

Warum die Abscheidung von Silber so schnell ist – die Lösung des Enigmas der Metallabscheidung**

Leandro M. C. Pinto, Eckhard Spohr, Paola Quaino, Elizabeth Santos und Wolfgang Schmickler*

Das Internationale Ampere, das bis 1948 die akzeptierte Einheit des Stromes war, wurde definiert als der stetige Strom, der 0.001118000 g Silber pro Sekunde aus einer wässrigen Lösung von Silbernitrat abscheiden würde. Die Silberabscheidung wurde zur Definition des Standards gewählt, weil sie schnell und reproduzierbar ist, und weil ihr Gleichgewichtspotential weit von den Bereichen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung liegt. Faraday hätte viel Zeit sparen können, wenn er anstelle der langsam Gasentwicklungen die Abscheidung von Silber untersucht hätte.

Auf den ersten Blick ist es überraschend, dass die Abscheidung von Silber so schnell verläuft. Die Hydratisierungsenergie des Silberions beträgt ca. 5.15 eV, und man würde erwarten, dass es einen großen Teil seiner Solvathülle verliert, wenn es sich der Elektrodenoberfläche nähert, sodass die entsprechende Aktivierungsenergie einen beträchtlichen Teil der Hydratisierungsenergie ausmachen sollte, also etwa 1–3 eV. Dasselbe Argument gilt für die Abscheidung aller gewöhnlichen Metallionen. Einwertige Ionen haben typischerweise Hydratisierungsenergien von ca. 5 eV, zweiwertige von ca. 20 eV, und für dreiwertige Ionen ist die Lage noch schlechter. Bis zu einem gewissen Grad sollte die elektrostatische Bildkraft die Annäherung an die Oberfläche erleichtern, aber bei den Entfernungen, in denen die Solvathülle aufzubrechen beginnt, ist die Energie der Bildkraft viel

kleiner als die Hydratisierungsenergie. Wie können diese Ionen jemals so dicht an die Elektrodenoberfläche gelangen, dass sie entladen und in das Metall eingebaut werden? Diese Problem wurde zutreffend das „Enigma der Metallabscheidung“ genannt.^[1]

Wegen ihrer interessanten Eigenschaften haben wir eine theoretische Untersuchung der Silberabscheidung als Prototyp für die Abscheidung einwertiger Metallionen unternommen. Im folgenden berichten wir über unsere Ergebnisse, die auf einer Kombination von Molekulardynamik, Dichtefunktionaltheorie (DFT) und einer in unserer Gruppe entwickelten Theorie beruhen. Zunächst werden wir diskutieren, wie ein solvatisiertes Silberion sich der Silberelektrode nähert, dann studieren wir die Wechselwirkung des 5s-Orbitals von Silber mit einer Silberelektrode, und schließlich werden wir diese Ergebnisse benutzen, um Reaktionsflächen für die Abscheidung zu berechnen. Alle technischen Einzelheiten finden sich in den Hintergrundinformationen.

Experimentell wurde der Mechanismus der Silberabscheidung und -auflösung schon in den 50er Jahren von Gerischer aufgeklärt; er zeigte, dass bei der Auflösung die Auflösung eines Silberatoms aus der Halbkristalllage auf die Terrasse der erste und geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die anschließende Auflösung: $\text{Ag}(\text{Terrasse}) \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$ ist so schnell, dass sie im Gleichgewicht ist.

Eine zentrale Frage bei der Abscheidung oder Adsorption eines Ions aus einer Lösung ist: Was passiert mit der Solvathülle, wenn das Ion sich der Oberfläche nähert? Muss es eine Energiebarriere überwinden, um seine Solvathülle abzustreifen, bevor es abgeschieden wird? Die erste Arbeit, die dieses Problem behandelt, wurde von Pecina et al.^[4] veröffentlicht, welche die Adsorption von Iodid an Pt(100) untersuchten. Die relevante Größe ist das Potential der mittleren Kraft (pmf), welche das Ion erfährt, wenn es sich aus dem Inneren der Lösung zur Oberfläche bewegt. Dieses Potential wurde mit der Umbrella-Sampling-Technik bestimmt, welche im Rahmen der klassischen Molekulardynamik mit geeigneten Kraftfeldern angewendet wurde. Beim I^- -Ion^[4] steigt das Potential der mittleren Kraft rasch an, wenn es sich aus dem Lösunginnern zur Oberfläche bewegt, und erreicht einen Wert von ca. 1.35 eV (siehe Abbildung 1). Somit verliert dieses Ion ungefähr die Hälfte seiner Hydratisierungsenergie (ca. 2.5 eV), wie man es aufgrund einfacher geometrischer Überlegungen erwarten würde.

