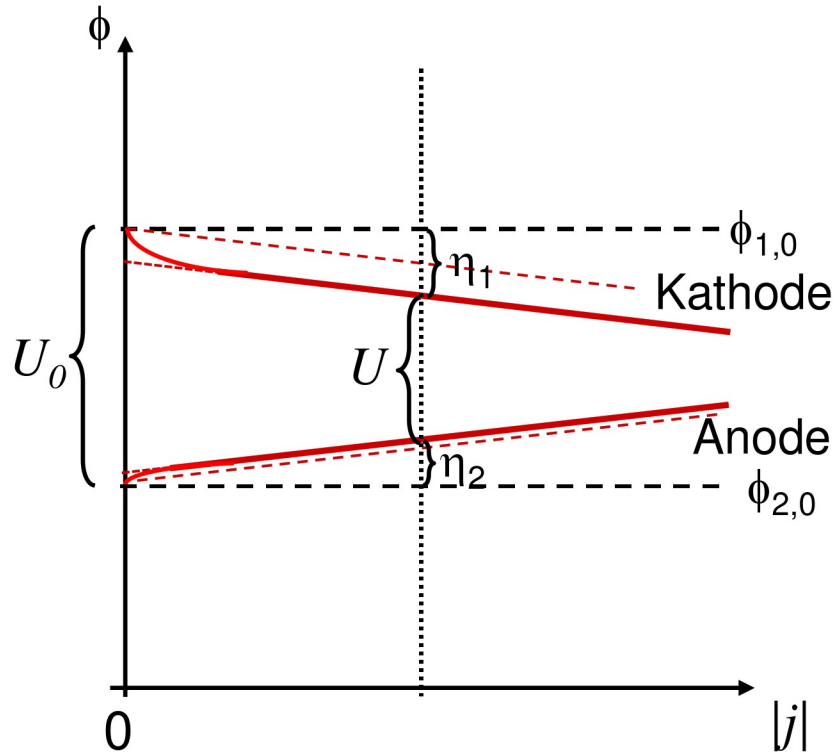


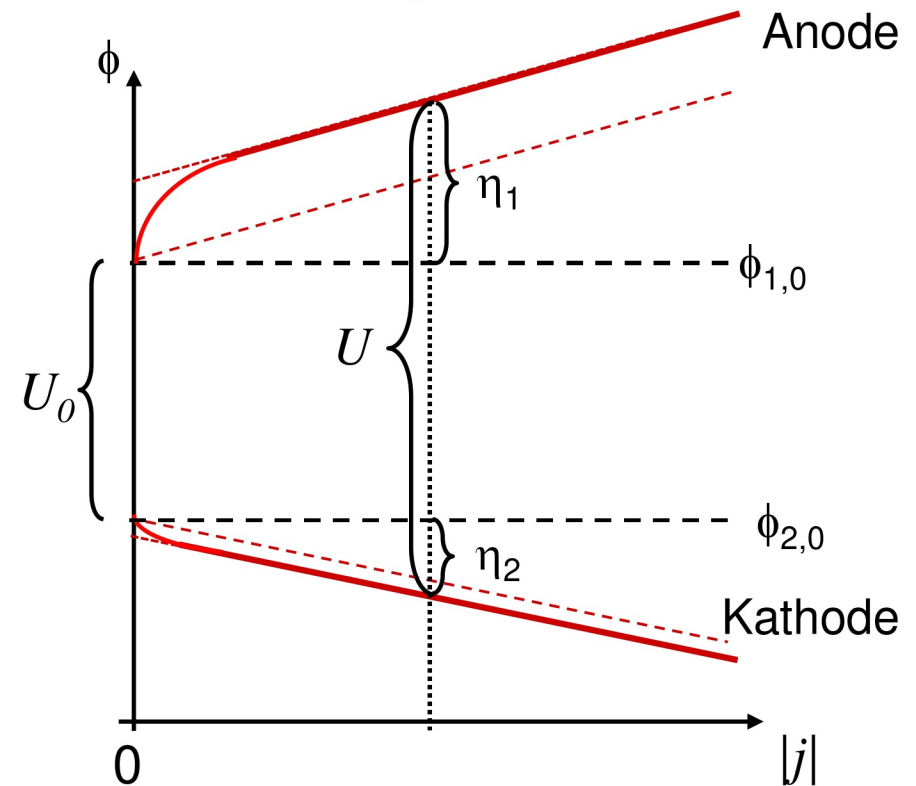
Themen:

- 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 ϕ_0 aufgrund von Überspannungen („overpotentials“) $\eta \equiv \phi - \phi_0$

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

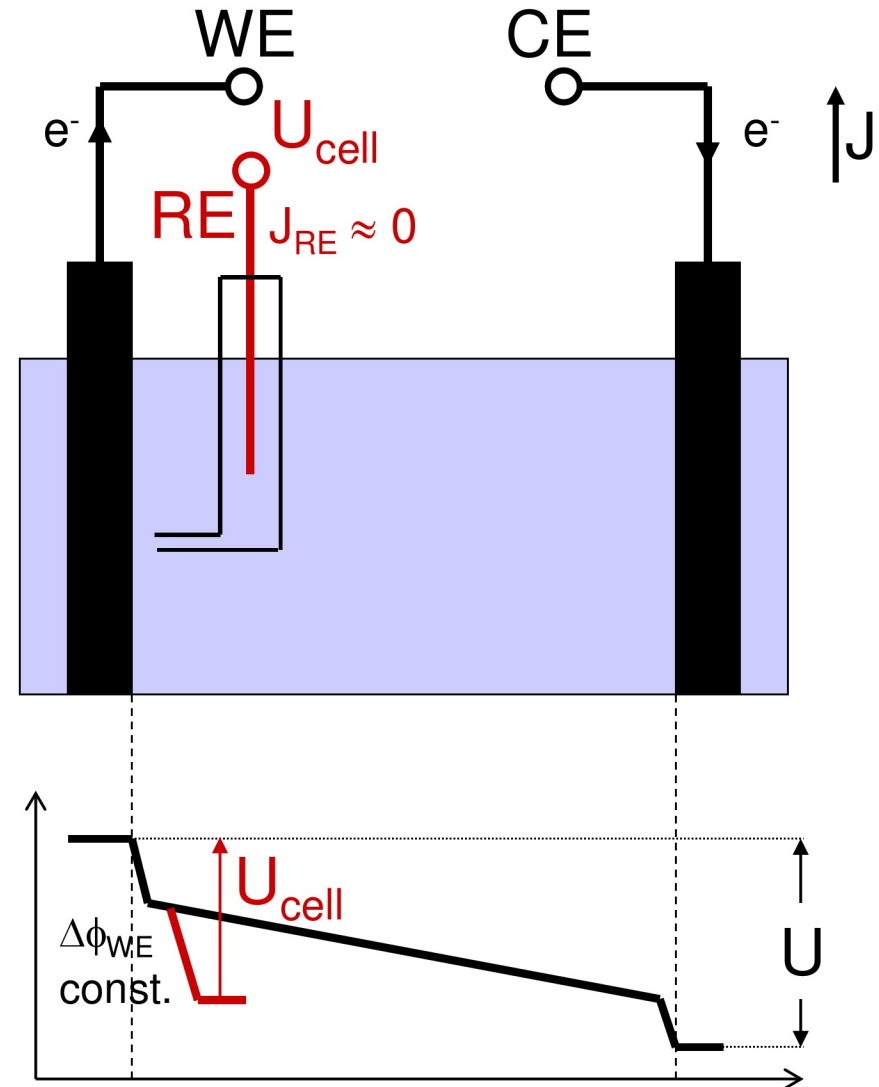
Untersuchung von Prozessen an einer einzelnen Elektrode:

- 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)

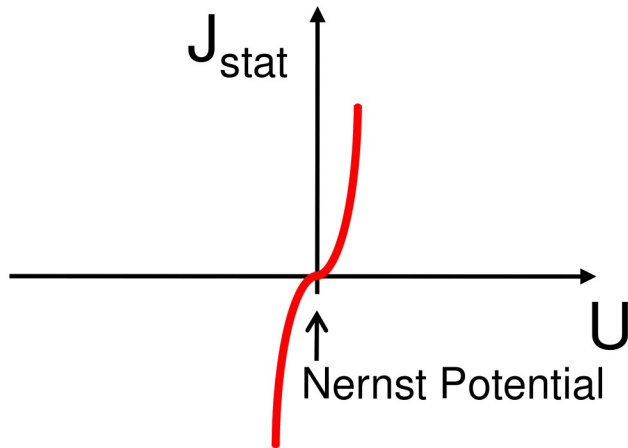
CE: „Gegenelektrode“
(Stromquelle)

RE: „Referenzelektrode“
(Potentialreferenz)



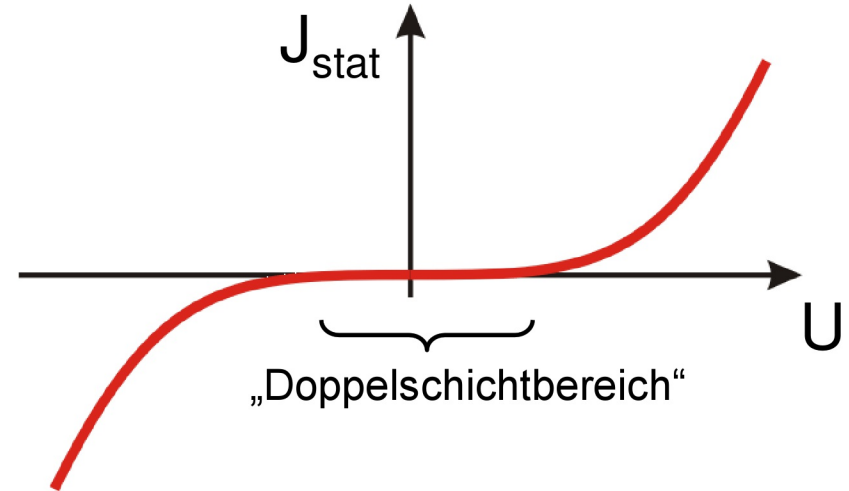
Typen von Strom-Spannungsverhalten an einzelner Elektrode:

„Nichtpolarisierbare Elektrode“



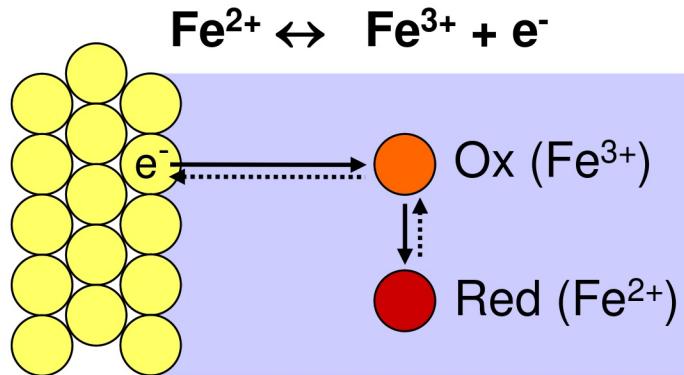
Bs.: Cu / 0.1 M CuSO₄

„Ideal polarisierbare Elektrode“

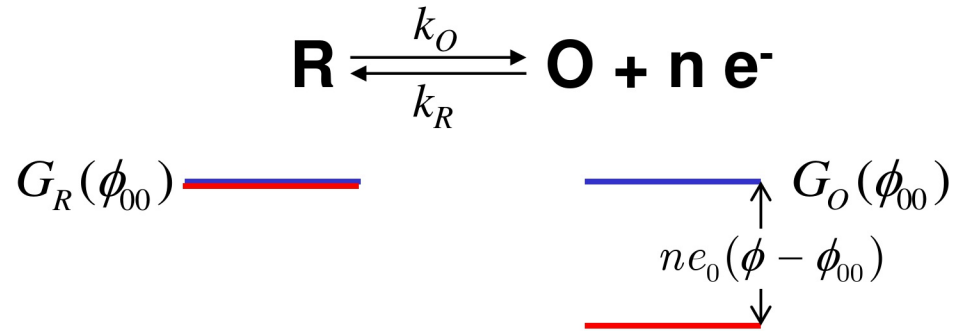


Bs.: Au / 0.1 M H₂SO₄

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 ϕ_{00}

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

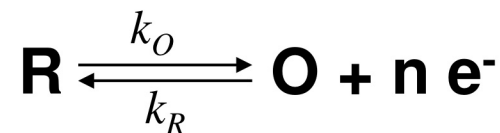
$$G_O(\phi_{00}) = G_R(\phi_{00})$$

Potentialerhöhung auf ϕ

→ Freie Energie der oxidierten Spezies O
 (inkl. der der transferierten Elektronen)
 relativ zu reduzierter Spezies R um
 $n e_0(\phi - \phi_{00})$ 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 α :

