

Über die elektrolytische Abscheidung von Kationen im Bereich des Diffusionsgrenzstromes

Von

F. Hilbert* und **N. A. Darwish****

Aus dem Institut für Anorganisch-Chemische Technologie,
Technische Hochschule Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Oktober 1970)

*Electrolytic Deposition of Cations in the Limiting Diffusion
Current Range*

A strong decrease of the amounts of deposited metals was noticed, near the limiting current in the cathodic depositions of cations. This effect shows up, when the potential of the precipitation-free working electrode is suddenly brought to a strongly negative value. A quantum mechanical explanation of this phenomenon is being attempted, as yet however only with qualitative results, since the equations obtained can not be integrated.

Im Grenzstrombereich wurde bei der kathodischen Abscheidung von Kationen (Fe^{++} , Ag^+ , Tl^+) ein starkes Absinken der abgeschiedenen Metallmenge festgestellt. Diese Erscheinung tritt auf, wenn das Potential der niederschlagsfreien Arbeitselektrode momentan auf einen stark negativen Wert gebracht wird. Eine quanten-mechanische Erklärung der Versuchsergebnisse wird versucht, die vorerst nur qualitativ ist, da die erhaltene Gleichung sich nicht integrieren ließ.

Im Zuge einer Untersuchung über die Reaktionsmechanismen der Eisen/Eisen(II)-Elektrode in wäßriger Lösung^{1, 2} wurde auch die kathodische Abscheidung von Eisen bei hohen Stromdichten untersucht. Dabei wurde die unerwartete Feststellung gemacht, daß unter bestimmten Bedingungen im Bereich des Diffusionsgrenzstroms die Eisenausbeute

* Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H. Grubitsch in Dankbarkeit gewidmet zu seinem 65. Geburtstag am 4. Dezember 1970.

** Faculty of Science, Chemistry Department, Cairo University.

¹ W. I. Lorenz und F. Hilbert, Vortrag CITCE-Tagung, Strasbourg (Straßburg), 15. bis 20. Sept. 1969.

² F. Hilbert, Y. Mijoshi, W. I. Lorenz und G. Eichkorn, J. Electrochem. Soc. (in Vorbereitung).

abrupt auf Null zurückgeht; eine Niederschlagsbildung im Elektrolyten ist dabei nicht zu beobachten. Um diese Erscheinung beobachten zu können, muß das Potential der Kathode momentan von einem Wert, bei dem noch keine Eisenabscheidung auftritt, über ein bestimmtes Grenzpotential hinaus angehoben werden³. Eine Kurzmitteilung darüber ist bereits erschienen⁴.

Der Sachverhalt wurde daraufhin an einer rotierenden Scheibenelektrode in dem System $\text{FeSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ weiter untersucht. In diesem Elektrolyten sind bei Abwesenheit von Sauerstoff als Kathodenreaktion einer Elektrolyse lediglich die Reduktion von Eisen(II)-ionen, die Reduktion von Wasserstoffionen und, bei entsprechend negativem Potential, die elektrolytische Zersetzung von Wassermolekülen möglich. Bei dieser Untersuchung wurde festgestellt, daß die Grenzstromwerte in Gegenwart von Eisen(II)-ionen höher sind als in $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gleichen pH-Werts und gleicher Ionenstärke, obwohl keine Eisenabscheidung beobachtet wird. Diese Differenz gegenüber dem Grenzstrom der reinen Wasserstoffabscheidung hängt nicht vom pH der Lösung, sondern nur von der Eisen(II)-ionenkonzentration und von der Tourenzahl der Elektrode ab. Man gelangt daher zu dem Schluß, daß diese Differenz auf die Entladung von Eisenionen zurückgeht. Die Erscheinung wurde inzwischen auch in den Systemen $\text{Ti}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ untersucht, so daß wir nun zusammenfassend über die Ergebnisse berichten können.

Experimenteller Teil

Elektrolytzelle

Die Elektrolytzelle aus Pyrexglas besaß einen Doppelmantel zur Thermostatierung. Mit destill. Wasser gedichtete KPV-Schliffstutzen dienten zur Einführung der Versuchselektrode, der Gegenelektrode, der zur Bezugselektrode führenden Meßsonde, der Gaszu- und -ableitung und zur Zugabe von Reagentien.