Beim Ag^+ -Ion sind die Verhältnisse aber ganz anders. Hier bleibt das Potential fast konstant, wenn sich das Ion zur Oberfläche bewegt; es gibt sogar ein kleines Minimum bei 2.9 Å. Eine genauere Überprüfung zeigt, dass in dieser Position das Silberion von einer stabilen Wasserschicht umgeben

[*] L. M. C. Pinto, Dr. E. Santos, Prof. W. Schmickler
Institut für Theoretische Chemie, Universität Ulm
89069 Ulm (Deutschland)
E-Mail: wolfgang.schmickler@uni-ulm.de

L. M. C. Pinto
Faculdade de Ciências, Univ Estadual Paulista, UNESP
17.033-360 Bauru-SP (Brasilien)

Prof. E. Spohr
Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Theoretische Chemie
45134 Essen (Deutschland)

Dr. P. Quaino
PRELINE, Universidad Nacional del Litoral
Santa Fe (Argentinien)

Dr. E. Santos
Facultad de Matemática, Astronomía y Física, IFEG-CONICET
Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba (Argentinien)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Schm 344/34-1,2, und FOR 1376) und ein Austauschprogramm zwischen der DFG und CONICET unterstützt. E.S., P.Q. und W.S. danken CONICET für fortwährende Unterstützung. E.S. dankt PIP-CONICET, 112-2010001-00411 für Unterstützung. Wir danken für die Gewährung von Rechenzeit am Baden-Württemberg Grid.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301998> zu finden.

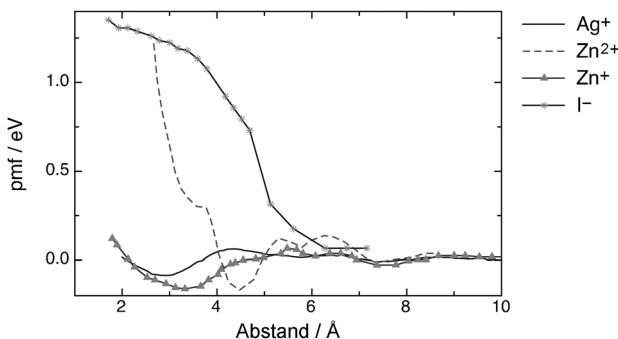


Abbildung 1. Potential der mittleren Kraft (pmf) für die Annäherung eines Ions aus dem Inneren einer wässrigen Lösung an eine Elektrodenoberfläche: Ag^+ an $\text{Ag}(100)$, Zn^+ und Zn^{2+} an $\text{Zn}(0001)$ und I^- an $\text{Pt}(100)$. Die Potentiale beziehen sich nur auf die Wechselwirkung mit dem Solvens. Die Daten für die Zinkabscheidung wurden aus Lit. [5] entnommen, jene für I^- aus Lit. [4].

ist, die eine sehr effektive Solvathülle bildet, die in den Hintergrundinformationen abgebildet ist. Wir betonen, dass dieses Potential nur die Wechselwirkung mit dem Wasser enthält, nicht mit der Elektrode. Somit spielt die Elektrode in dieser Konfiguration eine indirekte Rolle: Sie fixiert die Wassermoleküle in der optimalen Lage zur Bildung der Solvathülle.

Genau derselbe Effekt war schon früher von Pecina und Schmickler für das Zn^+ -Ion beobachtet worden,^[5] dessen pmf auch in Abbildung 1 gezeigt wird. Auch Eck und Spohr^[6] beobachteten in ihren Simulationen, dass Li^+ -Ionen eine sehr stabile Konfiguration direkt vor einer Quecksilberelektrode haben.

Das stärker solvatisierte Zn^{2+} zeigt auch ein Minimum im pmf, nun aber bei größeren Abständen von der Oberfläche, wo seine ersten beiden Solvathüllen noch intakt sind. Bei kürzeren Abständen, wo es seine sekundäre Hülle abstreifen muss, steigt das Potential stark an. Cu^+ und Cu^{2+} haben wir auch untersucht, sie verhalten sich ganz ähnlich wie Zink. Diese Daten haben wir nicht in der Abbildung dargestellt, um sie nicht zu überladen.

Somit können in allen Fällen, die hier oder in der Literatur untersucht wurden, kleine einwertige Metallionen sehr dicht an die Oberfläche gelangen, ohne Solvatisierungsenergie zu verlieren. Demgegenüber steigt das Potential der mittleren Kraft größerer Anionen oder mehrwertiger Ionen stark an, wenn sie sich der Elektrode nähern. Kleine einwertige Metallionen passen gut in die Struktur des Wassers, größere Anionen hingegen nicht.