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

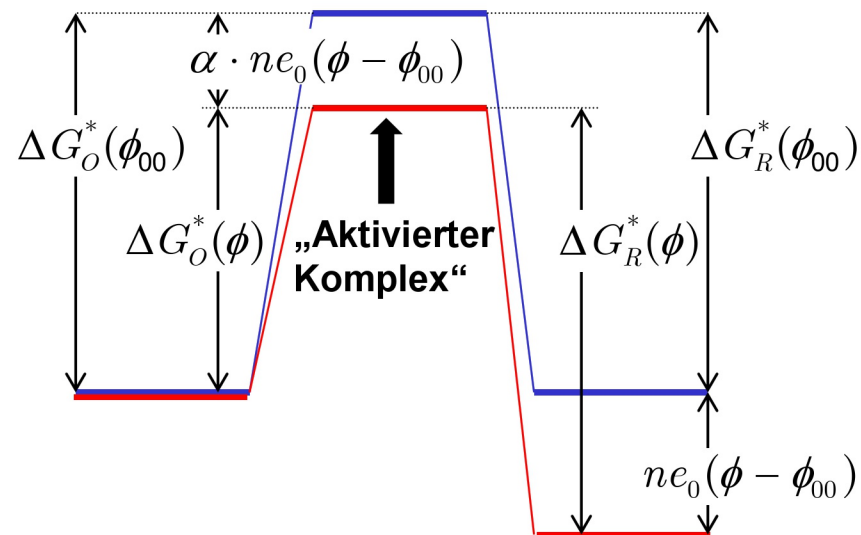
$$\Delta G_O^*(\phi) = \Delta G_O^*(\phi_{00}) - \alpha n e_0 (\phi - \phi_{00});$$

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

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

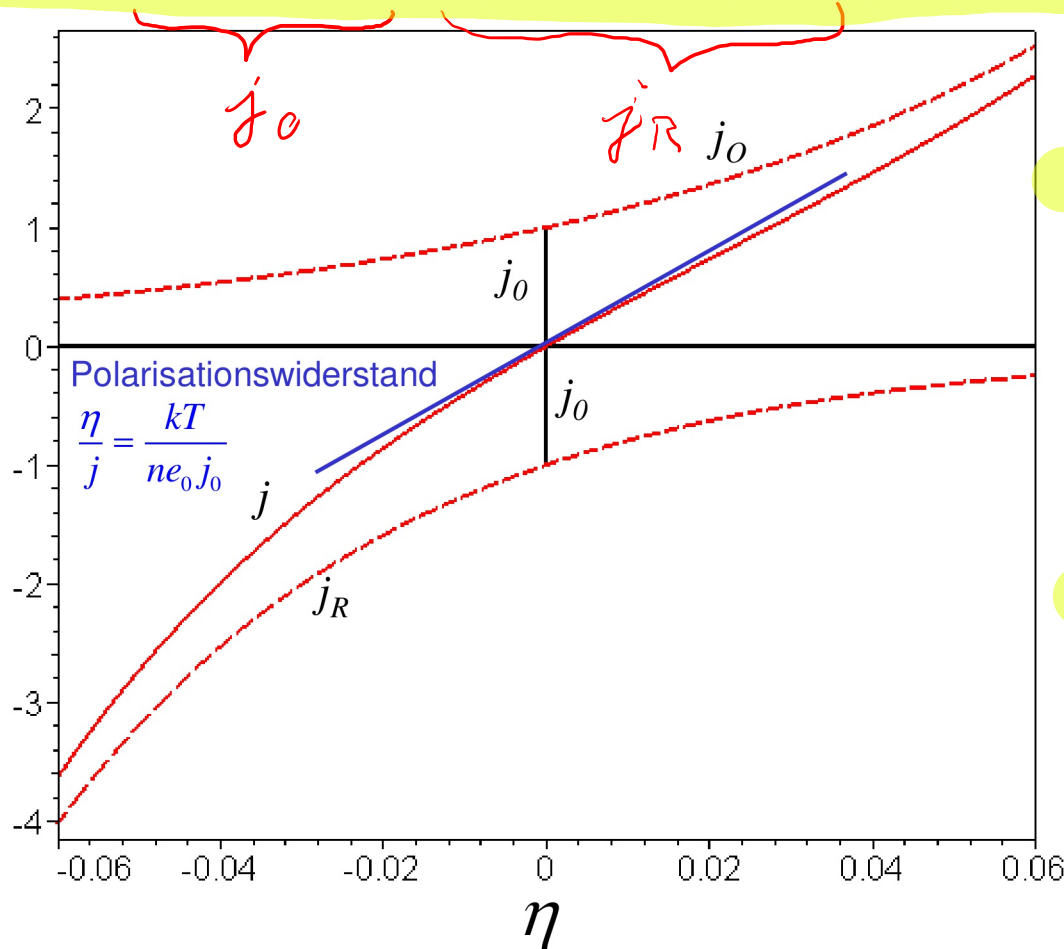
→ Butler-Volmer Gleichung

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



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

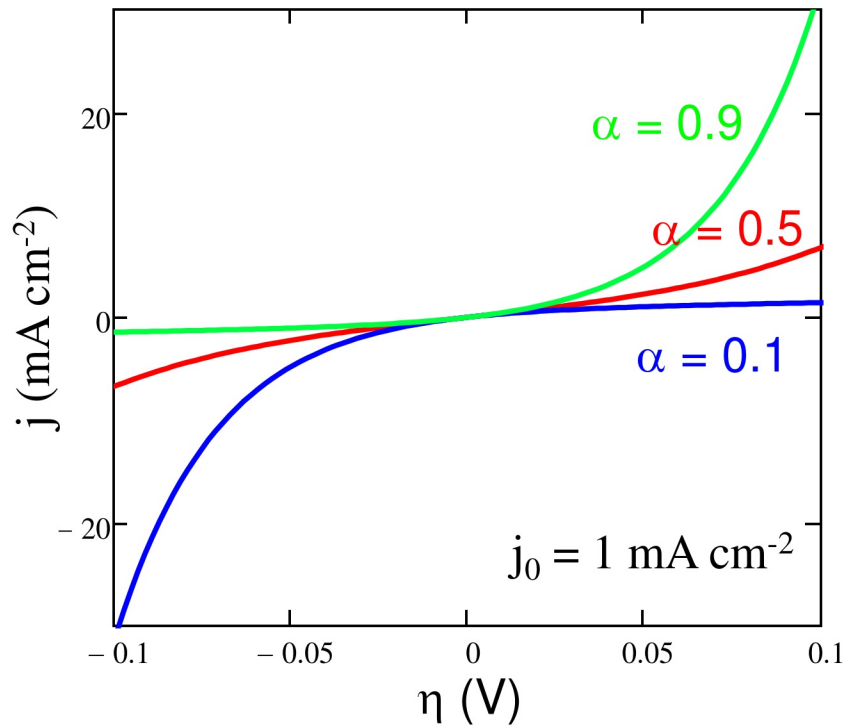
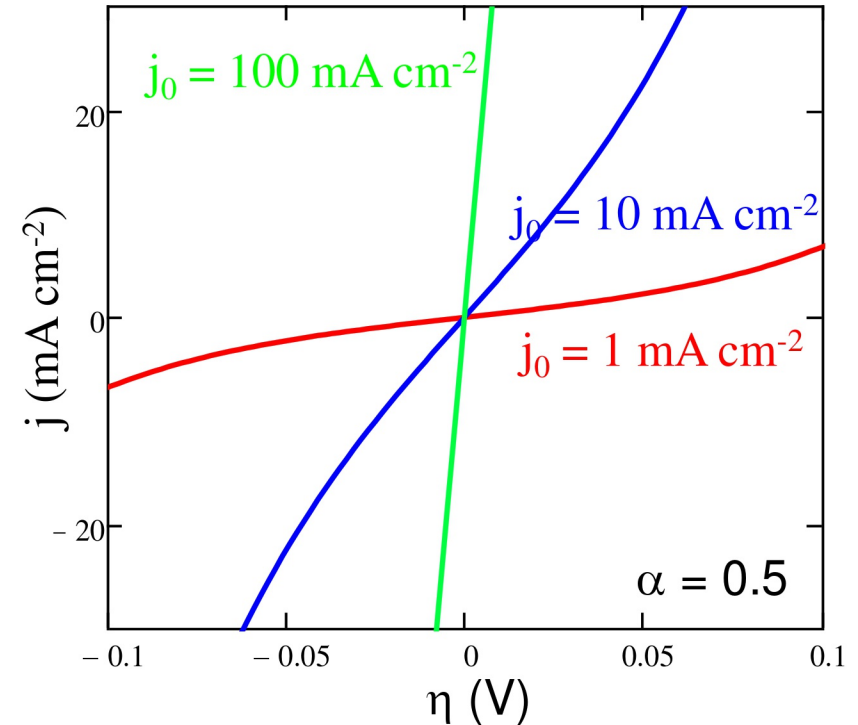
$$\phi_0 = \phi_{00} + \frac{kT}{ne_0} \ln \frac{a_O^S}{a_R^S}$$

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

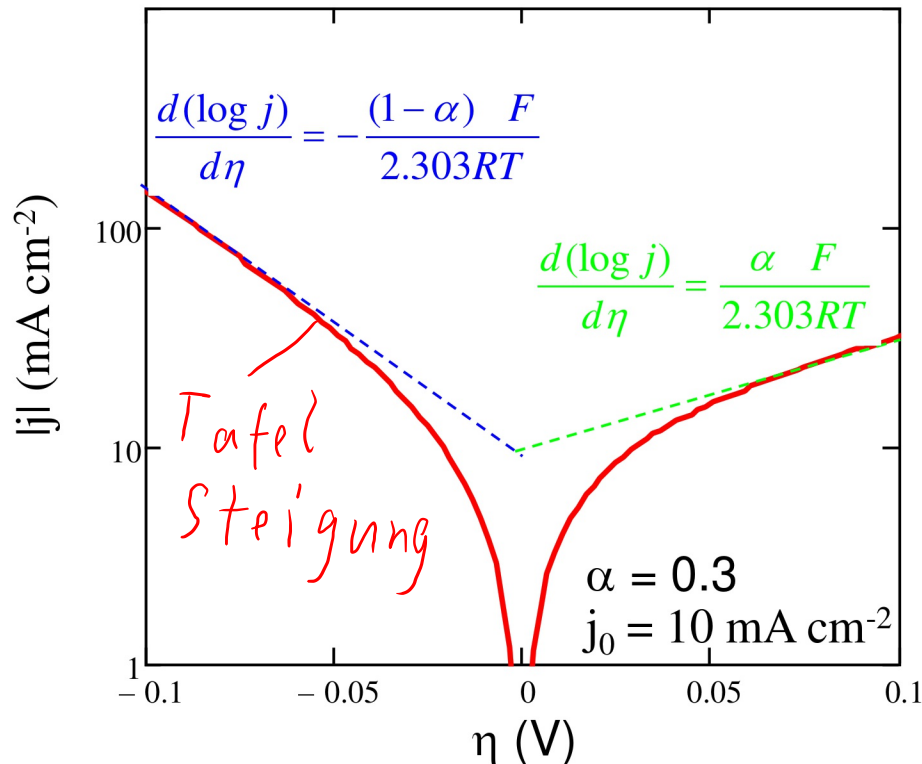
$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n e_0}{kT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n e_0}{kT} \eta\right) \right\} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

Ladungstransferkoeffizient α :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 α bei einfacher Elektronentransferreaktion über:

