

Zur oszillierenden Elektrodenkinetik an der fest | fest - Phasengrenze Me | AgX

vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Chem. Christian Rosenkranz

geb. am 06.06.1968 in Holzminden

Hannover 1997

Meinen Eltern

Referent: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. J.Janek

Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. H. Schmalzried

Tag der mündlichen Prüfung war der 05. Februar 1998

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Jan.95 bis Dez.97 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover unter der Leitung von Priv.-Doz. Dr. J. Janek und Prof. Dr. H. Schmalzried angefertigt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Jürgen Janek danke ich für seine fürsorgliche Betreuung meiner Arbeit sowie die zahlreichen Gespräche und aufmunternden Worte.

Prof. Dr. H. Schmalzried danke ich für die freundliche Aufnahme in den Kreis der Festkörperelektrochemiker und die Anregungen und grundlegenden Ideen zu vielen Experimenten.

Darüber hinaus gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Institutes, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben, insbesondere Frau K. Majoni für die Hilfe und Unterstützung in präparativen Fragen und Herrn C. Düngefeld für die filigranen Glasarbeiten, die wichtig für das Gelingen vieler Experimente waren.

Allen Mitarbeitern im Institut danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Hervorheben möchte ich Dr. Stefan Majoni, der auch nach seiner Promotion im Institut Freude und Interesse an Diskussionen über nichtlineare Elektroden-Phänomene gezeigt hat.

Meinen Freunden und Kommilitonen Ralf Neddermann, Carl Oelker und Stefan Stössel danke ich für die leichteren Stunden in 8.5 Jahren Studium.

Meinen Eltern und meinem Bruder Florian gilt mein besonderer Dank für die fortwährende Unterstützung.

Für die Finanzierung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Land Niedersachsen.

Zur oszillierenden Elektrodenkinetik an der fest / fest-Phasengrenze Me / AgX

Christian Rosenkranz

Zusammenfassung

Schlagworte: elektrochemische Oszillationen, Phasengrenzen, Festkörperelektrochemie

In fluiden Elektrolyten können nichtlineare Elektrodenphänomene bei der Passivierung von Metallen durch die periodische Bildung einer Deckschicht in Form eines adsorbierten Oxidationsproduktes auf der Elektrodenoberfläche eintreten. Demgegenüber sind derartige kinetische Instabilitäten bei der anodischen Auflösung von Metallelektroden in Festelektrolyte sowohl durch den Ladungstransfer als auch durch die Relaxation von Punktdefekten und deren Einfluß auf die Morphologie der Phasengrenze geprägt.

Die anodische Auflösung von Metallanoden in Festelektrolyte beinhaltet mehrere Schritte des Ladungstransfers an der Phasengrenze und ist mit dem Entstehen von Gitterleerstellen im Metall und/oder dem Festelektrolyten in Form von Poren verbunden. An der fest/ fest-Phasengrenze Me/AgX (Me = Ag, Cu, Ni, Pt; X = Cl, Br, I) werden hier die parallel ablaufenden Elektrodenprozesse als direkter Durchtritt an den Kontaktpunkten, Auflösung von (Oberflächen-) Adatomen des Metalls und die Zersetzung des Festelektrolyten AgX diskutiert und experimentell mit verschiedenen elektrochemischen Meßmethoden (wie DC-Messungen, Zyklovoltammetrie und Impedanzspektroskopie) untersucht.

Bei Einwirkung einer konstanten, mechanischen Kraft auf die poröse Phasengrenze Me/AgX wird der lokale Druck erhöht und die plastische Deformation der Festkörper kann eine nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenprozesse bewirken. Diese Rückkopplung löst im galvanostatischen Experiment eine kinetische Instabilität in Form einer periodisch oszillierenden Überspannung aus.

Die Präparation von fest / fest-Phasengrenzen mit Hilfe des plasma-elektrochemischen Schichtwachstums von AgBr auf AgCl wird vorgestellt. Eine Gasentladungsapparatur wurde konstruiert und die Morphologie der aufgewachsenen Schichten von AgBr wird anhand von Kriterien der morphologischen Stabilität der wandernden Phasengrenze $\text{Br}_{2,\text{plasma}} / \text{AgBr}$ diskutiert.

Nonlinear Electrode Kinetics of Solid / Solid- Electrodes

Me / AgX

Christian Rosenkranz

Abstract

Key Words: electrochemical oscillation, interfaces, solid state electrochemistry

The passivation of metal electrodes in fluid electrolytes by the formation of an electrically insulating layer on the electrode can cause a periodical growth/dissolution of the oxidation product, and thus, a nonlinear electrode kinetics. In contrast to this, kinetic instabilities during the anodic dissolution of metal electrodes into solid electrolytes are determined by the relaxation of point defects and its influence on the morphology of the phase boundary.