Um die elektronische Wechselwirkung des $\text{Ag}-5s$ -Orbitals mit der Silberoberfläche zu studieren, haben wir die Energie eines Silberatoms vor einer $\text{Ag}(100)$ -Fläche als Funktion des Abstandes berechnet. Das Atom adsorbiert in der vierfachkoordinierten Mulde in einer Entfernung von 1.88 \AA , gemessen bezüglich der Mittelpunkte der obersten Atomlage von $\text{Ag}(100)$, mit einer Energie von -2.46 eV bezüglich des Vakuums. Um die Einzelheiten der Wechselwirkung zu verstehen, haben wir die Zustandsdichte (DOS) des $\text{Ag}-5s$ -Orbitals berechnet, wenn es sich der Oberfläche nähert; die

entsprechende Abbildung befindet sich in den Hintergrundinformationen.

Aus diesen Zustandsdichten bestimmten wir das Quadrat $|V|^2$ der Kopplungskonstanten des $5s$ -Orbitals mit dem sp- und dem d-Band von Silber (siehe Hintergrundinformationen). Die Kopplung mit dem d-Band ist sehr klein, aber die Wechselwirkung mit dem sp-Band ist sehr stark und langreichweitig und erreicht einen Wert von ca. 7 eV^2 an der Oberfläche, wo die Abscheidung stattfindet. Um einen Vergleich zu geben: Die Adsorption von Wasserstoff an Platin ist unmessbar schnell und wird von der Wechselwirkung des $\text{H}-1s$ -Orbitals mit dem d-Band des Platins katalysiert. Aber selbst im adsorbierten Zustand beträgt die Kopplung $|V|^2$ des Wasserstoffs mit dem d-Band nur 3.9 eV^2 .^[7] Wir werden später zeigen, dass diese starke und langreichweitige Wechselwirkung einer der Faktoren ist, welche die Abscheidung und Auflösung von Silber so schnell machen.

Die Experimente von Gerischer^[3] zeigten, dass bei der Abscheidung die Ablösung eines Silberatoms aus der Halbkristalllage auf die Terrasse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dies geschieht ohne Elektronentransfer und kann mit normaler DFT berechnet werden. Nach unseren Ergebnissen ist die Energie eines Silberatoms auf einer $\text{Ag}(100)$ -Terrasse um $\Delta E = 0.28 \text{ eV}$ höher als in der Halbkristalllage, und die Aktivierungsenergie für die Ablösung beträgt $\Delta E^\ddagger = 0.57 \text{ eV}$. Gerischer bestimmte die entsprechenden freien Gibbs-Energien, und seine Werte sind für polykristalline Oberflächen: $\Delta G = 0.45 \text{ eV}$ und $\Delta G^\ddagger = 0.58 \text{ eV}$. Die Übereinstimmung in der Aktivierungsenergie ist erfreulich; der kleine Unterschied in der Reaktionsenergie kann leicht durch die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen erklärt werden, oder durch den Entropieterm, der in unseren Rechnungen fehlt. Mehr Information über die Diffusion von Silberatomen auf Sileroberflächen findet sich in Lit. [10,11] und den darin zitierten Arbeiten.

Mit den Ergebnissen, die wir oben dargestellt haben, können wir Oberflächen der freien Energie für die Abscheidung und Auflösung von Silber in wässriger Lösung berechnen. Unsere Rechnungen beruhen auf unserer eigenen Theorie, die Ideen der Theorien von Marcus^[8] und Hush^[9] mit denen des Anderson-Newns-Modells verbindet.^[12,13] Die Einzelheiten finden sich in den Hintergrundinformationen. Hier möchten wir kurz den Begriff der Solvenskoordinate erläutern, der eine zentrale Rolle in der Theorie des Elektronentransfers spielt. Bei der Abscheidung des Silbers ist der Anfangszustand ein vollständig solvatisiertes Ion, das im Minimum der pmf-Kurve in Abbildung 1 sitzt. Der Endzustand ist ein auf der Terrasse abgeschiedenen Atom, das nur schwach mit dem Solvens wechselwirkt. Damit die Reaktion stattfinden kann, muss die Konfiguration des Solvens fluktuieren und einen Zwischenzustand annehmen, bei dem ein Elektron übergeht und das Ion entladen wird. Die Konfiguration des Solvens kann durch die Solvenskoordinate beschrieben werden, die ursprünglich von Hush eingeführt wurde. In unserer Darstellung ist sie so normiert, dass ein Wert q der Solvenskoordinate eine Konfiguration beschreibt, in der das Solvens mit einem Reaktanten der Ladung $-q$ im Gleichgewicht wäre.^[14] Somit ändert die Solvenskoordinate bei der Silberabscheidung ihren Wert von -1 zu 0 .

