Význam elektrochemické reakce v galvanickém procesu pokovování

Martin Paidar
Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5,166 28 PRAHA 6
paidarm@vscht.cz

Galvanické pokovování je proces, při němž dochází k vylučování vrstvy kovu na podkladovém materiálu pomocí elektrochemické redukce iontů kovů přítomných v elektrolytu. Jako každý elektrochemický proces podléhá fyzikálně-chemickým zákonů, které určují, zda a za jakých podmínek bude požadovaný děj probíhat. Na proces galvanického pokovování je však třeba nahlížet jako na celý systém, kde jednotlivé součásti významně ovlivňují průběh požadovaného děje a tím i kvalitu galvanického povlaku.
Každý elektrochemický systém se skládá ze dvou elektrod, kdy na anodě probíhá oxidační děj a na katodě probíhá děj redukční. Mezi elektrodami je iontově vodivé prostředí – elektrolyt. V celkovém uspořádání může být (a velmi často tomu tak je) použito více elektrod plnících funkci katody ev. anody. Jaké děje budou v elektrochemickém systému probíhat, závisí na složení elektrolytu (galvanické lázně), teplotě, materiálu elektrod i vloženém napětí.
Hlavním dějem je bezesporu elektrochemická reakce, při které dochází ke vzniku požadovaného kovu. Aby tato reakce mohla probíhat, je třeba vytvořit v elektrochemické soustavě vhodné podmínky. Dle obecné teorie chemických reakcí může reakce samovolně probíhat pouze v případě, že je tento děj doprovázen poklesem hodnoty Gibbsovy energie. Tuto podmínku u vylučování kovů splňují pouze procesy chemického pokovování jako je cementace a katalytické vylučování (např. chemický nikl). Elektrochemie nám však umožňuje provozovat reakce, kde je změna Gibbsovy energie kladná. Toho je možné dosáhnout pouze v případě, že dodaná elektrická energie zvrátí samovolný průběh reakce. V praxi to znamená, že pokud není na elektrolyzér vloženo dostatečné napětí, požadovaný děj (např. vylučování kovu) nebude probíhat. Dalším podstatným specifikem elektrochemického děje je prostorové oddělení redukce a oxidace, což zabraňuje zpětnému zreagování produktů elektrolýzy. Tím, že oxidační děj, jako je rozpouštění kovu nebo vývoj kyslíku probíhá na anodě, tak nedochází k přímé interakci s vylučováním kovu probíhajícím na druhé elektrodě katodě. Z praktických důvodů je tak užitečné považovat elektrochemický systém za soustavu složenou ze dvou tzv. poločlánků (tj. dvou elektrod v odpovídajících elektrolytech).
V případě galvanického pokovování probíhá na katodě vylučování kovu podle obecné rovnice (1):

$$\left(M_x L_y\right)^z + nxe^- = xM^0 + yL \qquad (1)$$

kde M představuje iont kovu a L je iont ev. molekula tvořící komplex s daným kovem, n je počet elektronů potřebných k vyloučení jednoho atomu kovu. V nejjednodušším případě tvoří L pouze solvatační molekuly vody a reakci (1) lze zjednodušit např. pro vylučování mědi roztoku na:

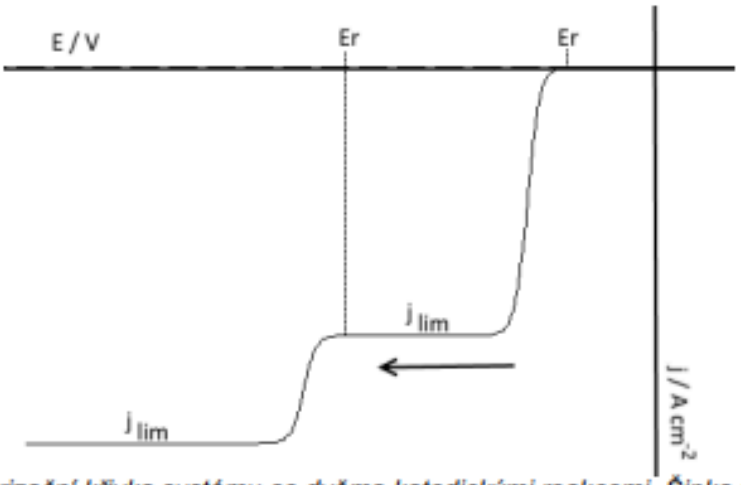
$$Cu^{2+} \cdot yH_2O + 2e^- = Cu^0 + yH_2O \qquad E^o = \ 0{,}342\ V \qquad (2)$$

kde E^0 je standardní redukční potenciál uvedené reakce (2). Obdobně je možné nalézt standardní redukční potenciály všech běžných elektrodových reakcí. Tabelované standardní potenciály reakcí (jednotková aktivita všech zúčastněných látek, teplota 25°C), jsou uzančně vztaženy ke standardní vodíkové elektrodě, kterou lze v elektrochemii považovat za jakýsi pevný bod (standardní stav). V praxi však zpravidla není splněna podmínka jednotkových aktivit všech zúčastněných látek a rovnovážný potenciál se od standardního liší, jak popisuje Nernstova rovnice:

