

Mechano-elektrochemische Effekte, V. [1] Potentialverschiebungen bei plastischer Deformation von Silber

W. Kantner, V. Gutmann* und W. Linert

Institut für Anorganische Chemie,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 6. Oktober 1987. Angenommen 10. November 1987)

Mechano-Electrochemical Effects, V. Potential Shifts During and After Mechanical Deformation of Silver

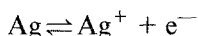
Shifts of "current free" electrochemical potentials have been measured during and after mechanical deformation of silver electrodes in $5 \cdot 10^{-4}$ molar electrolyte solutions of water, dimethylsulfoxide, propylene carbonate, ethylene sulfite and acetonitrile. The potential changes and their relaxations were investigated depending on the pretreatment of the electrolytes. The plastic deformation of the electrodes produced potential shifts towards positive values in the range of millivolts. The potential shifts were interpreted in terms of the slipping of (111) planes from the bulk electrode to the interface. It is assumed that changes in microcrystalline surface structures may account for the high exchange current densities observed.

(*Keywords: Mechano-electrochemical effects on silver; Aqueous and nonaqueous electrolytes; Redox potentials under strain of the electrode*)

Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe [1, 2] wurden bei der Dehnung von Kupferelektroden in Acetonitril-Lösungen Verschiebungen des Elektrodenpotentials in Richtung positiver Werte beobachtet. Da in allen anderen untersuchten Lösungsmitteln die Potentiale in Richtung negativer Werte verschoben werden [1–4], könnte das Verhalten in Acetonitril auf die Unbeständigkeit von Cu^{2+} und auf die Ausbildung mikrokristalliner Kupferstrukturen aufgrund der höheren Austauschstromdichte des Kupfereinelektronenüberganges zurückzuführen sein [5].

Dementsprechend sollte bei Dehnung von Silberelektroden in allen Lösungsmitteln aufgrund der Reaktion



eine Verschiebung zu positiven Potentialwerten erfolgen, zumal die Austauschstromdichte noch höher ist als diejenige für Kupfer in *An* [6].

Wegen der im Vergleich zu Kupfer geringeren Sauerstoffaffinität des Silbers [die Bildungsenthalpie von Cu_2O ist etwa 10mal größer als die des Ag_2O (Tabelle 1)] ist Oxidbildung an Silber in weit geringerem Maße zu erwarten.

Daher war es von Interesse, Dehnversuche an Silberelektroden in Lösungen von Wasser, Acetonitril (*An*), Dimethylsulfoxid (*DMSO*), Propylencarbonat (*PDC*) und Ethylensulfit (*ES*) durchzuführen.

Tabelle 1. Standardgrößen der Bildungsreaktionen von Ag_2O , Cu_2O und CuO [7]

	ΔG_B [kJ/mol]	ΔH_B [kJ/mol]	S^0 [kJ/mol K]
Ag_2O	- 10.8	- 30.56	121.7
Cu_2O	- 148.4	- 170.7	94.27
CuO	- 137	- 165.3	42.64

Experimenteller Teil

Versuchsaufbau, Reinigung der Lösungsmittel und Durchführung der Dehnversuche erfolgten wie bereits beschrieben [1–4].

Um eine analoge Elektrodengeometrie wie bei Versuchen an Kupfer zu erhalten, wurden 45 mm lange und 4 mm dicke Rundsilberstücke (Fa. Ögussa) mit Silberlot in Kupferaufnehmer eingelötet. Die Silberstücke wurden zuvor mit Glaspapier geschliffen, in ein evakuiertes Glasrohr eingeschmolzen, zur Rekristallisation des Silbers auf 640 °C erwärmt und langsam abgekühlt. Die Halterungselemente bestanden aus vorgedehnten Kupferteilen und wurden, genauso wie die aus Silberlot bestehenden Elektrodenteile, mit einem chemisch weitgehend resistenten Lack (Zweikomponenten-Lack 400 + Härter 401 der Fa. O. Fritz im Mischungsverhältnis 2:1) abgedeckt. Die Referenzelektrode war ähnlich aufgebaut, nur wurde das zweite Halterungselement weggelassen.

