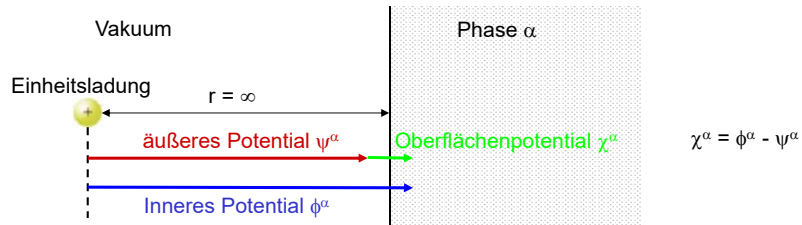
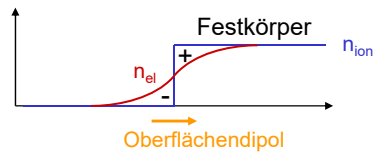


3 / 1 Inneres, äußeres und Oberflächenpotential

Elektrostatische Potentiale an Grenzflächen:

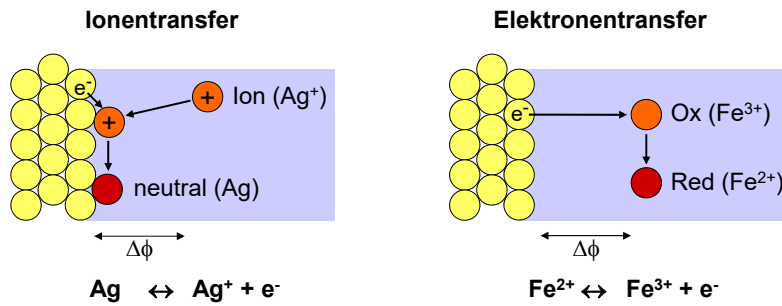


Physikalischer Ursprung des Oberflächenpotentials bei Festkörpern:



Flüssigkeitsoberflächen (z.B. Wasser):
Vorzugsorientierung molekularer Dipole

Elektrochemische Reaktionen

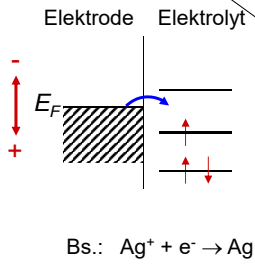


Änderung des Potentials führt zu:
 → Änderung in potentieller Energie bei Ladungstransfer $e_0 \Delta \phi$
 → Änderung in freier Reaktionsenthalpie

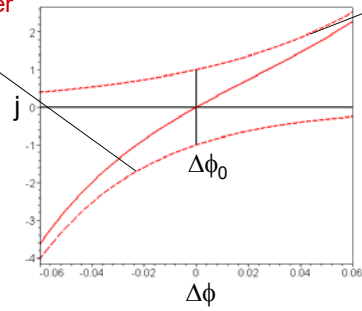
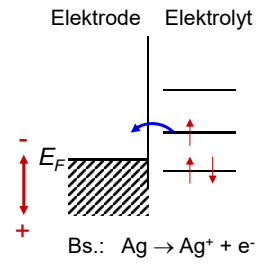
3 / 3 Elektrochemisches Gleichgewicht

Dynamisches Gleichgewicht an Grenzflächen bei Ladungstransfer über elektrochemische Reaktionen:

Reduktion von Spezies in Lösung (kathodischer Strom):



Oxidation von Spezies in Lösung (anodischer Strom):

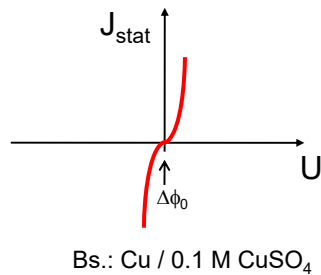


→ thermodynamisches Gleichgewichtspotential $\Delta\phi_0$ an Grenzfläche

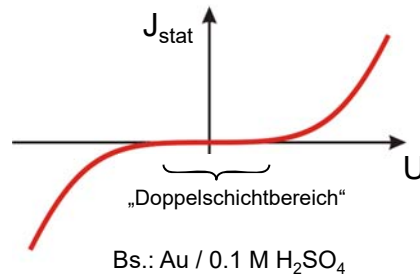
3 / 4 Elektrochemisches Gleichgewicht

Voraussetzung für elektrochemisches Gleichgewicht:
Schneller, kinetisch nicht behinderter Ladungsdurchtritt