Scheibenelektrode

Die rotierende Scheibenelektrode bestand aus einem Glasrohr (Durchmesser 8 mm), in das an einem Ende senkrecht zur Rohrachse ein kreisförmiges Platinplättchen (Durchmesser 6,00 mm) eingeschmolzen wurde. Dieses 50 mm lange Rohrstück wurde auf die Drehachse aus V4A-Stahl aufgekittet. Die Basisfläche wurde genau im rechten Winkel zur Achse geschliffen und poliert. Auf das Platin wurde elektrolytisch eine Goldschicht von etwa 20 μ aufgetragen und nachpoliert. Vor dem Einsetzen in die Zelle wurde die Elektrode mit rauchender HNO_3 , destill. und Leitfähigkeitswasser gereinigt.

³ F. Hilbert, Vortrag CITCE-Tagung, Straßburg 15.—20. Sept. 1969.

⁴ F. Hilbert, Naturwiss. 56, 215 (1969).

Der Antrieb der Scheibenelektrode erfolgte über einen Riemenantrieb mit auswechselbaren Scheiben. Die Stromzuführung zur Welle besorgten drei mit Uhrfederstücken gegen einen vergoldeten Ring gepreßte Silberkohlebürsten.

Bezugselektrode

Es wurde eine Ag/AgCl, $n/10$ -KCl-Elektrode, bei manchen Versuchen auch eine Thalamid-Elektrode verwendet.

Elektrische Meßanordnung, Meßmethodik

Zur Aufnahme der potentiostatischen Polarisationskurven diente ein Wenking-Potentiostat (Bank Elektronik, Göttingen, BRD, Mod. 61RS) und ein Kompensationsschreiber (Beckman Instr. Fullerton, Calif. USA, 10"-Recorder). Die Ermittlung des Ohmschen Spannungsabfalls (s. u.) wurde mit einem Impulsgalvanostaten⁵ und einem Tektronix Storage Oscilloscope 549 vorgenommen.

Bei der Aufnahme der Strom—Spannungskurven wurde für jeden Meßwert von einem Potential ausgegangen, bei dem noch keine Metallabscheidung auftreten kann. Der auf diesen Wert eingestellten Sollspannung des Potentiostaten wurde dann momentan die zur Erreichung des gewünschten Elektrodenpotentials nötige Zusatzspannung überlagert. Der sich einstellende Stationärwert des Stromes wurde zur Auswertung herangezogen.

In dem interessierenden Stromdichtebereich laufen stets zwei Elektrodenreaktionen gleichzeitig ab: die Entladung von Metallkationen und die Wasserstoffentwicklung. Deshalb genügt eine einfache Strommessung nicht; zusätzlich ist noch eine Ausbeutebestimmung erforderlich, um die beiden Reaktionsströme voneinander unterscheiden zu können. Diese Ausbeutebestimmung wurde durch potentiostatisches anodisches Auflösen des gebildeten Niederschlages bei + 150 mV gegen das Korrosionspotential in der betreffenden Lösung vorgenommen. Kontrollmessungen durch photometrische Bestimmung der mit Säure von der Elektrode abgelösten Metallmenge zeigten, daß die Stripping-Methode innerhalb $\pm 2\%$ rel. mit der konventionellen Methode übereinstimmt, bei wesentlich geringerem Arbeits- und Zeitbedarf. Die Metallmenge wird durch Integration der während der Auflösung aufgenommenen Strom—Zeit-Kurve ermittelt.

Lösungen

Alle Lösungen wurden aus p. A. Merck- bzw. p. A. Fluka-Reagentien und dreifach destill. Wasser hergestellt. Die durch mindestens 1stdg. Durchleiten von sorgfältig gereinigtem Stickstoff bzw. Wasserstoff entlüfteten Lösungen wurden in den meisten Fällen noch einer Vorelektrolyse (mit gesonderter Kathode) unterzogen, um störende Bestandteile zu entfernen.

Ohm'scher Spannungsabfall

Da an einer rotierenden Scheibenelektrode aus hydrodynamischen Gründen der Abstand zu allen Phasengrenzen, also auch zur Spitze der Potentialmeßsonde, mindestens 0.5 cm betragen muß, entstehen bei höheren Stromdichten beträchtliche Ohm'sche Spannungsabfälle im Elektrolyten zwischen Arbeitselektrode und Meßsonde. Diese Spannungsabfälle wurden

⁵ W. I. Lorenz, H. Meyer und E. Schmitt, Z. Instrumentenkunde **74**, 56 (1966).

durch oscillographische Aufnahme galvanostatischer Einschaltkurven ermittelt. Infolge der wesentlichen geringeren Zeitkonstante können Ohm'sche Widerstände auf diese Weise von den anderen Polarisationsarten getrennt gemessen werden⁶.