Als Elektrolyte wurden $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösungen von wasserfreiem Silbernitrat (Loba, p. a.) und wasserfreiem Silbertetrafluoroborat (Fluka, puriss.) in Wasser, Acetonitril und *DMSO* bzw. *PDC* und Ethylensulfit verwendet. Die Lösungsmittel wurden vor dem Einbringen in die glove-box durch zweistündiges Rückflußkochen unter Argon weitgehend von Sauerstoff befreit.

Die Vorbehandlung der Elektroden und Elektrolyte erfolgte analog zur Beschreibung in der vorangegangenen Mitteilung [1]. Die Dehnversuche an Silber wurden nach folgenden Vorbehandlungen durchgeführt:

a) Die Elektrode wurde unter Argon geschliffen und in den sauerstoff-freien Elektrolyten eingebracht. Während des Experiments fand kein Kontakt mit Sauerstoff statt.

b) Die Elektrode wurde nach einigen Belastungszyklen aus der Zelle ausgebaut, im Argonstrom getrocknet und in einem Glasrohr etwa 3 bis 4 Minuten mit Luft gespült. Danach wurde sie wieder in die Zelle und die Zugvorrichtung zur Durchführung weiterer Belastungszyklen eingebaut.

c) Das System wurde geöffnet, so daß durch Diffusion Luft in die Elektrolytlösung eindringen konnte.

d) Vor dem Dehnversuch wurde etwa eine Minute lang Preßluft durch die Lösung geleitet.

Ergebnisse

Die Abb. 1–3 zeigen Potentialtransienten während der 10 s dauernden mechanischen Belastung und die Potentialrelaxationen nach Beendigung der Belastung unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

In allen untersuchten Elektrolytlösungen wurden bei den Dehnversuchen Potentialverschiebungen in Richtung positiver Werte festgestellt. In wäßriger Lösung waren die Potentialverschiebungen am größten und betrugen unter Argon bis zu +22.5 mV. In *PDC* und *ES* erreichten die Verschiebungen Werte bis über +8 mV. In *An* waren die Potentialkurven von starken Unregelmäßigkeiten geprägt und die maximalen Verschiebungen lagen zwischen +2.5 und +5 mV. *DMSO* löste den Zweikomponentenlack, der die aus Kupfer bestehenden Halterungselemente abdeckte, auf; es wurde eine Verschiebung in positive Richtung festgestellt.

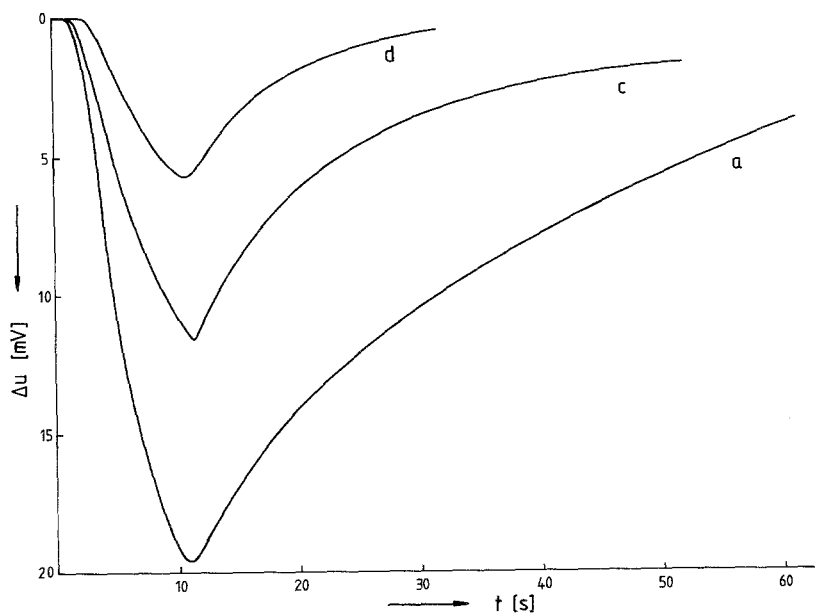


Abb. 1. Potentialtransienten während und nach der 10 s dauernden mechanischen Belastung von Silber in einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren wäßrigen Silbernitratlösung. *a* Argonatmosphäre; unter Argon geschliffene Elektrode; sauerstoff-freier Elektrolyt. *c* Offenes System; Sauerstoffdiffusion in die Meßzelle. *d* Sauerstoffangereicherter Elektrolyt