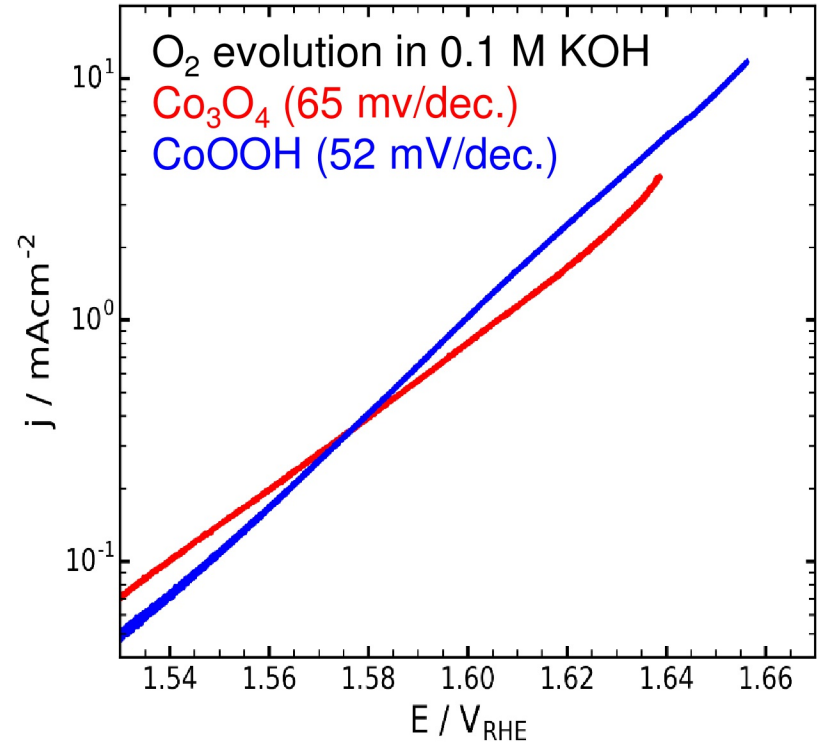
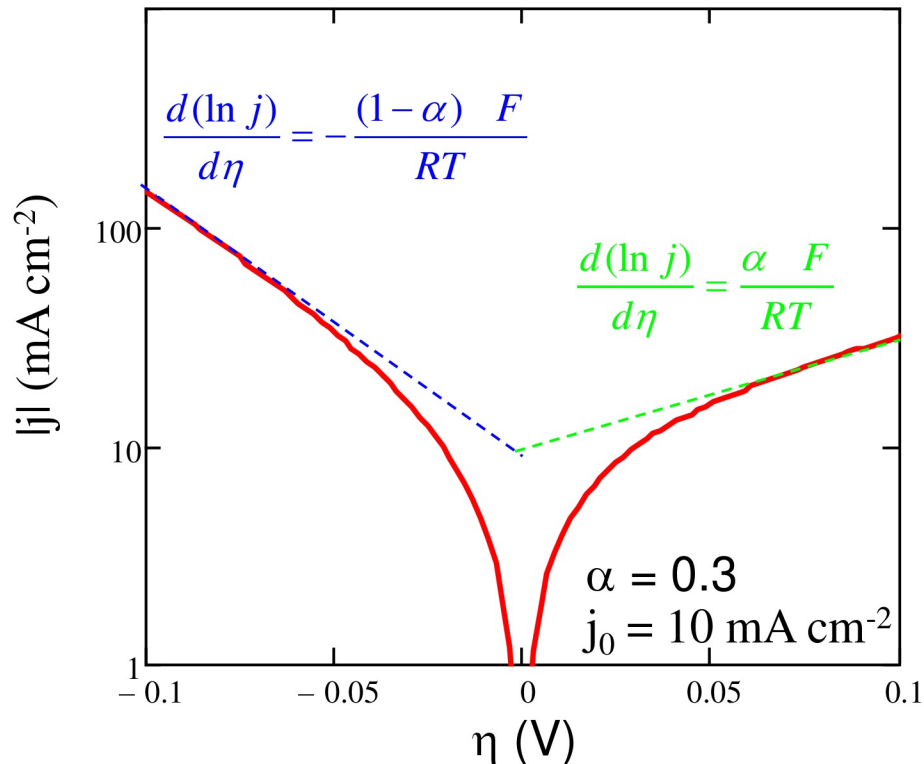
$$\alpha = \frac{\underbrace{2.303RT}_{\approx 60 \text{ mV}}}{F} \bigg/ \underbrace{\left(\frac{d(\log j)}{d\eta} \right)^{-1}}_{\text{mV / Dekade}}$$

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

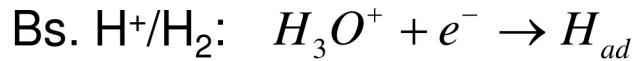
$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n e_0}{kT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n e_0}{kT} \eta\right) \right\} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

Charakteristische Werte:

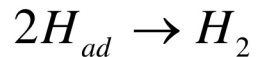
System	Elektrolyt	j_{00} [A cm ⁻²]	α
Ag/10 ⁻³ M Ag ⁺	1 M HClO ₄	13,4	0,65
H ₂ /H ⁺ <i>Hg</i>	1 M H ₂ SO ₄	10 ⁻¹²	0,5
H ₂ /H ⁺ <i>Pt</i>	1 M H ₂ SO ₄	10 ⁻³	0,5
O ₂ /OH ⁻	1 N KOH	10 ⁻⁶	0,3
O ₂ /H ⁺	1 M H ₂ SO ₄	10 ⁻⁶	0,25

p-mal gleicher Schritt

Pro Schritt Übertrag von m Elektronen



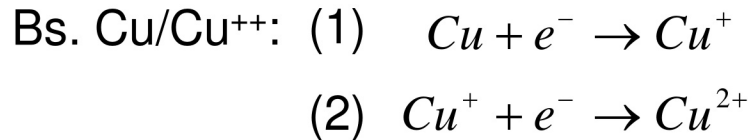
$$n = p \cdot m$$



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 α, j_0

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

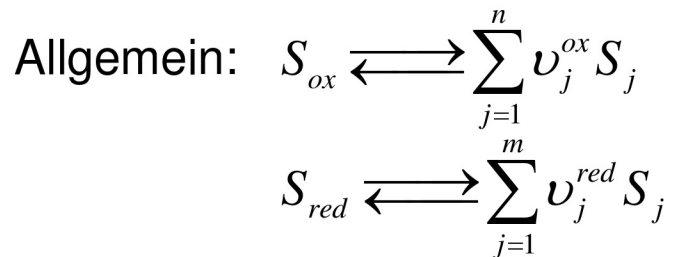
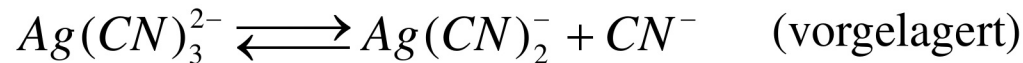
Am Nernstpotential stellt sich Gleichgewichtskonzentration a_{int}^0 ein

} $j(\eta)$

→ Tafelverhalten für große Überspannungen

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

Bs.: Ag-Abscheidung aus cyanidhaltiger Lösung



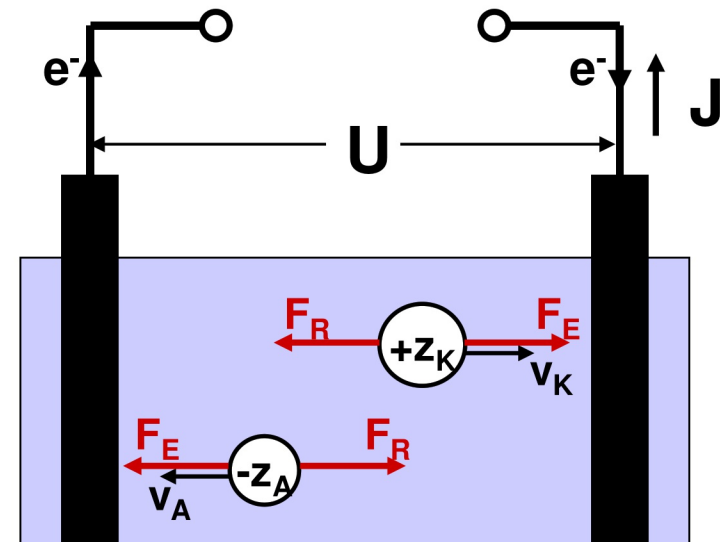
Sind chemische Reaktionen im bzw. nahe Gleichgewicht, sind Konzentrationen der an EC Reaktion beteiligten Spezies über Massenwirkungsgesetz gegeben:

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

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

$$\rightarrow \text{1. Ficksches Gesetz: } j_p \equiv \left(\frac{dn_{mol}}{A dt} \right)_{x=0} = D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = D \frac{c_0 - c_S}{\delta_N}$$

$$\frac{dn_{mol}}{A dt} = D \frac{dc}{dx}$$

$D \equiv$ Diffusionskoeff. in Lösung

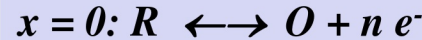
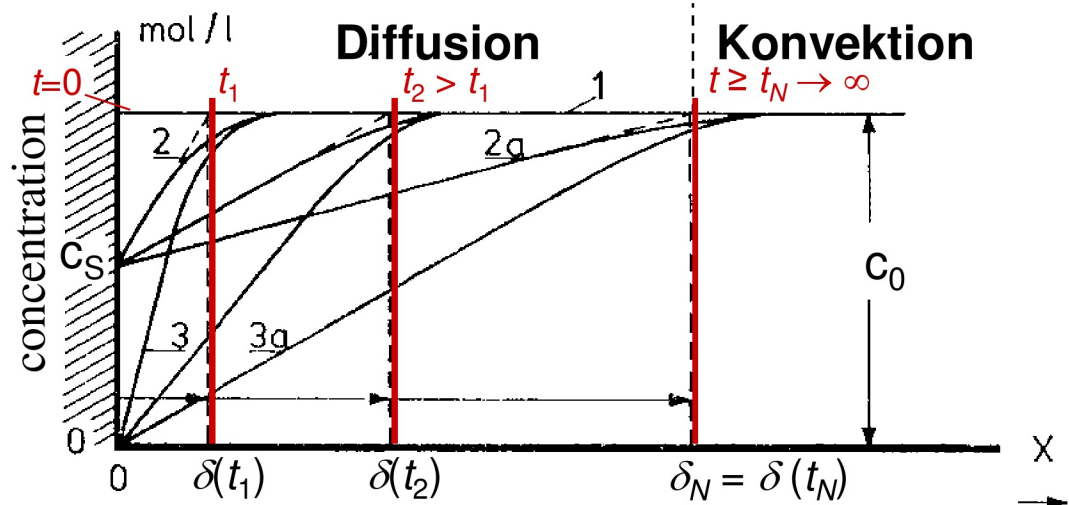
$n_{mol} \equiv$ Stoffmenge in Mol

→ 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:

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



Nernst'sche
Diffusionsschicht

Beginn der Grenzflächenreaktion

→ Verarmung aktiver Spezies
nahe Grenzfläche

(„Nernst'sche Diffusionsschicht“)

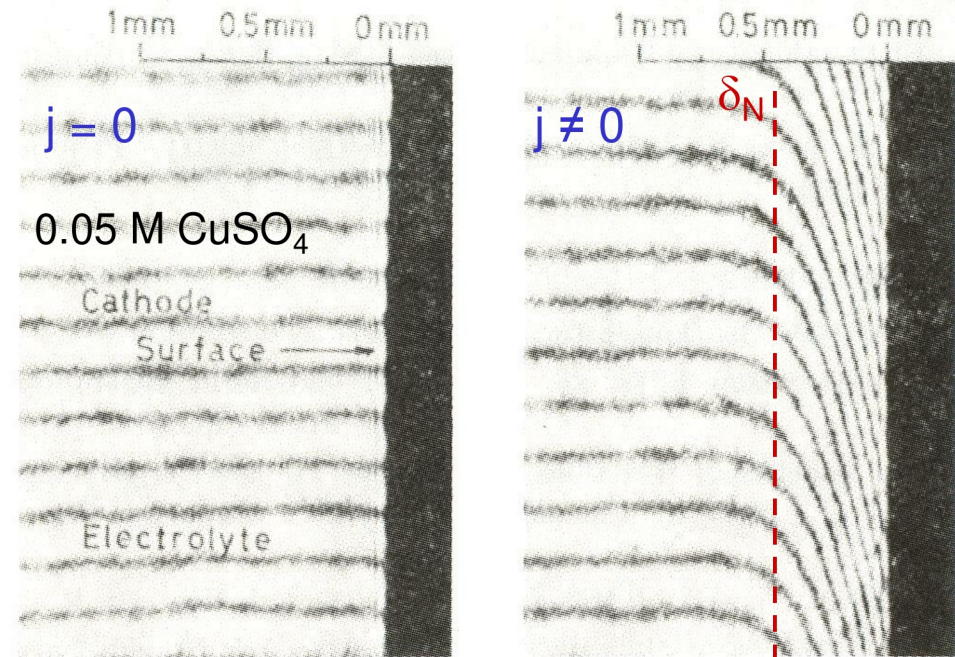
$c_S > 0$: reaktionskontrolliert

$c_S = 0$: 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:

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

Allgemeinere Beschreibung des Transports durch Diffusion/Konvektion:

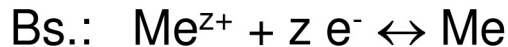
$$j_p = m_0(c_0 - c_s); \quad m_0 \equiv \text{Massentransferkoeffizient} = D / \delta_N$$

