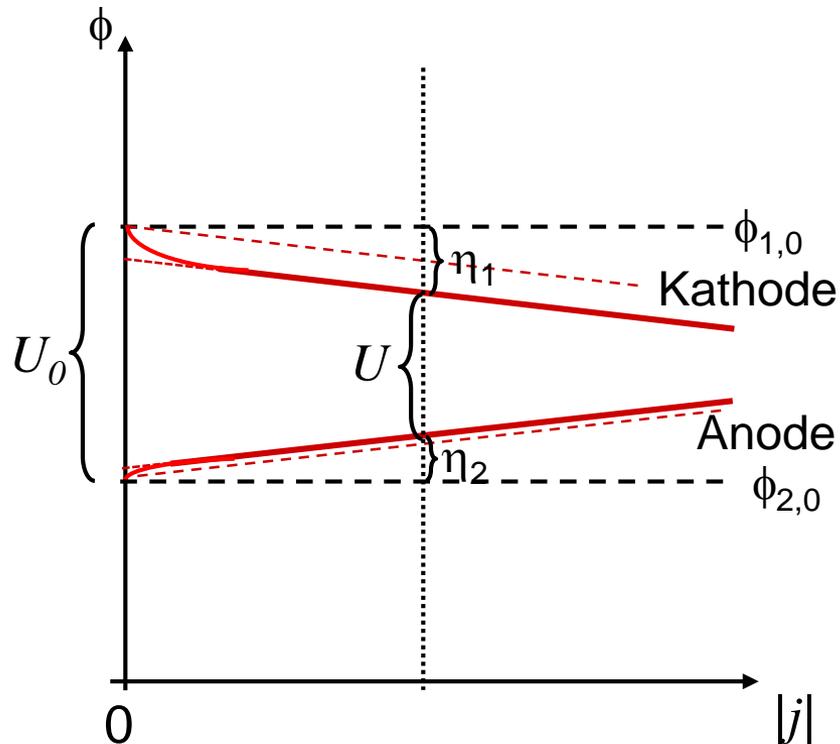


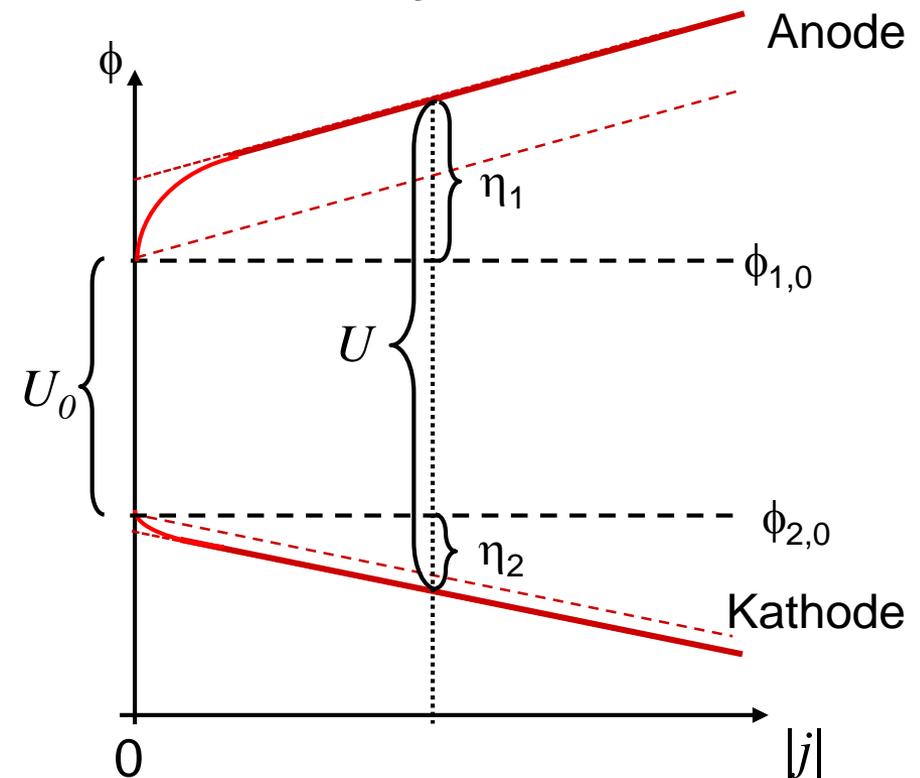
**Themen:**

- 5.1 Übersicht
- 5.2 Ladungstransfer
  - 5.2.1 Phänomenologische Theorie
  - 5.2.2 Butler-Volmer Gleichung
- 5.3 Reaktionen mit mehreren Schritten
  - 5.3.1  $p$ -mal gleicher Schritt
  - 5.3.2 Unterschiedliche Schritte
  - 5.3.3 Kopplung mit chemischen Reaktionen
- 5.4 Stofftransport
  - 5.4.1 Diffusion
  - 5.4.2 Diffusion plus Migration
- 5.5 Keimbildung und Wachstum
- 5.6 Passivschichten
- 5.7 Mischelektroden und Korrosion
  - 5.7.1 Gleichmäßige Korrosion
  - 5.7.2 Lokalelemente

## Galvanisches Element



## Elektrolysezelle



An beiden Elektroden Abweichungen vom Gleichgewichtspotential  $\phi_0$  aufgrund von Überspannungen („overpotentials“)  $\eta \equiv \phi - \phi_0$

- Gründe:
- Ladungstransferprozess
  - vor-/nachgelagerte chemische Reaktionen
  - Stofftransport zu/von Elektrode
  - Kinetik der Phasenbildung

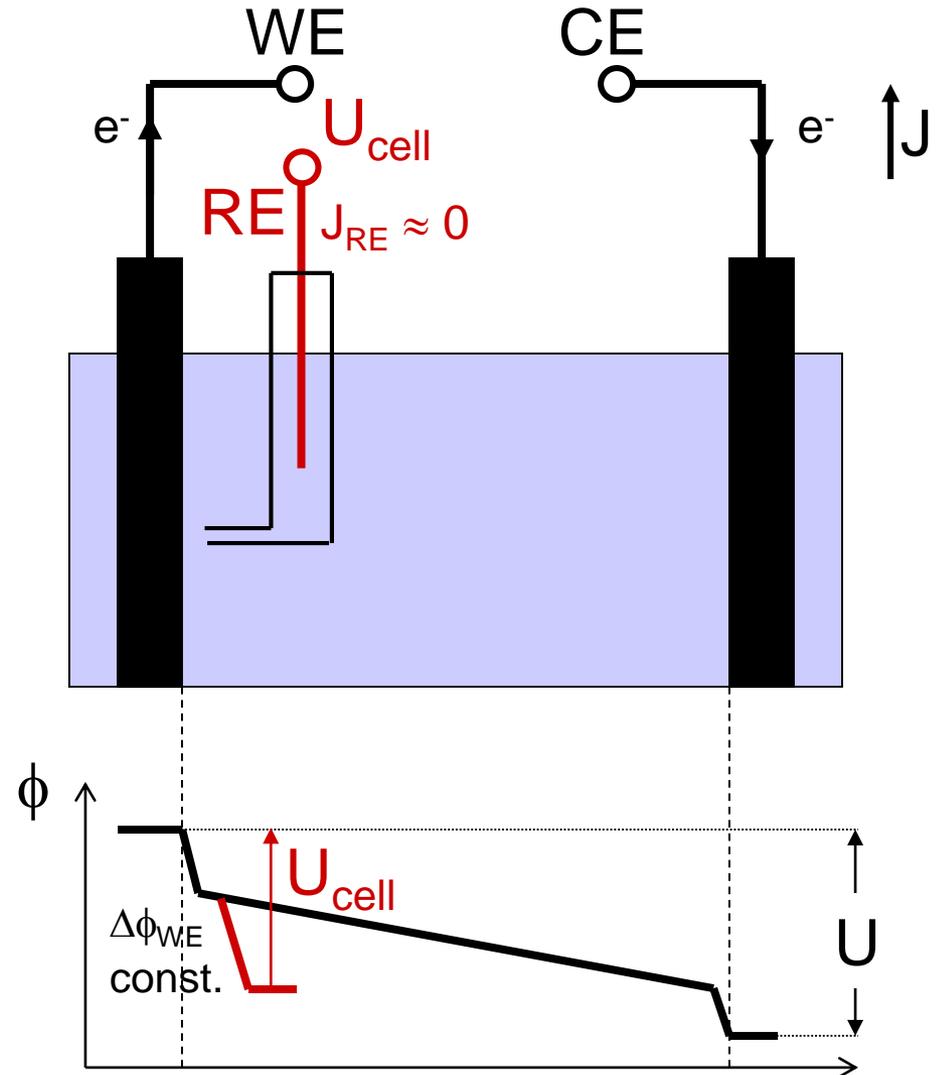
Untersuchung von Prozessen an einer einzelnen Elektrode:

- mache  $U(J)$  unabhängig von Reaktionen an zweiter Elektrode („Gegenelektrode“) → 3-Elektroden Konfiguration
- Entkopple Transportraten der reagierenden Spezies von Ladungstransport in Elektrolyt → Überschusskonzentration anderer Ionen („Leitsalze“)

WE: „Arbeitselektrode“  
(Probe)

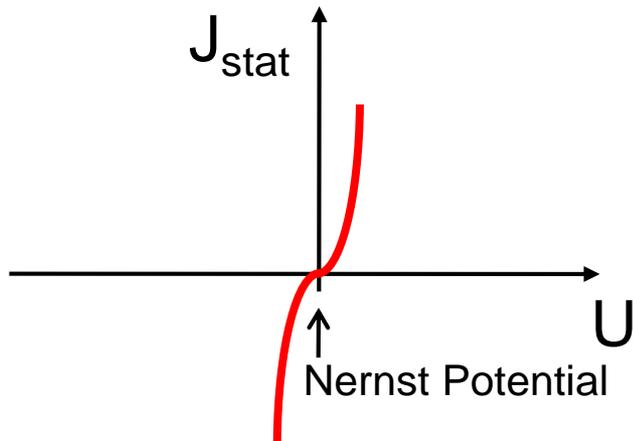
CE: „Gegenelektrode“  
(Stromquelle)

RE: „Referenzelektrode“  
(Potentialreferenz)



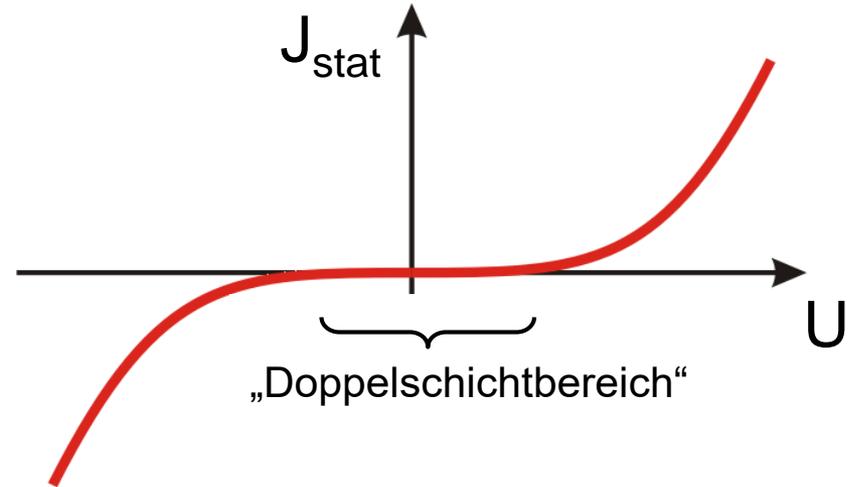
## Typen von Strom-Spannungsverhalten an einzelner Elektrode:

„Nichtpolarisierbare Elektrode“



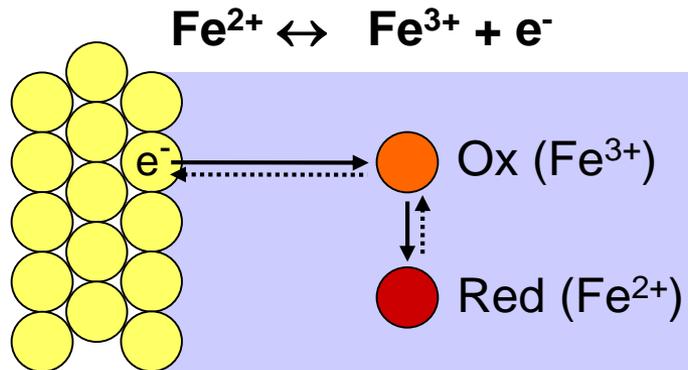
Bs.: Cu / 0.1 M CuSO<sub>4</sub>

„Ideal polarisierbare Elektrode“

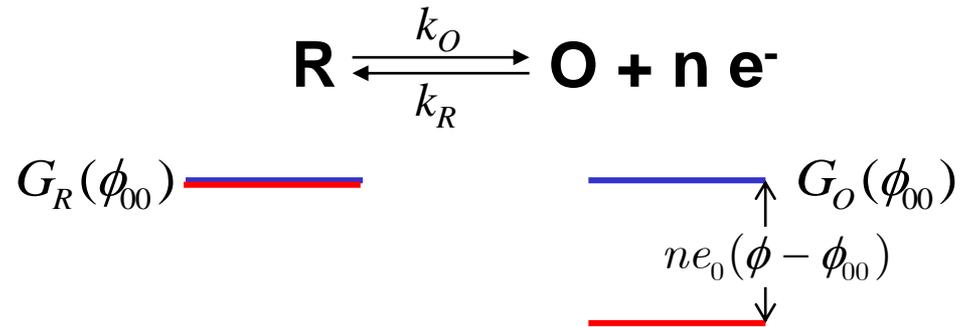


Bs.: Au / 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## Beispiele für Ladungstransfer:



## Energetische Verhältnisse:



Reaktionsrate:  $v = k_R(\phi) \cdot a_O^S - k_O(\phi) \cdot a_R^S$

$a_O^S; a_R^S \equiv$  Aktivitäten von O, R in Elektrolyt  
nahe der Elektrodenoberfläche