„Nichtpolarisierbare Elektrode“



„Ideal polarisierbare Elektrode“



3 / 5 Elektrochemisches Potential

Änderung der freien Enthalpie bei Addition eines Teilchens zum System →

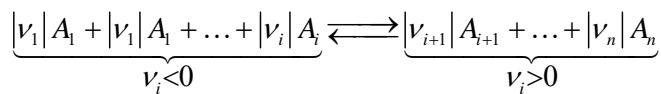
Chemisches Potential von Teilchen i in Phase α :

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_j \neq N_i} = \mu_i^{\alpha,0} + k_B T \ln a_i; \quad a_i \equiv \text{Aktivität} \approx c_i$$

Elektrochemisches Potential von Teilchen i in Phase α :

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i e_0 \phi^\alpha; \quad z_i \equiv \text{Ladungszahl}$$

Für eine (elektro-) chemische Reaktion:



gilt die Gleichgewichtsbedingung:

$$\Delta G = \sum_i \tilde{\mu}_i dN_i = \sum_i \tilde{\mu}_i \nu_i dN = 0$$

3 / 6 Elektrochemisches Potential

Definition des Standardzustand (→ $\mu_i^{\alpha,0}$):

- Ungeladene Spezies: $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha$
- Atom des Festkörpers: $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0}$ (für reine, feste Phase, z.B. Metall, Salz)
- Elektronen in Metall: $\tilde{\mu}_e^\alpha = \mu_e^{\alpha,0} - e_0 \phi^\alpha = E_F$ in Metall bei $T = 0K$
- Gase: $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0} + k_B T \ln(p_i / p_0); \quad p_i \equiv \text{Partialdruck}, p_0 \equiv 1.013 \text{ bar}$
- Lösungsmittel: $\tilde{\mu}_i^\alpha \approx \mu_i^{\alpha,0}$
- Gelöste Stoffe: $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0} + k_B T \ln a_i + z_i e_0 \phi^\alpha \approx \mu_i^{\alpha,0} + k_B T \ln c_i + z_i e_0 \phi^\alpha$

Konzentrationen typ. in mol / kg

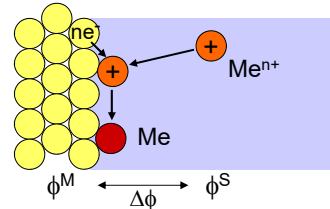
($\approx \text{mol} / \text{dm}^3$ für wässrige Lösungen unter Normalbedingungen)

Bei Verwendung von Lösungen mit "Leitsalz" (Elektrolyt hoher Konzentration) kann für die restlichen Ionen ideales Verhalten ($a_i \approx c_i$) angenommen werden.

3 / 7 Potentiale an Grenzflächen im Gleichgewicht

Ableitung des Gleichgewichtspotentials $\Delta\phi$ über Betrachtung des elektrochemischen Gleichgewichts an Phasengrenze

Beispiel:



$$\tilde{\mu}_{\text{Me}}(\text{Me}) = \tilde{\mu}_{\text{Me}^{n+}}(\text{Solution}) + n \cdot \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Me})$$

$$\mu_{\text{Me}}^0 = (\mu_{\text{Me}^{n+}}^0 + k_B T \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}} + n \cdot e_0 \phi^S) + n \cdot (\mu_{e^-}^0 - e_0 \phi^M)$$

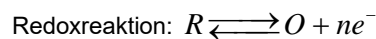
$$\Delta\phi = \phi^M - \phi^S = \frac{1}{n \cdot e_0} (\underbrace{\mu_{\text{Me}^{n+}}^0 - \mu_{\text{Me}}^0 + n \cdot \mu_{e^-}^0}_{\equiv \Delta\phi^0}) + \frac{k_B T}{n \cdot e_0} \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

Metallabscheidung/-auflösung:

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{k_B T}{n \cdot e_0} \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

3 / 8 Potentiale an Grenzflächen im Gleichgewicht

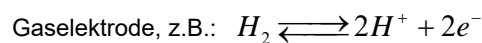
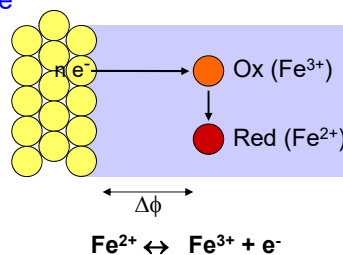
Ableitung des Gleichgewichtspotentials $\Delta\phi$ über Betrachtung des elektrochemischen Gleichgewichts an Phasengrenze