The anodic dissolution of metal electrodes into solid electrolytes includes several different steps of charge transfer across the phase boundary and results in the formation of lattice vacancies which can aggregate to pores in the boundary region. The different electrode processes at the solid/solid phase boundary Me/AgX (Me = Ag, Cu, Ni, Pt; X = Cl, Br, I) take place simultaneously. These processes are discussed as direct charge transfer, the dissolution of surface metal atoms (adatoms) and the decomposition of the solid electrolyte AgX. Different electrochemical methods have been applied for the study of the electrode kinetics (DC-measurements, linear sweep voltammetry and impedance spectroscopy).

By applying a constant mechanical force to the phase boundary Me/AgX the local pressure increases by the formation of pores and the plastic deformation of the two solids can cause a feedback to the electrode processes. In galvanostatic experiments this feedback may cause a kinetic instability resulting in a periodically oscillating overvoltage.

The preparation of solid/solid phase boundaries by plasma-electrochemical deposition of AgBr on AgCl substrates is described. A plasma reactor has been constructed and the morphological stability of the growing product layer, i. e. of the boundary $\text{Br}_{2,\text{plasma}} / \text{AgBr}$, is discussed.

Inhaltsverzeichnis

Zur oszillierenden Elektrodenkinetik an der fest | fest - Phasengrenze Me | AgX

1	Einleitung.....	1
2	Die Elektrodenkinetik an der Phasengrenze Metall Elektrolyt	5
2.1	Der ionische und elektronische Ladungsübertrag an der Phasengrenze Metall Elektrolyt.....	6
2.2	Elektrodenprozesse an fest flüssig- und fest fest-Phasengrenzen	8
2.3	Instationäre Meßmethoden	15
2.4	Literatur zu Kapitel 2	26
3	Nichtlineare Phänomene an fest flüssig- und fest fest-Phasengrenzen - Experimenteller Kenntnisstand.....	28
3.1	Zur Stabilität von Elektrodenzuständen	29
3.2	Nichtlineare Phänomene an fest flüssig - Phasengrenzen.....	33
3.3	Nichtlineare Phänomene an fest fest - Phasengrenzen	39
3.4	Zeitreihenanalyse und Attraktorrekonstruktion	44
3.5	Literatur zu Kapitel 3	46
4	Der ionische Durchtritt an der Phasengrenze Ag α -AgI und Ag RbAg ₄ I ₅ - Experimenteller Kenntnisstand.....	48
4.1	Stationäre Messungen der Elektrodenkinetik an Ag RbAg ₄ I ₅ und Ag α -AgI Phasengrenzen	49
4.2	Instationäre Messungen der Elektrodenkinetik an Ag RbAg ₄ I ₅ und Ag α -AgI Phasengrenzen	53
4.3	Literatur zu Kapitel 4	56

5	Experimente zu nichtlinearen Phänomenen an der Phasengrenze Me AgX.....	59
5.1	Experimente an der Phasengrenze Ag α -AgI.....	65
5.2	Experimente an der Phasengrenze Cu AgBr	87
5.3	Experimente an den Phasengrenzen Pt AgBr und Ni AgBr	102
5.4	Literatur zu Kapitel 5	105
6	Modell der oszillierenden Überspannung an der anodisch belasteten Phasengrenze Ag α -Ag.....	107
6.1	Nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik durch chemische Reaktion an der Dreiphasengrenze	110
6.2	Nichtlineare Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik durch plastische Deformation der Festkörper.....	113
6.3	Diskussion der Ergebnisse der Modellrechnung	128
6.2	Literatur zu Kapitel 6	129
7	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick.....	131
8	Das plasma-elektrochemische Wachstum der ionenleitenden Schicht AgX an der Phasengrenze AgX AgY.....	138
9	Anhang.....	15
9.1	Anhang A, Randbedingungen der diffusionskontrollierten Elektrodenkinetik	160
9.2	Anhang B, Lösung der inhomogenen Differentialgleichung des parallelen RC-Gliedes mit Störfunktion.....	161
9.3	Anhang C, Bestimmung der stationären Lösungen des Differentialgleichungssystems nach Talbot-Oriani	163
9.4	Anhang D, Verwendete thermodynamische und kinetische Größen sowie Konstanten der Modellrechnung	165
9.5	Anhang E, Programmablaufplan der Modellrechnung.....	170
9.6	Anhang F, Verwendete Chemikalien	171