Standardgleichgewichtspotential  $\phi_{00}$

$$a_O^S = 1 = a_R^S; k_R(\phi_{00}) = k_O(\phi_{00})$$

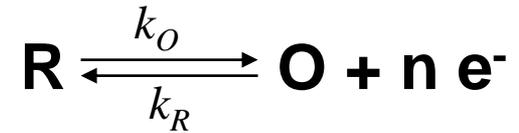
$$G_O(\phi_{00}) = G_R(\phi_{00})$$

Potentialerhöhung auf  $\phi$

→ Freie Energie der oxidierten Spezies O  
(inkl. der der transferierten Elektronen)  
relativ zu reduzierter Spezies R um  
 $ne_0(\phi - \phi_{00})$  abgesenkt

Anzahl der (gleichzeitig)  
übertragenen Elektronen in  
Realität fast immer  $n = 1$

Elektrochemische Redoxreaktion:



$$k_O = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_O^*(\phi)}{kT}\right)$$

$$k_R = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_R^*(\phi)}{kT}\right)$$

Ladungstransferkoeffizient  $\alpha$ :

$0 < \alpha < 1$  (typisch  $\alpha \approx 0.5$ )

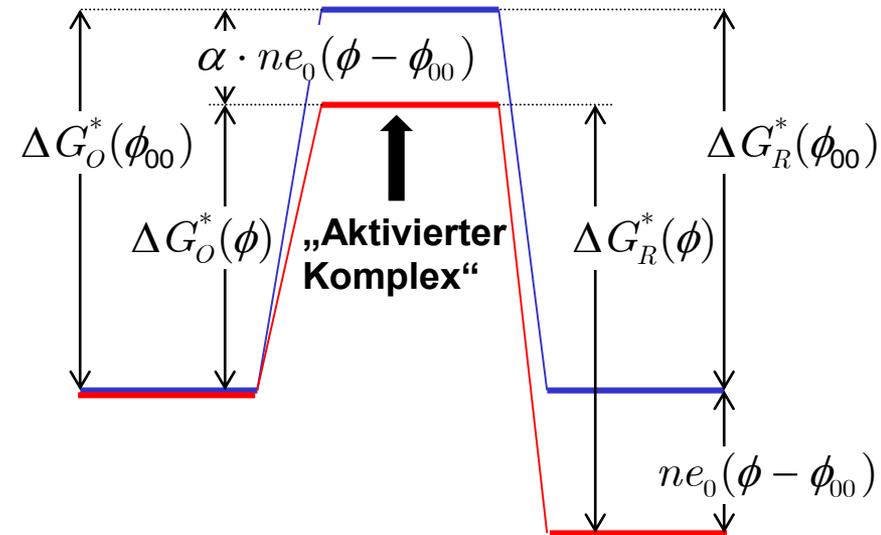
$$\Delta G_O^*(\phi) = \Delta G_O^*(\phi_{00}) - \alpha n e_0 (\phi - \phi_{00});$$

$$\Delta G_R^*(\phi) = \Delta G_R^*(\phi_{00}) + (1 - \alpha) n e_0 (\phi - \phi_{00})$$

$$j = n N_A e_0 (k_O a_R^S - k_R a_O^S); \quad k^0 \equiv k_O(\phi_{00}) = k_R(\phi_{00}) = A \exp\left(-\frac{\Delta G_O^*(\phi_{00})}{kT}\right)$$

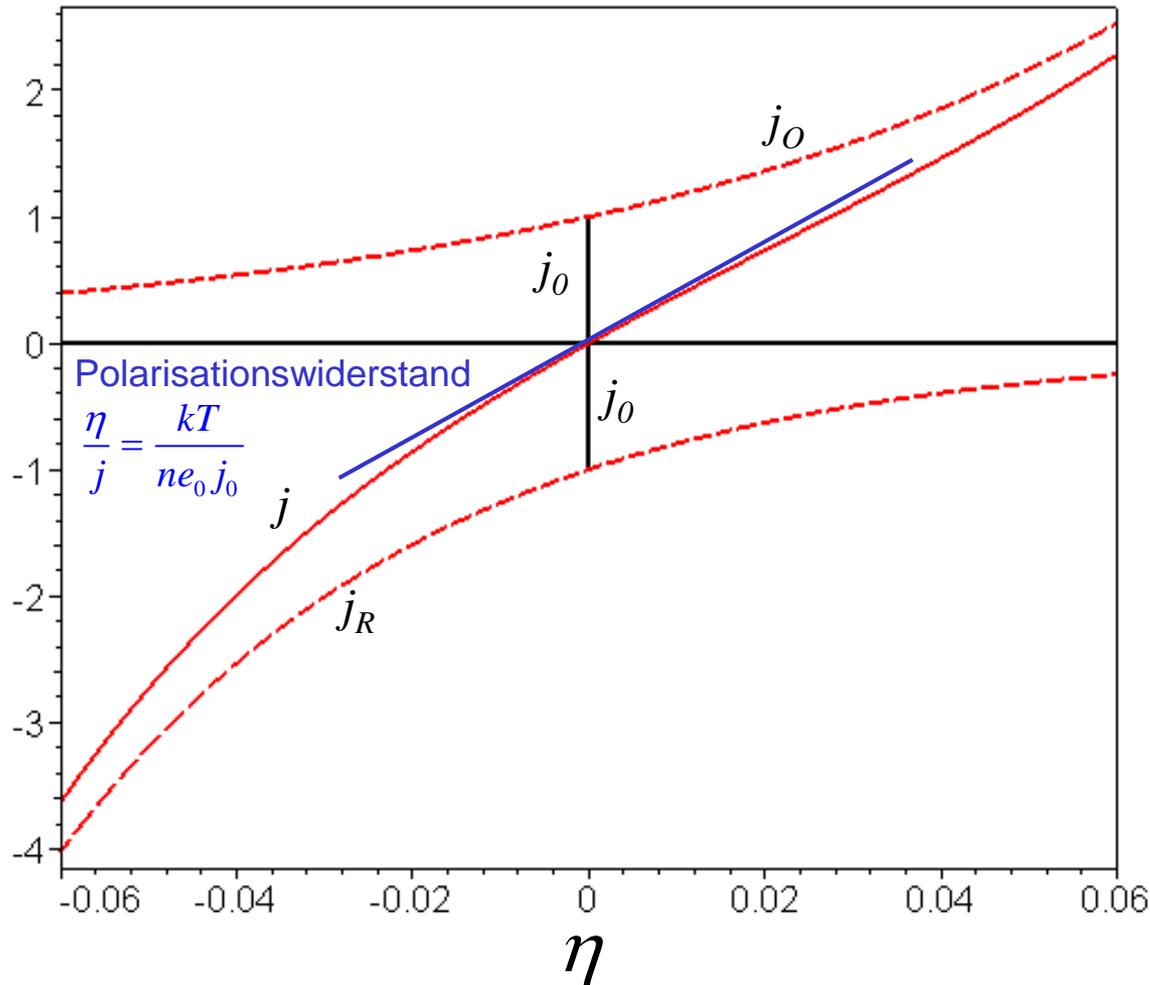
→ **Butler-Volmer Gleichung**

$$j(\phi) = n N_A e_0 k^0 \left[ a_R^S \exp\left(\frac{\alpha n e_0 (\phi - \phi_{00})}{kT}\right) - a_O^S \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n e_0 (\phi - \phi_{00})}{kT}\right) \right]$$



## Übliche Formulierung der Butler-Volmer Gleichung

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n e_0}{kT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n e_0}{kT} \eta\right) \right\} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\}$$



$$F \equiv e_0 \cdot N_A ; R \equiv k_B \cdot N_A$$

**Überspannung**  $\eta \equiv \phi - \phi_0$

= Potentialdifferenz zum Gleichgewichtspotential

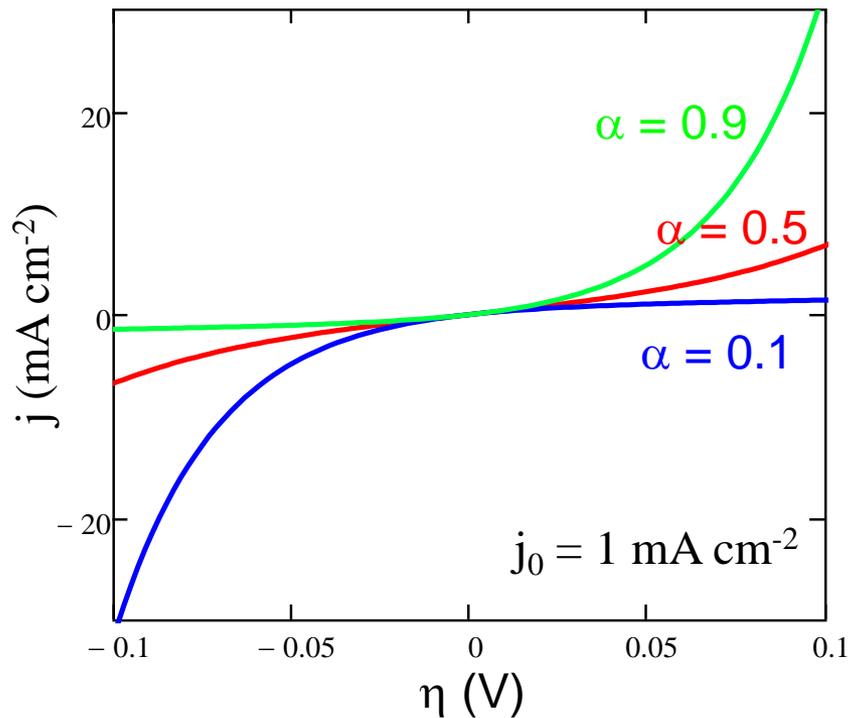
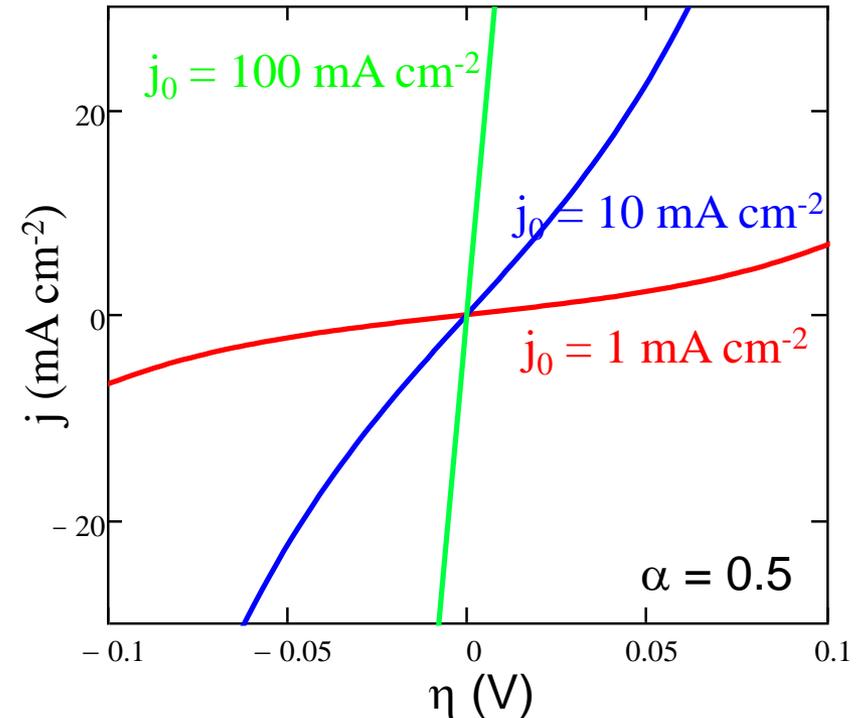
$$\phi_0 = \phi_{00} + \frac{kT}{n e_0} \ln \frac{a_O^S}{a_R^S}$$

**Austauschstromdichte**

$$j_0 = nF \left( a_R^S \right)^{1-\alpha} \left( a_O^S \right)^\alpha \cdot k^0$$

## Einfluß der Parameter in der Butler-Volmer Gleichung

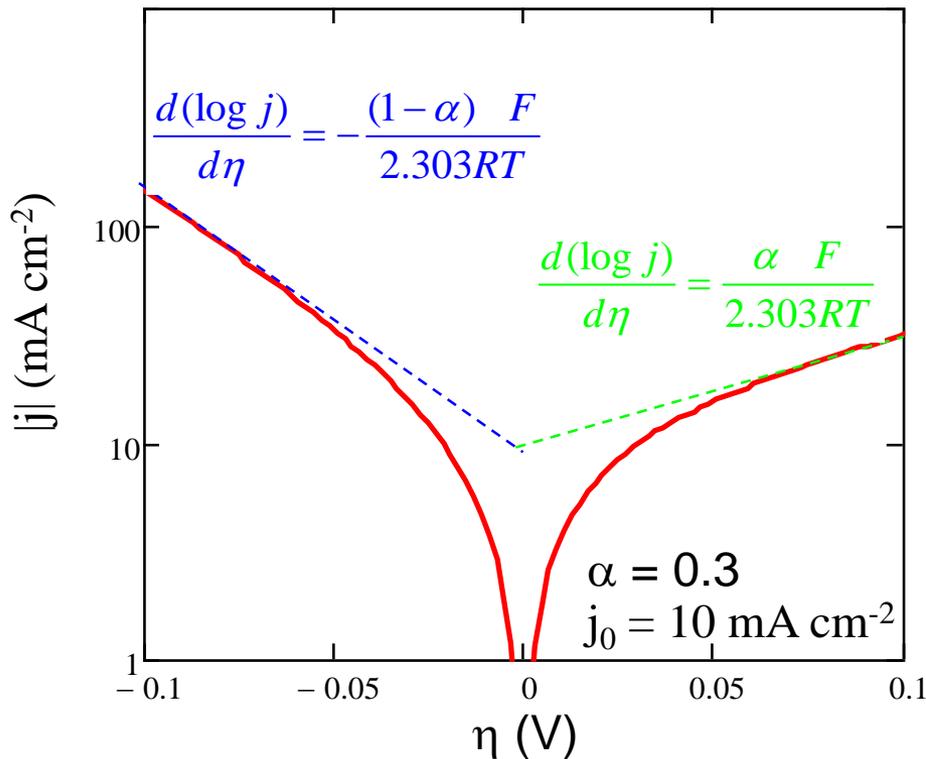
$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n e_0}{kT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n e_0}{kT} \eta\right) \right\} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

Ladungstransferkoeffizient  $\alpha$ :Austauschstromdichte  $j_0$ :