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

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

$\eta \approx \text{Diffusionsüberspannung}$

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

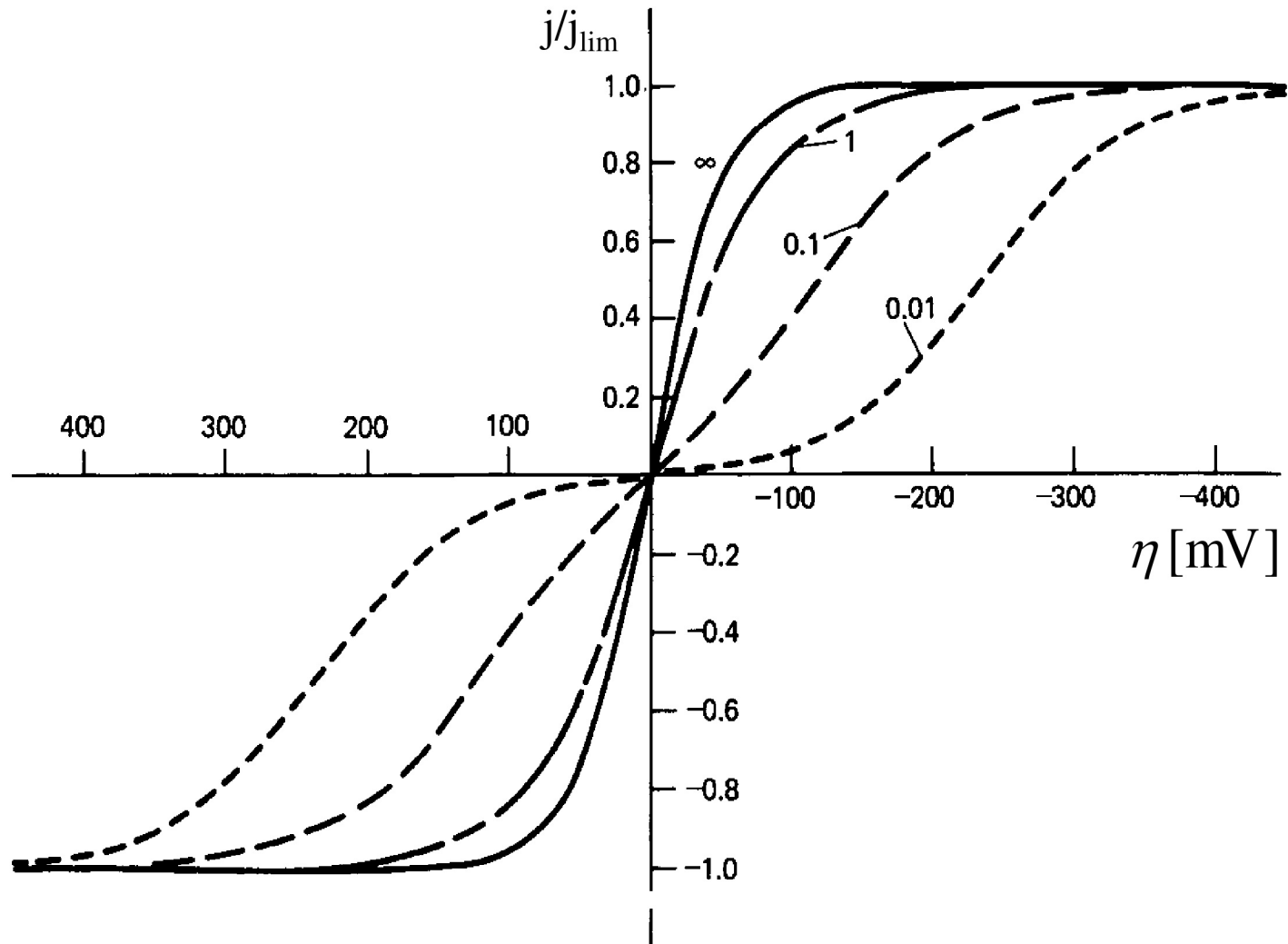


Im diffusionslim. Bereich schneller Ladungstransfer \rightarrow Quasi-Gleichgewicht:

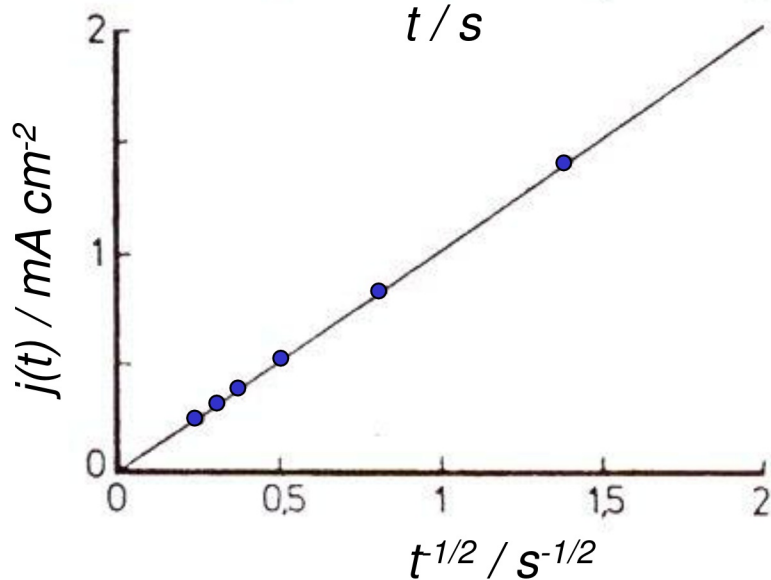
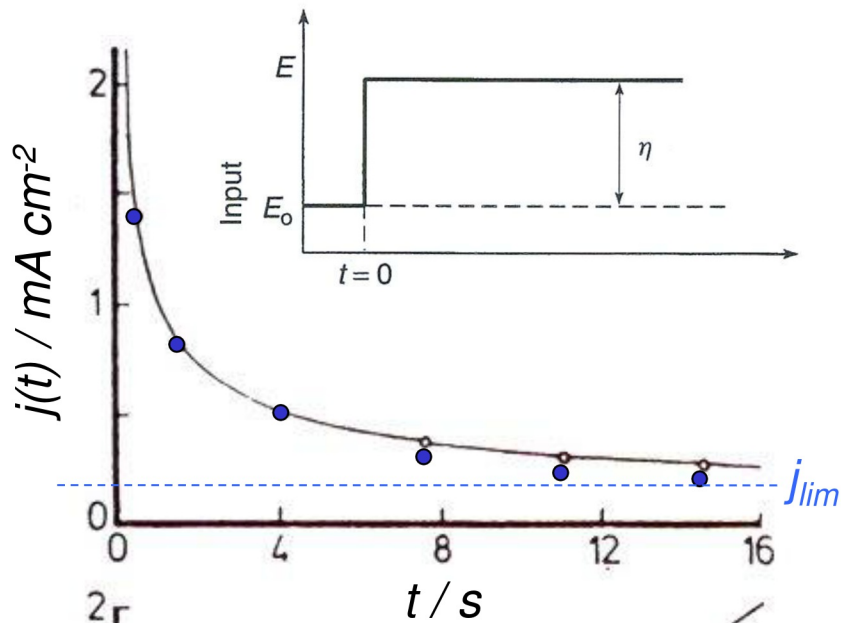
$$\Delta\phi = \Delta\phi^{00} + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Me}^{z+}}^s = \underbrace{\Delta\phi^{00} + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Me}^{z+}}^0}_{\Delta\phi^0} + \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}} \right)$$

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

Stationäre j - η Kurven bei verschiedenen Verhältnissen j_0/j_{lim}

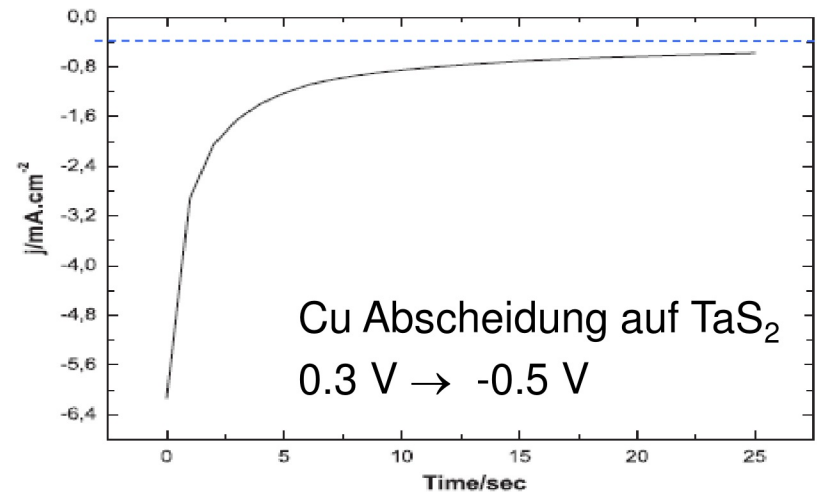
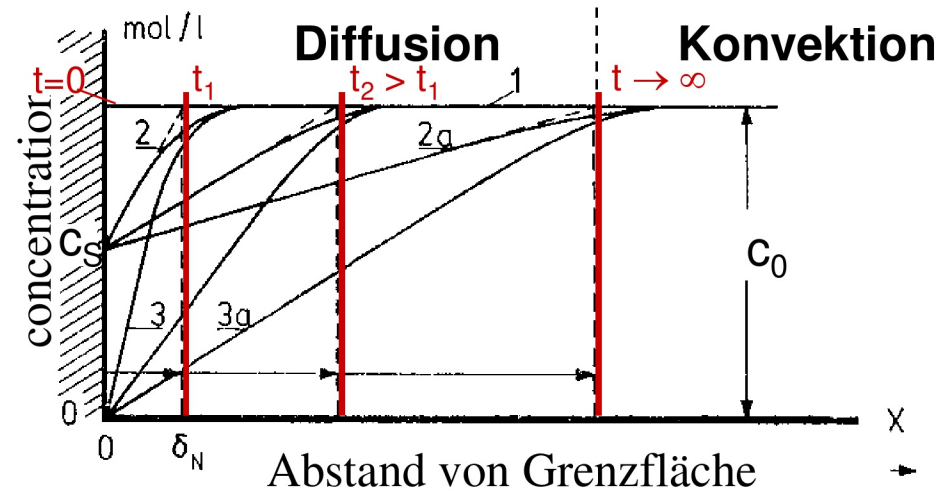