Während das Solvens fluktuiert, ändert sich die Besetzung des Valenzorbitals und nimmt fraktionale Werte an. Mit DFT können wir die Energie des neutralen Atoms als Funktion der Entfernung erhalten, und mit einigen Tricks^[2,15] auch die Energie von Ionen mit ganzzahliger Ladung. Wir vergleichen diese Energien mit denjenigen, die wir aus unserem Modell errechnen, und machen Korrekturen für die Vielkörperterme, die in der Anderson-Newns-Theorie fehlen – Einzelheiten finden sich in Lit. [2] und in den Hintergrundinformationen. Damit können wir dann Reaktionsflächen der freien Energie als Funktion der Position des Reaktanten und der Solvenskoordinate q berechnen.

Abbildung 2 zeigt die Fläche für die Abscheidung und Auflösung des Ag^+ -Ions. Unsere Theorie erlaubt Rechnungen für ein bestimmtes Elektrodenpotential, und diese Fläche wurde für den Fall berechnet, in dem das Ion im Innern der

an der Oberfläche, weil das Ion bei seiner Annäherung keine Solvatisierungsenergie verliert. Die Lage bei einem Wert der Solvenskoordinate von $q = -0.18$, nahe beim Endzustand, kommt daher, dass die Reaktion endergonisch ist, und stimmt mit den Erwartungen der Marcus-Theorie überein. Wie oben erwähnt, beträgt die Aktivierungsenergie für die Ablösung eines Silberatoms aus der Halbkristalllage 0.57 eV und ist damit höher als für die Ablösung oder Abscheidung, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gerischer.^[3]

Die zentrale Frage unserer Untersuchungen war: Warum ist die Abscheidung von Silber so schnell, obwohl das Ion dabei mehr als 5 eV an Solvatisierungsenergie verliert? Die Erklärung liegt in der Kombination von zwei Effekten: 1) Das Ag^+ -Ion kann, wie auch viele andere kleine, einwertige Metallionen, sehr dicht zur Elektrode gelangen ohne dabei Solvatisierungsenergie zu verlieren. Direkt an der Oberfläche gibt es im Potential der mittleren Kraft sogar ein Minimum, in dem das Ion eine feste Solvathülle besitzt, die durch die Oberfläche stabilisiert wird. In dieser Position ist das Ion nah genug an der Oberfläche, um die elektronische Wechselwirkung mit der Silberelektrode zu erfahren. 2) Die Wechselwirkung des Ag-5s-Orbitals mit dem sp-Band von Silber ist sehr stark und langreichweitig. Dies ist verständlich, weil der Reaktant ja an der Oberfläche mit identischen Atomen wechselwirkt, was energetisch günstig ist. Außerdem sind die 5s-Orbitale ausgedehnt, was sowohl die Überlappung als auch die Reichweite vergrößert.

Wir vermuten, dass die Abscheidung kleiner einwertiger Metallionen immer schnell verläuft. In den vier Fällen, die bisher untersucht wurden – Ag^+ , Zn^+ , Li^+ , Cu^+ – können die Ionen dicht an die Oberfläche gelangen, ohne Solvatisierungsenergie zu verlieren. Außerdem sollte die elektronische Überlappung eines Metallions mit einem Metallatom derselben Art immer günstig sein. Somit wird die Abscheidung dieser Ionen nicht durch d-Band-Katalyse bestimmt, sondern durch sp-Band-Autokatalyse. Dasselbe gilt für die Umkehrreaktion, d.h. die Metallauflösung. Somit implizieren unsere Ergebnisse, dass Korrosion schneller ist, als man aufgrund einfacher Argumente erwarten würde.

Wie verhält es sich mit mehrwertigen Ionen? Die Marcus-Theorie legt nahe, dass ihre Abscheidung oder Auflösung in einer Reihe von Einelektronenschritten erfolgen sollte, da die Reorganisierungsenergie für den gleichzeitigen Übergang von zwei Elektronen normalerweise viermal größer ist. Zudem können diese Ionen nicht an die Elektrodenoberfläche gelangen, ohne ihre sekundäre Solvathülle abzustreifen, was Energie kostet. Für Zn^{2+} und Cu^{2+} haben wir schon gezeigt, dass das Potential der mittleren Kraft steil ansteigt, wenn das Ion sich der Oberfläche nähert (siehe Abbildung 1 und Lit. [5]), und wir dürfen schließen, dass die Abscheidung in der Tat in zwei Schritten geschieht. Dies lässt generell erwarten, dass die Abscheidung mehrwertiger Ionen in einer Reihe von Einelektronenschritten geschieht, und erst im letzten Schritt wird das Ion auf der Elektrode abgeschieden. Mutatis mutandis sollte das auch für die Metallauflösung gelten.