1 Einleitung

Die Kinetik des Ladungs- und Massetransports über die Phasengrenze zweier fester Körper - hier einem Metall und einem Festelektrolyten - ist für das grundlegende Verständnis heterogener Reaktionen im festen Zustand von Bedeutung und nimmt aus technologischer Sicht einen wachsenden Stellenwert für die Realisierung galvanischer Festkörperketten als Festelektrolytbatterien ein. Die heterogene Umsetzung eines Metalls an einem Festelektrolyten kann dabei räumliche (morphologische) und zeitliche Instabilitäten in der Kinetik erzeugen [SCHMALZRIED (1995), JANEK (1997)]. Im Fall einer zeitlich oszillierenden Elektrodenkinetik befindet sich das thermodynamisch offene System der elektrolytisch belasteten Phasengrenze offenbar fernab des (elektro-)chemischen Gleichgewichts.

Während sich ein thermodynamisch abgeschlossenes System unter Maximierung seiner Entropie in einen Gleichgewichtszustand bewegen wird, kann ein thermodynamisch offenes System unter Annahme einer zusammengesetzten Reaktionskinetik bei Variation der Anfangsparameter verschiedene stationäre Zustände einnehmen. Damit das System in zeitlich periodischer Abfolge zwischen diesen stationären Zuständen wechselt, ist eine nichtlineare Rückkopplung auf die kinetischen Prozesse des Systems nötig [SCOTT (1990)]. Diese Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik kann dabei durch unterschiedliche Mechanismen verursacht werden.

Durch die exponentielle Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur kann es bei ausreichender Wärmetönung einer Elektrodenreaktion zu einer nichtlinearen Rückkopplung auf die Elektrodenkinetik kommen. So zeigt die Umsetzung von Ti/Zr-Legierungen in einer Sauerstoffatmosphäre ein schichtförmiges, bistabiles Wachstum der Oxidationsprodukte TiZrO_{4-d} und TiZrO_4 [LALLEMANT (1987)]. Die beiden Produktschichten zeigen verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten, wodurch sich die Oberfläche der Reaktionsfront $\text{Me} | \text{MeO}$ unterschiedlich stark erwärmt und eine Rückkopplung auf die Oxidationsreaktion eintritt.

In fluiden Elektrolyten sind nichtlineare Elektrodenphänomene bei der Passivierungskinetik von Metallen seit langem bekannt [FECHNER (1828) in BONHOEFFER (1945)] und

werden anhand verschiedener Modelle kontrovers diskutiert [FRANCK-FITZHUGH (1960), TALBOT-ORIANI (1980), KOPER-SLUYTERS (1993)]. Bei der Auflösung von Eisenelektroden in eine saure Lösung tritt auf der Elektrodenoberfläche eine räumliche Ansammlung des Reaktionsproduktes ein, welche die weitere Auflösung verhindert und die Elektrode passiviert. Die nichtlineare Rückkopplung auf die Auflösungskinetik wird durch die chemische Wechselwirkung der Reaktionsprodukte untereinander eingebracht.

An fest | fest-Phasengrenzen muß gegenüber der Elektrochemie fluider Elektrolyte bei der Betrachtung kinetischer Modelle neben der durchtretenden Ladung und Masse auch die Struktur der beteiligten Festelektrolyte berücksichtigt werden. MAJONI (1995) konnte an der fest | fest-Phasengrenze $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$ zeigen, daß die bei einer anodischen Belastung der Phasengrenze stattfindende Metallauflösung zu einer Porenbildung führen kann, die letztlich eine Passivierung der Elektrode für den ionischen Durchtritt bewirkt. Mit einer konstanten mechanischen Kraft auf die poröse Phasengrenze wird der lokale Druck auf die Phasengrenze erhöht und durch plastische Deformation der Festkörper kann ein erneuter bzw. Verbesserter Kontakt von Metall und Festelektrolyt hergestellt werden. Da die plastische Deformationsrate nichtlinear mit dem lokalen Druck auf die Phasengrenze steigt, kann eine mechanische Rückkopplung auf die Phasengrenzkinetik eintreten, die im galvanostatischen Experiment zu einer periodisch oszillierenden Überspannung führt.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Phänomen einer periodisch oszillierenden Elektrodenkinetik an weiteren Metall | Festelektrolyt-Phasengrenzen zu untersuchen. Dabei war auch die oszillierende Elektrodenkinetik der Phasengrenze $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$ vertieft zu untersuchen und ausgehend vom qualitativen Verständnis elektrochemischer Oszillationen in fluiden Elektrolyten (Bildung von Elektrodendeckschichten) ein entsprechender Mechanismus der elektrochemischen Oszillation an einer fest | fest-Elektrode zu formulieren. Ein geeignetes Modellsystem sollte erarbeitet und systematisch untersucht werden.