Stromtransiente nach Potentialsprung

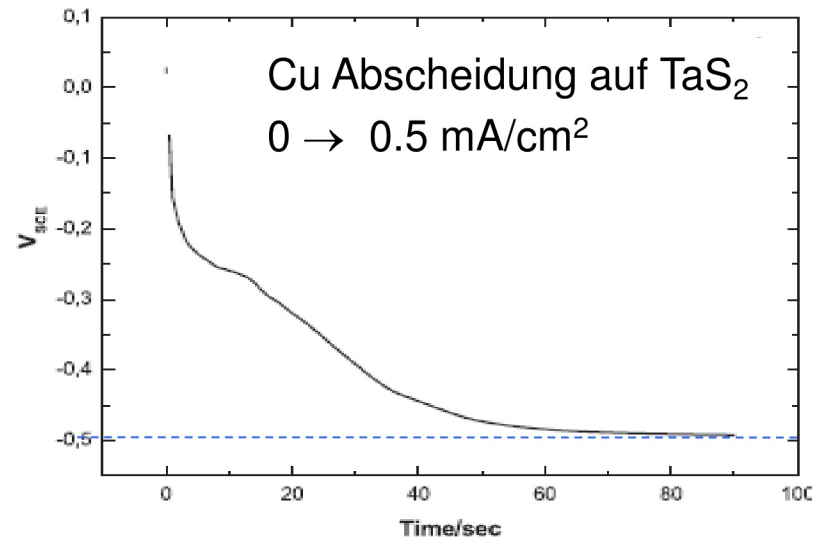
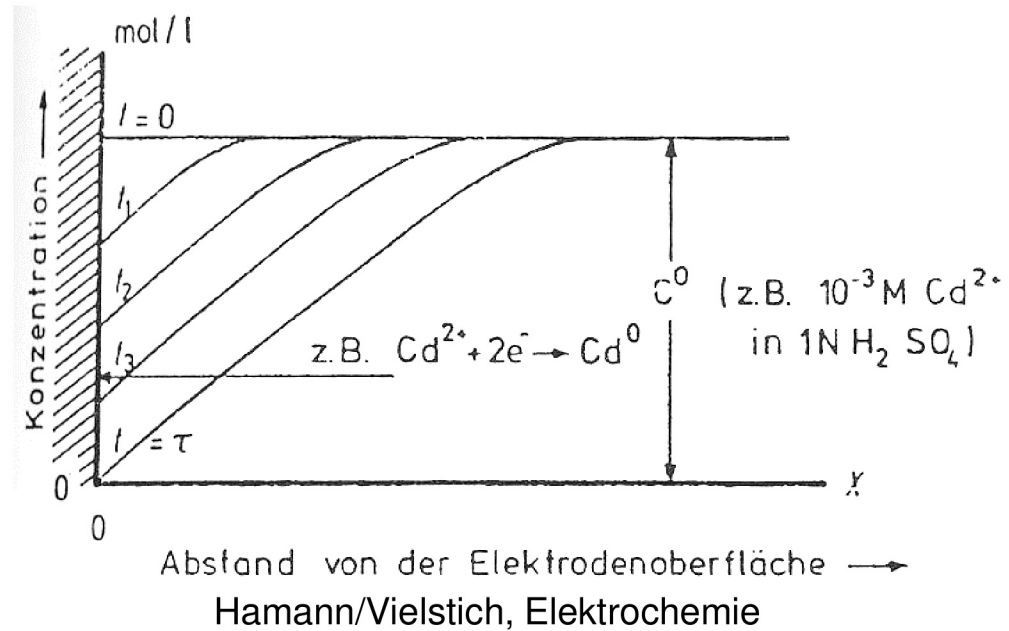
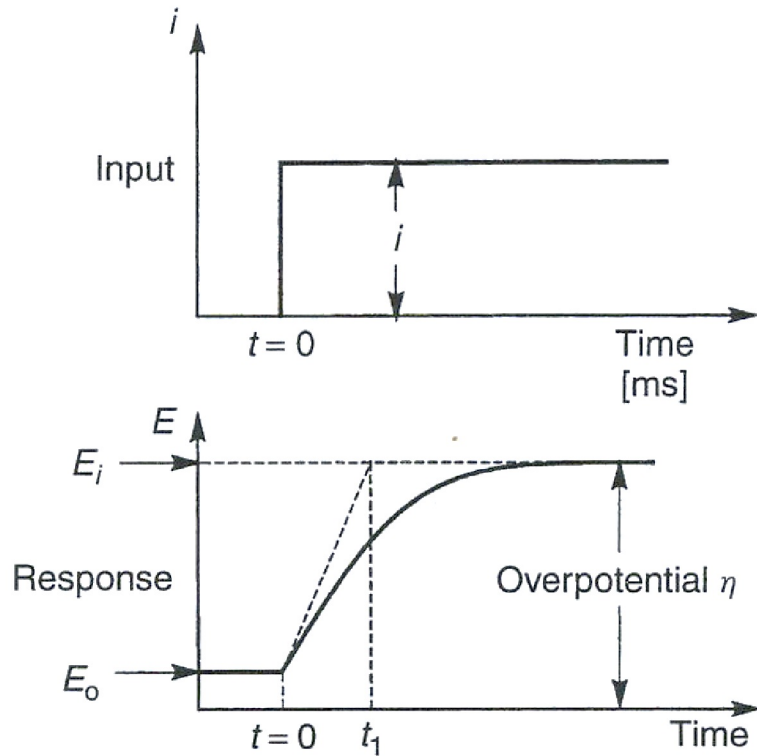


Hamann/Vielstich, Elektrochemie

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

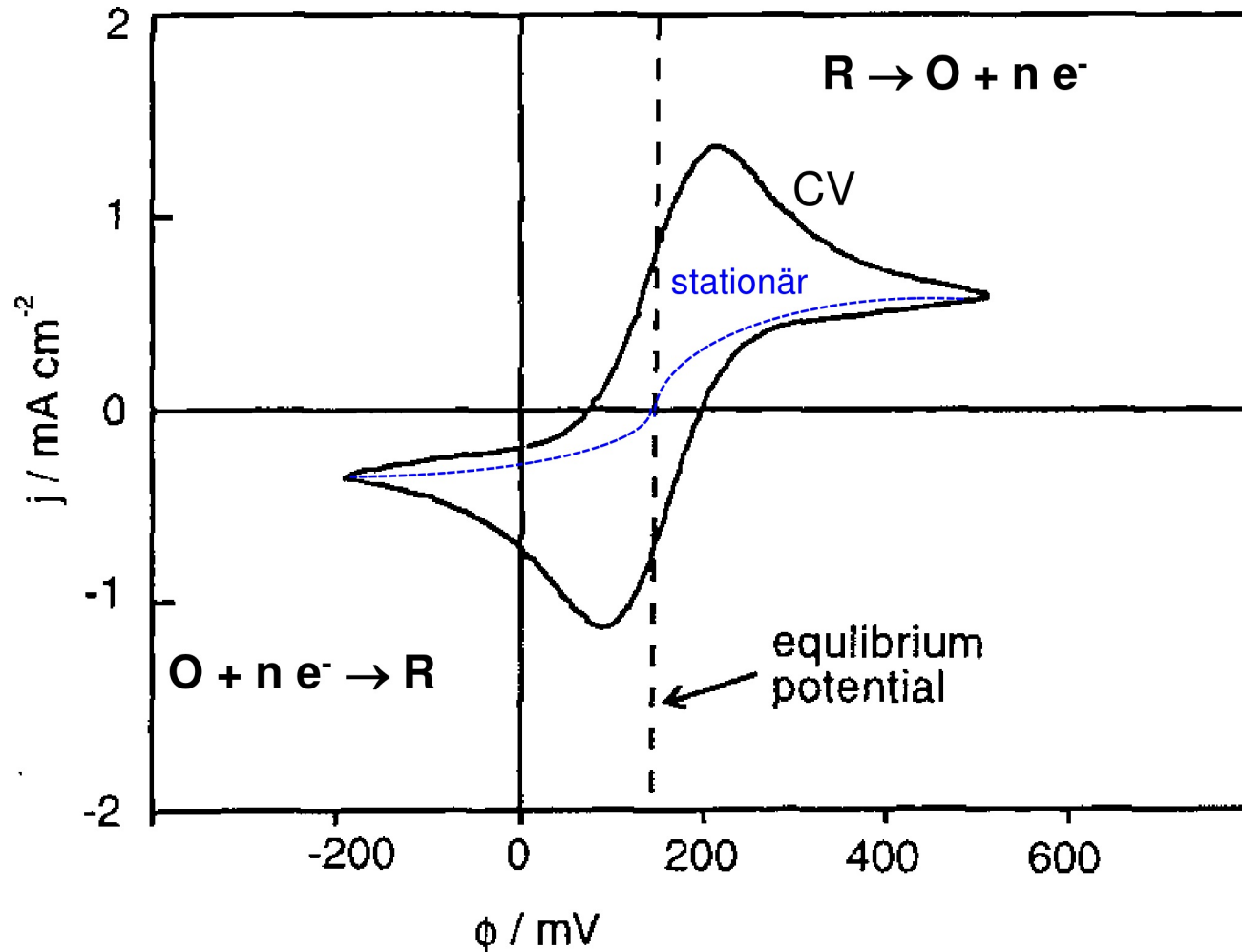


Potentialtransiente nach Stromsprung



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 H_2SO_4 + 0.1 M Ag^+

Konzentrationsgradient (diff.-limit.):

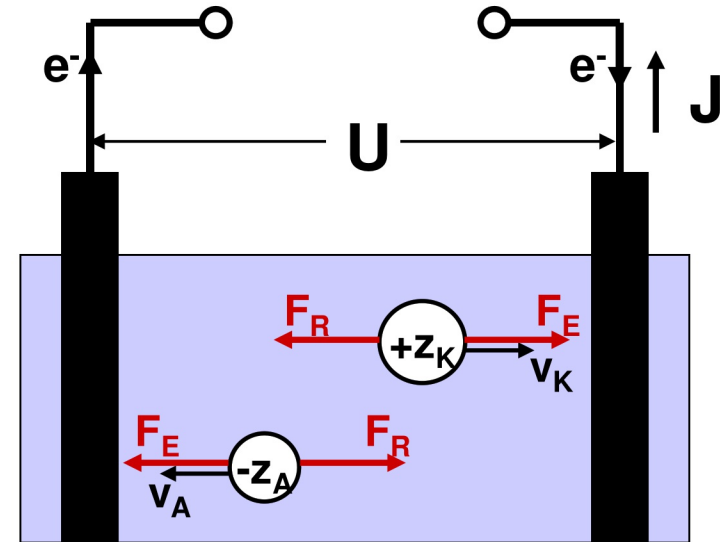
$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0}{\delta_N} = \frac{10^{-4} \text{ Mol cm}^{-3}}{10^{-2} \text{ cm}} = 10^{-2} \text{ Mol cm}^{-4}$$

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

Potentialgradient

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

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



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

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

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

$$v_i = \frac{D_i}{k_B T} \cdot z_i e_0 \cdot |\vec{E}|$$

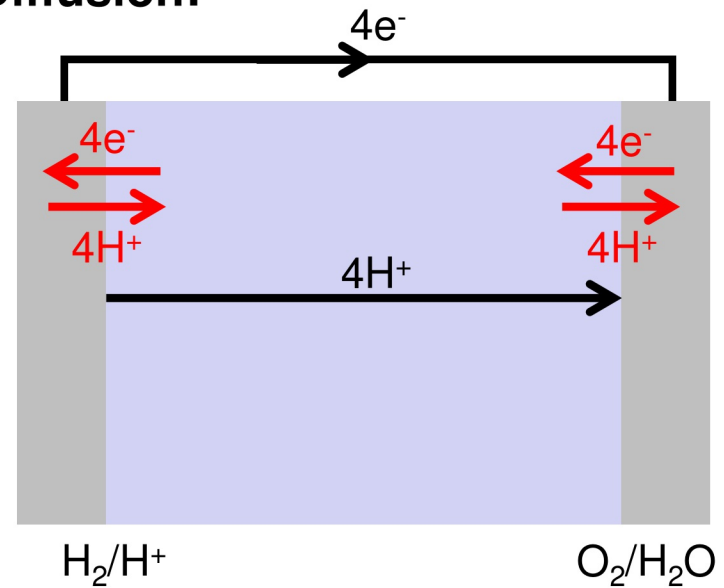
Driftbewegung (Ionenbeweglichkeit) ist mit Diffusion verknüpft: $u_i = \frac{z_i e_0}{k_B T} D_i = \frac{z_i F}{RT} D_i$

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

$$\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = \vec{\nabla} \mu_i + z_i F \vec{\nabla} \phi$$

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

Beiträge von Transport durch Migration / Diffusion:

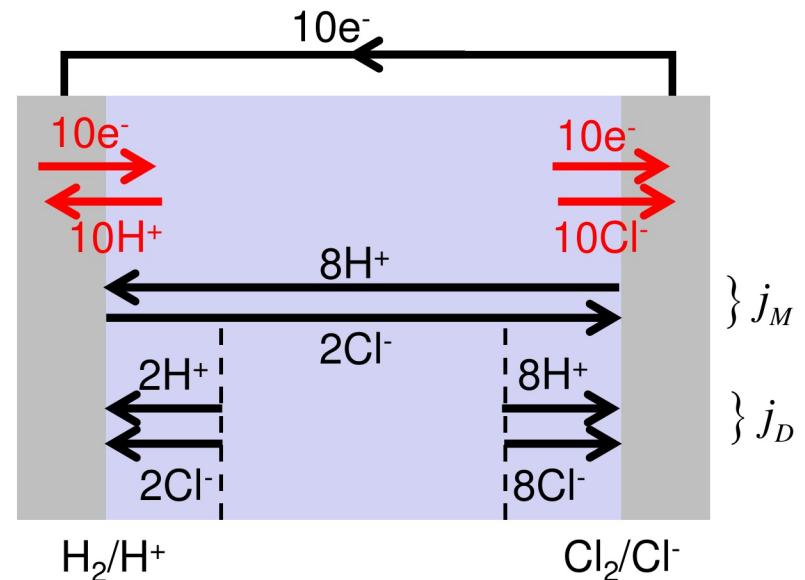
Bs. 1: BrennstoffzelleAnode: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Kathode: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ **Bs. 2: HCl-Elektrolyse**Anode: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ Kathode: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

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

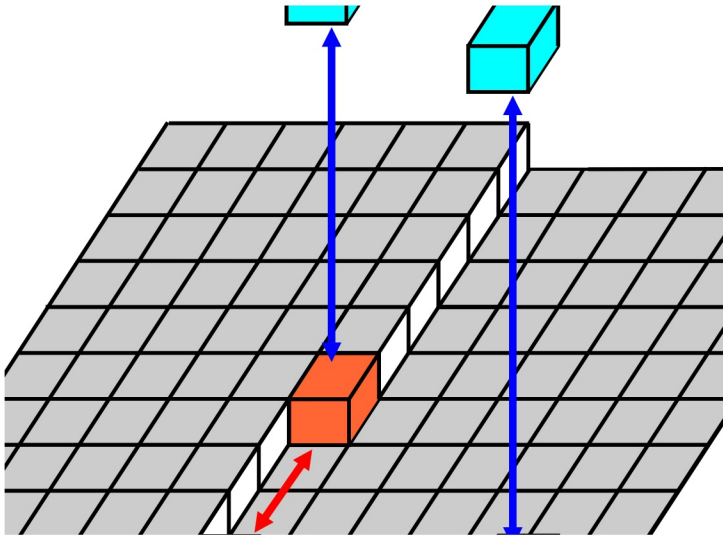
$$\rightarrow j_{\text{H}^+,M} \approx 4 \cdot j_{\text{Cl}^-,M}$$