$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{k_B T}{n \cdot e_0} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

$$= \Delta\phi^0 + \frac{2.3 k_B T}{n \cdot e_0} \log \frac{a_O}{a_R}$$

$$= \Delta\phi^0 + \frac{59 \text{ mV}}{n} \log \frac{a_O}{a_R} \quad \text{bei 298 K}$$

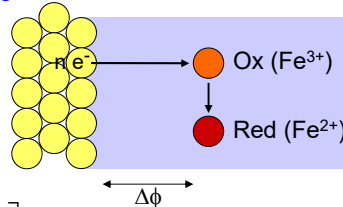
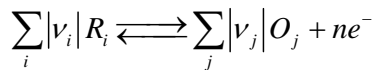


$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{k_B T}{2 \cdot e_0} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{p_{\text{H}_2} / p_0}$$

3 / 9 Potentiale an Grenzflächen im Gleichgewicht

Ableitung des Gleichgewichtspotentials $\Delta\phi$ über Betrachtung des elektrochemischen Gleichgewichts an Phasengrenze

Allgemeine Redoxreaktion:



$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{k_B T}{n \cdot e_0} \left[\sum_j |v_j| \ln a_j^O - \sum_i |v_i| \ln a_i^R \right]$$

$$= \Delta\phi^0 + \frac{k_B T}{n \cdot e_0} \ln \left[\frac{\prod_j (a_j^O)^{|v_j|}}{\prod_i (a_i^R)^{|v_i|}} \right]$$

$$= \Delta\phi^0 + \frac{k_B T}{n \cdot e_0} \left[\sum_j v_j \ln a_j \right]$$

3 / 10 Zellenspannungen

Experimentell messbar sind nur Spannungen an elektrochemischen Zellen, d.h. Differenzen der Gleichgewichtspotentiale $\Delta\phi$

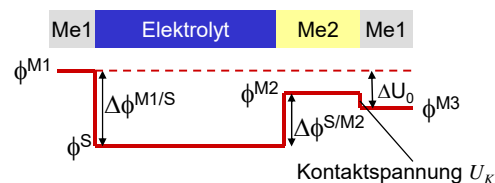
Messbare Zellenspannung:

$$\Delta U_0 = \phi^{M1} - \phi^{M3}$$

$$= (\phi^{M1} - \phi^S) + (\phi^S - \phi^{M2}) + (\phi^{M2} - \phi^{M3})$$

$$= \Delta\phi^{M1/S} - \Delta\phi^{M2/S} + U_K$$

$$= \underbrace{\Delta\phi^{M1/S,0} - \Delta\phi^{M2/S,0}}_{U_{00}} + U_K + \frac{k_B T}{n_1 \cdot e_0} \ln a_{Me_1^{n_1+}} - \frac{k_B T}{n_2 \cdot e_0} \ln a_{Me_2^{n_2+}}$$



Gleichgewichtspotentiale bezüglich einer Referenzreaktion („Nernstpotentiale“):

$$U_0 = U_{00} + \frac{k_B T}{n \cdot e_0} \ln a_{Me^{n+}} \quad U_0 = U_{00} + \frac{k_B T}{n \cdot e_0} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

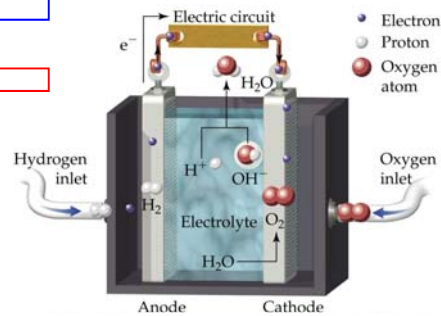
3 / 11 Elektrochemische Spannungsreihe

Redoxpaar	Elektrodenreaktion	Standardpotential / V	
Li/Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,045	Standard-Bezugspunkt: Normal-Wasserstoff-Elektrode H ₂ /H ⁺ an Pt bei a _{H⁺} =1, p _{H₂} =1.013 bar
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 ²⁺	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ 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	Darauf bezogene Potentiale unter Normalbedingungen (a=1) bezeichnet man als Standard- potentiale Spannung (bei Strom ≈ 0) einer elektrochemischen Zelle: $\Delta U_0 = U_0(1) - U_0(2)$
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	
Pt/H ₂ , H ₃₀ ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0	
Pt/H ₂ , OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	-0,8277	
Pt/Cl ₂ , Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1,37	
Pt/O ₂ , H ⁺	$\frac{1}{2}$ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O	+1,229	
Pt/O ₂ , OH ⁻	O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 2OH ⁻	+0,401	
Pt/F ₂ , F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+2,85	

