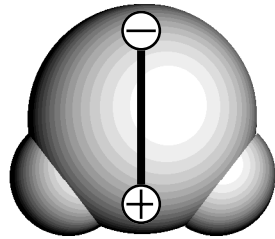
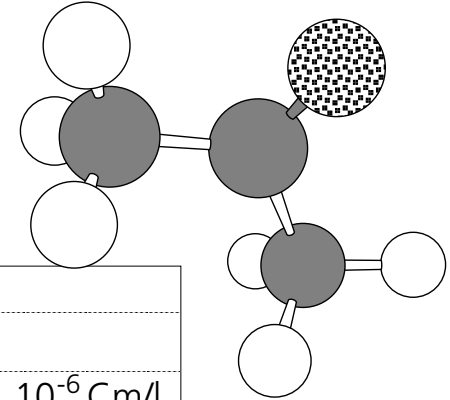
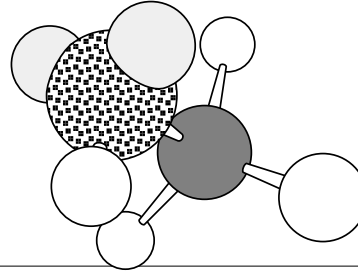
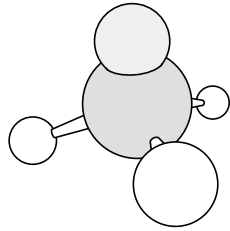
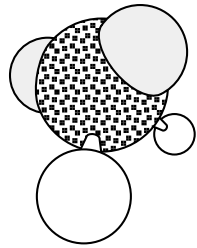


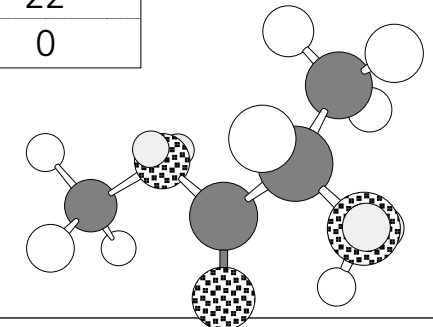
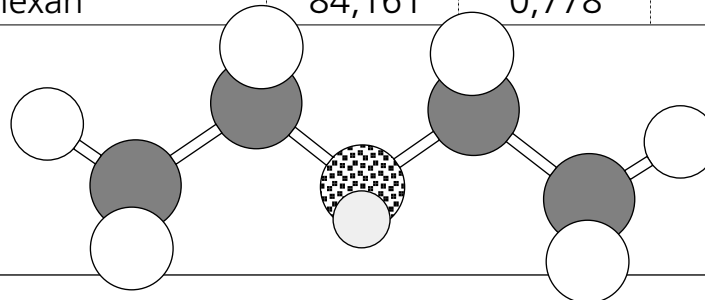
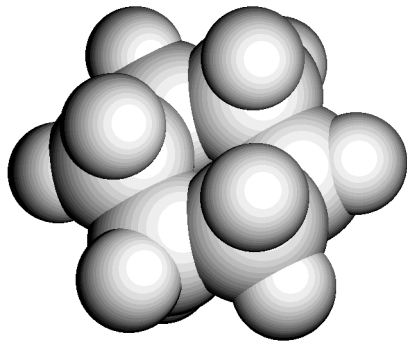
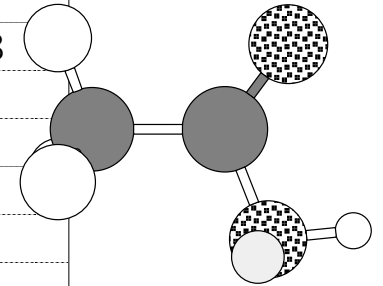
Elektrochemische Grundlagen

- 1 Elektrolyte und Elektroden**
Elektrolytleitfähigkeit
Potentiale, Spannung
- 2 Elektrochemische Reaktionen, Metallabscheidung**
Strom, Stromdichte, Ladungsmengen
Faraday'sches Gesetz, Stromausbeute, Abscheidungsrate
- 3 Überspannungen und Einflußgrößen**
Durchtritt, Stofftransport
- 4 Eigenschaften der galvanischen Überzüge**
- 5 Übersicht über die galvanotechnischen Verfahren**
Zink, Kupfer, Nickel, Chrom, Zinn

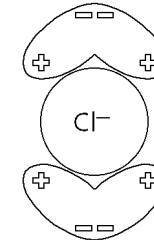
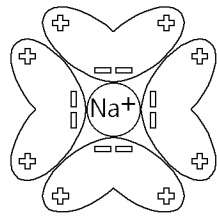
Lösungsmittel und darin gelöste **bewegliche Ladungsträger** sind Elektrolytlösungen.



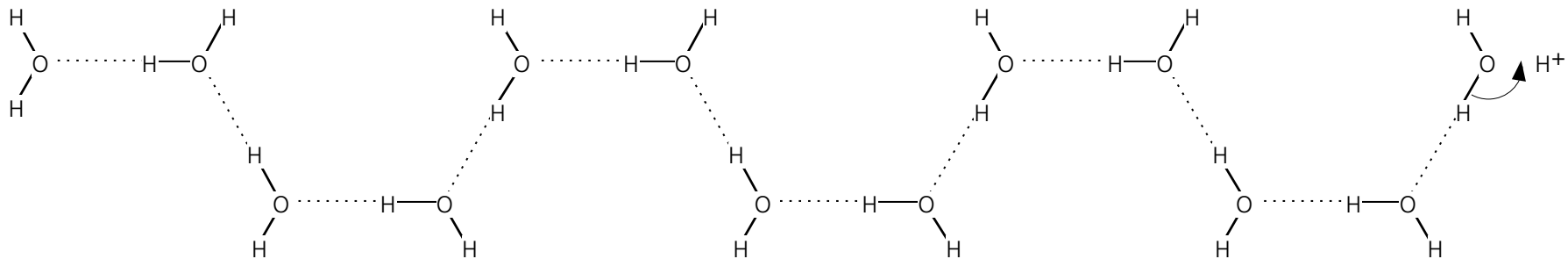
Lösungsmittelmoleküle und Dipolmomente				
	M	ρ	μ	
	g/mol	g/cm ³	10 ⁻³⁰ Cm	10 ⁻⁶ Cm/l
Wasser	18,015	1,000	6,2	207
Ammoniak	17,031	0,682	4,9	118
Methanol	32,042	0,791	5,7	84
Aceton	58,080	0,790	9,6	79
Essigsäure	60,053	1,049	5,8	61
Dichlormethan	84,932	1,327	5,3	50
Milchsäuremethylester	104,106	1,086	7,2	45
Diethylether	74,123	0,714	3,8	22
Cyclohexan	84,161	0,778	0,0	0



Solvatisierte Kationen und Anionen sind die **gelösten beweglichen** Ladungsträger.