Ergebnisse und Diskussion

Für die gemeinsame Entladung von M^{z+} und H_3O^+ wurden kathodische Grenzströme erhalten. Bei der Annäherung an das Potential des

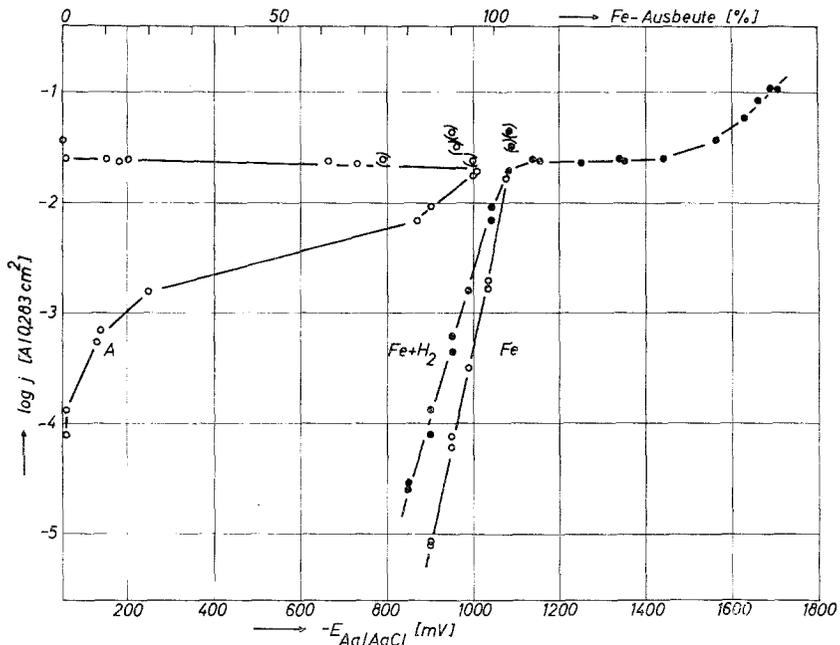


Abb. 1. Stationäre potentiostatische Strom-Spannungskurve der Eisenabscheidung an einer rotierenden Scheibenelektrode. Fe + H₂ = gemessene Kurve; Fe = Kurve der Eisenabscheidung (aus Ausbeutebestimmung); A = Ausbeutekurve. 0.875m-Na₂SO₄, 0.10m-FeSO₄, pH 3.30, bei 22.4 Ups

gemeinsamen Grenzstroms zeigt sich eine Veränderung im Aussehen der Niederschläge. Die vorher glatten und glänzenden Metallschichten werden, vom Rand der Elektrode ausgehend und gegen die Mitte zu mit negativer werdendem Potential fortschreitend, schwarz. Gleichzeitig beginnt der Strom mit zunehmender Elektrolysendauer stark anzusteigen. Dieser Anstieg ist offensichtlich auf die hier eintretende großoberflächige und raue Abscheidung des Metalles zurückzuführen, die eine turbulente Strömung an der Elektrode hervorruft, wenn die Rauhig-

⁶ H. Grubitsch und F. Hilbert, Werkstoffe und Korrosion 17, 289 (1966).

keit die Größenordnung der Diffusionsschichtdicke erreicht. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Ibl⁷ gemacht, der die Oberflächenvergrößerung durch Messung der Elektrodenreaktanz direkt verfolgen konnte.

Bei Einschaltung noch negativerer Potentiale tritt wieder ein Stromrückgang ein, der auf Abb. 1 gut erkennbar ist (die mit *A* bezeichnete Kurve gibt die Metallausbeute an); gleichzeitig geht die Ausbeute an