Eingegangen am 9. März 2013
Online veröffentlicht am 20. Juni 2013

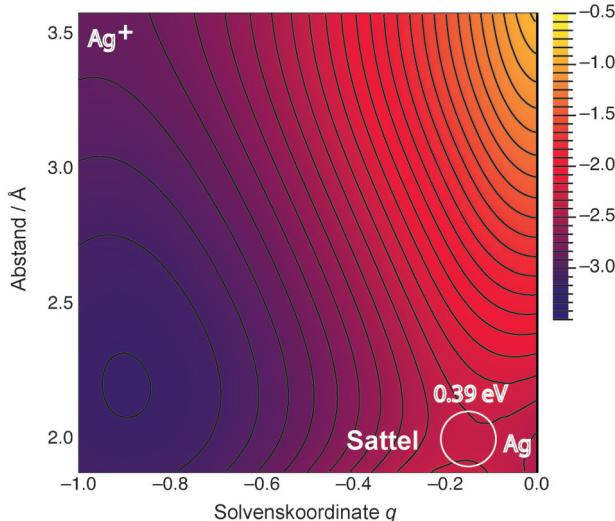


Abbildung 2. Reaktionsfläche der freien Energie für die Abscheidung von Silber als Funktion des Abstandes von der Elektrode und der Solvenskoordinate q . Die Rechnungen wurden für das Gleichgewichtspotential der Gesamtreaktion durchgeführt, also für das Gleichgewicht mit der Halbkristalllage. Alle Energien sind in eV angegeben.

Lösung im Gleichgewicht mit der Halbkristalllage ist, welche das Gleichgewichtspotential für die Gesamtreaktion bestimmt. Da die Energie des auf der Terrasse adsorbierten Atoms höher ist als die eines Atoms in der Halbkristalllage, ist die Abscheidung um 0.28 eV endergonisch. Die Energie in großer Entfernung und $q = -1$ entspricht dem Ag^+ -Ion in der Lösung. Bei $q = -1$ und $d = 2.3 \text{ \AA}$ gibt es ein lokales Minimum, welches von dem Minimum im pmf herführt, das man in Abbildung 1 sieht; die Wechselwirkung mit dem Silber hat das Minimum etwas in Richtung der Oberfläche verschoben. Bei $q = 0$ und kurzen Entfernungen zeigt die Fläche ein Minimum für das abgeschiedene Atom. Der Sattelpunkt für die Abscheidung liegt dicht beim Minimum für das abgeschiedene Atom. Dies stimmt mit der Idee von Gileadi^[1] überein, dass das Teilchen durch den größten Teil der Doppelschicht als Ion übertragen wird. Die Aktivierungsenergie für die Abscheidung ist ca. 0.39 eV; für die Gegenreaktion, die Auflösung, beträgt sie 0.11 eV. Der Sattelpunkt liegt so dicht

Stichwörter: Korrosion · Metallabscheidung ·
Theoretische Elektrochemie

-
- [1] E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *660*, 247–253.
 - [2] E. Santos, P. Quaino, W. Schmickler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11224–11233, zit. Lit.
 - [3] H. Gerischer, *Z. Elektrochem.* **1958**, *62*, 256–264.
 - [4] O. Pecina, W. Schmickler, E. Spohr, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 29–34.
 - [5] O. Pecina, W. Schmickler, *Chem. Phys.* **2000**, *252*, 349–357.
 - [6] B. Eck, E. Spohr, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2779–2788.
 - [7] E. Santos, A. Lundin, K. Pötting, P. Quaino, W. Schmickler, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 235436.
 - [8] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966–978.
 - [9] N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 962–972.
 - [10] B. D. Yu, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1095–1098.
 - [11] K. Pötting, N. Luque, P. Quaino, H. Ibach, W. Schmickler, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4494–4500.
 - [12] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 41–53.
 - [13] D. M. Newns, *Phys. Rev.* **1969**, *178*, 1123–1135.
 - [14] W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*, 2. Aufl., Springer, New York, **2010**, S. 270.
 - [15] P. Quaino, N. B. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos, W. Schmickler, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13171–13174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12997–13000.
 - [16] W. Schmickler, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2329–2338.
-