## Einfluß der Parameter in der Butler-Volmer Gleichung

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n e_0}{kT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n e_0}{kT} \eta\right) \right\} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

Tafel Plots:

Bestimmung von  $\alpha$  bei einfacher Elektronentransferreaktion über:

$$\alpha = \frac{2.303RT}{F} \bigg/ \left( \frac{d(\log j)}{d\eta} \right)^{-1}$$

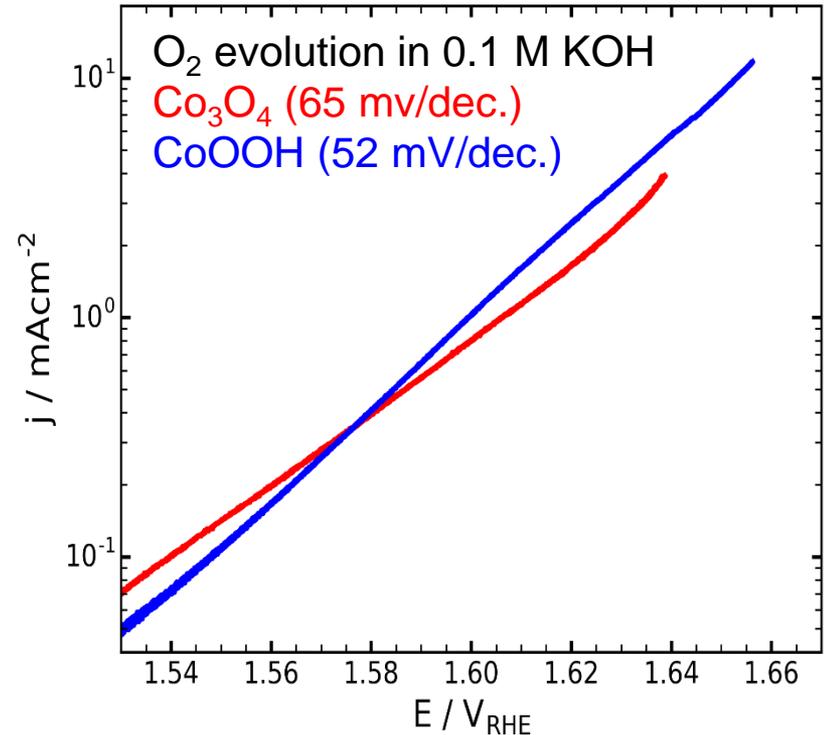
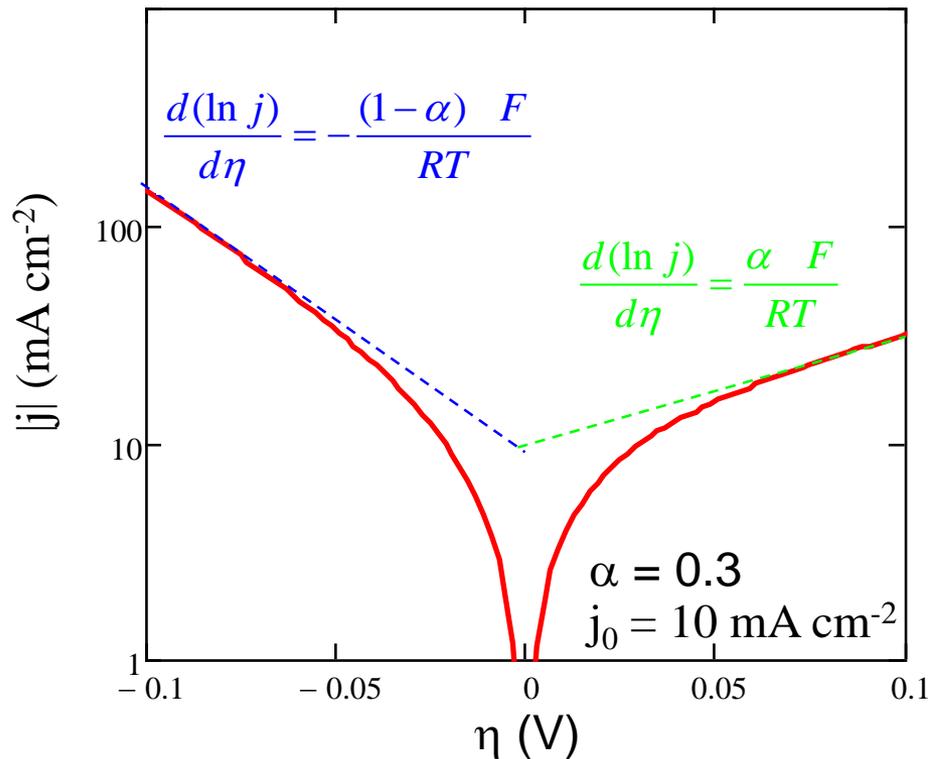
$\underbrace{\qquad}_{\approx 60 \text{ mV}} \bigg/ \underbrace{\qquad}_{\text{mV / Dekade}}$

Bs.: 120 mV / Dekade  $\rightarrow \alpha = 0.5$

## Einfluß der Parameter in der Butler-Volmer Gleichung

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n e_0}{kT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n e_0}{kT} \eta\right) \right\} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

Tafel Plots:



## Einfluß der Parameter in der Butler-Volmer Gleichung

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n e_0}{kT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n e_0}{kT} \eta\right) \right\} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

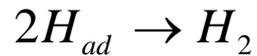

---

Charakteristische Werte:

System	Elektrolyt	$j_{00}$ [A cm <sup>-2</sup> ]	$\alpha$
Ag/10 <sup>-3</sup> M Ag <sup>+</sup>	1 M HClO <sub>4</sub>	13,4	0,65
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-12</sup>	0,5
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-3</sup>	0,5
O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	1 N KOH	10 <sup>-6</sup>	0,3
O <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-6</sup>	0,25

## p-mal gleicher Schritt

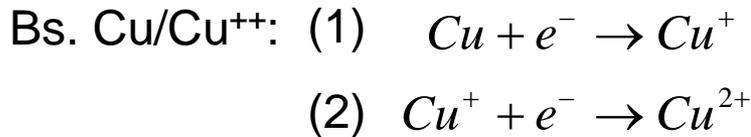
Pro Schritt Übertrag von m Elektronen



Falls Kinetik durch Ladungstransfer bestimmt, gilt:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha m F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)m F}{RT} \eta\right) \right\}$$

aber  $j_0 = nF \left(a_R^S\right)^{1-\alpha} \left(a_O^S\right)^\alpha \cdot k^0$



Strom  $j = j_1 + j_2$

Berechne  $j_i$  über BV-Gleichung mit unterschiedlichem  $\alpha, j_0$

$$j_{0,1} = F \left( a_{int}^S \right)^{1-\alpha_1} \left( a_{ox}^S \right)^{\alpha_1} \cdot k_1^0 ; \quad j_{0,2} = F \left( a_{red}^S \right)^{1-\alpha_2} \left( a_{int}^S \right)^{\alpha_2} \cdot k_2^0$$

Am Nernstpotential stellt sich Gleichgewichtskonzentration  $a_{int}^0$  ein

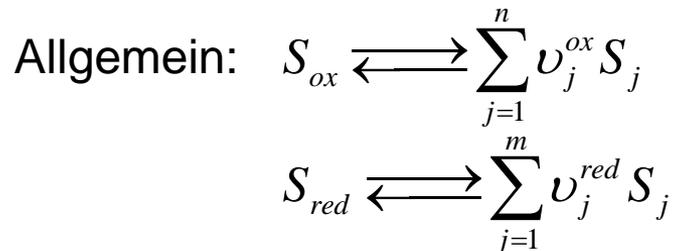
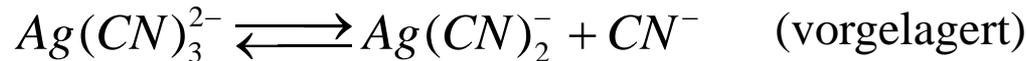
}  $j(\eta)$

→ Tafelverhalten für große Überspannungen

## 5 / 14 Kopplung mit chemischen Reaktionen

Häufig sind elektrochemischen Reaktionen chemische Reaktionen vor- bzw. nachgelagert. Falls diese schneller sind, stellen sich chemische Gleichgewichte ein.

Bs.: Ag-Abscheidung aus cyanidhaltiger Lösung



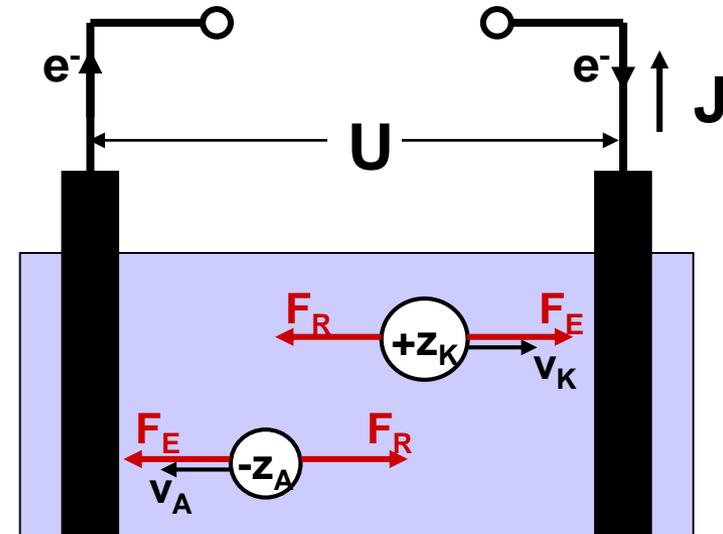
Sind chemische Reaktionen im bzw. nahe Gleichgewicht, sind Konzentrationen der an EC Reaktion beteiligten Spezies über Massenwirkungsgesetz gegeben:

$$a_{ox} = K_{ox} \cdot \prod_{j=1}^n (a_j)^{\nu_j^{ox}} ; \quad a_{red} = K_{red} \cdot \prod_{j=1}^m (a_j)^{\nu_j^{red}}$$

$K_{ox}, K_{red} \equiv$  Gleichgewichtskonstanten

## Transportprozesse in Lösungen:

- Diffusion:
  - dominanter Prozess nahe Grenzfläche
- Konvektion:
  - dominanter Prozess in Volumen der Flüssigkeit (abh. von hydrodynamischen Bedingungen)
- Migration:
  - wichtig falls aktive Spezies in einer Elektrodenreaktion primär für Ladungstransport in Elektrolyt verantwortlich ist



Beginn der Grenzflächenreaktion  
 → Verarmung aktiver Spezies  
 nahe Grenzfläche  
 („Nernst'sche Diffusionsschicht“)  
 $c_S > 0$ : reaktionskontrolliert  
 $c_S = 0$ : diffusionskontrolliert

Stehende Lösung:

$$\delta_N \approx 0.5 \text{ mm}; \quad t_N \approx 30 - 60 \text{ s}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Gasblasenrührung:} \\ \text{Rotierende Scheibe:} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \delta_N \approx 1 \mu \text{ m} \\ t_N \approx 1 \text{ s} \end{array}$$

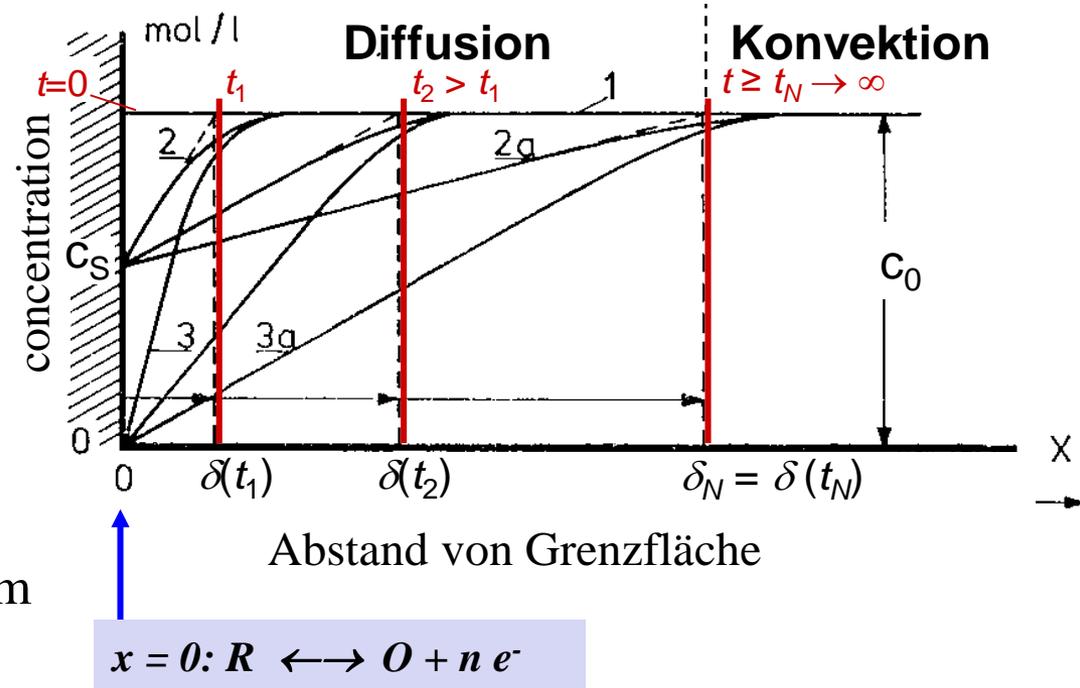
**Stationäre Bedingungen:**

Reaktionsrate = Diffusionsrate →

1. Ficksches Gesetz:  $\frac{dn_{mol}}{A dt} = D \frac{dc}{dx}$

Transportrate:  $j_p \equiv \left( \frac{dn_{mol}}{A dt} \right)_{x=0} = D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = D \frac{c_0 - c_S}{\delta_N}$

$D \equiv$  Diffusionskoeff. in Lösung  
 $n_{mol} \equiv$  Stoffmenge in Mol



→ Stromdichte:

$$j = nF \cdot D \cdot \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0 - c_S}{\delta_N}$$

Diffusionslimitierte Stromdichte:

$$j_{lim} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N}$$

Beginn der Grenzflächenreaktion

→ Verarmung aktiver Spezies  
nahe Grenzfläche

(„Nernst'sche Diffusionsschicht“)