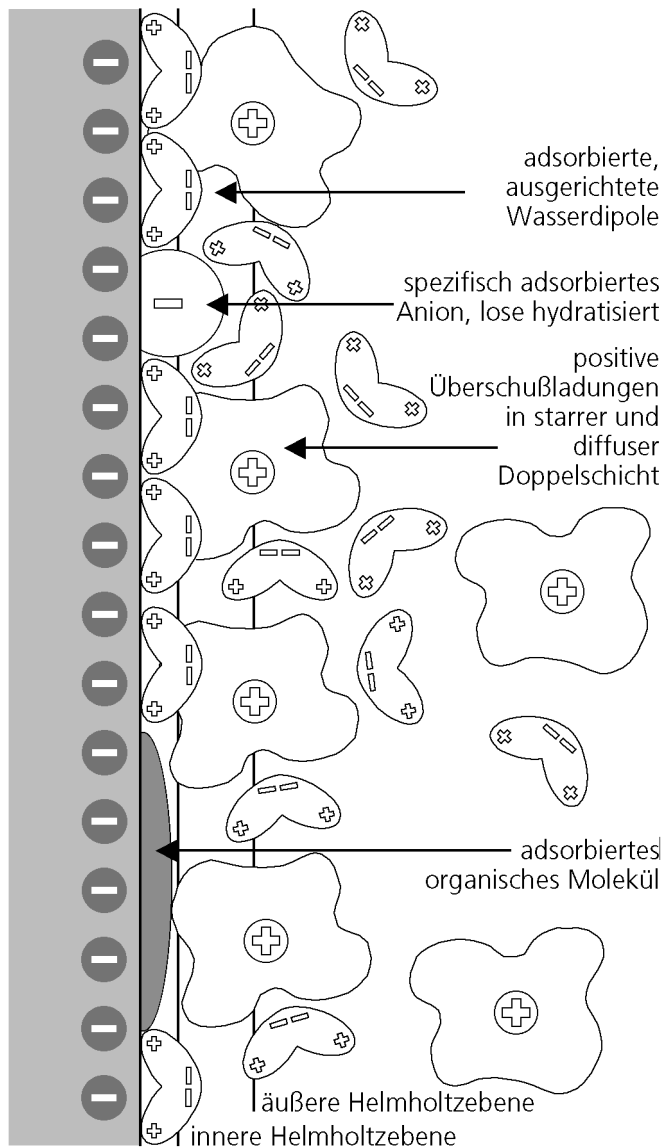


- Kleine Lösungsmittelmoleküle mit hohem Dipolmoment solvatisieren die Ionen sehr stark und können sie deshalb aus dem Kristallverband des entsprechenden Salzes herauslösen.
- Lösungsmittelmoleküle mit kleinen Dipolmomenten können nur schwache Salze lösen.
- Große Lösungsmittelmoleküle bilden voluminöse Solvathüllen, und die Ionen sind weniger beweglich.
- Kationen mit kleinen Ionenradien erzeugen ein starkes elektrisches Feld und haben deshalb eine besonders voluminöse Solvathülle. Daher nimmt die Beweglichkeit in der Reihe Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ zu.
- Die Ladung von Protonen und Hydroxidionen kann in wässrigen Elektrolyten über einen Sprungmechanismus längs der Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermolekülketten wandern. Die Beweglichkeit ist daher erheblich höher.



Die **Elektrolytleitfähigkeit** ist abhängig von der Anzahl der gelösten Ladungsträger sowie von deren Ladung und Beweglichkeit.

