedenroth, *Phys. Chem. Glasses* 43C (2002) 351.
- [3] A. Wiedenroth, C. Rüssel, *Glass Sci. Technol.* 75 (C2) (2002) 481.
- [4] P.O. Townsend, N. Can, P.J. Candler, *J. Non-Cryst. Solids* 223 (1998) 73.
- [5] K.F.F. Williams, C.E. Johnson, D.Nikolov, *J. Non-Cryst. Solids* 242 (1998) 183.
- [6] Z.D. Xiang, M Cable, *Phys. Chem. Glasses* 38 (1997) 167.
- [7] K. Takahashi, Y. Miura, *J. Non-Cryst. Solids* 95&96 (1987) 119.
- [8] C. Rüssel, G von der Gönna, *J. Non-Cryst. Solids* 262 (2000) 236.
- [9] D. Benne, C. Rüssel, O. Lehmann, M. Menzel, N. Niemeier, K.D. Becker, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 202.
- [10] D. Benne, C. Rüssel, *Glas Sci. Technol.* 75 (C2) (2002) 239.
- [11] A.S. Sanyal, I. Mukerji, *Phys. Chem. Glasses* 24 (1983) 79.
- [12] G. Heide, C. Müller-Fildebrandt, D. Moseler, G.H. Frischat, W. Meisel, A. Maldener, A. Zouine-Thimm, F. Rauch, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 (C2) (2000) 321
- [13] H. Hirashima, T. Yoshida, R. Brückner, *Glastech. Ber.* 61 (1988) 283-292
- [14] H.D. Schreiber, S.J. Kozak, A.L. Fritchman, D.S. Goldman, H.A. Schaeffer, *Phys. Chem. Glasses* 27 (1986) 152-177
- [15] H.D. Schreiber, *J. Non-Cryst. Solids* 84 (1986) 129-141
- [16] K. Takahashi, Y. Miura, *J. Non-Cryst. Solids* 38&39 (1980) 527-532
- [17] www.schott.com
- [18] J.R. Macdonald (Ed.), „Impedance Spectroscopy“ John Wiley & Sons, New York (1987)
- [19] O. Claußen, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1996
- [20] E. Freude. Dissertation Universität Erlangen (1989)
- [21] C. Gerthsen, H. Vogel, *Physik*; Springer-Verlag Berlin, 17. Auflage, 1993
- [22] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Inc., New York 1980
- [23] O. Köster, Dissertation Universität Duisburg (2000)
- [24] D.D. McDonald, M.C.H. McKubre, *Impedance Measurements in Electrochemical Systems*; in J.O'M. Bockris, B.E. Conway (Eds.): *Modern Aspects of Electrochemistry*, 4, Plenum Press, New York, 1982, S. 60-150

- [25] N. Kordas, Entwicklung eines integrierten CMOS-kompatiblen Sensorsystems zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit; Fortschritt Berichte, VDI-Reihe 8, Nr. 383, VDI-Verlag, Düsseldorf 1994
- [26] J.C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.* 12 (1958) 370
- [27] K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin 1961
- [28] E.R. Brown, J.R. Sandifer, *Cyclic Voltammetry, AC Polarography and related Techniques*; in: B.W. Rossiter, J.F. Hamilton (Editors): *Physical Methods Of Chemistry*, Vol. II – *Electrochemical Methods*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986, S. 273-432
- [29] G.C. Barker, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 118
- [30] J.J. O'Dea, J. Osteryoung, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.* 53 (1981) 695-701
- [31] J.G. Osteryoung, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.* 57 (1985) A101
- [32] J.G. Osteryoung, J.J. O'Dea, "Square-wave Voltammetry" in *Electroanalytical Chemistry*, Bard, A.J. (ed.), Vol. 14, S. 209-308, Marcel Dekker, New York, Basel (1986)
- [33] O. Claußen, C. Rüssel, *Glastech. Ber. Glass Sci. Tech.* 69 (1996) 95-100
- [34] T. Frey, H.A. Schaeffer, F.G.K. Baucke, *Glastech. Ber.* 53 (1980) 116
- [35] T. Tran, M.P. Brungs, *Phys. Chem. Glasses* 21 (1980) 133 und 178
- [36] R. Kohl, H.A. Schaeffer, *Diffusion Defect Data* 53/54 (1987) 325
- [37] A. Lenhart, H.A. Schaeffer, *Glastech. Ber.* 58 (1985) 139
- [38] C. Rüssel, R. Kohl, H.A. Schaeffer, *Glastech. Ber.* 61 (1988) 209
- [39] H. Scholze, *Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften*, 3., neubearb. Auflage, Springer-Verlag Berlin 1988
- [40] D. Ehrt, M. Leister, A. Matthai, *Phys. Chem. Glasses*, 42 (2001) 231-239
- [41] A. Wiedenroth, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2003
- [42] B.O. Mysen, "Structure and Properties of Silicate Melts" (Elsevier, Amsterdam 1988) und darin zitierte Referenzen
- [43] W. Vogel: "Glaschemie", Springer/Berlin 3. Aufl. 1993
- [44] T. Yagi, M. Susa, K. Nagata, *Phys. Chem. Glasses* 42 (2001) 287-291
- [45] P. McMillan, B. Piriou, *J. Non-Cryst. Solids*, 53 (1982) 279-298
- [46] S.H. Risbud, R.J. Kirckpatrick, A.P. Tagliavere, B. Montez, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) C10-12
- [47] E. Hallas, U. Haubenreißer, M. Hähnert, D. Müller, *Glastech. Ber.* 56 (1983) 63-70
- [48] J.F. Stebbins, Z. Xu, *Nature* 390 (1997) 60-62