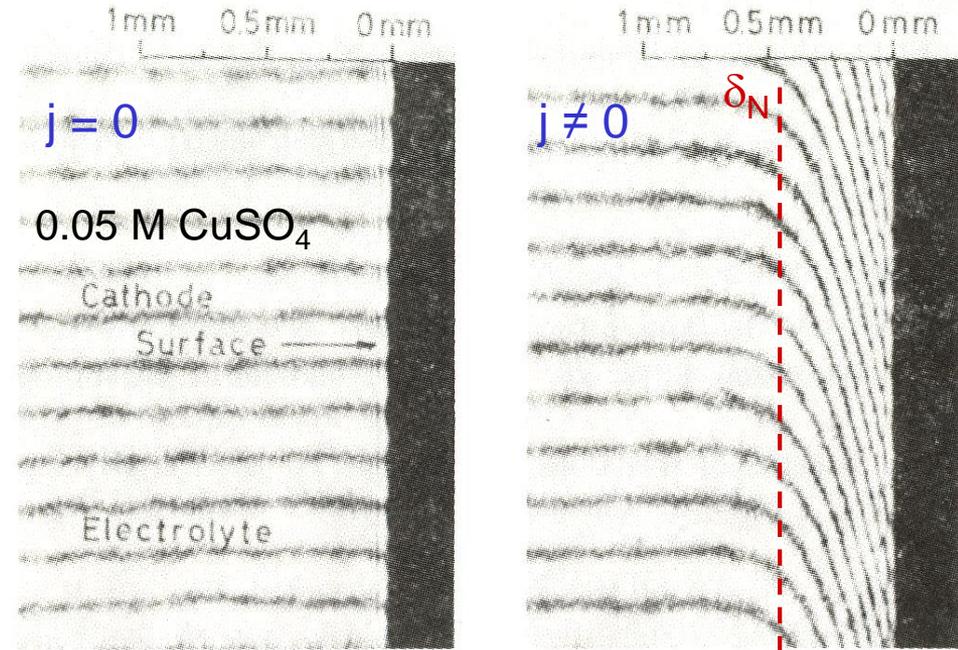
$c_S > 0$ : reaktionskontrolliert

$c_S = 0$ : diffusionskontrolliert

Stehende Lösung:

$$\delta_N \approx 0.5 \text{ mm}; \quad t_N \approx 30 - 60 \text{ s}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Gasblasenrührung:} \\ \text{Rotierende Scheibe:} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \delta_N \approx 1 \mu \text{ m} \\ t_N \approx 1 \text{ s} \end{array}$$



Interferogramm während Cu-Abscheidung

**Stationäre Bedingungen:**

Reaktionsrate = Diffusionsrate

$$\rightarrow \text{1. Ficksches Gesetz: } \frac{dn_{mol}}{A dt} = D \frac{dc}{dx}$$

$$\text{Transportrate: } j_p \equiv \left( \frac{dn_{mol}}{A dt} \right)_{x=0} = D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = D \frac{c_0 - c_S}{\delta_N}$$

$D \equiv$  Diffusionskoeff. in Lösung

$n_{mol} \equiv$  Stoffmenge in Mol

→ Stromdichte:

$$j = nF \cdot D \cdot \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0 - c_S}{\delta_N}$$

Diffusionslimitierte Stromdichte:

$$j_{lim} = nF \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N}$$

## 5 / 18 Nernst'sche Diffusionsschicht

Allgemeinere Beschreibung des Transports durch Diffusion/Konvektion:

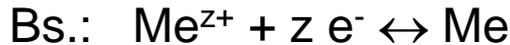
$$j_p = m_0(c_0 - c_s); \quad m_0 \equiv \text{Massentransferkoeffizient} = D / \delta_N$$

$$\rightarrow \text{Stromdichte: } j = nF \cdot m_0(c_0 - c_s)$$

$$\text{Grenzwert: } j_{\text{lim}} = nF \cdot m_0 c_0 \quad \text{„diffusions-limitierter Bereich“}$$

$\eta \approx \text{Diffusionsüberspannung}$

$$\text{Konzentration nahe Elektrode gegeben durch } \frac{c_s}{c_0} = 1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}} \xrightarrow{j \rightarrow j_{\text{lim}}} 0$$

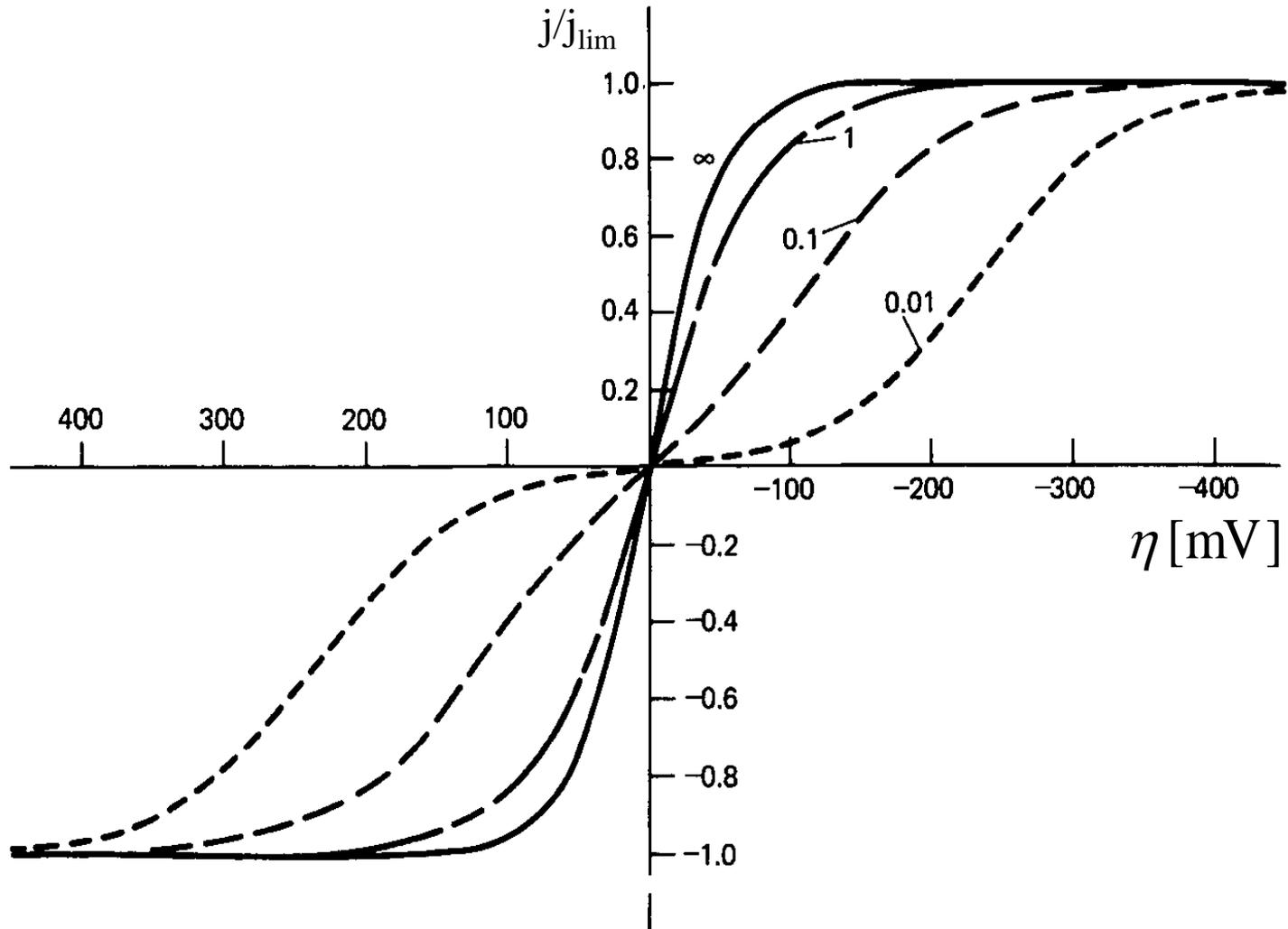


Im diffusionslim. Bereich schneller Ladungstransfer  $\rightarrow$  Quasi-Gleichgewicht:

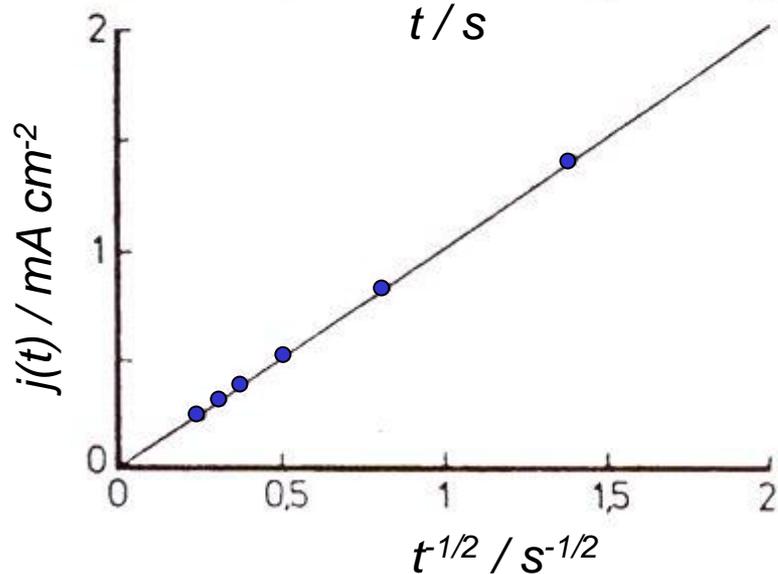
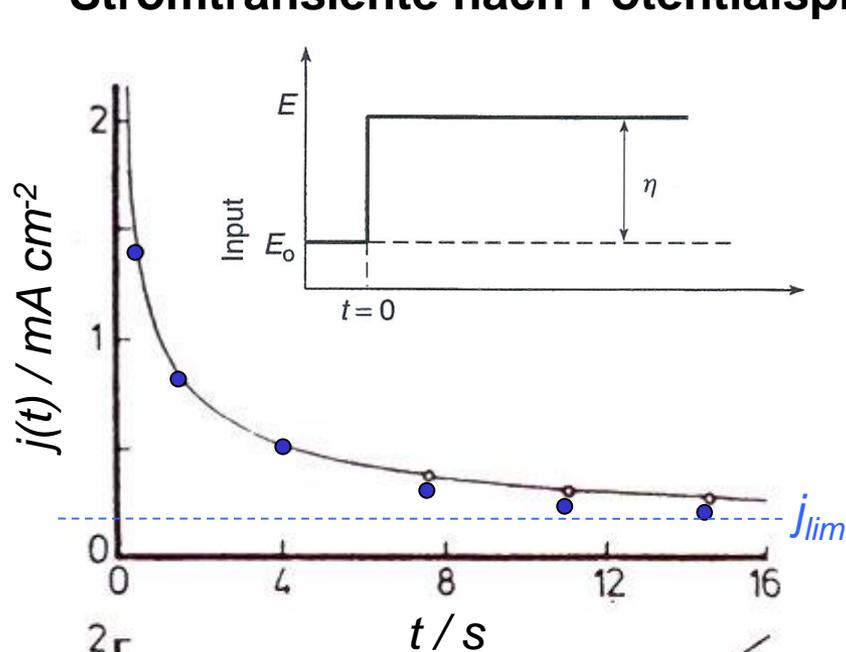
$$\Delta\phi = \Delta\phi^{00} + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Me}^{z+}}^s = \underbrace{\Delta\phi^{00} + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Me}^{z+}}^0}_{\Delta\phi^0} + \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}} \right)$$

$$\eta \equiv \Delta\phi - \Delta\phi^0 = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}} \right) \xrightarrow{j \rightarrow j_{\text{lim}}} -\infty$$

Stationäre  $j$ - $\eta$  Kurven bei verschiedenen Verhältnissen  $j_0/j_{lim}$

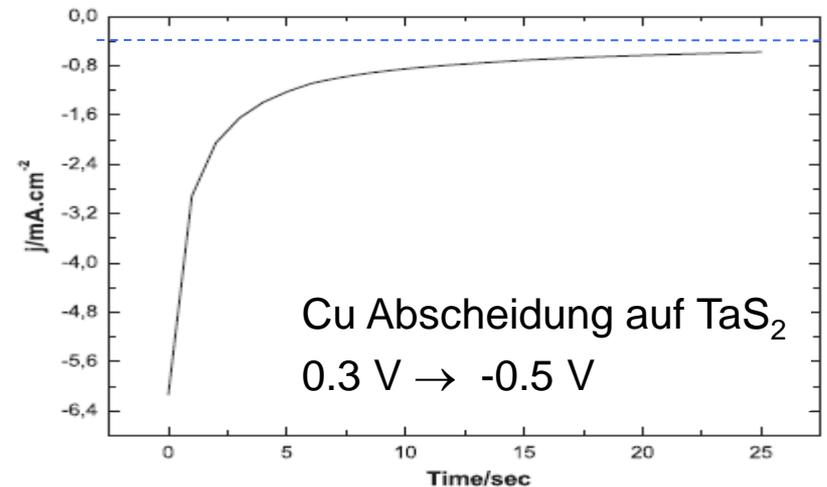
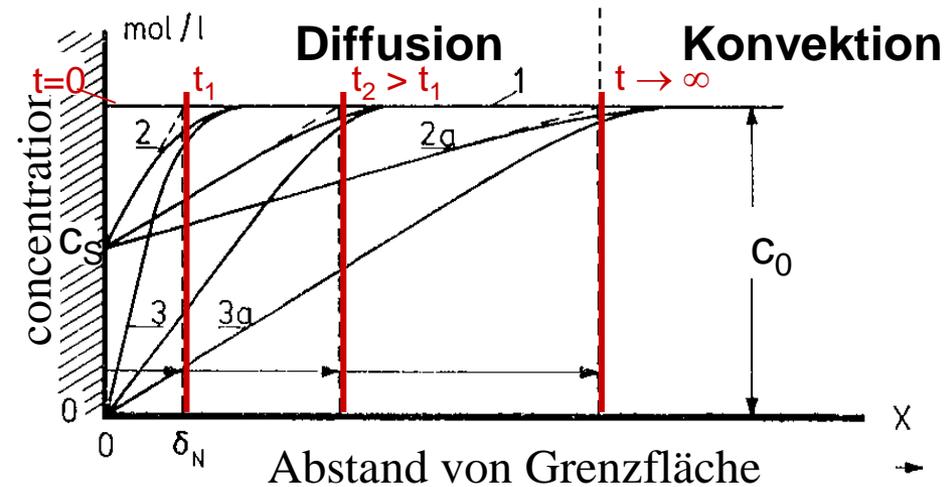