$$E_r = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\prod a_{ox}^{\nu(ox)} \Big/ \prod a_{red}^{\nu(red)} \right) \qquad (3)$$

kde E_r představuje potenciál elektrody v daném elektrolytu, R je universální plynová konstanta 8,314 $J K^{-1} mol^{-1}$, T je teplota vyjádřená v kelvinech, F je Faradayova konstanta 96485.3 $C mol^{-1}$, n je počet elektronů v elektrodové reakci a a_{ox}, a_{red} je aktivita oxidované resp. redukované formy umocněná stechiometrickým koeficientem *v* (ve zjednodušené formě je aktivita nahrazena koncentrací). Z rozdílných koncentrací a různých hodnot standardních potenciálů je zřejmé, že různé elektrodové reakce (např. vylučování více kovů najednou) mají různý elektrodový potenciál. Rozdíl potenciálů katody a anody pak udává hodnotu napětí, při kterém teoreticky může reakce probíhat. Je nutné si uvědomit, že vypočtený elektrodový potenciál je pouze teoretickou termodynamickou hodnotou a v reálném systému je potřeba překonat rovněž kinetické bariéry bránící průběhu reakce. Čím větší intenzitu průběhu reakce (vylučování kovu) chceme dosáhnout, tím větší bude odpor sytému. Rozdíl mezi teoretickým a skutečným potenciálem elektrody se nazývá přepětí. V bezproudém stavu tak má elektroda nulové přepětí a teprve vychýlením potenciálu elektrody dochází k průběhu elektrochemické reakce v redukčním, nebo oxidačním směru.
Základní informace o elektrochemických dějích probíhajících na elektrodě lze získat pomocí potenciodynamických metod. Nejznámější z těchto metod jsou polarografie a cyklická voltametrie. Při těchto technikách je potenciál

studované elektrody definovanou rychlostí posouván v určeném rozsahu potenciálů a souběžně je zaznamenáván elektrický proud protékající elektrodou. Záznam intenzity proudu na potenciálu elektrody při posunu v jednom směru se nazývá polarizační křivka nebo i-E křivka. Záznam v uzavřeném cyklu se nazývá cyklovoltamogram. Pro zajištění definovaného potenciálu (polarizace) elektrody je do systému zavedena třetí elektroda – referentní. Potenciál referentní elektrody se během měření nemění. Zaznamenaný potenciál studované elektrody tak není ovlivněn ději na protielektrodě. Jako referentní elektrody jsou nejčastěji používány argentchloridové a kalomelové elektrody. Při znalosti potenciálu referentní elektrody vůči vodíkové elektrodě umožňuje získat informaci o přepětí. Příklad modelové polarizační křivky v systému s vylučováním dvou kovů ukazuje obrázek 1. Tvar polarizační křivky je do značné míry idealizovaný a platí za předpokladu velmi pomalého posunu potenciálu ve směru šipky (a dostatečného míchání elektrolytu). Elektrodové potenciály E_r označují teoretické potenciály obou reakcí vypočtené podle rovnice (3). Z průběhu křivky je patrné, že po překročení teoretické hodnoty potenciálu dojde k nárůstu proudové hustoty na katodě (pro katodu se uzančně uvádí hustota v záporných číslech). Po dosažení limitní proudové hustoty označené j_{lim} již proudová hustota dále nevzrůstá a zůstává konstantní. Limitní proudová hustota nastane v okamžiku, kdy se transport iontů kovu z objemu elektrolytu na povrch elektrody stává řídícím dějem rychlosti elektrodové reakce. Jinými slovy ionty kovu se již nemohou rychleji pohybovat z elektrolytu k povrchu elektrody a na povrchu elektrody klesne koncentrace iontů kovu na nulovou hodnotu. Další nárůst proudové hustoty nastává až po dosažení potenciálu E_r druhé elektrodové reakce (vylučování druhého kovu). Výsledná proudová hustota je pak součtem intenzity obou elektrodových reakcí. Limitní proudovou hustotu je možné zvýšit několika způsoby. Zvýšením teploty lázně se zvýší rychlost difuze iontů tj. rychlost transportu. Dalšími možnostmi jsou intenzivnější míchání a zvýšení koncentrace iontů kovů v lázni. V případě galvanického vylučování kovových povlaků jsou pracovní proudové hustoty lázní výrazně pod úrovní limitních proudových hustot. Nedostatečná koncentrace iontů kovu na povrchu elektrody vede ke tvorbě dendritů a nikoliv k tvorbě kompaktní vrstvy.



Obrázek 1. Modelová polarizační křivka systému se dvěma katodickými reakcemi. Šipka ukazuje směr posunu potenciálu.