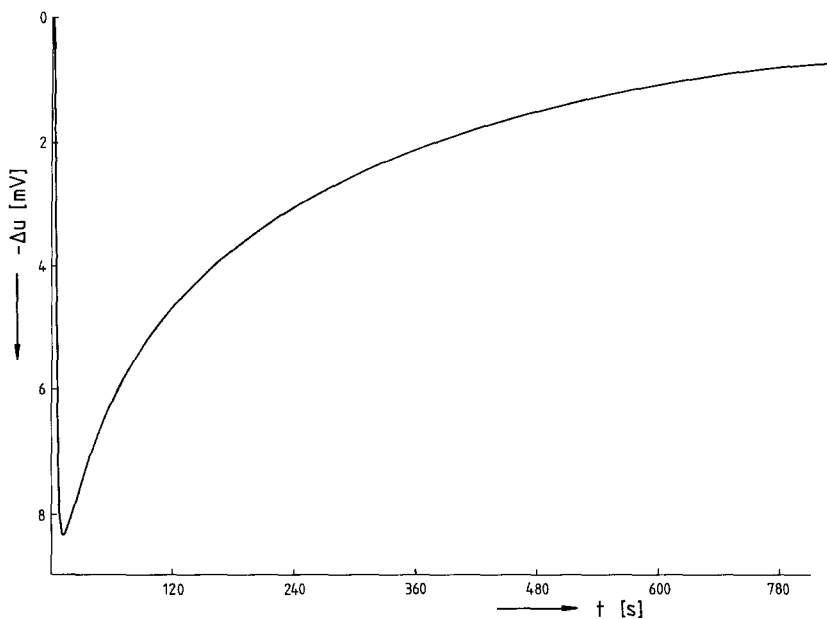


Abb. 2. Potentialtransient während und nach der 10 s dauernden mechanischen Belastung von Silber in einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Silbertetrafluorboratlösung in Propylencarbonat; Argonatmosphäre; unter Argon geschliffene Elektrode; sauerstoff-freier Elektrolyt

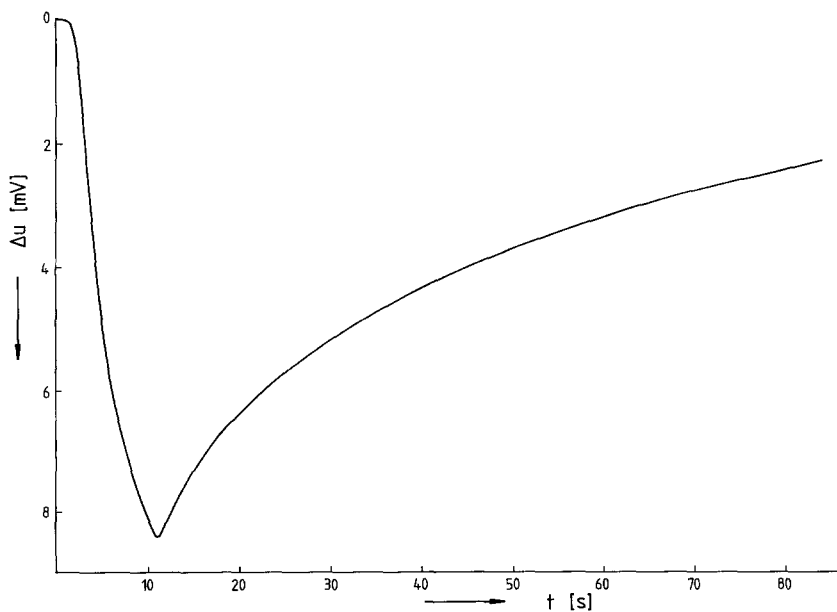


Abb. 3. Potentialtransient während und nach der 10 s dauernden mechanischen Belastung von Silber in einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Silbertetrafluorboratlösung in Ethylsulfite; Argonatmosphäre; unter Argon geschliffene Elektrode; sauerstoff-freier Elektrolyt