Migrationsstrom im Lösungsinnenen:

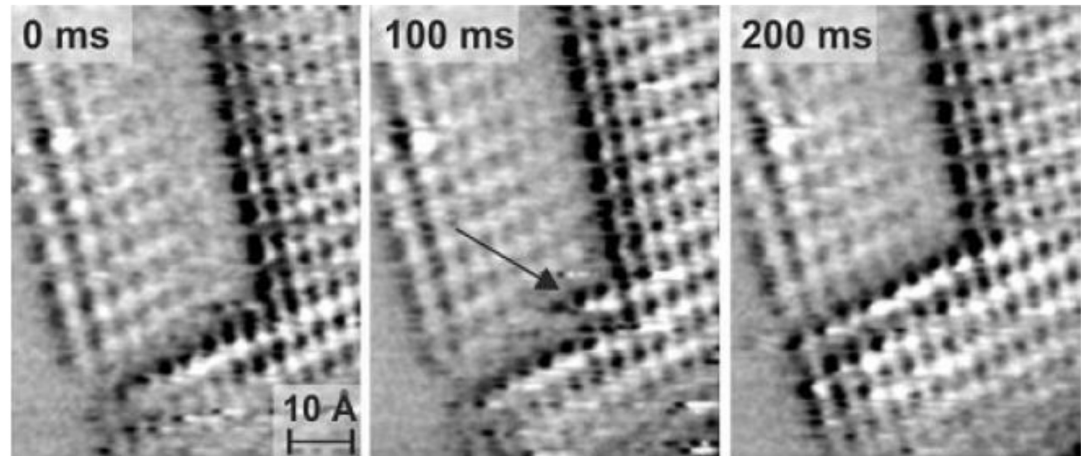
$$j_M = 0.8 j_{\text{H}^+,M} + 0.2 j_{\text{Cl}^-,M}$$



Wachstum/Auflösung an Stufen



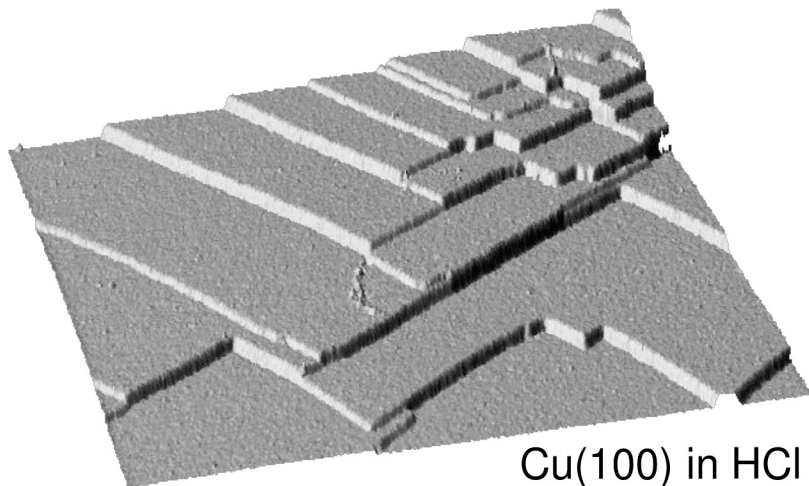
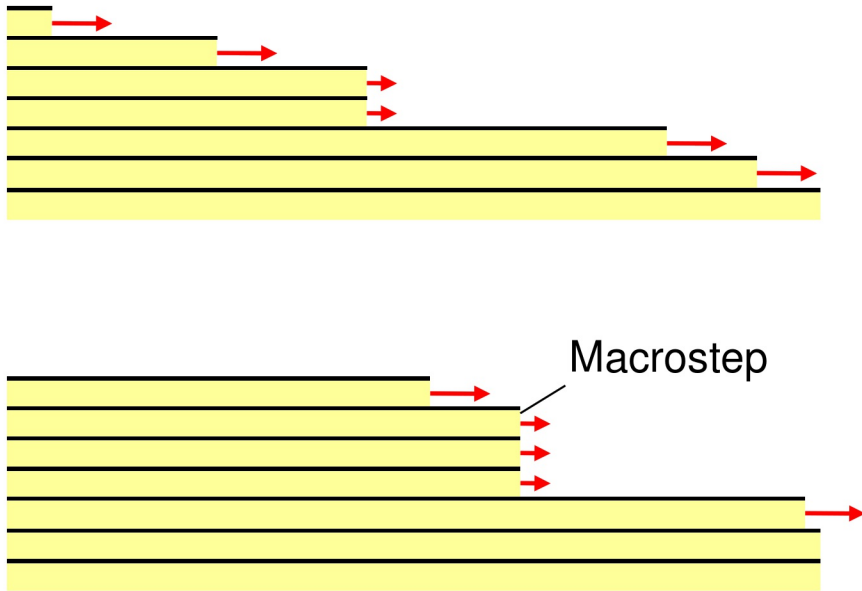
Beispiel: Wachstum/Auflösung von Cu(100) in HCl



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

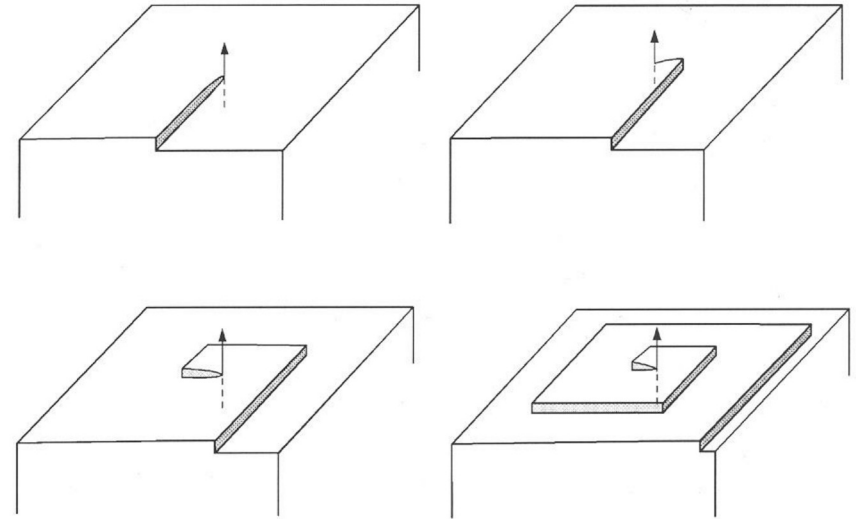
O.M. Magnussen, et al., *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3725

Step bunching

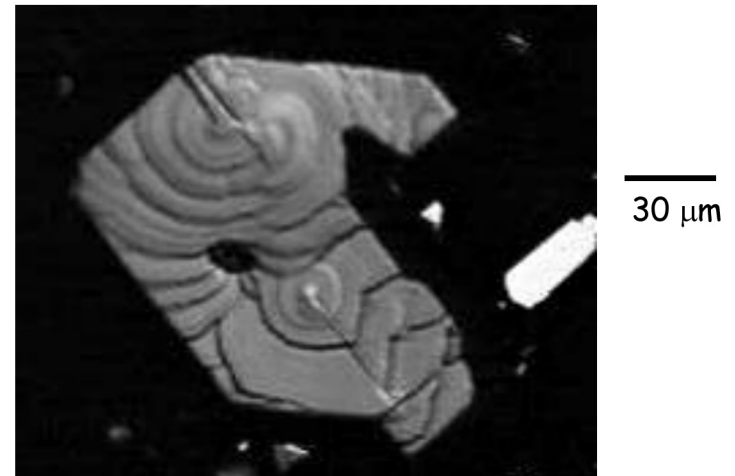


Cu(100) in HCl

Wachstum an Schraubenversetzungen



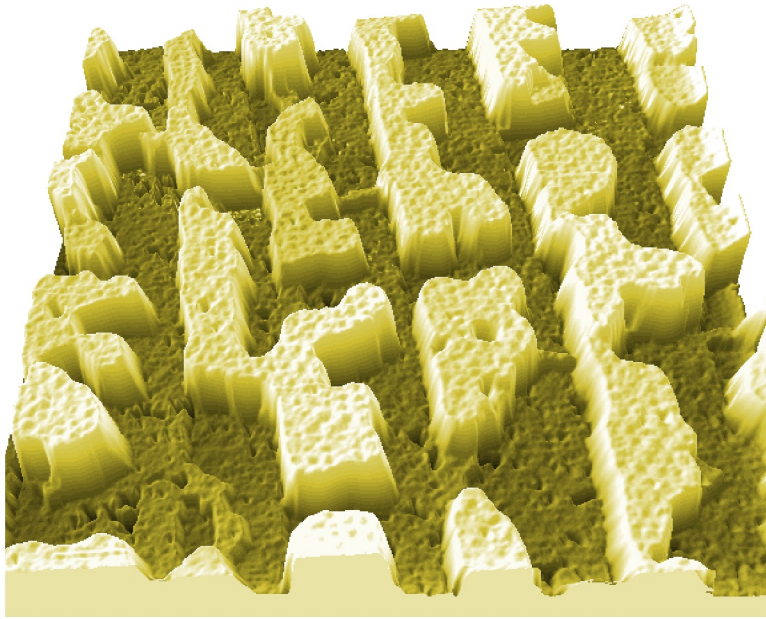
Ag-Macrostep Wachstum



Y. Fukunaka, et al.

Wachstum über Bildung von Kristallisationskeimen

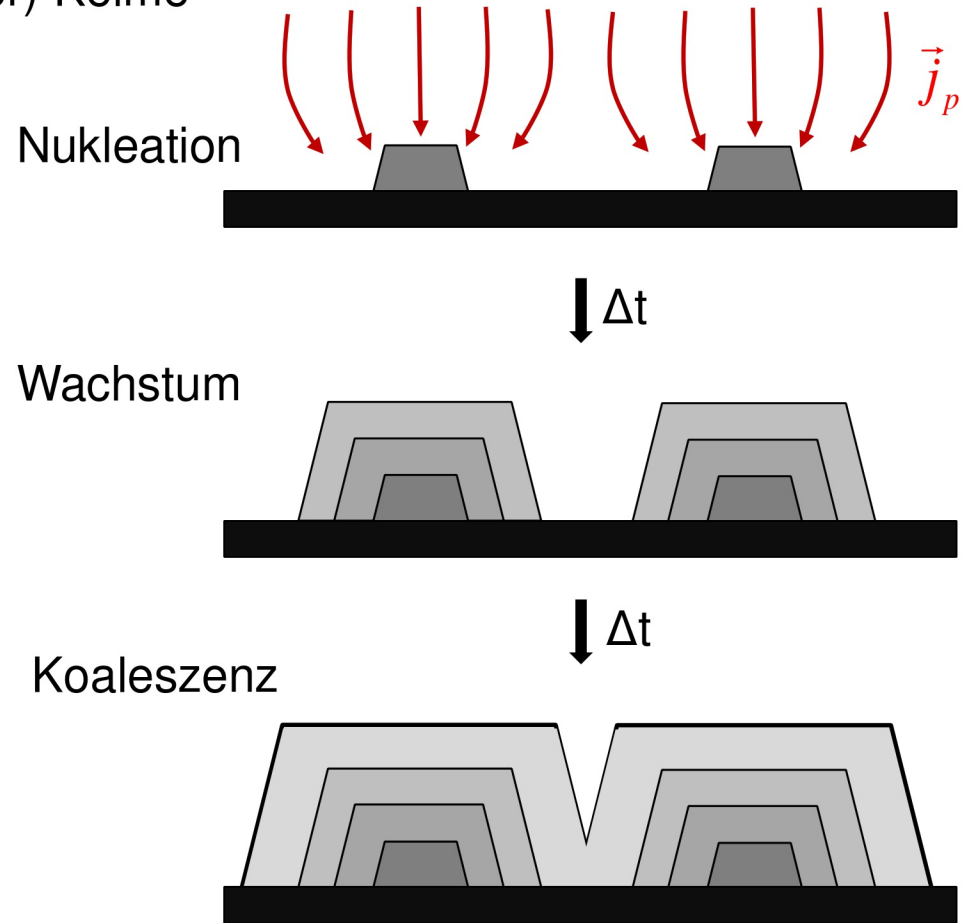
→ erfordert Nukleations-Überspannung zur
Bildung kritischer (=weiterwachsender) Keime