## Stromtransiente nach Potentialsprung

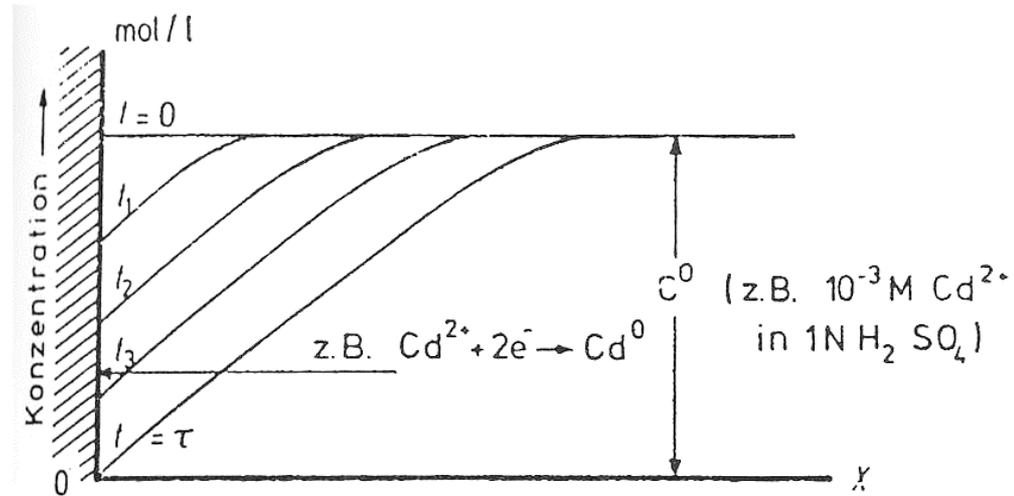
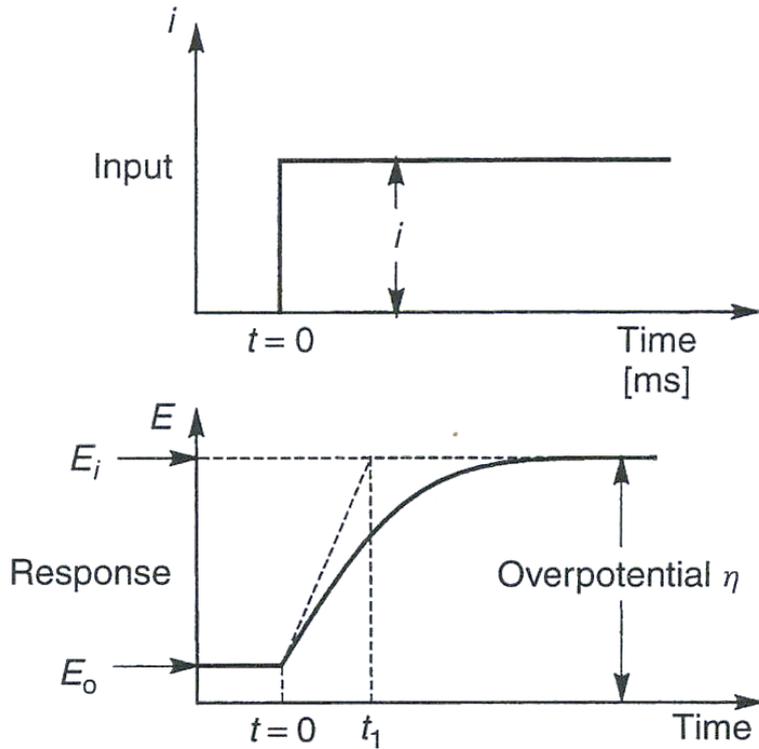


Hamann/Vielstich, Elektrochemie

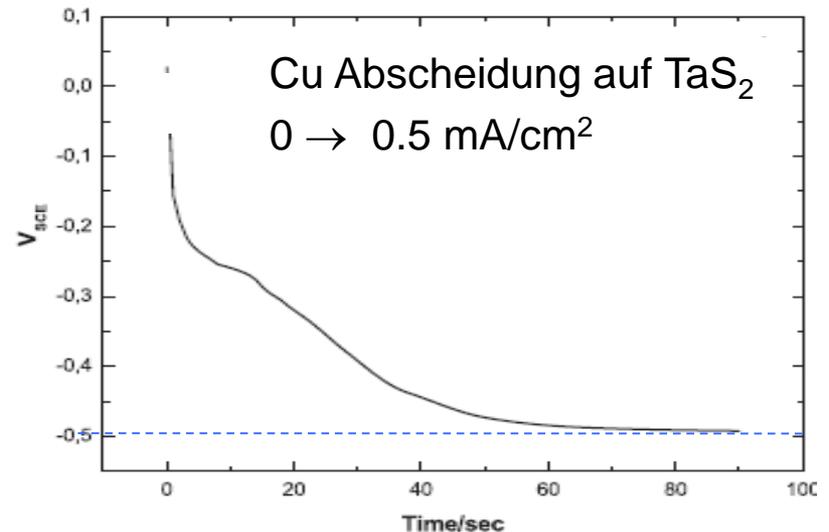
$$\text{Für } t < t_N: \quad j(t) = nF \cdot \left( \frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{c_0 - c_s}{t^{\frac{1}{2}}}$$



## Potentialtransiente nach Stromsprung

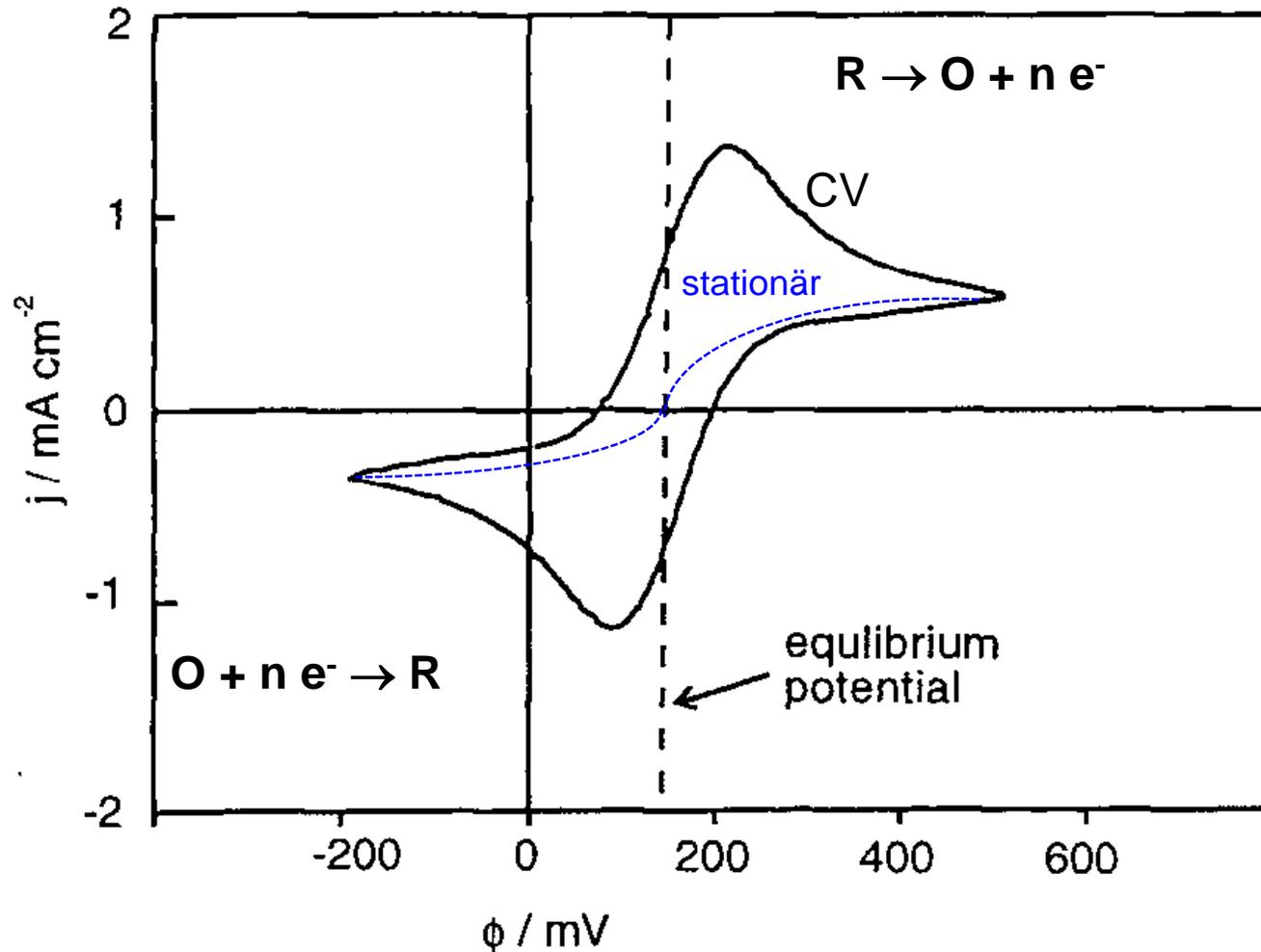


Hamann/Vielstich, Elektrochemie



Komplexe Verknüpfung von Ladungstransfer- und Transporteffekten unter potentiodynamischen Bedingungen

Bs: Zyklovoltammetrie faradayscher Prozesse mit Massentransport



Bewegung von Spezies  $S_i^{+z_i}$  in Feld  $\vec{\varepsilon} = -\vec{\nabla} \phi$

→ Migrationsstromdichte

$$\vec{j}_{i,M} = z_i F \cdot c_i \cdot u_i \cdot \vec{\varepsilon} = -z_i F \cdot c_i \cdot u_i \cdot \vec{\nabla} \phi$$

Diffusionsstromdichte  $\vec{j}_{i,D} = -z_i F \cdot D_i \cdot \vec{\nabla} c_i$

Gesamtstromdichte (Nernst-Planck-Gleichung):

$$\vec{j}_i = \vec{j}_{i,M} + \vec{j}_{i,D} = -z_i F \cdot \left( c_i \cdot u_i \cdot \vec{\nabla} \phi + D_i \cdot \vec{\nabla} c_i \right)$$

bzw. in 1D: 
$$j_i = -z_i F \cdot \left( c_i \cdot u_i \cdot \frac{\delta \phi}{\delta x} + D_i \cdot \frac{\delta c_i}{\delta x} \right)$$

Gesamtstromdichte aller Spezies:  $\vec{j} = \sum_i \vec{j}_i$

Bs.: Ag Abscheidung aus 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1 M  $\text{Ag}^+$

Konzentrationsgradient (diff.-limit.):

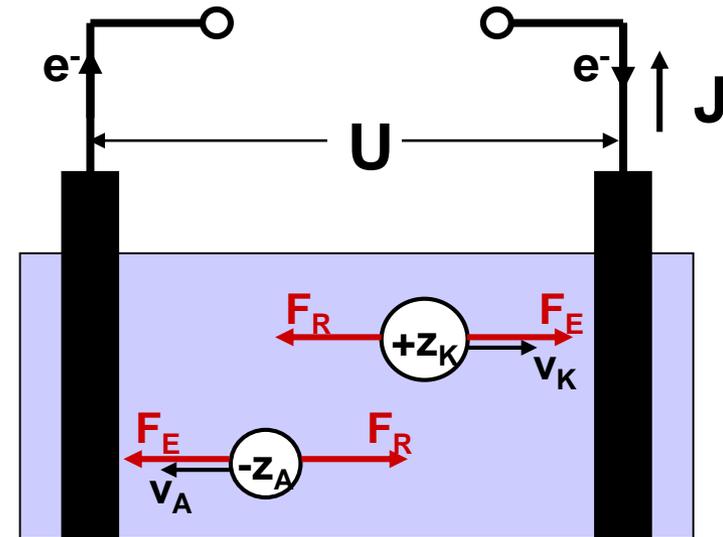
$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0}{\delta_N} = \frac{10^{-4} \text{ Mol cm}^{-3}}{10^{-2} \text{ cm}} = 10^{-2} \text{ Mol cm}^{-4}$$

$$j_{\text{Ag},D} = z_i F \cdot D_i \cdot \delta c / \delta x \approx 10^5 \text{ C Mol}^{-1} \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot 10^{-2} \text{ Mol cm}^{-4} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$$

Potentialgradient

$$|\vec{\varepsilon}| = j / \kappa = 10 \text{ mA cm}^{-2} \cdot 0.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 50 \text{ mV cm}^{-1}; \quad u_{\text{Ag}^+} = \Lambda_{\text{Ag}^+} / F \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$j_{\text{Ag},M} = z_i F \cdot c_i \cdot u_i \cdot |\vec{\varepsilon}| \approx 10^5 \text{ C Mol}^{-1} \cdot 10^{-4} \text{ Mol cm}^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ V}^{-1} \cdot 0.05 \text{ V cm}^{-1} = 0.25 \text{ mA cm}^{-2}$$



**Ströme im Elektrolyten folgen in Abwesenheit von Konvektion Gradienten des (elektro-) chemischen Potentials:**

$$\vec{\nabla} \mu_i = \text{grad} \left( \mu_i^0 + RT \ln c_i \right) = RT \frac{\vec{\nabla} c_i}{c_i}$$

$$\vec{j}_{i,D} = - \frac{z_i F \cdot c_i \cdot D_i}{RT} \cdot \vec{\nabla} \mu_i$$

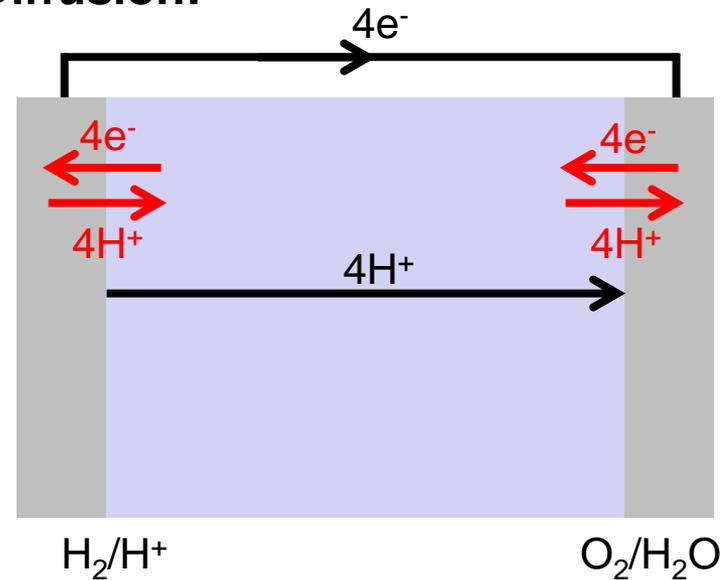
Driftbewegung (Ionenbeweglichkeit) ist mit Diffusion verknüpft:  $u_i = \frac{z_i e_0}{k_B T} D_i = \frac{z_i F}{RT} D_i$

$$\vec{j}_i = - \frac{z_i F \cdot c_i \cdot D_i}{RT} \cdot \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \quad \text{mit} \quad \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \cdot \phi$$

---

In technischen Systemen (Batterien, Brennstoffzellen) häufig der Fall.