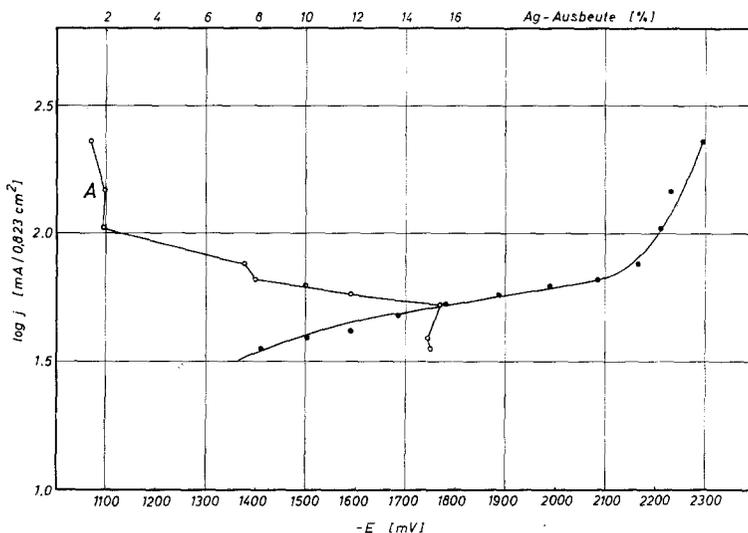


Abb. 2. Stationäre potentiostatische Strom—Spannungskurve der Silberabscheidung an einer rotierenden Scheibenelektrode. *A* = Ausbeutekurve. $1.0m\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $0.01m\text{-Ag}_2\text{SO}_4$, $0.025m\text{-H}_2\text{SO}_4$, bei 12 Ups

Metall stark zurück. Bei der Abscheidung von Eisen ist die nach dem Stromrückgang durch anodisches Strippen bestimmbare Menge so gering, daß auf der blanken Goldelektrode visuell keinerlei Niederschlag mehr zu beobachten ist. Auch bei Silber und Thallium ist, wie die Abb. 2 und 3 zeigen, im Prinzip die gleiche Erscheinung festzustellen. Die Stromstärke nach dem Rückgang ist höher als die Grenzstromstärke für die Wasserstoffabscheidung. Wie bereits erwähnt, ist diese Differenz von der Winkelgeschwindigkeit der Elektrode und der Eisenkonzentration abhängig, so daß sie als Grenzstrom der Eisenionenentladung angesehen werden muß. Der Zusammenhang ist der Abb. 4 zu entnehmen. Hypothetisch kann man annehmen, daß bei dem Elektrodenvorgang Eisen(II)-ionen bis zur Ladungsstufe Null (oder Eins) reduziert werden und daß diese isolierten Partikel infolge ihrer Instabilität sofort mit Wassermolekeln reagieren.

⁷ N. Ibl und K. Schadegg, J. Electrochem. Soc. **114**, 54 (1967).

Die in Abb. 4 eingezeichneten Grenzstromdichten nach dem Rückgang des durch Oberflächenrauigkeit hervorgerufenen Spitzenstromes müssen sich nach:

$$j_{gr} = j_{gr, H_3O^+} + j_{gr, Fe^{++}}$$

addieren, so daß man durch Subtraktion der gesondert bestimmten Grenzstromdichten der Wasserstoffentwicklung die Grenzstromdichten

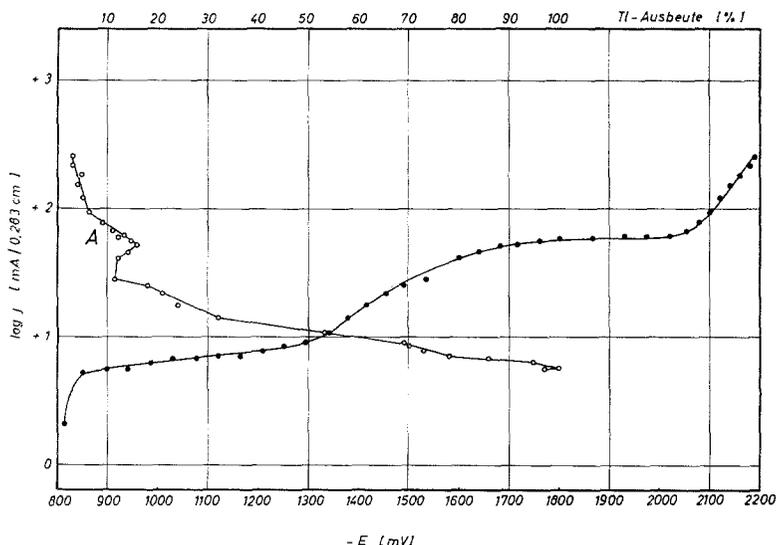


Abb. 3. Stationäre potentiostatische Strom—Spannungskurve der Thalliumabscheidung an einer rotierenden Scheibenelektrode. A = Ausbeutekurve. 1.00m-Na₂SO₄, 0.01m-Tl₂SO₄, 0.025m-H₂SO₄, bei 22.4 Ups

der Eisenionenentladung erhalten kann. Diese Subtraktion ist in Abb. 4 durchgeführt (strichlierte Kurve). Aus diesen Werten berechnet sich nach der von Riddiford⁸ angegebenen Gleichung

$$j_{gr} = \frac{0.554}{0.8934 + 0.316 (D/\nu)^{0.36}} \cdot z \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C$$

ein Spurendiffusionskoeffizient der Fe⁺⁺-Ionen von $4.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}^{-1}$, der mit dem einzigen bekannten Literaturwert⁹, in Anbetracht der anderen Lösungszusammensetzung, gut übereinstimmt.