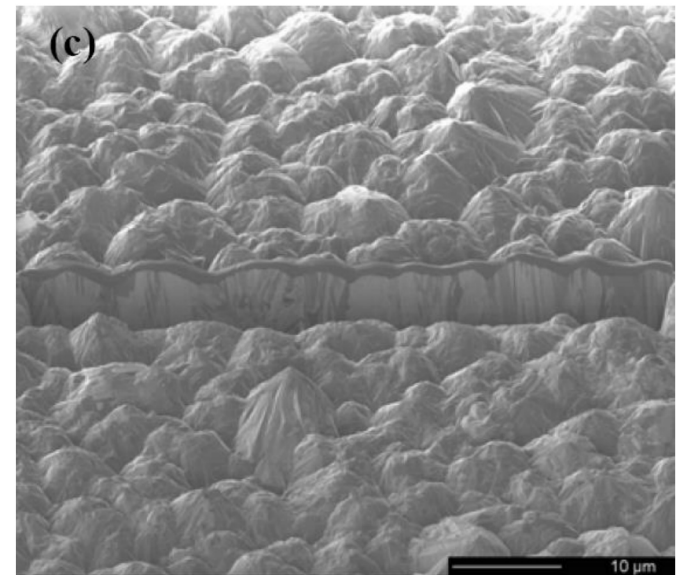
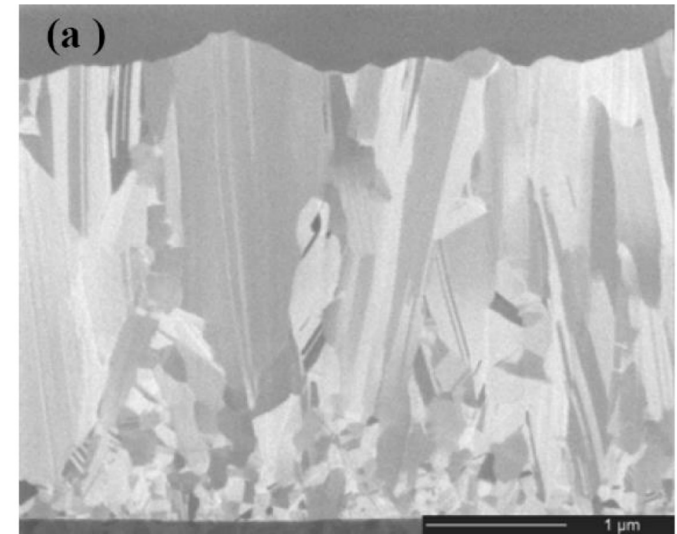
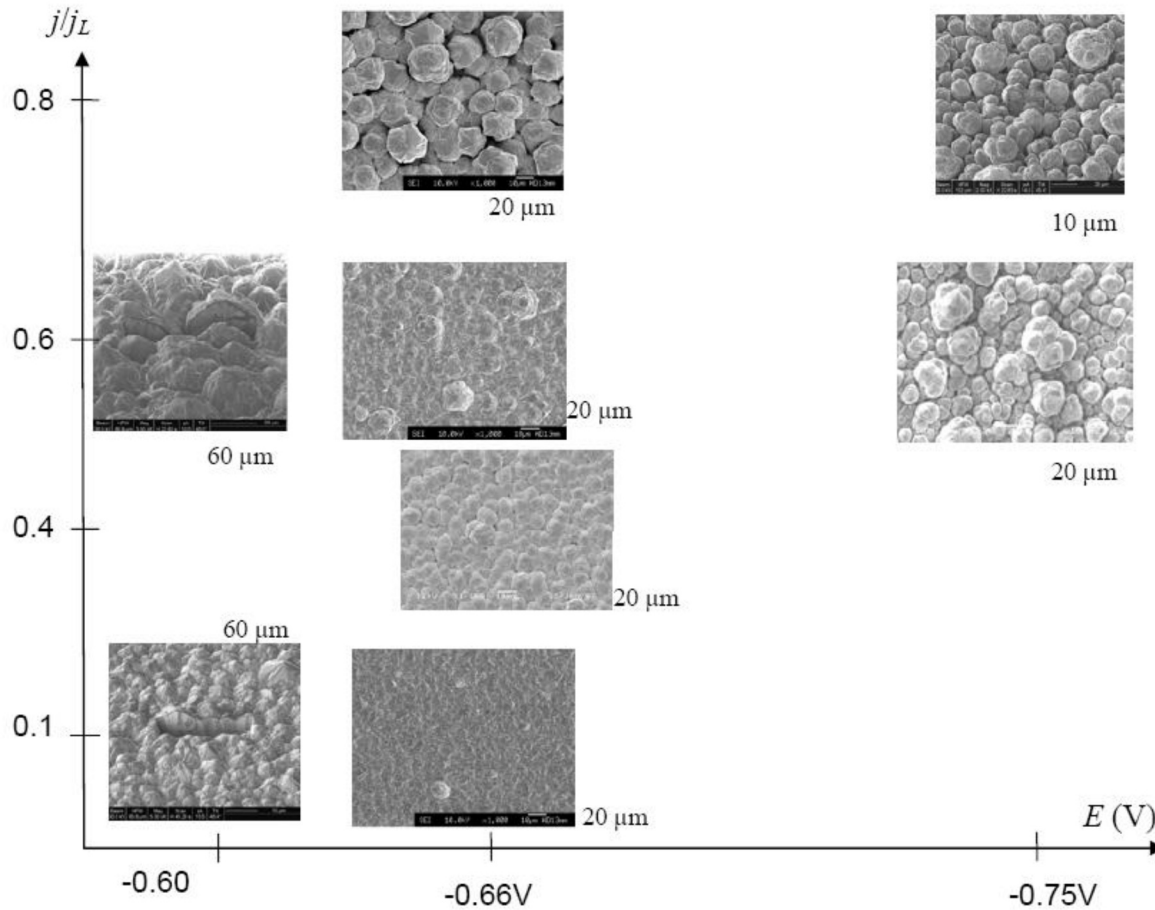
Ni auf Ag(111) (Schichtdicke 3.7 Atomlagen)

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

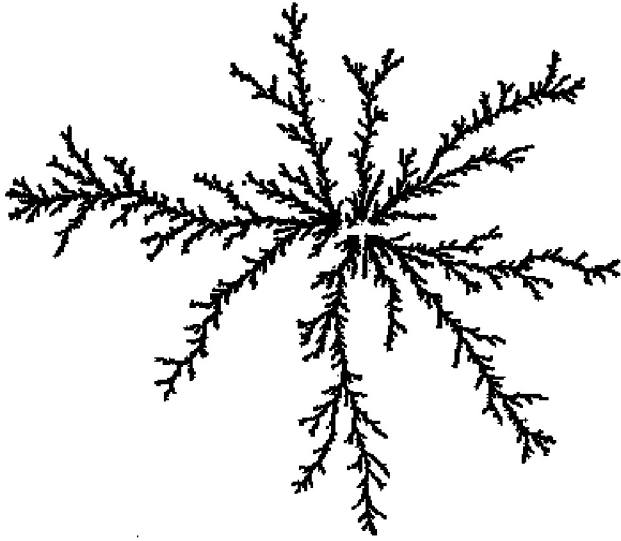
200 nm x 200 nm



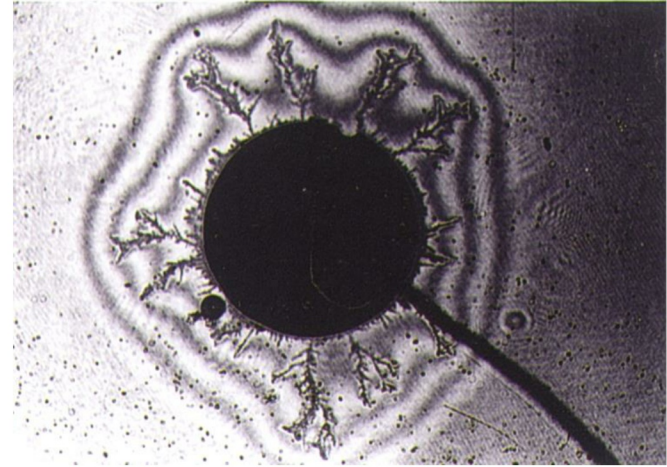
Textur (Mikrostruktur) abgeschiedener Schichten bestimmt Filmeigenschaften (mechanische Stabilität, Haftung an Elektrode, ...)



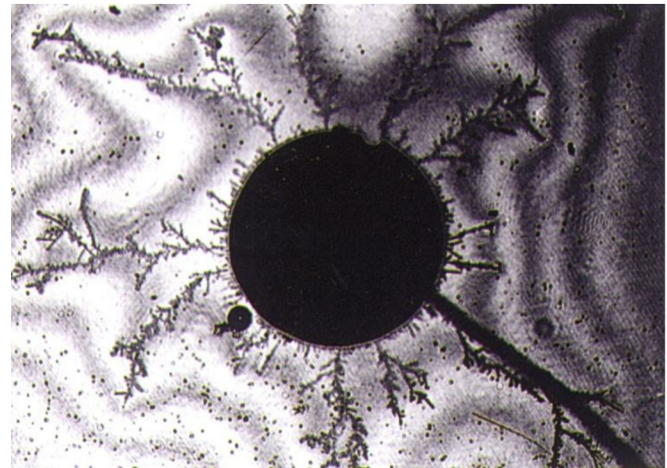
Dendritisches Wachstum

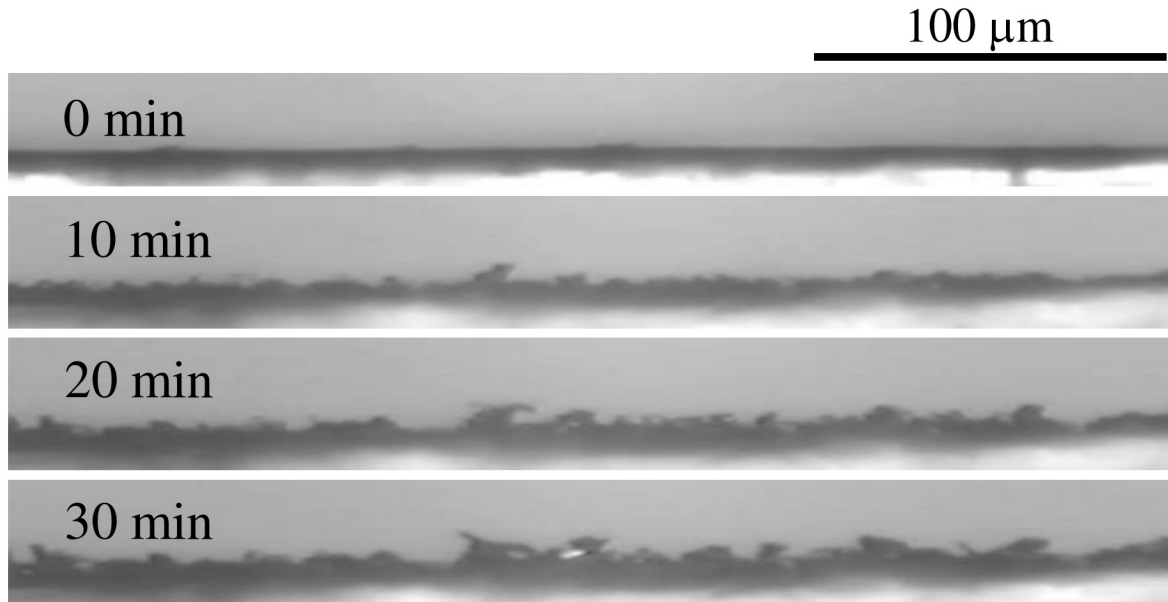


Interferenzmikroskopie



Cu-Abscheidung
Y. Fukunaka et al.