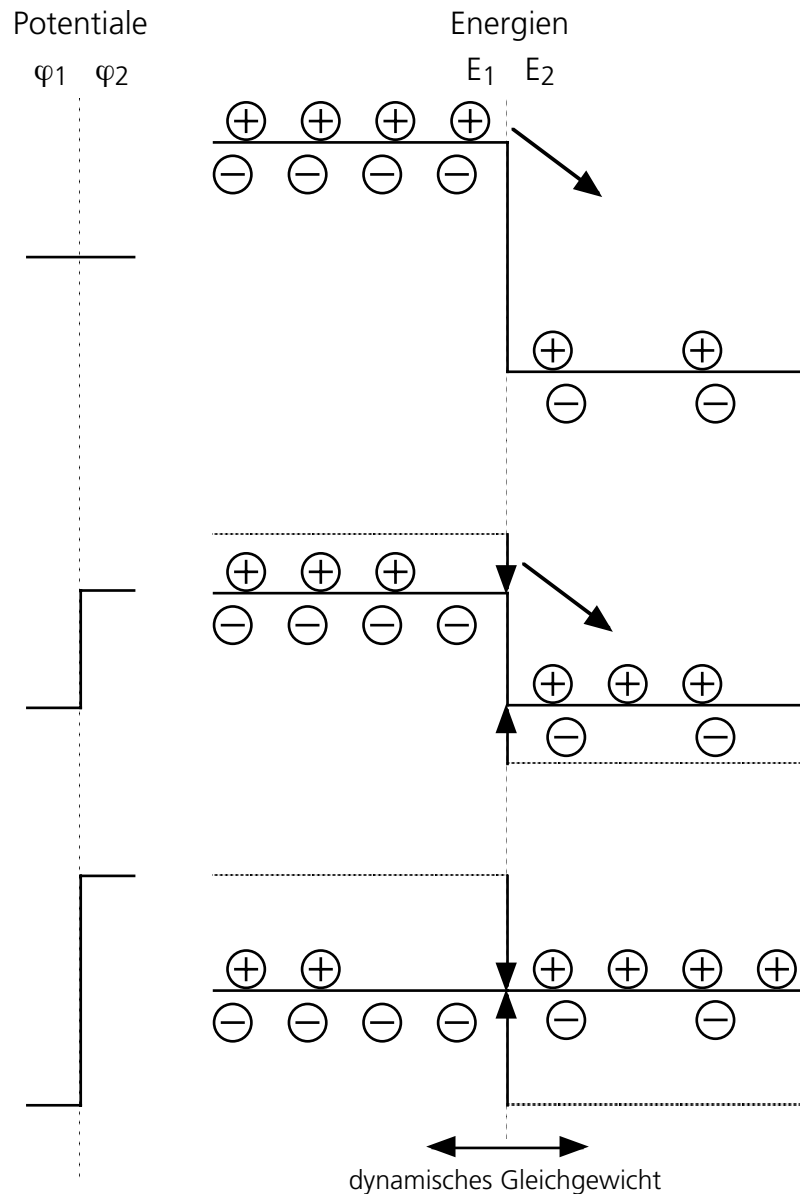
- Bei Konzentrationserhöhung steigt zunächst die Anzahl der Ladungsträger und die Leitfähigkeit nimmt zu.
- Mit zunehmender Konzentration nimmt die Beweglichkeit der Ionen ab (Behinderung), ferner kommt es vermehrt zur Bildung von neutralen Ionenpaaren, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen (unvollständige Dissoziation).
- Durch die gegenläufigen Effekte nimmt die Elektrolytleitfähigkeit im allgemeinen bei sehr hohen Konzentrationen wieder ab.
- Bei höherer Temperatur ist die Beweglichkeit höher (Viskosität) und die Leitfähigkeit ist größer.
- Aufgrund des speziellen Wanderungsmechanismus der Ladung von Protonen und Hydroxidionen besitzen Säuren und Laugen eine besonders gute Leitfähigkeit (Extraleitfähigkeit von Protonen und Hydroxidionen).
- Auch Salzschnmelzen sind Ionenleiter. Ihre elektrische Leitfähigkeit ist im Vergleich zu Elektrolytlösungen um ein Vielfaches höher (höchste Konzentration, kleine Ladungsträger).
- Es gibt auch feste Ionenleiter (Festelektrolyte, z.B. β -Al₂O₃, Natriumionenleiter).



Die **elektrochemische Elektrode** besteht grundsätzlich aus einer elektronenleitenden Phase (Metall, Halbleiter, Graphit,...), an die eine ionenleitende **Phase** (Elektrolytlösung, Salzschnmelze, Festelektrolyt) **angrenzt**.

Für die elektrochemischen Vorgänge spielt die **Phasengrenze** zwischen Elektrode und Elektrolyt eine entscheidende Rolle.

- Im allgemeinen sind die energetischen Zustände, die eine Teilchensorte einnehmen kann, in der Elektrode und im Elektrolyten unterschiedlich.
- Es wird immer Teilchen, darunter auch geladene Teilchen, geben, die die Phasengrenze in der einen oder anderen Richtung passieren.
- Trifft ein Teilchen auf ein niedrigeres Energieniveau, so gibt es seine überschüssige Energie ab und kann bis auf weiteres nicht mehr zurück.
- Bei der Wanderung von geladenen Teilchen bleiben die Gegenladungen (bei Metallelektroden: Elektronen in der Elektrode bzw. Anionen im Elektrolyten) zurück.
- Auf diese Weise kommt es zur Ausbildung der elektrischen Doppelschicht, also von Überschubladungen auf beiden Seiten der Phasengrenze, die eine elektrische Potentialdifferenz bewirken.



- Elektrische Potentiale tragen bei elektrisch geladenen Teilchen zur Gesamtenergie bei gemäß: $E = E_0 + zF \cdot \varphi$.
- Im Gleichgewicht ist die Potentialdifferenz zwischen den Phasen gerade so groß, um die Energiedifferenz auszugleichen.
- Im dynamischen Gleichgewicht wandern gleichviele Teilchen in beide Richtungen, zum einen getrieben durch den Konzentrationsgradienten (Diffusion), zum anderen durch das Energiegefälle (Feld). Beide Beiträge zum Teilchenstrom j kompensieren sich:

$$j_{Diff} = j_{Feld}$$

$$-D \frac{dc}{dx} = -c \cdot u \cdot \frac{dE}{dx} = -c \cdot \frac{D}{RT} \cdot zF \frac{d\Delta\varphi}{dx}$$

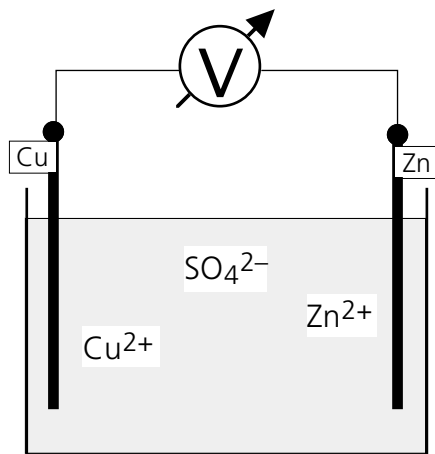
$$dc = c \cdot \frac{zF}{RT} \cdot d\Delta\varphi$$

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \int d \ln c$$

$$\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln c$$

- Man erhält auf diese Weise die Nernst'sche Gleichung, die die Abhängigkeit der Potentialdifferenz $\Delta\varphi_0 = \varphi_2 - \varphi_1$ (Galvanispannung) von der Konzentration des beteiligten Teilchens in der jeweiligen Phase im Gleichgewicht beschreibt.