Aus der angegebenen Strom—Spannungscharakteristik im Grenzstrombereich lassen sich Schlüsse ziehen, die nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch, etwa für die Herstellung von Metallpulvern,

⁸ D. Gregory und A. Riddiford, J. Chem. Soc. **1956**, 3756.

⁹ D. Jahn und W. Vielstich, J. Electrochem. Soc. **109**, 849 (1962).

von Bedeutung sind. Für die elektrolytische Bildung von Metallpulvern wurde eine ganze Reihe von Ursachen verantwortlich gemacht (siehe¹⁰ und dort angegebene Literatur). Von diesen Theorien wurden die meisten

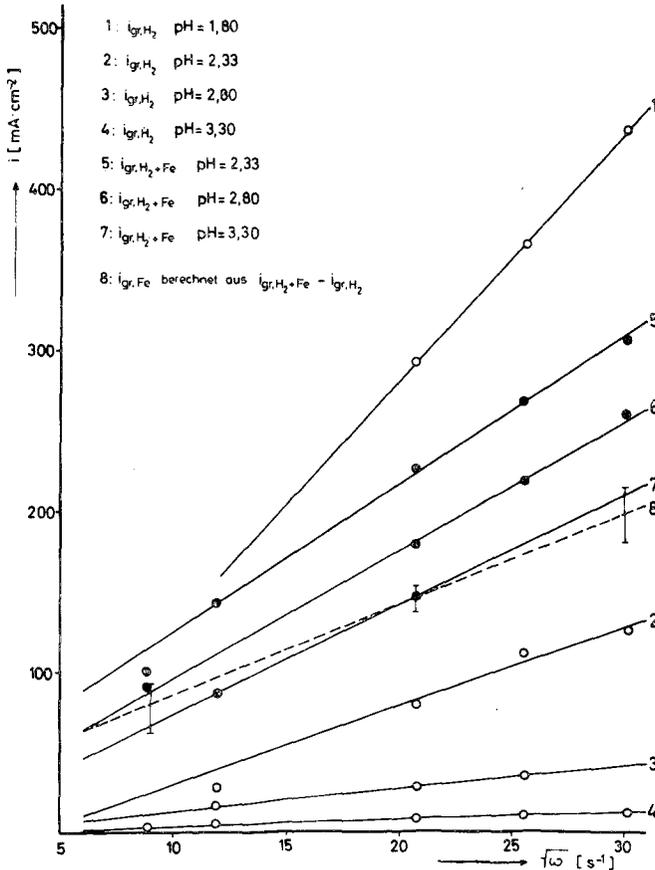


Abb. 4. Grenzstromdichten der kathodischen Eisenabscheidung an der rotierenden Scheibenelektrode gegen Wurzel aus der Kreisfrequenz

bereits vor längerer Zeit widerlegt. Das hat zur Aufstellung neuer Hypothesen geführt, z. B. wurden Diffusionseffekte als Erklärung herangezogen¹¹.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß bei Erreichen eines bestimmten Elektrodenpotentials die Menge des abgeschiedenen Metalles stark zurückgeht, in einem Fall (Eisen) bis auf Null. Dieser

¹⁰ N. Ibl, in: Adv. Electrochem. and Electrochemical Engng, Vol. 2, Interscience, New York 1962.

¹¹ N. Ibl, Galvanotechnik u. Oberflächenschutz 7, 256 (1966).

Rückgang kann unseres Erachtens nur zwei Gründe haben. Entweder wird das Metall sehr feinpulverig abgeschieden, haftet nicht an der Elektrode und reagiert mit Wasser; diese Annahme ist im Hinblick darauf, daß auch Silberionen, wenn auch in geringerem Maße, denselben Effekt geben, nicht wahrscheinlich. Oder die Metallionen werden nicht mehr an der Elektrodenoberfläche entladen, sondern in einigem Abstand von dieser. Dabei entstehende freie Metallatome können infolge ihrer hohen Reaktivität mit Wasser reagieren, bevor sie sich zu größeren Aggregaten zusammenlagern oder an die Elektrodenoberfläche gelangen können.