Dazu werden zunächst die instationären Untersuchungsmethoden der Elektrodenkinetik betrachtet und grundsätzliche Unterschiede des Ladungsdurchtritts an fest | flüssig-Phasengrenzen gegenüber fest | fest-Phasengrenzen herausgearbeitet (s. Kapitel 2). Danach werden die Modellvorstellungen zur Passivierung von Metallen bei der anodischen Auflösung in flüssige Elektrolyte vorgestellt und (elektro-)chemische Voraussetzungen kinetischer und

thermodynamischer Art für das Auftreten von nichtlinearen Phänomenen an fest | fest-Phasengrenzen abgeleitet (s. Kapitel 3).

Für die Phasengrenzen $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$ und $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5$ wird der experimentelle Kenntnisstand zur Elektrodenkinetik in Kapitel 4 dargestellt. Ergebnisse zur anodischen Belastung eines Metalls ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}$) mittels eines silberionenleitenden Festelektrolyten AgX ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) wird in Kapitel 5 vorgestellt, und die entscheidenden Transport- und Ladungstransferschritte, die zu einer oszillierenden Elektrodenkinetik führen, werden anhand der jeweiligen Phasengrenzkinetik erarbeitet und verglichen.

Aus den Experimenten zu den verschiedenen Ladungstransferschritten an der Phasengrenze $\text{Ag} | \alpha\text{-AgI}$ werden (elektro-)chemische Größen des Ladungsdurchtritts abgeleitet und in Kapitel 6 einer Modellrechnung zugrundegelegt. In dieser Modellrechnung werden zwei Simulationen vorgestellt, die auf unterschiedlichen Mechanismen der nichtlinearen Rückkopplung basieren. Die gewonnenen Erkenntnisse aus den Experimenten zur Elektrodenkinetik im Zustand oszillierender Überspannungen und der Modellrechnung werden in Kapitel 7 zusammengefaßt und der Blick auf zukünftige Experimente gelenkt.

In Kapitel 8 wird eine neuartige Methode zur Präparation von fest | fest-Phasengrenzen am Beispiel des plasma-elektrochemischen Schichtwachstums von AgBr auf AgCl vorgestellt. Im Anhang dieser Arbeit (s. Kapitel 9) sind thermodynamische Größen der Modellrechnung und die verwendete Symbolik dargestellt.

Literatur zu Kapitel 1

- BONHOEFFER (1945) Bonhoeffer, K. F., Über periodische chemische Reaktionen, *Z. Elektrochem.* **51** (1948) 24
- FRANCK (1961) Franck, U. F. und Fitzhugh, R., Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell, *Z. Elektrochem.* **65** (1961) 156
- JANEK (1997) Janek, J., Zum Ladungsdurchtritt an Phasengrenzen in Festkörpern, *Habilitationsschrift, Universität Hannover* 1997

- KOPER (1993) Koper, M. T. M. und Sluyters, J. H., A Mathematical Model for Current Oscillations at the Active-Passive Transition in Metal Electrodeposition,
J. Electroanal. Chem., **347** (1993) 31-48
- LALLEMANT (1987) Lallemand, L., Bertrand, G., Cannot, J. C., Larpin, J. P., Roudergues, N. Chemical Bistability with Thermal Feed Back Effect in the Oxidation of Titanium-43 wt.% Zirconium Alloy,
Reactivity of Solids, **1** (1987) 227
- MAJONI (1995) Majoni, S., Periodische Vorgänge während der elektrochemischen Auflösung von Silber in α -Silberiodid, *Dissertation Universität Hannover*, 1995
- SCHMALZRIED (1995) Chemical Kinetics of Solids, *VCH Weinheim*, 1995
- SCHMALZRIED UND JANEK (1998) Schmalzried, H. und Janek, J., Chemical Kinetics of Phase Boundaries in Solids, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck*
- SCOTT (1990) Scott, S. K., Chemical Chaos, *Oxford University Press* 1990
- TALBOT (1985) Talbot, J. B. und Oriani, R.A., Application of Linear Stability and Bifurcation Analysis to Passivation Models,
J. Electrochem. Soc., **132** (1985) 1545-51