Es ist technisch unmöglich, die Galvanispannung $\Delta\varphi$ zu messen. Kombiniert man ein Elektroden/Elektrolytsystem mit einem zweiten zu einer elektrochemischen Zelle, läßt sich allerdings eine Spannung U zwischen den beiden elektrochemischen Elektroden messen. Im einfachsten Fall tauchen zwei verschiedene Elektroden (Zn und Cu) in einen Elektrolyten:

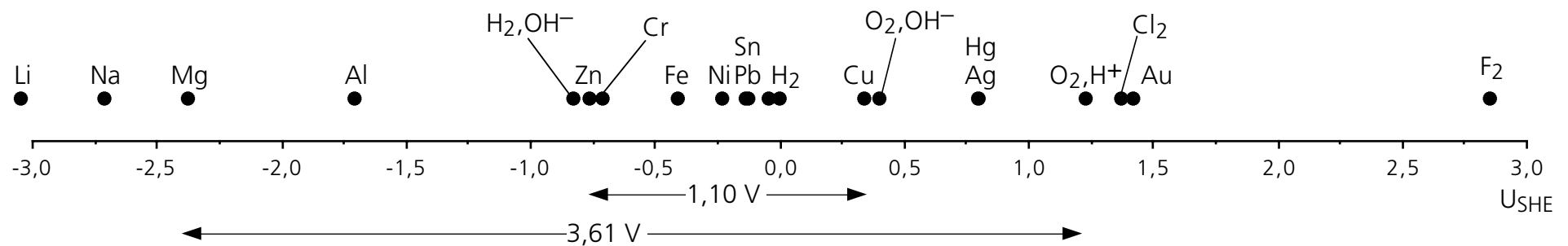


$$\begin{array}{c|c|c|c|c|c}
 \text{Me} & \text{Cu} & \text{Cu}^{2+} & \text{Zn}^{2+} & \text{Zn} & \text{Me} \\
 \varphi_1 & \varphi_2 & \varphi_3 & \varphi_4 & \varphi_5 & \varphi_6 \\
 \hline
 U = \Delta\varphi_{3-2} + \Delta\varphi_{4-3} + \Delta\varphi_{5-4} = \varphi_5 - \varphi_2
 \end{array}$$

- Die Galvanispannungen an den einzelnen Phasengrenzen addieren sich zur **Zellspannung**.
- Die potentialbestimmenden Reaktionen sind
 $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}: \quad \text{Cu}^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow \text{Cu}$
 $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}: \quad \text{Zn}^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow \text{Zn}$
- Die Galvanispannungen und die Zellspannung sind ein Maß für die freien Reaktionsenthalpien der jeweiligen Reaktionen. Allerdings ist nur die Zellspannung meßbar.
- Wenn man eine Aussage über das **Potential** an einer Elektrode wünscht, so verknüpft man diese mit einer Standardbezugselektrode und mißt die Spannung.
- Das Potential der Standardwasserstoffelektrode wurde willkürlich als **0** angenommen. Die potentialbestimmende Reaktion ist:
 $\text{H}_2 \mid \text{H}^+ \quad \text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$
- Die **Spannungsreihe** wurde durch Spannungsmessungen gegen die Standardwasserstoffelektrode als Bezugselektrode aufgestellt.

Standardpotentiale bei 25 °C in Lösungen der Aktivität 1 bei 10¹³,15 mbar

Li/Li ⁺	-3,05	H ₂ /H ⁺	0
Na/Na ⁺	-2,71	Cu/Cu ²⁺	+0,34
Mg/Mg ⁺	-2,38	O ₂ /OH ⁻	+0,40
Al/Al ³⁺	-1,71	Hg/Hg ⁺	+0,80
H ₂ ,OH ⁻	-0,83	Ag/Ag ⁺	+0,80
Zn/Zn ²⁺	-0,76	O ₂ ,H ⁺	+1,23
Cr/Cr ³⁺	-0,71	Cl ₂ /Cl ⁻	+1,37
Fe/Fe ²⁺	-0,41	Au/Au ⁺	+1,42
Ni/Ni ²⁺	-0,23	F ₂ /F ⁻	+2,85
Sn/Sn ²⁺	-0,14		
Pb/Pb ²⁺	-0,13		
Fe/Fe ³⁺	-0,05		



Elektrische Ladung hat die Einheit Coulomb bzw. Ampèresekunde ($1 \text{ C} = 1 \text{ As}$).

$$Q = \int I dt$$

Elektrischer Strom ist der Durchgang von elektrischen Ladungen je Zeiteinheit.

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

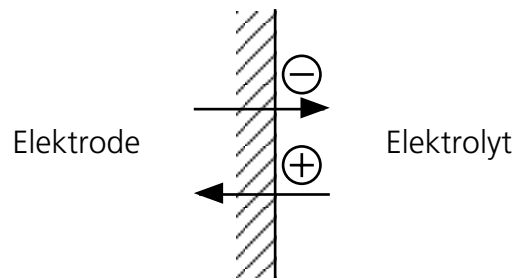
Elektrische Stromdichte ist der Durchgang von Ladungen je Zeit und Fläche.

$$j = \frac{I}{A} = \frac{dQ}{A \cdot dt}$$

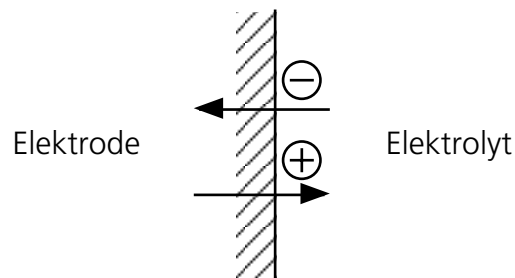
1 mol Elementarladungen sind $6,02205 \cdot 10^{23}$ Stück zu $1,602192 \cdot 10^{-19} \text{ As} = 96485 \text{ As}$
Das war das **Faraday'sche Gesetz** mit der Faraday-Konstanten **F = 96485 As/mol**.

Elektrodenprozesse sind stets mit einem Durchtritt von Ladungen durch die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt verbunden.

Die Richtung des Ladungsdurchtritts legt fest, ob eine Elektrode reduzierend oder oxidierend wirkt.



- An der **Kathode** treten negative Ladungen (Elektronen bzw. Anionen) in den Elektrolyten aus und/oder positive Kationen aus dem Elektrolyten ein. Kathodische Prozesse sind **Reduktion**sprozesse. Bei getriebenen Prozessen (Galvanotechnik) ist die Kathode die **Negative**.