- [49] E. D. Lacy, *Phys. Chem. Glasses*, 4 (1963) 234-238
- [50] M.J. Toplis, D. B. Dingwell, T. Lenzi, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 2605-2612
- [51] K. Hunold, R.Brückner, *Glastechn. Ber.* 53 (1980) 149-161
- [52] R.K. Sato, P. F. McMillan, P. Dennison, R. Dupree, *Phys. Chem. Glasses* 32 (1991) 149-156
- [53] D.E. Day, G.E. Rindone, *J. Amer. Ceram. Soc.* 45 (1962) 489-496, 496-504, 579-581
- [54] M.J. Toplis, S.C. Kohn, M.E. Smith, I.J.F. Poplett, *Am. Mineral.* 85 (2000) 1556-1560
- [55] P.F. McMillan, W.T. Petuskey, B. Cote, D. Massiot, C. Landron, J.-P. Coutures, *J. Non-Cryst. Solids* 195 (1996) 261-271
- [56] C. Jäger, W. Müller-Warmuth, C. Mundus, L. van Wüllen, *J. Non-Cryst. Solids* 149 (1992) 209-217
- [57] T.D. Taylor, G.E. Rindone, *J. Amer. Ceram. Soc.* 53 (1970) 692-695
- [58] J.F. Stebbins, J.V. Oglesby, S. Kroeker, *Am. Mineral.* 86 (2001) 1307-1311
- [59] K.E. Fox, Y. Furukawa, W.B. White, *Phys. Chem. Glasses* 23 (1982) 169-178
- [60] H.D. Schreiber, B.K. Kochanowski, C.W. Schreiber, A.B. Morgan, M.T. Coolbaugh, T.G. Dunlap, *J. Non-Cryst. Solids* 177 (1994) 340-346
- [61] M. Hayashi, M. Hori, M. Susa, H. Fukuyama, K. Nagato, *Phys. Chem. Glasses* 41 (2000) 49-54
- [62] R.A. Dunlap, D.A. Eelman, G.R. MacKay, *J. Non-Cryst. Solids* 223 (1998) 141-146
- [63] A. Montenero, M. Friggeri, D.C. Giori, N. Belkhiria, L. D. Pye, *J. Non-Cryst. Solids* 84 (1986) 45-60
- [64] D. Holland, A. Mekki, I.A. Gee, C.F. McConville, J.A. Johnson, C.E. Johnson, P. Appleyard, M. Thomas, *J. Non-Cryst. Solids* 253 (1999) 192-202
- [65] M.D. Dyar, M.T. Nancey, S.E. Swanson, *Am. Mineral* 72 (1987) 792
- [66] R. Carl, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2004
- [67] D. Benne, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2004
- [68] D. Benne, C. Rüssel, O. Lehmann, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 202-212
- [69] D. Benne, C. Rüssel, M. Menzel, *J. Non-Cryst. Solids* 337 (2004) 232-240
- [70] D. Benne, R. Keding, C. Rüssel, *Phys. Chem. Glasses* 45 (1) (2004) 45-51
- [71] K.F.E. Williams, C.E. Johnson, J.A. Johnson, D. Holland, M.M. Karim, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 9485
- [72] K.F.E. Williams, C.E. Johnson, J. Greengrass, B.P. Tilley, D. Gelder, J.A. Johnson, *J. Non-Cryst. Solids* 211 (1997) 164