3 / 12 Beispiel Brennstoffzelle

Maximale Spannung (bei stromloser Messung) ist: $\Delta U_0 = U_0(O_2 / H_2O) - U_0(H_2 / H^+)$

Pt/H ₂ , H ₃₀ ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0
Pt/H ₂ , OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	-0,8277
Pt/Cl ₂ , Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1,37
Pt/O ₂ , H ⁺	$\frac{1}{2}$ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O	+1,229
Pt/O ₂ , OH ⁻	O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 2OH ⁻	+0,401
Pt/F ₂ , F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+2,85



Beispiel:

Elektrolyt mit pH 1

1 bar H₂, 1 bar Luft (p_{O₂} / p₀ = 0.2)

298 K

$$U_0(H_2 / H^+) = 0 + \frac{59 \text{ mV}}{2} \left[\log(a_{H^+})^2 - \log(p_{H_2} / p_0) \right] = 59 \text{ mV} \left[-\text{pH} - \frac{1}{2} \log(p_{H_2} / p_0) \right] = -59 \text{ mV}$$

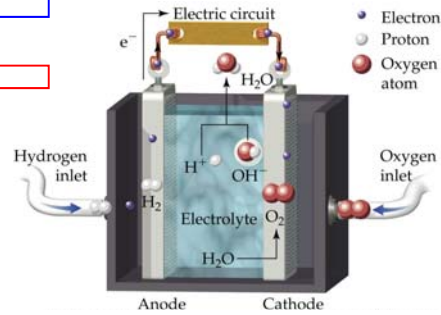
$$U_0(O_2 / H_2O) = 1229 \text{ mV} + \frac{59 \text{ mV}}{2} \left[\log(a_{H^+})^2 + \frac{1}{2} \log(p_{O_2} / p_0) \right] = 1160 \text{ mV}$$

$$\Delta U = 1219 \text{ mV}$$

3 / 13 Beispiel Brennstoffzelle

Maximale Spannung (bei stromloser Messung) ist: $\Delta U_0 = U_0(O_2/H_2O) - U_0(H_2/H^+)$

Pt/H ₂ , H ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0
Pt/H ₂ , OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	-0,8277
Pt/Cl ₂ , Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1,37
Pt/O ₂ , H ⁺	$\frac{1}{2}$ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O	+1,229
Pt/O ₂ , OH ⁻	O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 2OH ⁻	+0,401
Pt/F ₂ , F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+2,85



Beispiel:

Elektrolyt mit pH 1

1 bar H₂, 1 bar Luft ($p_{O_2} / p_0 = 0.2$)

298 K

$$\Delta U = 1219 \text{ mV}$$

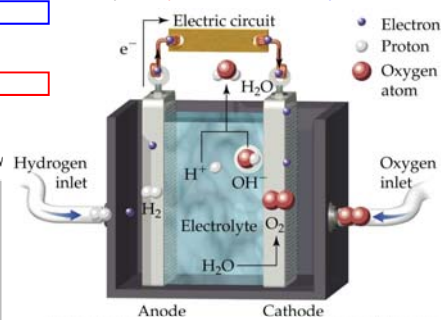
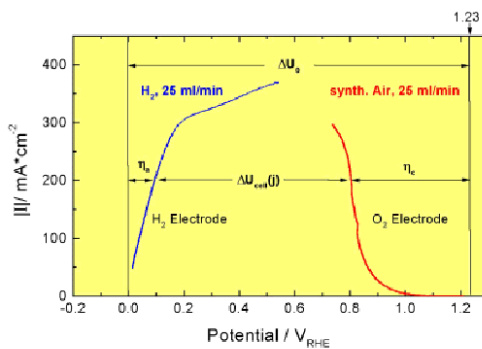
Elektrodenspannung < ΔU : spontane Umsetzung von H₂ und O₂ zu Wasser
→ „galvanisches Element“