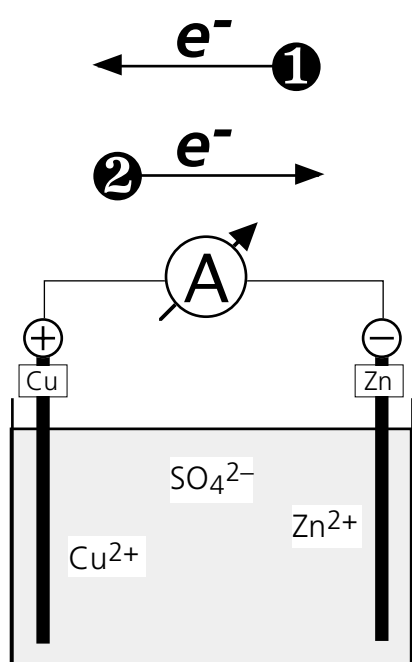


- An der **Anode** treten positive Kationen in den Elektrolyten aus oder negative Ladungen (Elektronen bzw. Anionen) aus dem Elektrolyten ein. Anodische Prozesse sind **Oxidation**sprozesse. Bei getriebenen Prozessen ist die Anode die **Positive**.

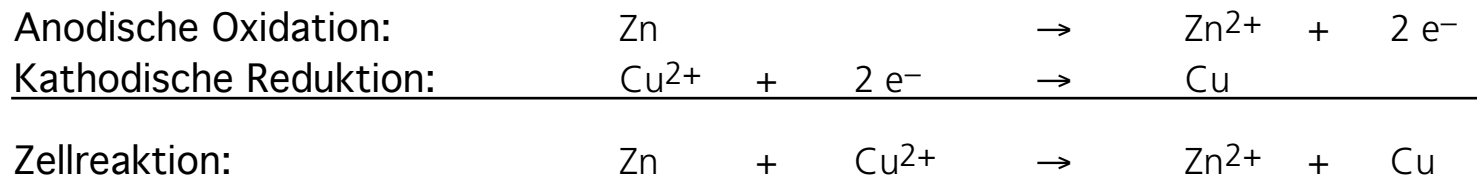
Achtung: Bei einer stromliefernden „galvanischen“ Zelle (Batterie beim Entladen) ist die Kathode die Positive und die Anode die Negative.

Ein Elektrodenprozeß kommt niemals allein. Zum Ladungsausgleich ist immer ein zweiter Prozeß mit umgekehrten Vorzeichen notwendig, der gleichzeitig und mit gleicher Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen muß. Zu einer kathodischen Reaktion gehört immer (mindestens) eine anodische und umgekehrt.

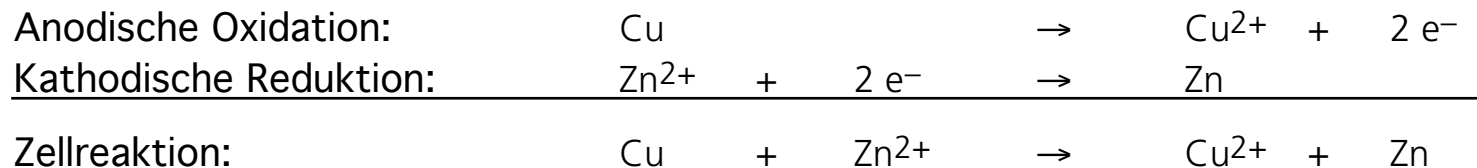
Die Überlagerung der Elektrodenprozesse ergibt die **Zellreaktion**:



① Stromliefernde Zelle (Batterie)



② Getriebene (elektrolytische) Zelle



Zink ist ein unedles Metall, sein Standardpotential liegt negativ vom Wasserstoff. Demnach findet die kathodische Zinkabscheidung bei einem Potential statt, bei dem sich auch Wasserstoff durch kathodische Reduktion von Wasser bilden kann. Das heißt an einer Elektrode laufen zwei Prozesse gleichzeitig ab und der Strom teilt sich auf. Die **Stromausbeute** für Zink ist in diesem Fall kleiner als 100 %.

Die **Abscheidungsrate** von Metallen ergibt sich nach dem Faraday'schen Gesetz aus dem Faktor von **Stromausbeute** und **Stromdichte**. Beispiel: kathodische Zinkabscheidung mit $0,75 \text{ A/dm}^2 = 0,75 \text{ A/100 cm}^2$ bei einer Stromausbeute von 95 %.

1. Abgeschiedene Stoffmenge je Fläche und Zeit (flächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit):

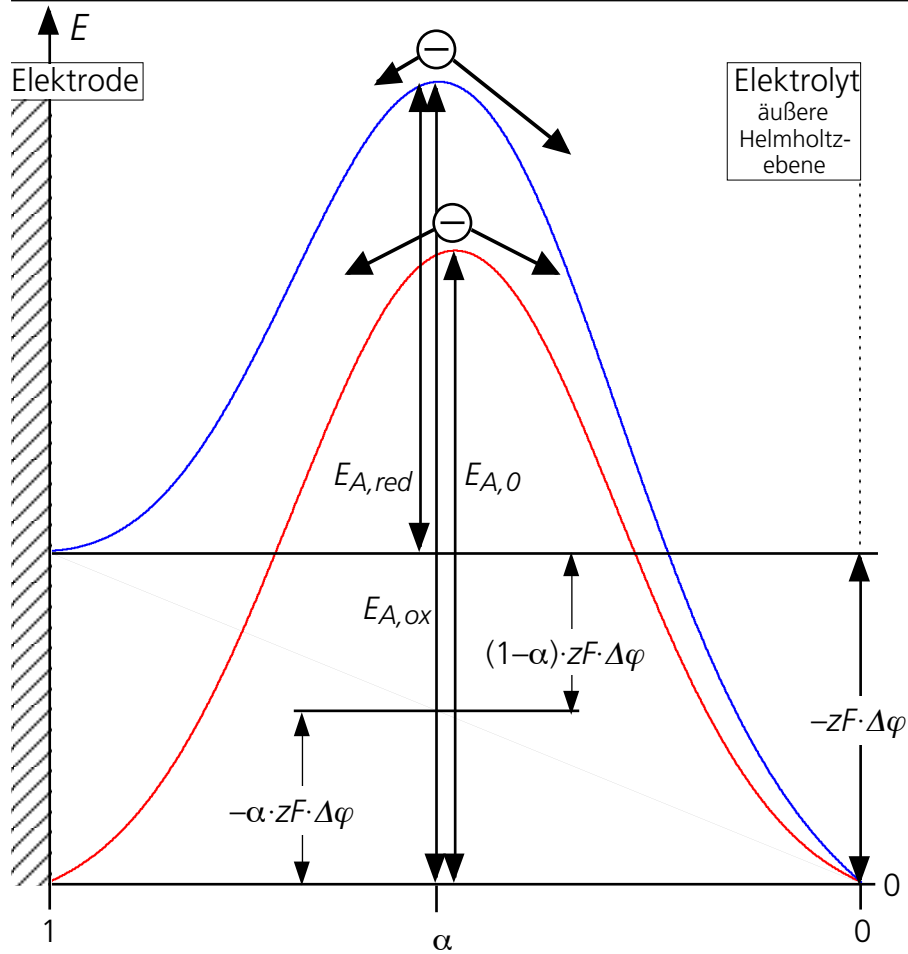
$$\frac{dn}{Adt} = \frac{\gamma}{zF} \cdot \frac{dQ}{Adt} = \frac{\gamma}{zF} \cdot j = \frac{0,95 \text{ mol} \cdot 0,75 \text{ A}}{2 \cdot 96485 \text{ As} \cdot 100 \text{ cm}^2} = 36,923 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