## Beiträge von Transport durch Migration / Diffusion:

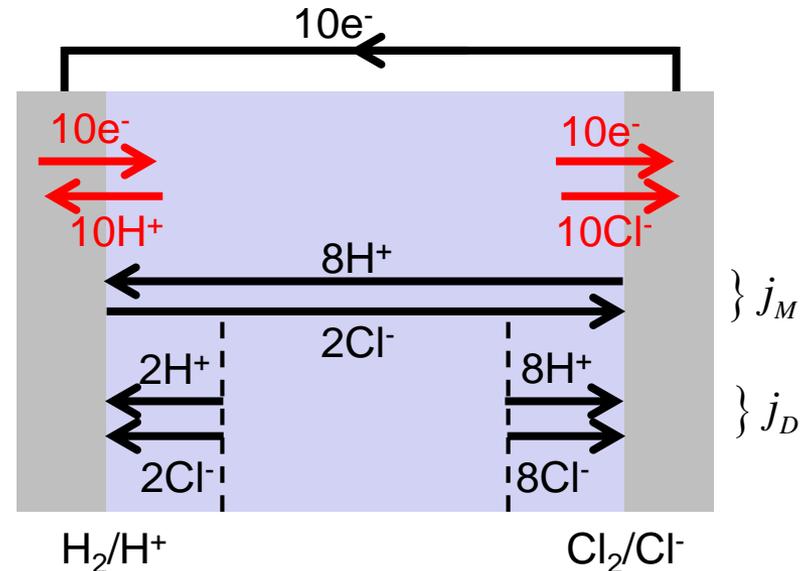
**Bs. 1: Brennstoffzelle**Anode:  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Kathode:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ **Bs. 2: HCl-Elektrolyse**Anode:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ Kathode:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 

$$u_{\text{H}^+} \approx 4 \cdot u_{\text{Cl}^-}$$

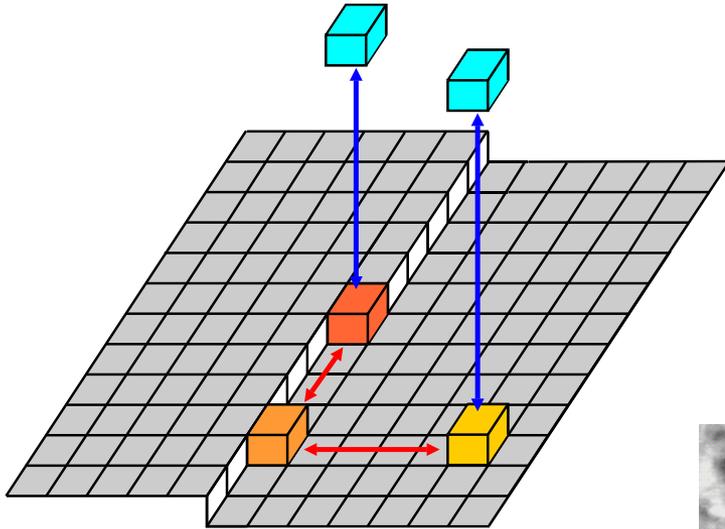
$$\rightarrow j_{\text{H}^+,M} \approx 4 \cdot j_{\text{Cl}^-,M}$$

Migrationsstrom im Lösungsinnenen:

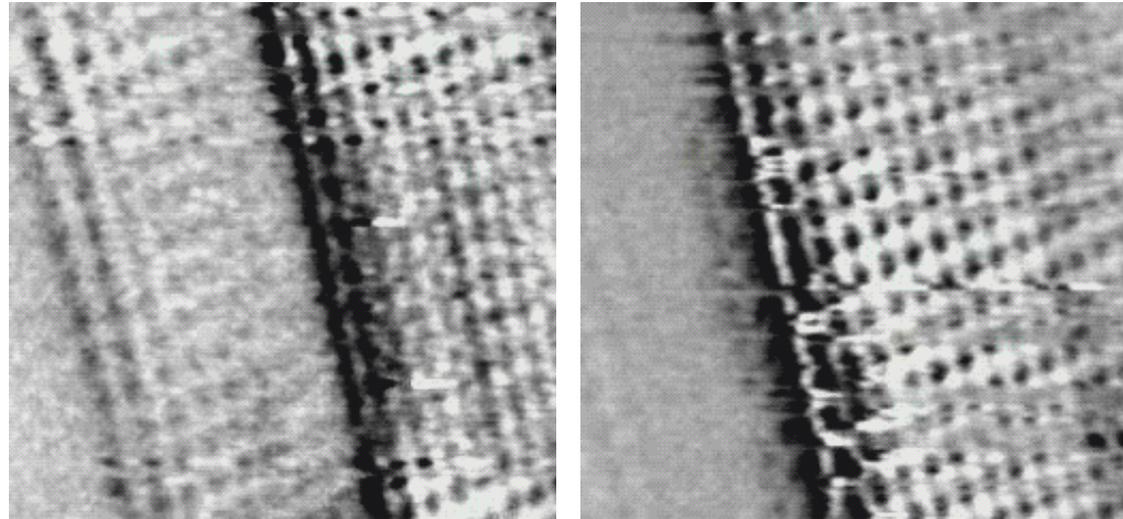
$$j_M = 0.8 j_{\text{H}^+,M} + 0.2 j_{\text{Cl}^-,M}$$



Wachstum/Auflösung an Stufen



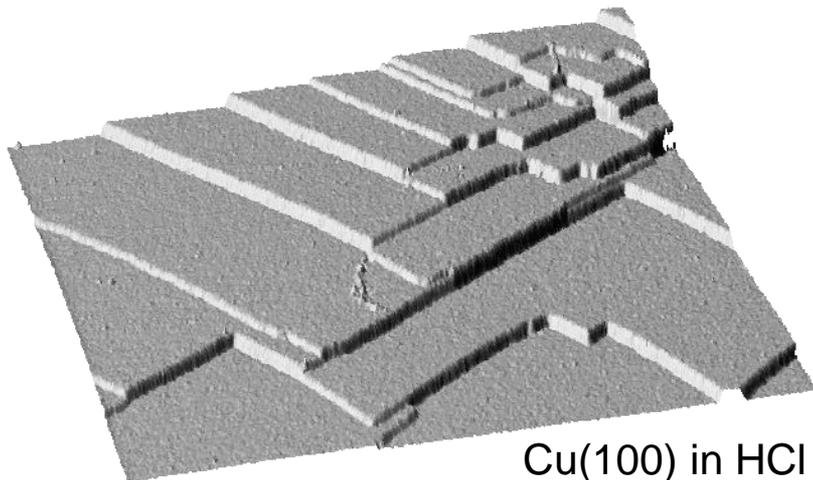
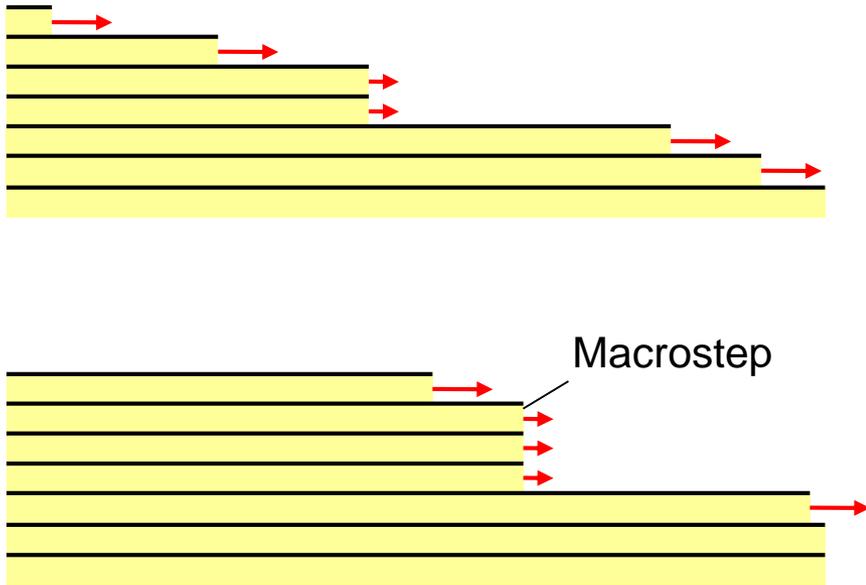
Wachstum/Auflösung von Cu(100) in HCl



STM, 0.01 M HCl,  $-0.23 V_{SCE}$

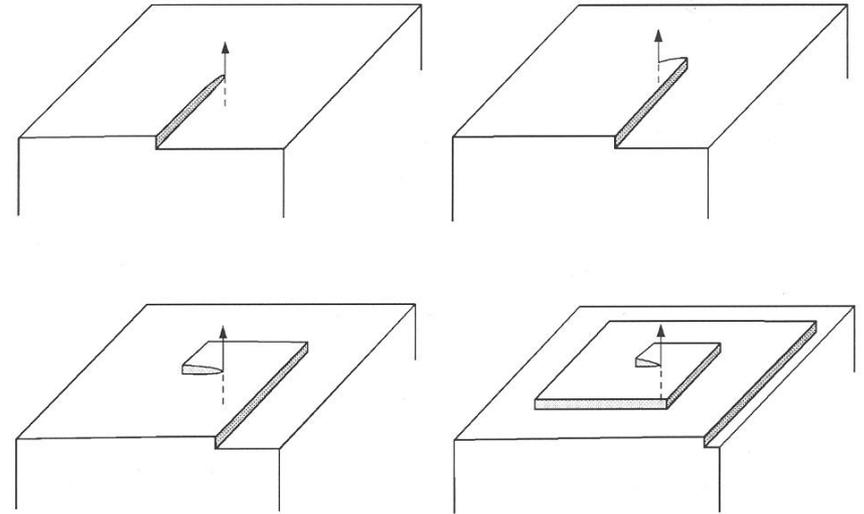
O.M. Magnussen, et al., *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3725