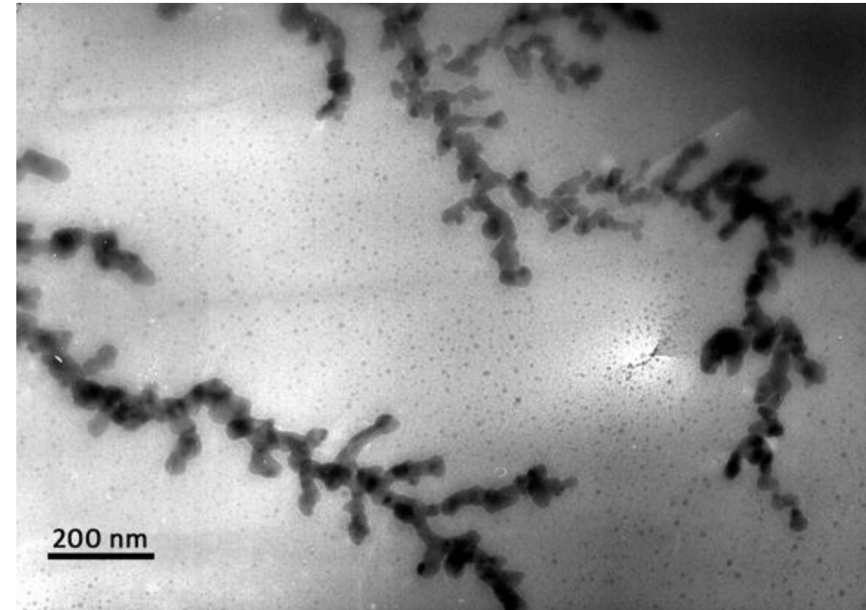
Dendritisches Wachstum

Transient LSCM images of Li dendrite growth
(1.0M LiClO_4 , 0.5 mA cm^{-2})

Y. Fukunaka, et al.

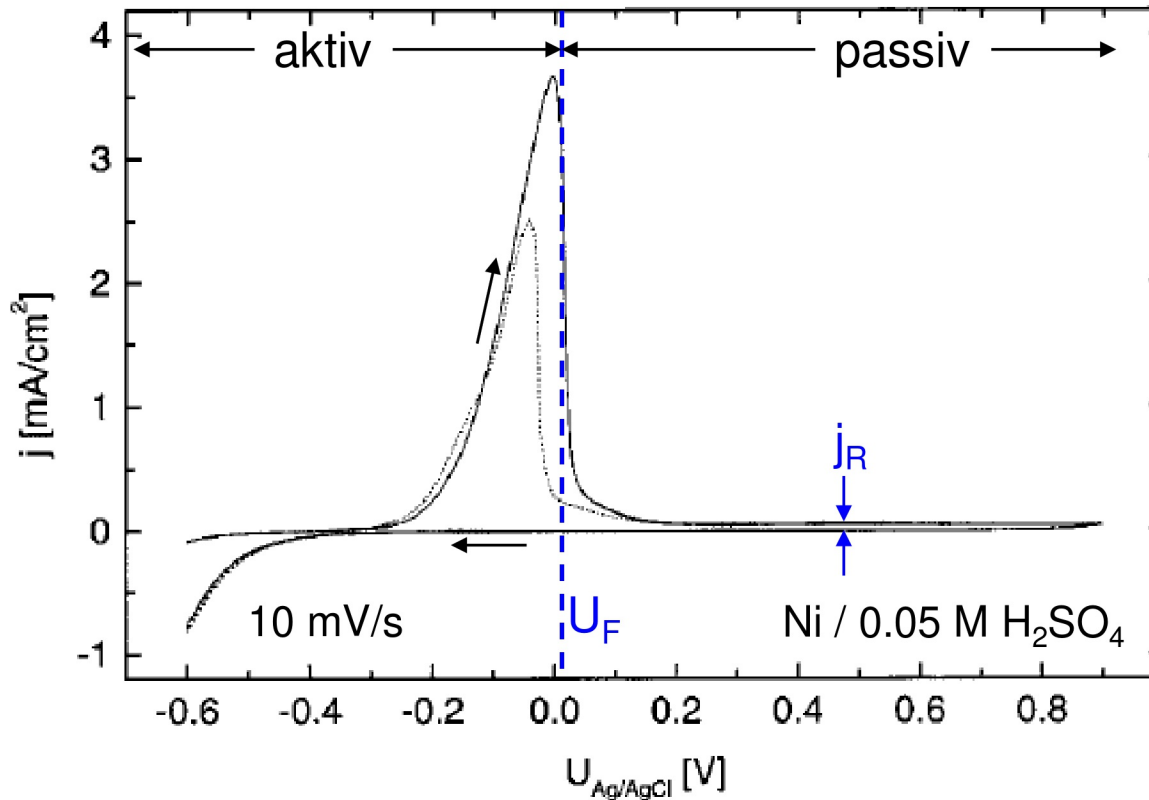
Lithium metal dendrites growing through a
polymer electrolyte for battery applications

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



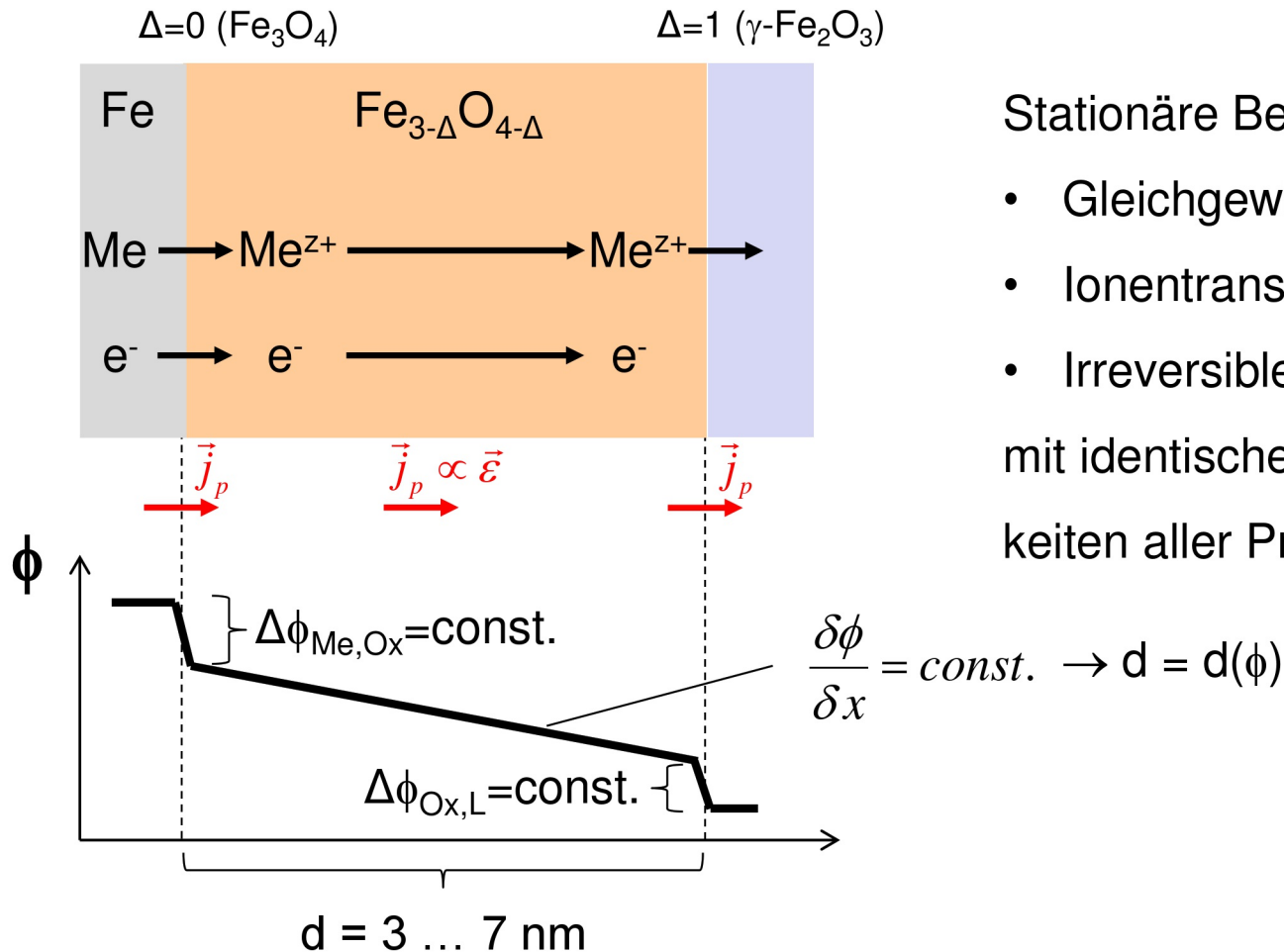
5 / 32 Passivschichten

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

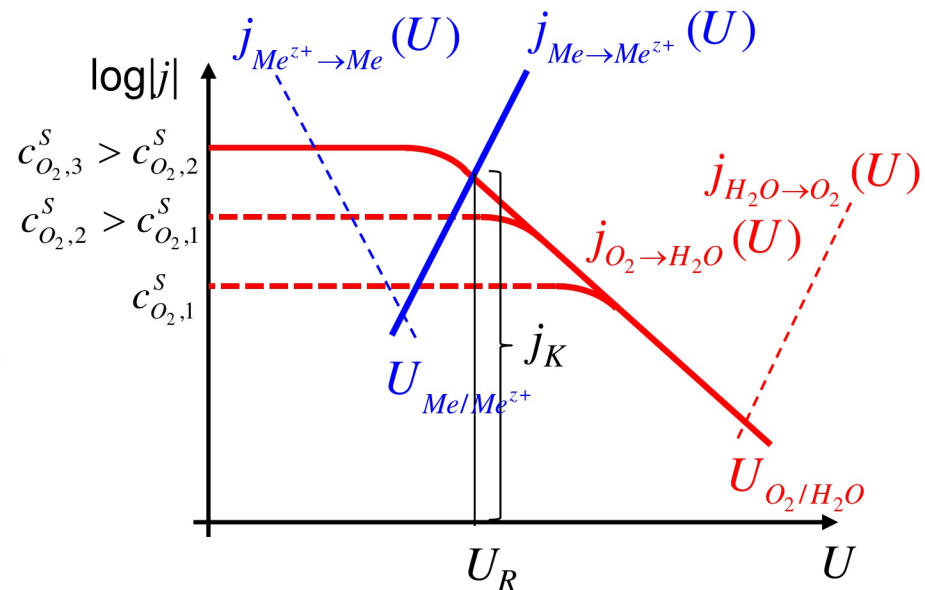
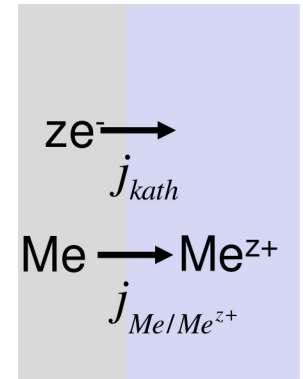
$$\begin{aligned} j(U) &= j_{Me/Me^{z+}}(U) + j_{O_2/H_2O}(U) \\ &= j_{Me \rightarrow Me^{z+}}(U) + j_{Me^{z+} \rightarrow Me}(U) + j_{O_2 \rightarrow H_2O}(U) + j_{H_2O \rightarrow O_2}(U) \\ &\approx j_{Me \rightarrow Me^{z+}}(U) + j_{O_2 \rightarrow H_2O}(U) \end{aligned}$$

Frei korrodierende Metalloberfläche:

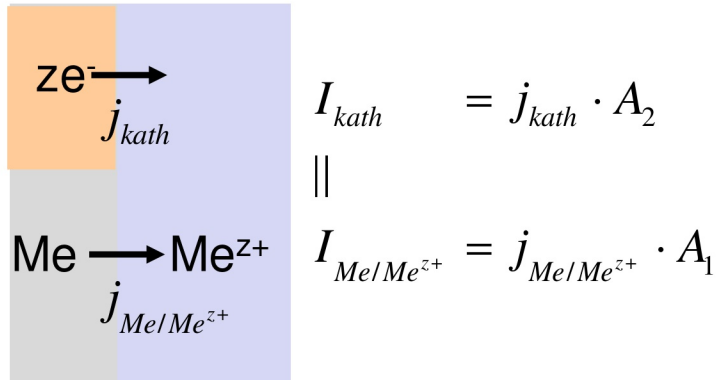
$$j(U) = 0$$

Diese Bedingung definiert

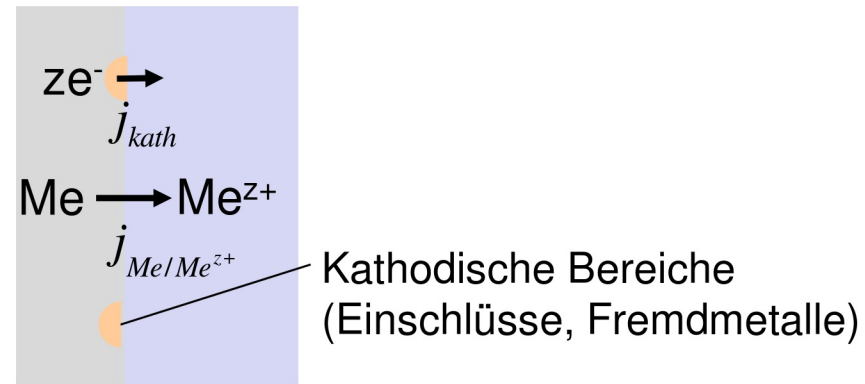
- Ruhepotential $U_{Me/Me^{z+}} < U_K < U_{O_2/H_2O}$
- Korrosionsstrom j_K



Kontaktkorrosion zweier Metalle



„Lokalelemente“



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