2. Abgeschiedene Masse je Fläche und Zeit (Molmasse von Zink geht ein):

$$\frac{dm}{Adt} = M \cdot \frac{dn}{Adt} = \frac{65,39 \text{ g} \cdot 36,923 \cdot 10^{-9} \text{ mol}}{\text{mol} \cdot \text{cm}^2 \text{ s}} = 2,4144 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

3. Abgeschiedene Schichtdicke je Zeit (Dichte von Zink geht ein):

$$\frac{dx}{dt} = r = \frac{dm}{Adt} \Big/ \rho = \frac{2,4144 \mu\text{g} \text{ cm}^3}{\text{cm}^2 \text{ s} \cdot 7,14 \text{ g}} \frac{60 \text{ s}}{\text{min}} \frac{10^4 \mu\text{m}}{\text{cm}} = \underline{\underline{0,20 \mu\text{m} / \text{min}}}$$



$$E_{A,ox} = E_{A,0} - \alpha \cdot zF \cdot \Delta\varphi$$

$$E_{A,red} = E_{A,0} + (1-\alpha) \cdot zF \cdot \Delta\varphi$$

Je höher die Spannung, umso höher sind Strom und Abscheidungsrate, **oder...**

- Der Strom muß auf jeden Fall durch die **Phasengrenze** zwischen Elektrode und Elektrolyt
- Im Falle der kathodischen Reduktion von Metallkationen an einer Metallkathode werden Elektronen aus dem Metall auf die Kationen im Elektrolyten übertragen.
- Beim **Durchtritt** durch die Phasengrenze muß eine Aktivierungsenergieschwelle überwunden werden; Arrhenius-Ansatz:

$$j_{ox} = zF \cdot k_{ox} \cdot c_{red} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,0}}{RT} + \alpha \frac{zF}{RT} \Delta\varphi\right)$$

$$j_{red} = zF \cdot k_{red} \cdot c_{ox} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,0}}{RT} - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \Delta\varphi\right)$$

- Im Gleichgewicht gilt:

$$j_{0,ox} = |j_{0,red}| = j_0 \quad k_{0,ox} = k_{0,red} = \exp\left(-\frac{E_{A,0}}{RT}\right)$$

- Und ansonsten (mit η = Überspannung):

$$j = j_{ox} + j_{red} \quad \text{und} \quad \Delta\varphi = \eta + \Delta\varphi_0$$

Als **Überspannung** η wird eine Abweichung vom Gleichgewichtspotential $\Delta\varphi_0$ bezeichnet;
 j_0 ist die **Austauschstromdichte**

$$j_0 = zF \cdot k_{0,ox} \cdot c_{red} \cdot \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \Delta\varphi_0\right)$$

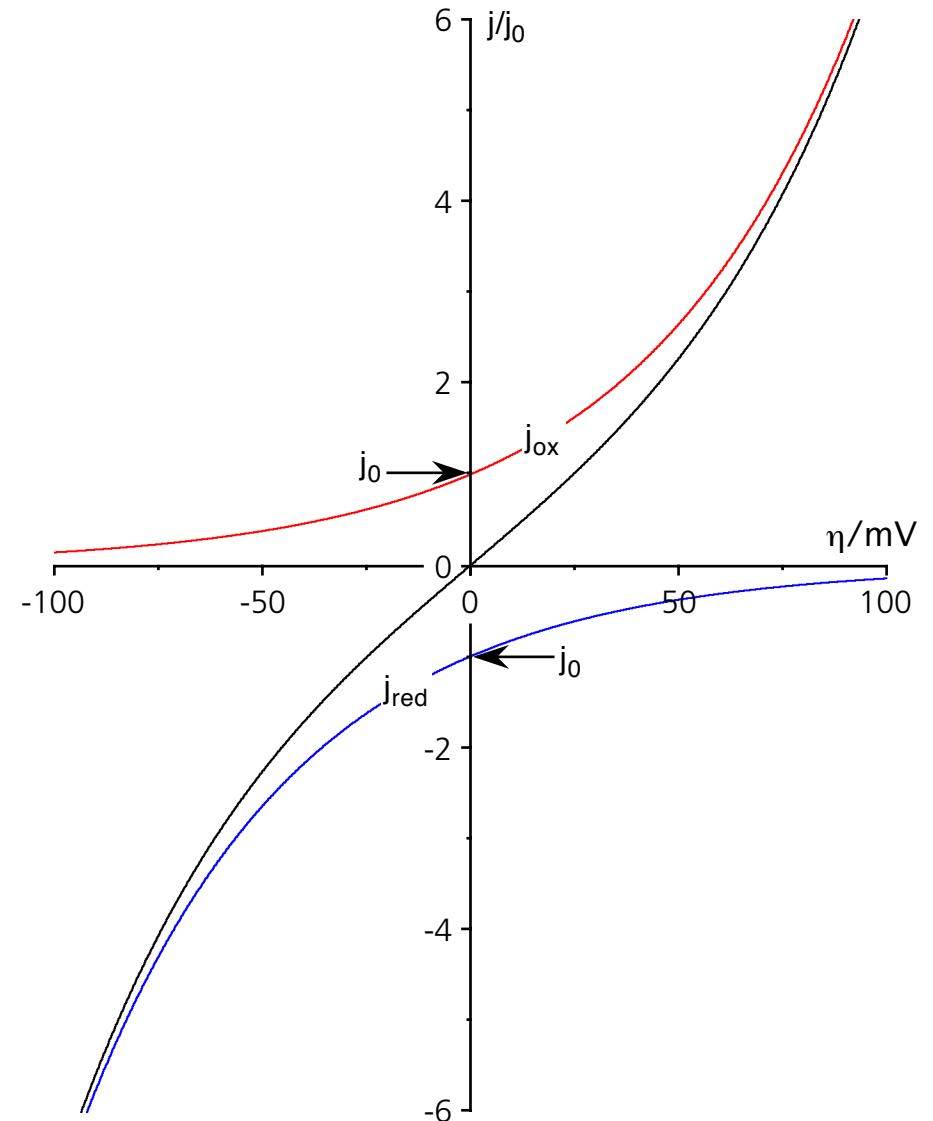
$$= -zF \cdot k_{0,red} \cdot c_{ox} \cdot \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \Delta\varphi_0\right)$$