-
- [73] T. Nishida, *J. Non-Cryst. Solids* 177 (1994) 257
- [74] J.A. Johnson, C.E. Johnson, D. Holland, A. Sears, J.F. Bent, P.G. Appleyard, M.F. Thomas, A.C. Hannon, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 213
- [75] J.F. Bent, A.C. Hannon, D. Holland, M.M. Karim, *J. Non-Cryst. Solids* 232-234 (1998) 300
- [76] K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin, 1961
- [77] C. Rüssel, *Glastech. Ber.* 66 (3): (1993) 68-75
- [78] R.A. Eppler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (1963) 100
- [79] E.F. Osborn, Arnulf Muan, revised and redrawn "Phase Equilibrium Diagrams of Oxid Systems" Plate 4, American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation (1960)
- [80] R.G.C. Beerkens, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (11): (2003) 1893-1899
- [81] O. Claussen, C. Rüssel, *Glastech. Ber.*, 70 (8): (1997) 231-237
- [82] J.Y. Tilquin, P. Duveiller, J. Gilbert, P. Claes, *Electrochim. Acta*, 42 (15): (1997) 2339-2346
- [83] T. Asahi, Y. Miura, H. Yamashita, T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, 110 (6): (2002) 576-582
- [84] K.T. Winther, E.B. Watson, G.M. Korenowski, *Am. Mineral.*, 83 (11-12): Part 1 (1998) 1141-1151
- [85] T. Ashai, T. Ino, Y. Miura, T. Nanba, H. Yamashita, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106 (2): (1998) 150-154
- [86] H. Müller-Simon, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1992
- [87] C. Rüssel, *Glastech. Ber.* 66 (4): (1993) 93-99

Danksagung

Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. C. Rüssel danke ich für die überaus interessante Themenstellung, die umfangreiche Bereitstellung der Möglichkeiten zur Durchführung dieser Arbeit und die vielen fachlichen Anregungen und Diskussionen sowie die Anfertigung des ersten Gutachtens.

Mein weiterer Dank gilt Frau Doz. Dr. D. Ehrh für die Anfertigung des zweiten Gutachtens.

Herrn Dr. T. Pfeiffer und Dr. O. Claussen danke ich für die fachlichen Anregungen und Diskussionen sowie die finanzielle Unterstützung durch den Jenaer Glas Fonds.

Herrn Dr. R. Keding danke ich für die bereitwillige Unterstützung bei allgemeinen technischen Problemen und bei der Erweiterung der Rechentechnik.

Herrn Dr. Wiedenroth möchte ich für die zahlreichen Tipps bei der Einarbeitung in die Square-Wave voltammetrische Messtechnik danken.

Desweiteren gilt mein Dank den Mitarbeitern der Werkstatt, L. Preißer und R. Weiß, für die technische Unterstützung und Hilfe bei diversen Reparaturen an der Messtechnik.

Meiner Arbeitsgruppe möchte ich für die gute Zusammenarbeit und das freundliche Arbeitsklima im Labor danken.

Allen Mitarbeitern des Otto-Schott-Instituts sei hiermit mein Dank ausgesprochen, die mich während der Durchführung meiner Arbeit in vielfältiger Weise unterstützt und gefördert haben.

Hiermit möchte ich außerdem noch meinen Kommilitonen, vor allem Lars Blankenburg, Marion Lutsche und Johannes Notni danken, die neben der Unterstützung im Studium und den anregenden Diskussionen auch für die nötige Abwechslung sorgten.

Meinen Eltern und meinen Brüdern danke ich für ihre materielle und finanzielle Unterstützung, welche so mein Studium und somit diese Arbeit ermöglichten.

Mein besonderer Dank gilt meiner Lebensgefährtin Kathrin Hölzel, welche durch ihre Unterstützung für die nötige Besonnenheit und Abwechslung bei der Anfertigung der Arbeit sorgte.

Lebenslauf

Name: Henning Schirmer

Geburtsdatum,-ort: 12.12.1976, Eisenach

Schulbildung: 09/1983 – 07/1984 Polytechnische Oberschule Großburschla
09/1984 – 07/1991 Erich-Honstein-Oberschule Ifta
09/1991 – 06/1995 Ernst-Abbe-Gymnasium Eisenach
Abschluss: Abitur

Wehrdienst: 07/1995 – 09/1996 Zivildienst beim Deutschen Roten Kreuz
Kreisverband Eisenach e.V.

Studium: 10/1996 – 10/2001 Chemie (Diplom) an der Friedrich-Schiller-
Universität Jena
Diplomarbeit: Untersuchung von Redoxreaktionen
polyvalenter Elemente im Glas mit der
Hochtemperatur-UV/vis-NIR-Spektroskopie
Abschluss: Diplom Chemiker

Promotion: seit 11/2001 Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Friedrich-
Schiller-Universität Jena
Doktorarbeit: Elektrochemische Untersuchungen
von Eisen, Zinn und Schwefel in Alkali-
Alumosilicat-Schmelzen

Jena, 28.01.2005

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, den 28.01.2005