V praxi není systém vylučování kovů tak modelový, jako popsaná polarizační křivka. Je třeba si uvědomit, že ve vodném roztoku je limitujícím elektrodovým dějem elektrolýza vody. U katodové reakce se jedná o vývoj vodíku. Pokud na elektrodě nastane intenzivní vývoj vodíku, je povrch katody blokován tvorbou bublin a není prakticky možné vyloučit kompaktní vrstvu kovu. Důsledkem toho není možné z vodných roztoků galvanicky vylučovat neušlechtilé kovy s výrazně negativním standardním elektrodovým potenciálem, jako jsou například hliník a titan. Obecně lze ve vodném roztoku pracovat v rozmezí tzv. potenciálového okna. Tj. vývoji vodíku na katodě a vývoji kyslíku na anodě, pro které v kyselém prostředí platí rovnice:

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \qquad E^o = 0{,}000\ V \qquad (4)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O \qquad E^o = 1{,}229\ V \qquad (5)$$

Z hlediska galvanického pokovování je klíčová především reakce (4), kdy skutečná hranice potenciálového okna závisí na pH dané lázně a přepětí této reakce na elektrodě tvořené podkladovým materiálem resp. vyloučeným kovem. V případě rtuťové elektrody je přepětí vývoje vodíku extrémní, čehož využívá analytická metoda polarografie. Vzhledem k závislosti potenciálu vývoje vodíku na hodnotě pH, lze tuto skutečnost využít pro posunutí potenciálového okna do více negativních hodnot. V alkalickém roztoku pak probíhá vývoj vodíku podle reakce:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- \qquad E^o = -0.8277V \qquad (6)$$

Použití galvanických lázní s vyšší hodnotou pH posouvá potenciál vylučování vodíku do negativních hodnot, což umožní vylučování i neušlechtilých kovů. Složení galvanické lázně výrazně ovlivňuje průběh elektrodových reakcí. Vylučování kovu z různých komplexů má různá přepětí, rovněž přítomnost dalších přísad v lázni pro stabilizaci pH, úpravu smáčivosti atp. má výrazný vliv na rychlost transportu iontů a přepětí elektrodových reakcí. Nastavení vhodných podmínek resp. potenciálů jednotlivých elektrodových reakcí vylučování kovů umožňuje rovněž vylučování slitin např. mosazí.

Elektrochemická reakce sestává z celé řady dílčích kroků. Stejně jako v klasické chemické reakci je srážka většího počtu molekul v jednom okamžiku méně pravděpodobná, tak i v elektrochemii reakce s více elektrony sestává z celé řady dílčích kroků. Navíc reakce na elektrodě je reakcí heterogenní, která probíhá na mezifázovém rozhraní kapalina/tuhá látka (elektrolyt/elektroda), tudíž se do mechanismu zapojuje i adsorpce ev. desorpce. To má zásadní dopad na proudovou účinnost procesu vylučování kovu. V reálném prostředí probíhá se 100% proudovou účinností pouze minimum elektrodových reakcí. Vedle již zmíněné souběžné reakce vývoje vodíku může proudovou účinnost snižovat i desorpce meziproduktů (např. $Pt^{IV} \rightarrow Pt^{II} \rightarrow Pt^{0}$). Meziprodukt pak následně může být na katodě oxidován zpět do vyššího oxidačního stupně. Do jaké míry se zmíněné děje uplatní, závisí na použité proudové hustotě. Při nízké proudové hustotě mají meziprodukty dostatek času se desorbovat uniknout zpět do lázně. Příliš vysoká proudová hustota naopak vede k zvýšené tvorbě vodíku. Nežádoucí elektrochemické reakce s ostatními látkami obsaženými v galvanické lázni probíhají zpravidla na anodě, kde může docházet k oxidaci organických látek. To negativně ovlivňuje složení lázně, ale anodový děj nemá přímý vliv na proudovou účinnost na katodě. Samostatnou kapitolu představují nežádoucí nečistoty v lázni, které tvoří uzavřený cyklus mezi anodou a katodou. Typickým příkladem je redox pár Fe^{III}/Fe^{II}, kde jak oxidační, tak redukční reakce má velmi rychlou kinetiku a zvýšená koncentrace iontů železa v roztoku vede až ke znehodnocení lázně.

Cílem tohoto textu není podat vyčerpávající informaci o všech aspektech ovlivňujících elektrochemickou reakci v procesu galvanického pokovování, ale upozornit na hlavní fyzikálně-chemické a chemicko-inženýrské zákonitosti, které je třeba zohlednit při optimalizaci elektrochemického pokovování.

Lietratura

Y. Gamburg, G. Zangari, Theory and Practice of Metal Electrodeposition, Springer New York, 2011,
Vanýsek, Petr (2011). "Electrochemical Series", in Handbook of Chemistry and Physics: 92nd Edition (CRC Press)
Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, New York: Wiley, 2001, 2nd ed.