$$j_{ox} = zF \cdot k_{0,ox} \cdot c_{red} \cdot \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \Delta\varphi_0 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta\right)$$

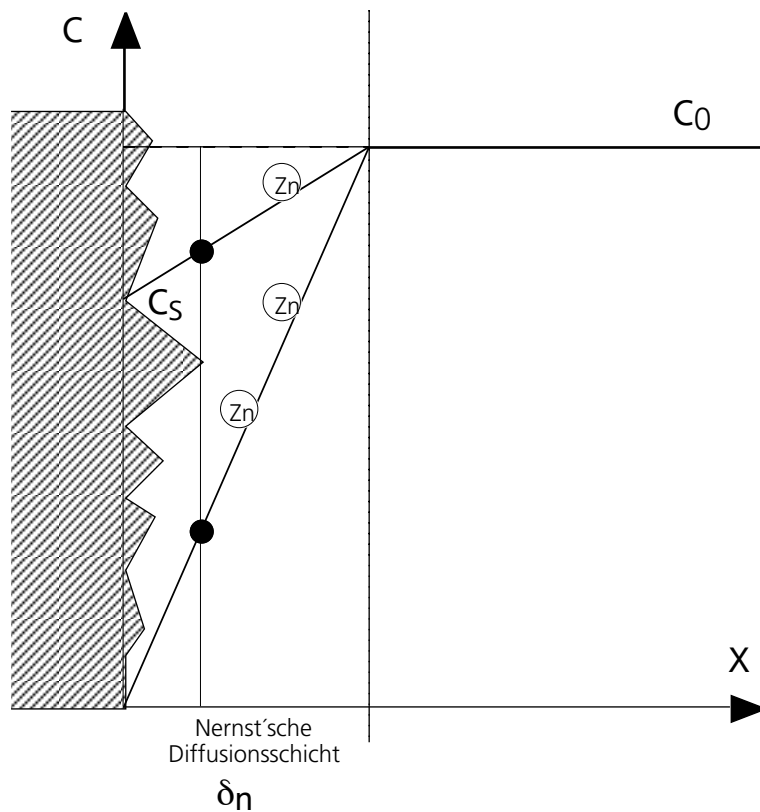
$$j_{red} = -zF \cdot k_{0,red} \cdot c_{ox} \cdot \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \Delta\varphi_0 - (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right)$$

$$j = j_{ox} + j_{red}$$

$$= j_0 \cdot \left(\exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right)$$



Bei der kathodischen Abscheidung von z.B. Zink verarmt die Elektrolytlösung in unmittelbarer Nähe der Kathode. Die Zinkionen werden durch Diffusion aus dem Lösungsinnen herantransportiert. Die Abscheidungsrate kann nicht schneller als der **Stofftransport** werden. Es kommt am Ende zur Ausbildung eines Diffusionsgrenzstromes.