Elektrodenspannung > ΔU : spontane Umsetzung von Wasser zu H₂ und O₂
→ „Elektrolysezelle“

3 / 14 Beispiel Brennstoffzelle

Maximale Spannung (bei stromloser Messung) ist: $\Delta U_0 = U_0(O_2/H_2O) - U_0(H_2/H^+)$

Pt/H ₂ , H ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0
Pt/H ₂ , OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	-0,8277
Pt/Cl ₂ , Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1,37
Pt/O ₂ , H ⁺	$\frac{1}{2}$ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O	+1,229
Pt/O ₂ , OH ⁻	O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 2OH ⁻	+0,401
Pt/F ₂ , F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+2,85



Reale Elektrodenspannungen häufig anders („Überpotentiale η “) → Elektrodenkinetik

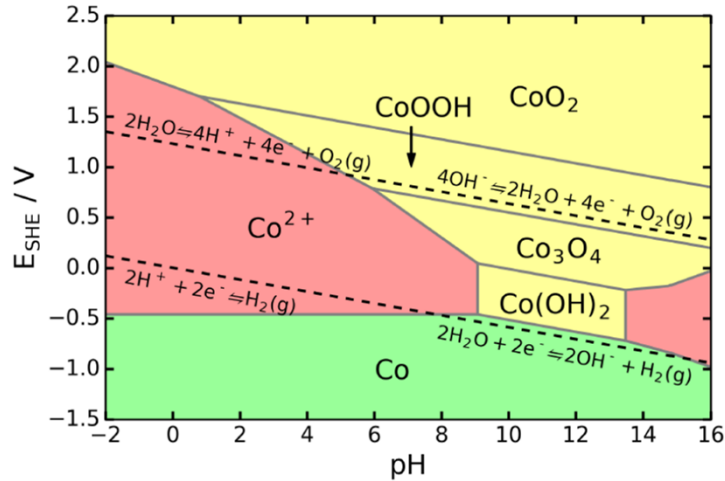
Fig. 2 The dependence of the current density versus potential for anode and cathode reaction. Measured potential dependence regarding hydrogen oxidation and oxygen reduction from air in a membrane electrode assembly (MEA). Electrolyte: Nafion 117, Pt/C-catalysts.

3 / 15 Thermodynamik elektrochemischer Systeme

Pourbaix-Diagramm:

Thermodynamische Stabilitätsbereiche verschiedener Phasen, z.B.

für Cobalt / wässriger Elektrolyt $Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e^-$; $Co + 2OH^- \rightleftharpoons Co(OH)_2 + 2e^-$



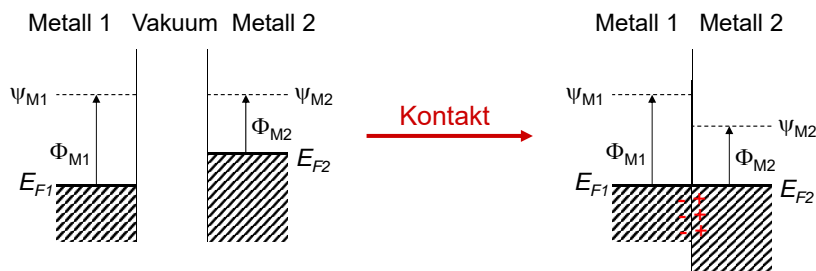
Dissertation, F. Reikowski (2019)

3 / 16 Kontaktspannungen

Elektrochemische Potentiale in Festkörperphysik:

Elektrochemisches Potential der Leitungselektronen \approx Ferminiveau

Beispiel: Spannung bei Kontaktierung zweier Metalle



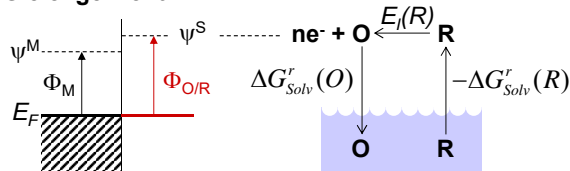
Potentialdifferenz an Grenzfläche ergibt sich aus Differenz der Austrittsarbeiten der Metalle Φ :

$$-e_0(\psi_{M1} - \psi_{M2}) = \Phi_{M1} - \Phi_{M2}$$

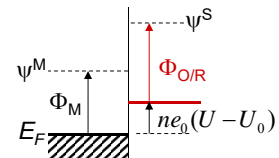
3 / 17 Absolutes Elektrodenpotential

“Kontaktspannung” an elektrochemischer Grenzfläche:

Gleichgewicht:



Nichtgleichgewicht:



$$-\Delta G_{Solv}^r(R) + E_I(R) + \Delta G_{Solv}^r(O) - ne_0(\psi^M - \psi^S) - \Phi_M = 0$$

$$\equiv \Phi_{O/R}$$

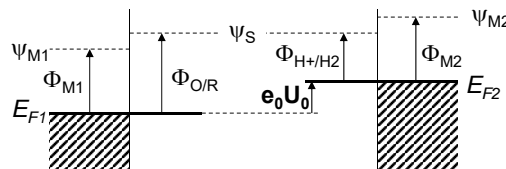
$$-ne_0(\psi^M - \psi^S) = \Phi_M - \Phi_{O/R}$$

Standardpotential:

$$U_0 = (E_{F2} - E_{F1})/e_0$$

$$= (\Phi_{O/R} - \Phi_{H^+/H2})/e_0$$

$$= (\Phi_{O/R} - 4.5 \text{ eV})/e_0$$



3 / 18 Flüssigkeitspotentiale

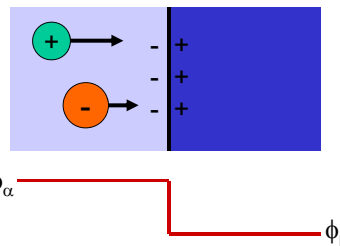
An Grenzfläche zwischen 2 Flüssigkeiten mit:

- unterschiedlicher Konzentration
- unterschiedlichen Ionenspezies

Ionendiffusion durch Grenzfläche mit unterschiedlicher Diffusionsrate der Ionen

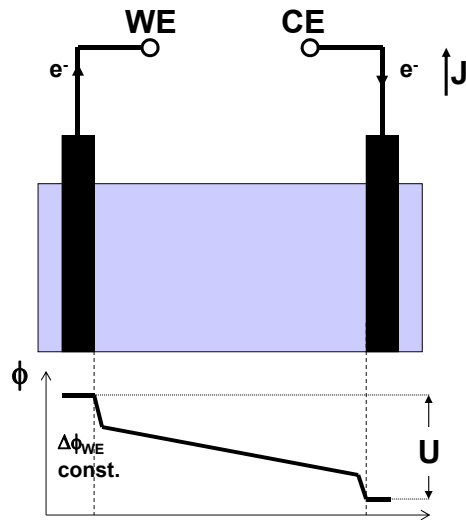
→ Dipolschicht aufgrund ionischer Überschussladung

→ stationäre (Nichtgleichgewichts-) Potentialdifferenz $\Delta\phi$ (“Diffusionspotential”), so dass Diffusionsrate beider Ionensorten durch Grenzfläche gleich wird



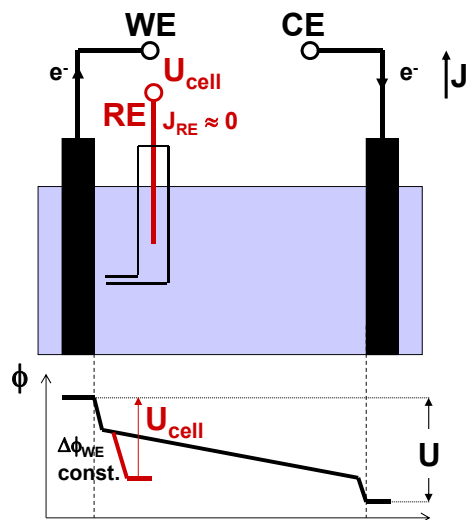
Typisch < 20 mV

3 / 19 Elektrochemische Messungen



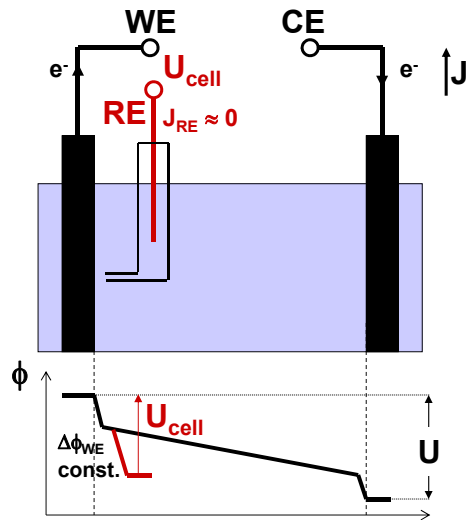
WE: „Arbeitselektrode“
(Probe)
CE: „Gegenelektrode“
(Stromquelle)