## Step bunching

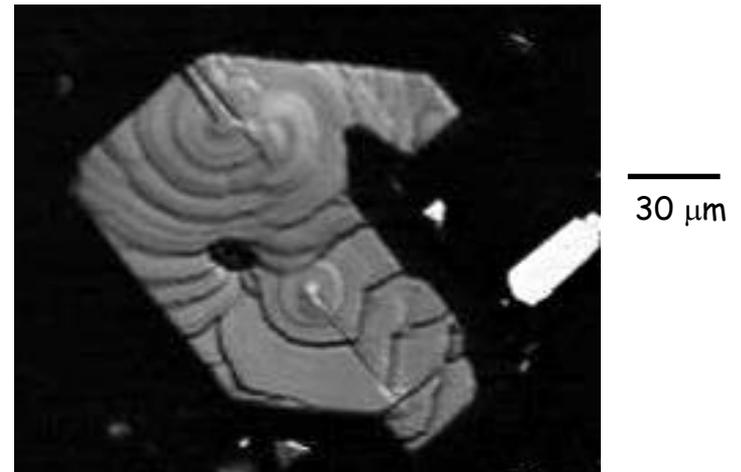


Cu(100) in HCl

## Wachstum an Schraubenversetzungen



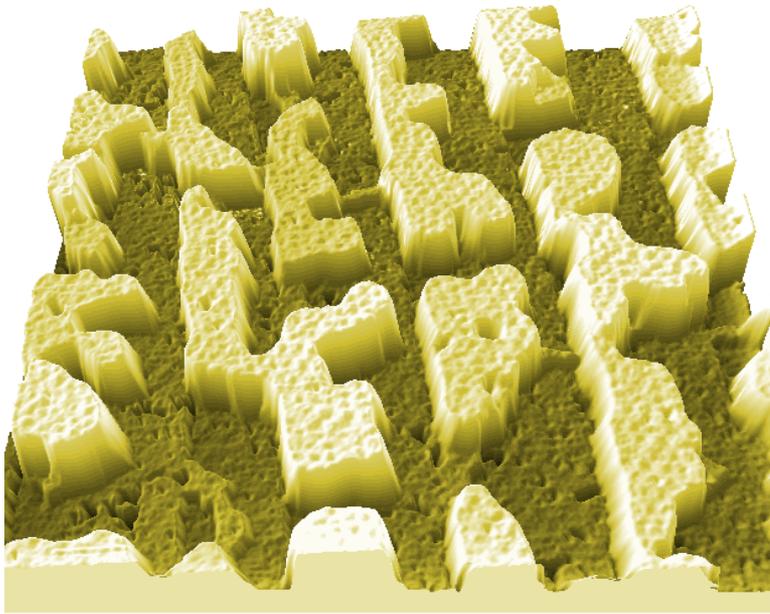
## Ag-Macrostep Wachstum



Y. Fukunaka, et al.

## Wachstum über Bildung von Kristallisationskeimen

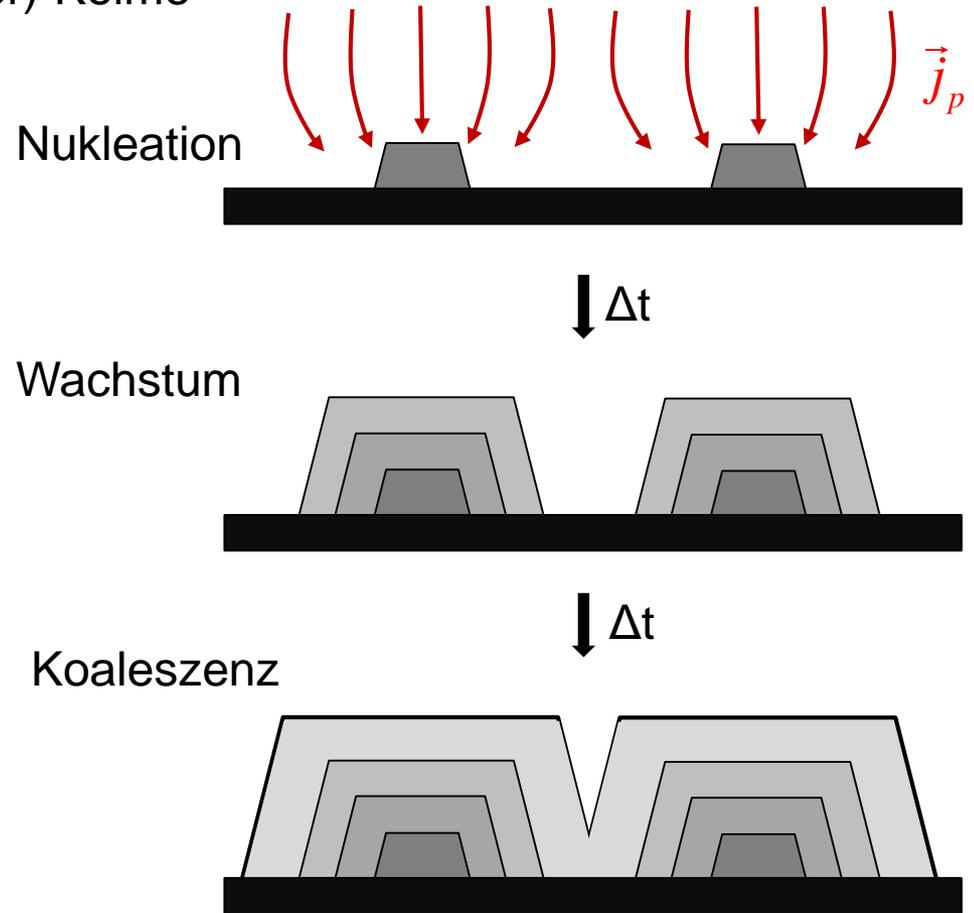
→ erfordert Nukleations-Überspannung zur  
Bildung kritischer (=weiterwachsender) Keime



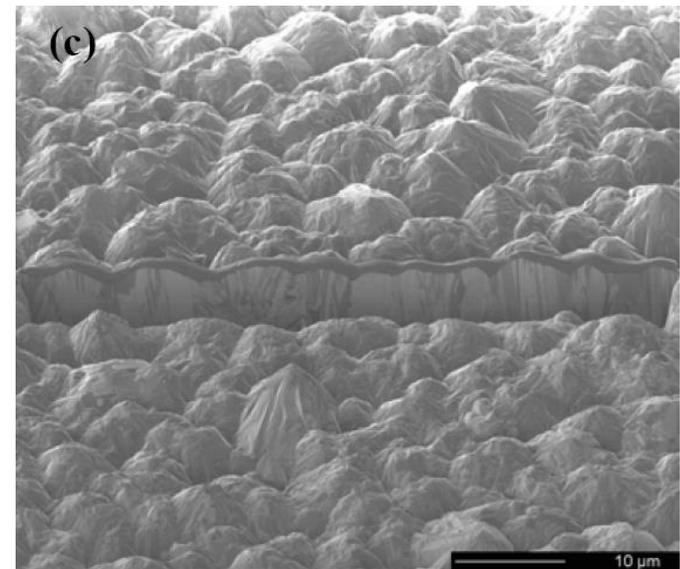
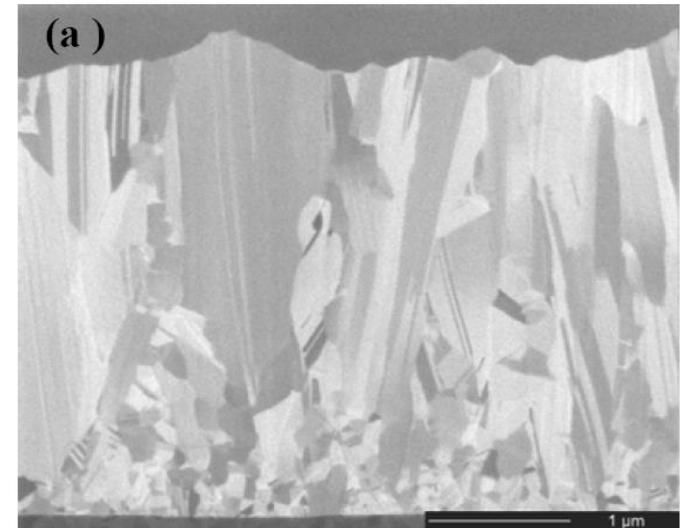
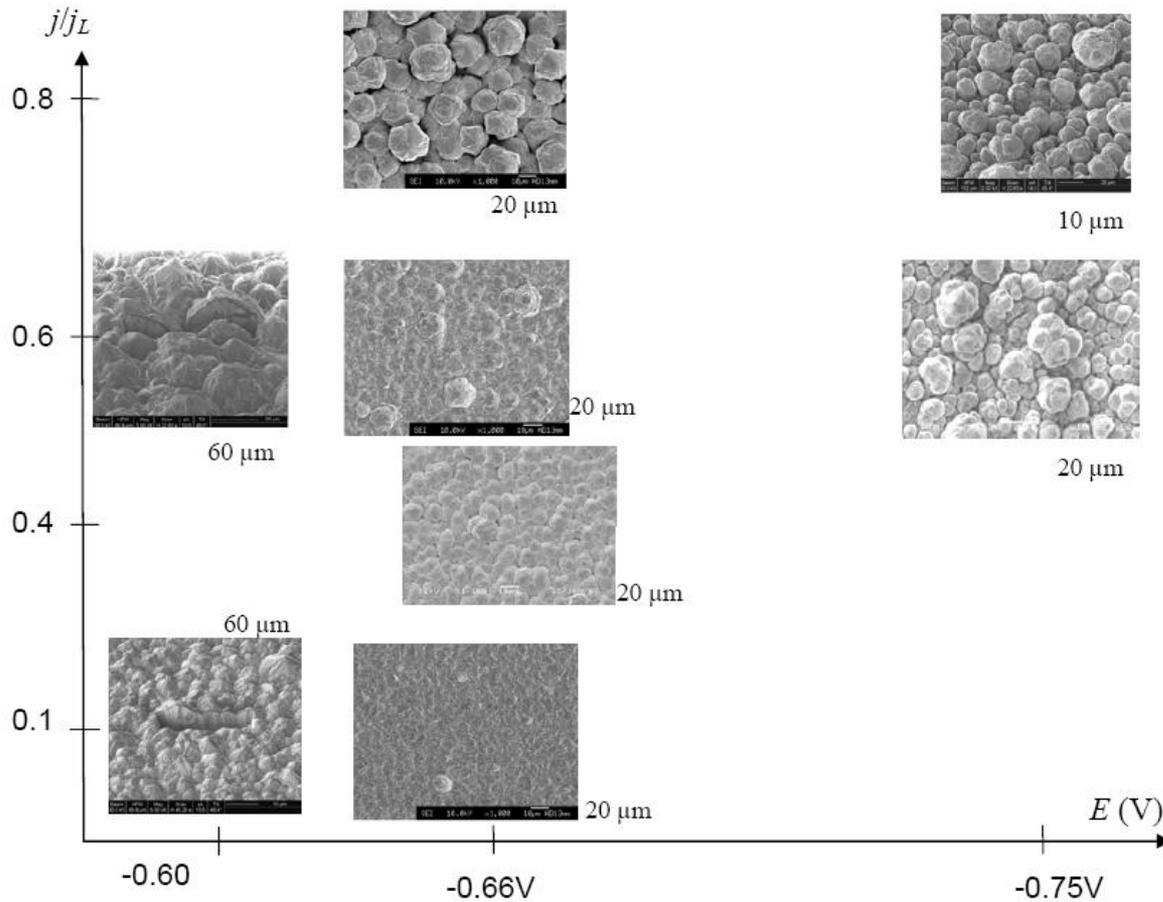
Ni auf Ag(111) (Schichtdicke 3.7 Atomlagen)

E. Sibert, et al., Surf. Sci. (2004)

200 nm x 200 nm



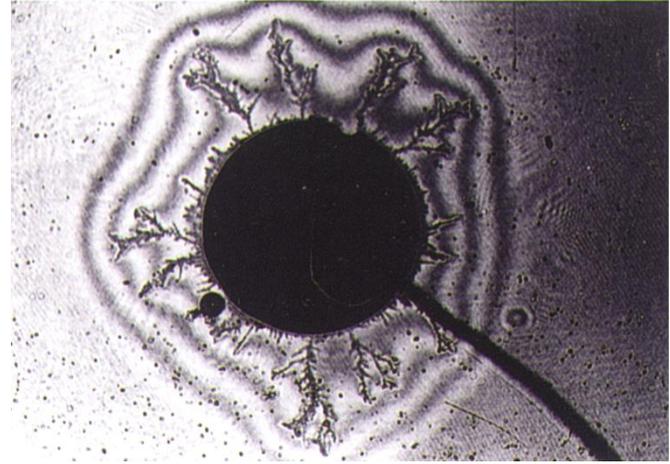
Textur (Mikrostruktur) abgeschiedener Schichten bestimmt Filmeigenschaften (mechanische Stabilität, Haftung an Elektrode, ...)



## Dendritisches Wachstum

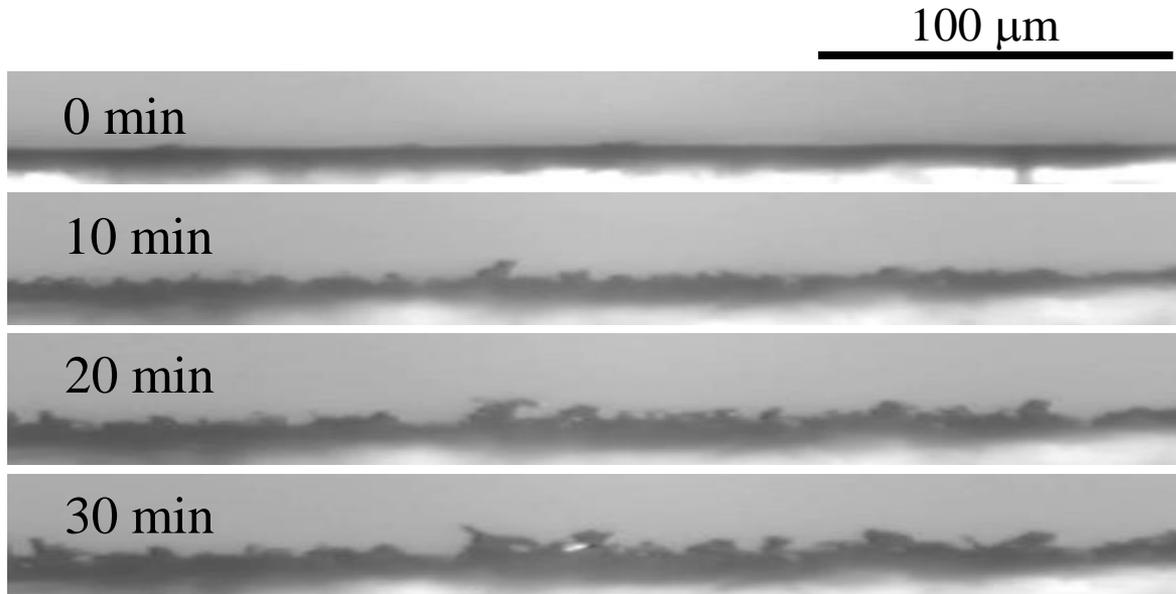


## Interferenzmikroskopie



Cu-Abscheidung  
Y. Fukunaka et al.





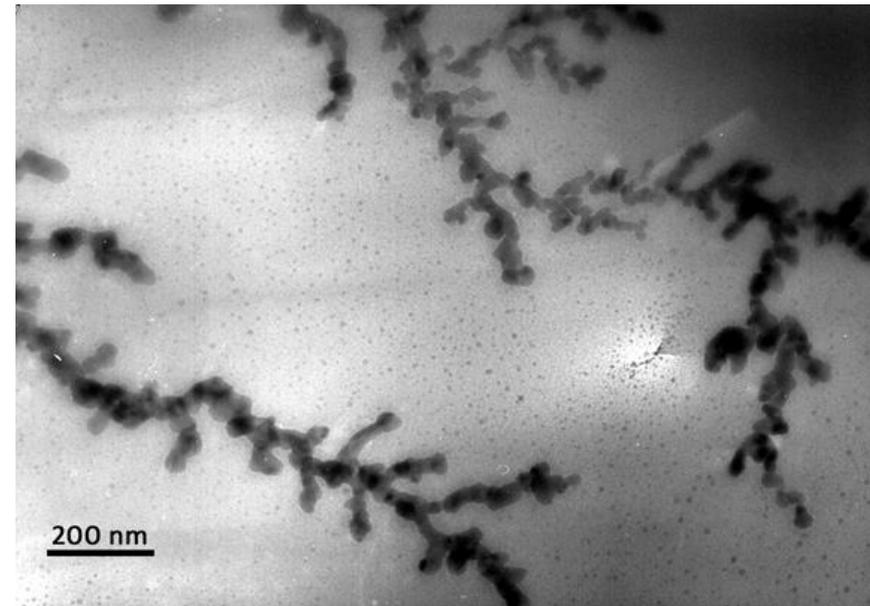
Dendritisches Wachstum

Transient LSCM images of Li dendrite growth  
(1.0M  $\text{LiClO}_4$ ,  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ )

Y. Fukunaka, et al.

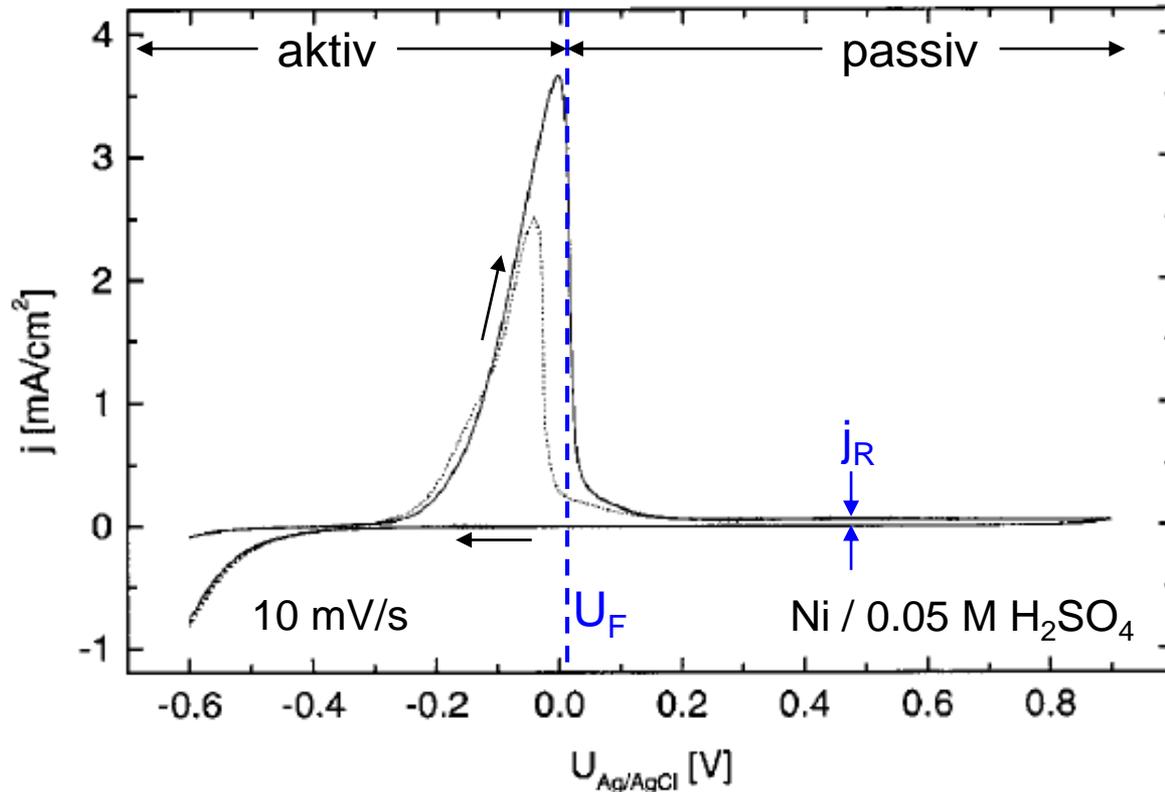
Lithium metal dendrites growing through a  
polymer electrolyte for battery applications

Image courtesy of G.M. Stone/UC Berkeley and LBNL



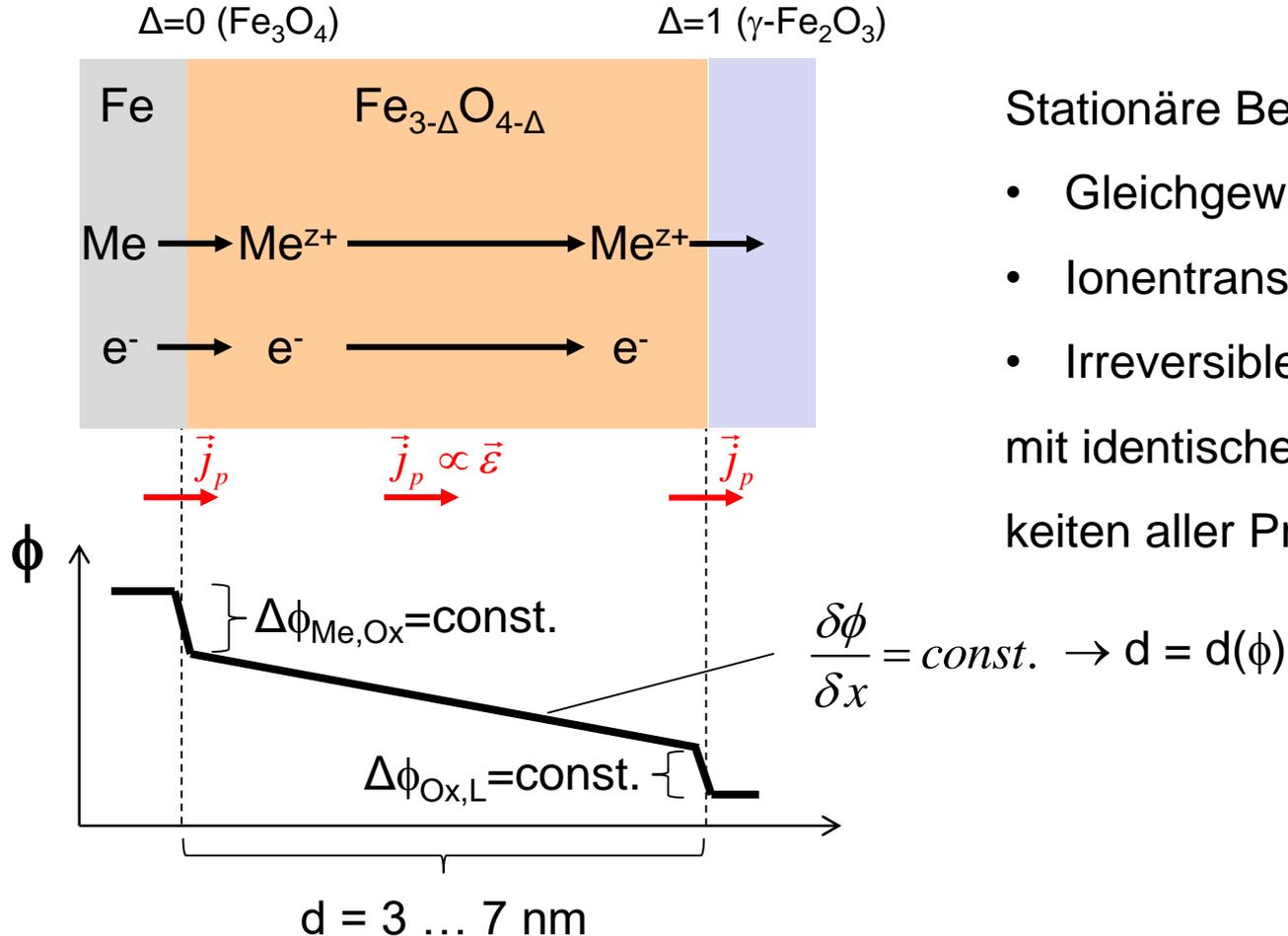
## 5 / 32 Passivschichten

Bildung dichter dünner (1-100 nm) Schichten auf Elektrodenoberflächen, die Reaktionen beeinflussen.



Passivschichtbildung am Flade-Potential  $U_F$   
→ Absinken der Stromdichte auf  $j_R$  (Reststrom)

Bs.: Passivschicht von Eisen



Stationäre Bedingungen:

- Gleichgewicht Me / Me Ox.
- Ionentransport durch Oxide
- Irreversible Oxidauflösung mit identischen Geschwindigkeiten aller Prozesse

Bei realen Elektroden tritt häufig mehr als eine Elektrodenreaktion auf:

1. Mehrere Reaktionen parallel auf gleichem Material  
→ Ströme überlagern sich
2. Heterogenes Material mit verschiedenen, räumlich getrennten Bereichen auf denen
  - gleiche Reaktionen mit unterschiedlicher Rate ablaufen
  - verschiedene Reaktionen ablaufen

Konsequenzen:

- Unerwünschte Nebenreaktionen (z.B. Gasentwicklung)
- Leistungsverluste
- Selbstentladung
- Korrosion der Elektroden

## Spontane Auflösung eines Metalls in elektrochemischer Umgebung

Anodische Reaktion: Metallauflösung  $U_{Me/Me^{z+}} = U_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln a_{Me^{n+}}$

Kathodische Reaktion:

- Wasserstoffentwicklung:

$$U_{H_2/H^+} = U_{H_2/H^+}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{(a_{H_3O^+})^2}{p_{H_2}}$$

$$= \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$$

Sauerstoffreduktion:

$$U_{O_2/H_2O} = U_{O_2/H_2O}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+}$$

$$- \frac{RT}{4F} \ln p_{H_2}$$

Li/Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li	-3,045
Rb/Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Rb	-2,925
K/K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ K	-2,924
Ca/Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ca	-2,76
Na/Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Na	-2,7109
Mg/Mg <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Mg	-2,375
Al/Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Al	-1,706
Zn/Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn	-0,7628
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0,409
Cd/Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cd	-0,4026
Ni/Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ni	-0,23
Pb/Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb	-0,1263
Cu/Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	+0,3402
Ag/Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag	+0,7996
2Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Hg	+0,7961
Au/Au <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au	+1.42

Voraussetzung für Korrosion:  $U_{Me/Me^{z+}} < U_{cath}$

Homogene Elektrodenoberfläche (z.B. reines Metall)

Unter der Annahme, dass sich Teilreaktionen nicht gegenseitig beeinflussen, unabhängige Überlagerung:

$$j(U) = j_{Me/Me^{z+}}(U) + j_{kath}(U)$$

Bs.: Sauerstoffkorrosion

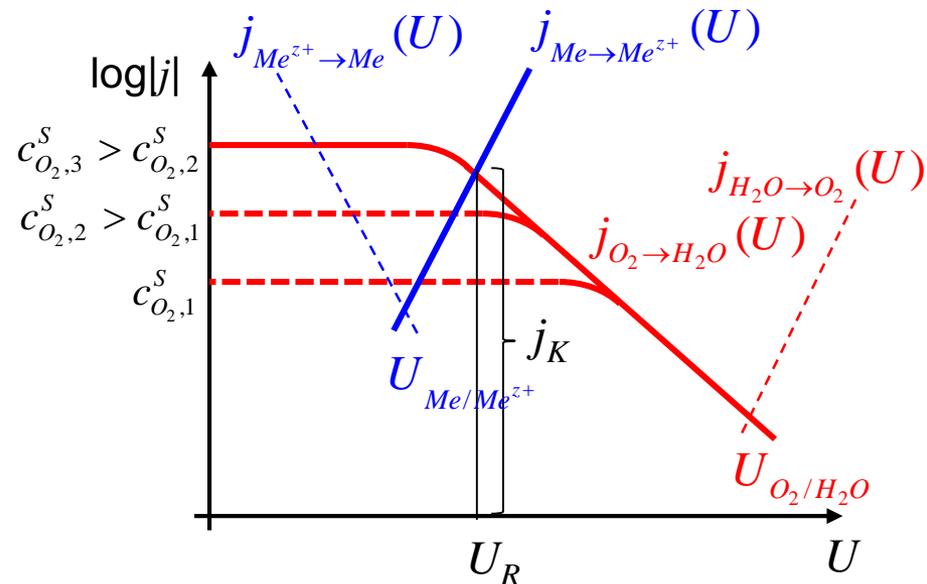
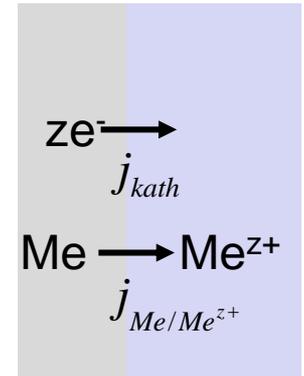
$$\begin{aligned} j(U) &= j_{Me/Me^{z+}}(U) + j_{O_2/H_2O}(U) \\ &= j_{Me \rightarrow Me^{z+}}(U) + j_{Me^{z+} \rightarrow Me}(U) + j_{O_2 \rightarrow H_2O}(U) + j_{H_2O \rightarrow O_2}(U) \\ &\approx j_{Me \rightarrow Me^{z+}}(U) + j_{O_2 \rightarrow H_2O}(U) \end{aligned}$$

Frei korrodierende Metalloberfläche:

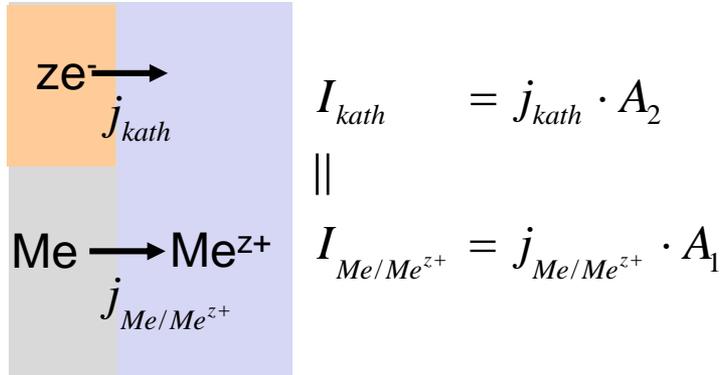
$$j(U) = 0$$

Diese Bedingung definiert

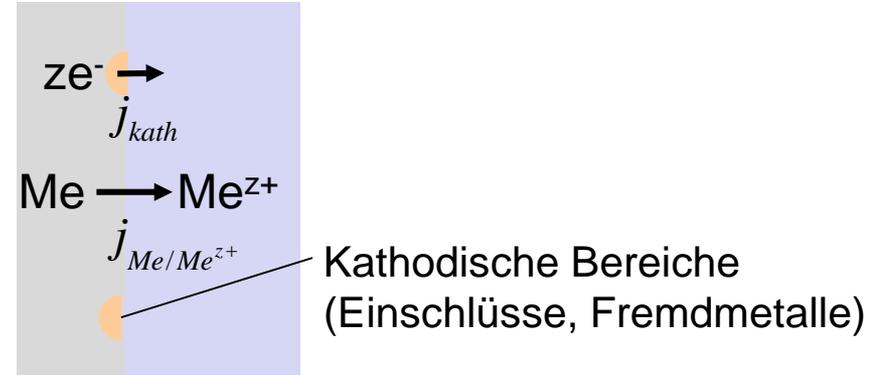
- Ruhepotential  $U_{Me/Me^{z+}} < U_K < U_{O_2/H_2O}$
- Korrosionsstrom  $j_K$



## Kontaktkorrosion zweier Metalle



## „Lokalelemente“



Beschreibung wie bei gleichmäßiger Korrosion aber unter Verwendung von Strömen  $I(U)$  statt Stromdichten  $j(U)$