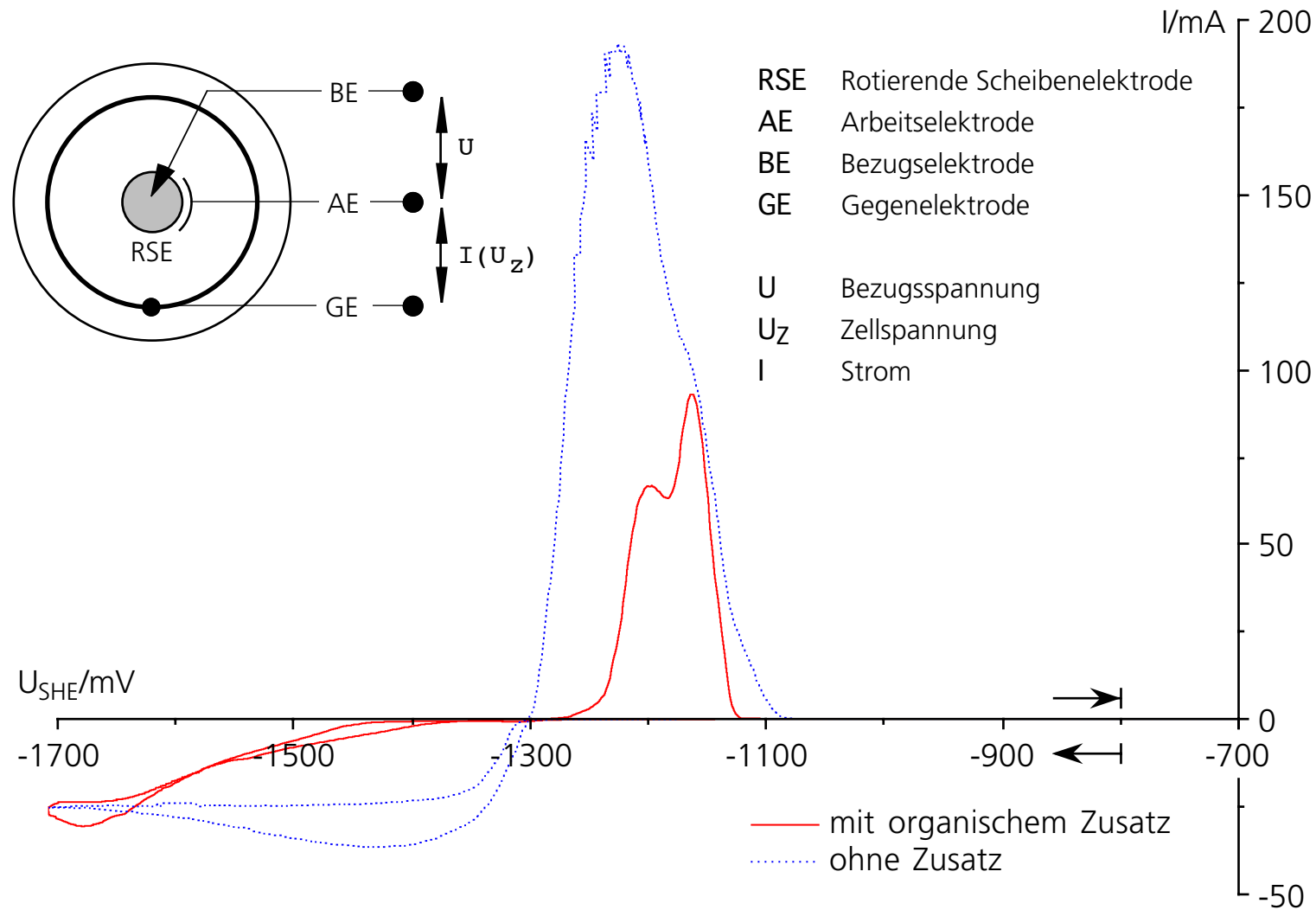


$$\frac{dc}{Adt} = -D \frac{dc}{dx}$$

$$j = zF \cdot \frac{dc}{Adt} = -zF \cdot D \cdot \frac{dc}{dx} = zF \cdot D \frac{c_0 - c_s}{\delta_n}$$

$$\text{für } c_s = 0: j = j_{\text{grenz}}$$

$$j_{\text{grenz}} = zF \cdot D \frac{c_0}{\delta_n}$$



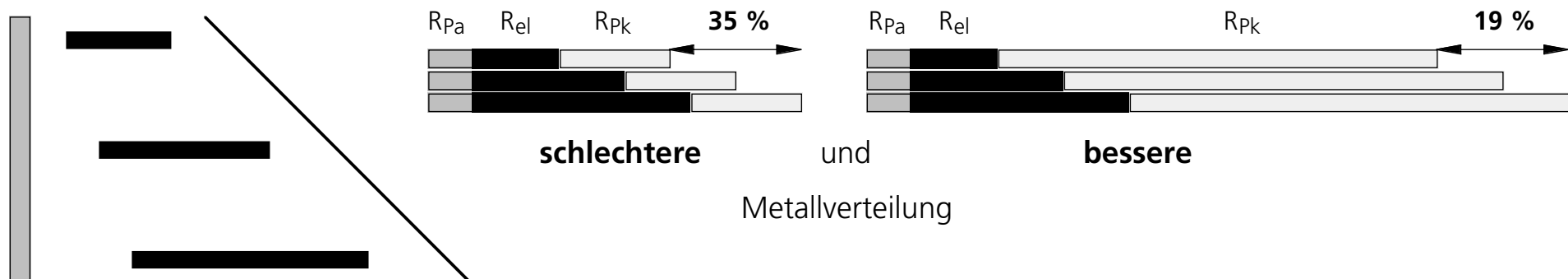
Stromspannungskurven, 20 mV/s, rotierende Au-Scheibenelektrode, 0,196 cm², 1600 U/min, cyanidfreier alkalischer Elektrolyt (10 g/l Zn, 120 g/l NaOH)

Im allgemeinen wird ein dekoratives Aussehen der Überzüge gefordert. Dazu gehört in erster Linie der **Glanz**. Die Schicht soll natürlich homogen sein.

Zwecks Korrosionsschutz und Abriebfestigkeit ist eine gewisse **Schichtdicke** erforderlich. Je nach Verfahren werden 0,3 – 30 µm (bei Hartchrom bis 1000 µm) abgeschieden.

Die Schichten müssen **spannungsarm** und **haftfest** auch unter nachträglicher Verformung sein. Duktile Schichten sind in dieser Beziehung unproblematischer. Bei Hartchrom ist vor allem die **Härte** ausschlaggebend.

Die Schichtdickenverteilung, die sogenannte **Metallverteilung** sollte möglichst homogen sein.



	SurTec ...	Elektrolyttyp	Sulfat	pH	Vorteil	Ausbeute	Funktion	
	821	758	704	728	866	869	857	871
	sauer	schwach sauer	alkalisch cyanidfrei	alkalisch cyanidisch	cyanidisch	sauer	Watt's	misch-sauer
	Sulfat	Chlorid	Hydroxid	Cyanid	Cyanid	Sulfat	Sulfat/Chlorid	Chromsäure
	<< 1	5	> 14	> 14	> 14	< 1	4	<< 1
	Glanz	schnelle Abscheidung	beste Metallverteilung	wenig kritisch	auf allen Materialien	Glanz, Einebnung	Spitzen-glanz, Einebnung	Farbe, Glanz
	Sn(IV)	siv	kritisch		eher matt	absch.		
	95 %	98 %	70-80 %	65 %	65 %	100 %	95 %	12 %
	NOCHTIL Elektro.	NOXIDATIONSSCHUTZ preisgünstige Dekorschicht			NOXIDATIONSSCHUTZ Untergrund		ZWISCHENSCHICHT	DEKORSCHICHT