Im Gegensatz zu den Versuchen an Kupfer hatte die Oxidation einer Silberelektrode [Vorbehandlung (b)] keinen Einfluß auf das Potentialverhalten beim Zugversuch. Während in *PDC* und *ES* sowohl das Öffnen des Systems [Vorbehandlung (c)] als auch das Durchleiten von Luft durch den Elektrolyten [Vorbehandlung (d)] kaum Auswirkungen auf die Potentialverschiebung bei der Deformation hatten, wurden in wäßrigen und in *An*-Lösungen die Potentialverschiebungen kleiner. Ebenso wurde nach Erhöhung der Elektrolyttemperatur beim Zugversuch in wäßriger Lösung eine Verringerung der maximalen Potentialverschiebung festgestellt.

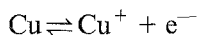
In wäßrigen und in *An*-Lösungen waren die Relaxationsgeschwindigkeiten des Elektrodenpotentials am größten, in *ES* etwas kleiner und in *PDC* noch kleiner. Mit zunehmender Zahl der Dehnversuche wurde in *PDC* und *ES* eine Verringerung der Relaxationsgeschwindigkeit beobachtet. Nach dem Öffnen des Systems und nach Durchleiten von Luft durch den Elektrolyten wurden in wäßriger Lösung jeweils größere Relaxationsgeschwindigkeiten registriert, ebenso wie bei Erhöhung der Versuchstemperatur.

Diskussion

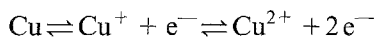
In allen Elektrolyten erfolgt ein Einelektronenübergang,



dessen Austauschstromdichte etwa eine Zehnerpotenz größer ist als diejenige des Einelektronenübergangs an Kupfer [6]



und etwa vier Zehnerpotenzen größer als die des konsekutiven Zweielektronenübergangs an Kupfer [5].



Beim Einsetzen der plastischen Verformung der Elektrode kommt es zum Aufreißen bestimmter Bereiche der Oberflächenschicht unter Austritt von (111) Gleitebenen („blankem Metall“) [8–10]. Sowohl für die Größe der Potentialverschiebung als auch für die Art und die Geschwindigkeit der Relaxation nach dem Belastungsstopp ist die Reaktion der austretenden Gleitebenen mit der Elektrolytlösung von Bedeutung. Das Maximum der Potentialverschiebung fällt zeitlich nicht mit dem Belastungsstopp zusammen, sondern wird meist erst kurze Zeit danach erreicht. Der Nachlaufeffekt (die Zeit zwischen Belastungsstopp und Potentialmaximum) beträgt in *PDC* etwa 3–6 s, in den anderen untersuchten Elektrolytlösungen 1–2 s.

Zur Beschreibung chemischer Vorgänge an der Phasengrenze können zwei Vorgänge unterschieden werden, erstens die Elektronenübertragungsreaktion und zweitens Transportvorgänge an der Oberfläche, die

Tabelle 2. Übersicht über die maximalen Potentialverschiebungen bei Vorbehandlung nach (a), (c) und (d)

	H ₂ O	An	PDC	ES
ΔU_{\max} (a)	+ 16.3 mV	+ 3.4 mV	+ 9.1 mV	+ 8.6 mV
ΔU_{\max} (c)	+ 11 mV	bleibt gleich	bleibt gleich	bleibt gleich
ΔU_{\max} (d)	+ 5.9 mV	+ 1.7 mV	bleibt gleich	bleibt gleich

Die Kleinbuchstaben in der ersten Spalte kennzeichnen die im experimentellen Teil angegebenen Versuchsbedingungen

Tabelle 3. Übersicht über die Relaxationsgeschwindigkeiten unter Argon

	H ₂ O	An	PDC	ES
$t_{3/4}$	5.2	3.6 bis 20 s	47 s steigend	9.7 s steigend
$t_{1/2}$	15.7 s	—	2.2 min steigend	35 s steigend

auch als Oberflächendiffusionsvorgänge bezeichnet werden [11]. Erstere verläuft am System Silber—Elektrolyt rasch, letztere sind deutlich langsamer [12]. Die Potentialverschiebung in Richtung positiver Werte kann dadurch erklärt werden, daß die ursprüngliche Elektrodenoberfläche unedler ist als die bei der Belastung austretenden Gleitebenen. Es wird angenommen, daß es aufgrund der hohen Austauschstromdichte der Elektrodenreaktion [6] an der Silberoberfläche zur Ausbildung mikrokristalliner Strukturen kommt.