3 / 20 Elektrochemische Messungen



WE: „Arbeitselektrode“
(Probe)
CE: „Gegenelektrode“
(Stromquelle)
RE: „Referenzelektrode“
(Potentialreferenz)

3 / 21 Elektrochemische Messungen



Methoden

Galvanostatische Messungen:

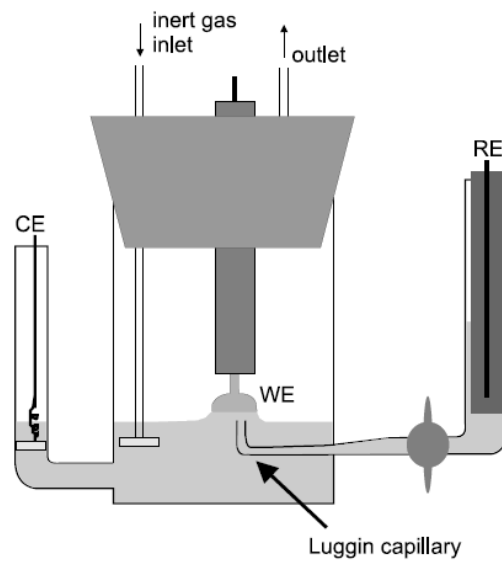
- regle Strom J
- messe Spannung U_{cell}

Potentiostatische Messungen:

- regle Spannung U_{cell}
- messe Strom J

3 / 22 Electrochemical cells

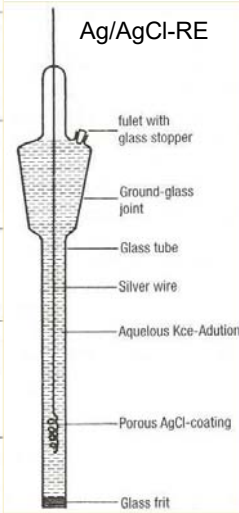
Elektrochemische Messungen
an Einkristalloberflächen



PhD thesis, A. Lachenwitzer (1999)