Nach einem von *Gurney*¹² bereits im Jahre 1930 angegebenen Schema, das von *Calusaru*¹³ kürzlich wieder aufgegriffen wurde, ist bei kathodischem Stromfluß unter Vernachlässigung des anodischen Anteils:

$$i = k \int_{-\infty}^{+\infty} F(E)N(E)P(E)dE \quad (1)$$

In dieser Gleichung gibt die *Fermi—Dirac*-Statistik die Elektronenverteilung im Metall an, $N(E)$ gibt die Verteilung der freien Niveaus in der Lösung an und $P(E)$ ist der Transmissionskoeffizient der Elektronen. Im Grenzbereich kann man nun mit sehr guter Näherung annehmen, daß der Konzentrationsgradient der an der Elektrode reagierenden Ionen stationär und unabhängig vom Elektrodenpotential ist, falls ein genügend großer Leitsalzüberschuß vorhanden ist. Man kann daher folgern, daß $N(E)$ durch das Elektrodenpotential nicht beeinflusst wird. Wenn $N(E)$ konstant gesetzt wird, erhält man:

$$i_- = k' \int_{-\infty}^{+\infty} F(E)P(E)dE \quad (2)$$

Wenn nun der Strom konstant bleibt, obwohl sich $F(E)$ in Abhängigkeit von $\Delta\varphi$ (= Potentialdifferenz Elektrode/Lösung) ändern muß, so muß sich $P(E)$ ebenfalls ändern, um die Konstanz des gesamten Ausdrucks zu erhalten. $P(E)$ ist eine Funktion des Energieniveaus E und der Höhe und Form der Potentialbarriere, die die Elektronen zu überwinden haben. Wenn man annimmt, daß die Potentialbarriere rechteckige Form hat, so ist $P(E)$, stark vereinfachend, gegeben durch:

$$P(E) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{4\pi l}{h} \cdot \sqrt{2m(U-E)}\right) \quad (3)$$

In Gl. (3) ist h das *Plancksche* Wirkungsquantum, m die Elektronenmasse.

¹² R. Gurney, Proc. Roy. Soc. A **134**, 137 (1931).

¹³ A. Calusaru, Electrochim. Acta **12**, 1507 (1967).

P_0 ist ein Ausdruck, den man, wie eine Abschätzung ergibt, annähernd als konstant betrachten kann, l die Breite der Potentialbarriere (die Entladungsdistanz) und U die Summe aus *Fermi*-Energie und Austrittsarbeit der Elektronen.

In Gl. (2) ist nun für $F(E)$ die *Fermi*-Verteilung einzusetzen:

$$F(E) = \frac{\sqrt{E}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

Darin ist E_F die *Fermi*-Energie, k die *Boltzmann*-Konstante und T die absol. Temperatur.

Wenn man berücksichtigt, daß in allen Ausdrücken E durch $E - e_0 \Delta \varphi$ zu ersetzen ist ($\Delta \varphi =$ Potentialdifferenz Elektrode/Lösung, $e_0 =$ Elektronenladung), da die Energieniveaus um $-e_0 \Delta \varphi$ verschoben werden, und daß dasselbe für E_F gilt (zu ersetzen durch ${}_0E_F - e_0 \Delta \varphi$), so erhält man für den gesuchten Zusammenhang zwischen $\Delta \varphi$ und l die Gleichung:

$$i_{gr} = \text{const} = k' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sqrt{E - e_0 \Delta \varphi}}{1 + \exp\left(\frac{E - {}_0E_F}{kT}\right)} \cdot P_0 \cdot \exp\left(-\frac{4\pi l}{h} \cdot \sqrt{2m({}_0E_F + E_a - E)}\right) dE \quad (4)$$

In Gl. (4) ist ${}_0E_F$ die *Fermi*-Energie des Metalles und E_a die Elektronenaustrittsarbeit. Gl. (4) kann in dieser Form nicht integriert werden, doch ergibt eine Abschätzung, daß eine Erhöhung der Potentialdifferenz $\Delta \varphi$ durch eine Vergrößerung der Entladungsdistanz l ausgeglichen werden muß, so daß die geschilderten Versuchsergebnisse zumindest qualitativ verständlich werden.

Abschließend danken wir dem Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Bereitstellung von Meßgeräten (Projekt Nr. 386) und dem Österreichischen Bundesministerium für Unterricht für die Gewährung eines Forschungsstipendiums an einen von uns (*N. A. Darwish*).