Der Vergleich der maximalen Potentialverschiebungen im System Kupfer in Acetonitril ($\Delta U_{\max} = + 1$ mV) und in Systemen Silber in verschiedenen Lösungsmitteln ($+ 2.5$ mV $< \Delta U_{\max} < + 22.5$ mV) legt die Vermutung nahe, daß das Ausmaß der Potentialverschiebung in positive Richtung direkt mit der Austauschstromdichte der Elektrodenreaktion und damit mit der Feinkörnigkeit der Elektrodenoberfläche korreliert ist.

Die Oxidation von Silberelektroden hatte keinerlei Auswirkungen auf das Potentialverhalten beim Zugversuch, was auf die geringe Affinität von Silber zu Sauerstoff [7] zurückgeführt wurde.

In wäßrigen und in An-Lösungen waren bei offenem System oder nach Durchleiten von Luft durch den Elektrolyten die Potentialverschiebungen

kleiner. Dies könnte darauf beruhen, daß die belastungsunabhängige Sauerstoffreduktion (die eine Verringerung jeder Potentialverschiebung bedingt) bei Anwesenheit von Sauerstoff im Elektrolyten potentialbestimmend wird. Entsprechend der geringen Affinität von Silber zu Sauerstoff [7] spielt die bei Kupfer so dominante Reaktion des Sauerstoffs mit den austretenden Gleitebenen [1] hier nur eine untergeordnete Rolle und es werden die Relaxationsgeschwindigkeiten durch Sauerstoff im Elektrolyten kaum beeinflußt.

Obwohl der Beschreibung des Verhaltens an Silberelektroden in allen Lösungsmitteln ein Einelektronenvorgang zugrunde gelegt wird und obwohl der Sauerstoffeinfluß weit weniger ausgeprägt ist als an Kupferelektroden, so zeigen die Ergebnisse in den untersuchten Lösungsmitteln keineswegs alle von der Theorie erwarteten Relationen. Die Erwartung, daß geringe Potentialverschiebung mit hoher Relaxationsgeschwindigkeit korreliert ist, zeigt sich im Wasser und *PDC*, jedoch nicht in *ES*. Wie in der vorhergehenden Arbeit angedeutet, soll in einer folgenden Mitteilung versucht werden, aufgrund des bei den Dehnexperimenten festgestellten Verhaltens Hinweise auf die Systemorganisationen von Elektrode und Elektrolyt zu erhalten [13, 14].

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 4324) danken wir für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

Literatur

- [1] 4. Mitt.: *Kantner W, Linert W, Gutmann V* (1988) *Monatsh Chem* 119: 649
- [2] *Gutmann V, Kantner W, Linert W* (1986) *Monatsh Chem* 117: 739
- [3] *Linert W, Woronow V, Gutmann V* (1985) *Monatsh Chem* 116: 1263
- [4] *Linert W, Stiglbrunner K, Gutmann V* (1984) *Monatsh Chem* 115: 905
- [5] *Slaiman QJM, Lorenz WJ* (1974) *Electrochim Acta* 19: 791
- [6] *Gerischer H, Tischer RP* (1957) *Z Elektrochem* 61: 1159
- [7] D'Ans; Lax (1967) Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd 1. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [8] *Gerischer H, Rickert H* (1955) *Z Metallk* 46: 681
- [9] *Gerischer H* (1957) *Z Elektrochem* 61: 276
- [10] *Gerischer H* (1957) *Werkstoffe Korrosion* 7: 394
- [11] *Damjanovic A, Bockris JO'M* (1963) *J Electrochem Soc* 110: 1035
- [12] *Gerischer H* (1958) *Z Elektrochem* 62: 256
- [13] *Resch G, Gutmann V* (1980) *Z Phys Chem* 121: 211; *Resch G, Gutmann V* (1981) *Z Phys Chem* 126: 228
- [14] *Gutmann V, Resch G* (1981) *Pure Appl Chem* 53: 1447