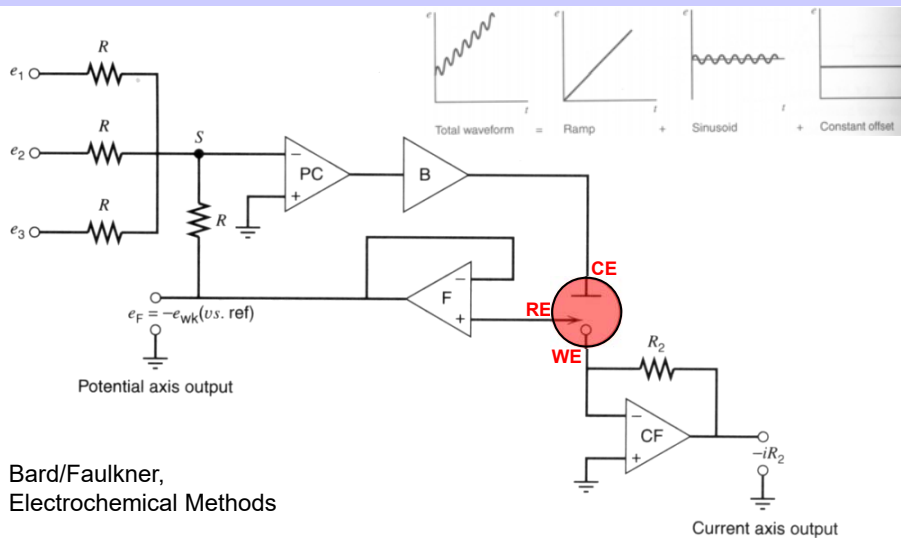
3 / 23 Referenzelektroden

Half cell	Conditions	Electrode process	Potential/V
Cl ⁻ AgCl Ag (silver-silver chloride electrode)	$a_{\text{Cl}^-} = 1$	$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.2224
	saturated KCl		+0.1976
	KCl ($c = 1 \text{ M}$)		+0.2368
	KCl ($c = 0.1 \text{ M}$)		+0.2894
Cl ⁻ Hg ₂ Cl ₂ Hg (calomel-electrode)	$a_{\text{Cl}^-} = 1$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.2682
	saturated KCl		+0.2415
	KCl ($c = 1 \text{ M}$)		+0.2807
	KCl ($c = 0.1 \text{ M}$)		+0.3337
SO ₄ ²⁻ PbSO ₄ Hg (Lead sulphate electrode)	$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$	$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.276
SO ₄ ²⁻ Hg ₂ SO ₄ Hg (Mercury sulphate electrode)	$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.6158
	H ₂ SO ₄ ($c = 0.5 \text{ M}$)		+0.682
	saturated K ₂ SO ₄		+0.650
OH ⁻ HgO Hg (Mercury oxide electrode)	$a_{\text{OH}^-} = 1$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0.097
	NaOH ($c = 1 \text{ M}$)		+0.140
	NaOH ($c = 0.1 \text{ M}$)		+0.165



Hamann/Vielstich, Elektrochemie

3 / 24 Potentiostate



Bard/Faulkner,
Electrochemical Methods

Figure 15.4.5 A full potentiostatic system based on a potential control amplifier (PC) in the adder configuration. The booster (B) is included to improve the available output voltage. If one also desires to boost the available current, then a second booster would have to be added to the current follower (CF) circuit, to make it capable of handling a cell current beyond the limits of CF.

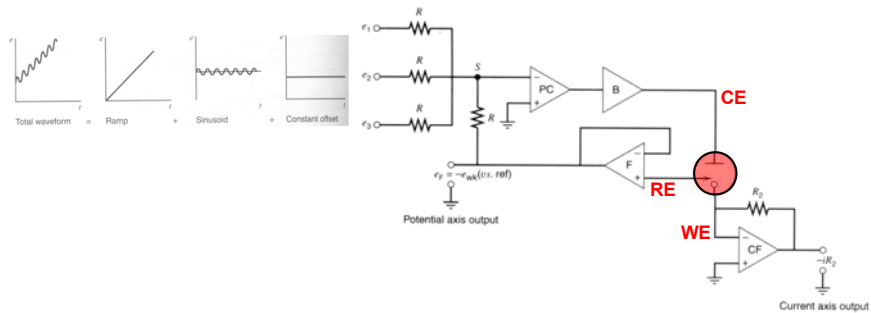
Potentiostat

Aufgaben

- Spannungsmessung (U_{cell})
- Spannungsreglung:
 - Regelgröße U_{cell}
 - Stellgröße U_{CE}
- Strommessung (J_{cell})
- Funktionsgenerator für $U_{\text{cell}}(t)$ oder $J(t)$

Messmodi

- Open circuit (OCP) / Standby
- Potentiostatisch (Regelung von U)
- Galvanostatisch (Regelung von I)



Bard/Faulkner,
Electrochemical Methods

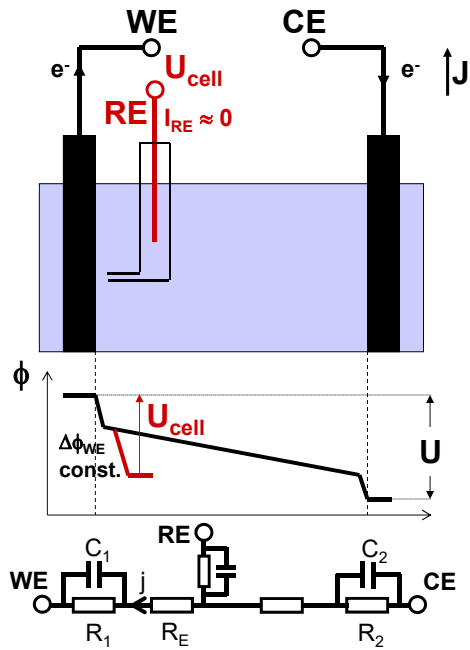
Figure 15.4.5 A full potentiostatic system based on a potential control amplifier (PC) in the adder configuration. The booster (B) is included to improve the available output voltage. If one also desires to boost the available current, then a second booster would have to be added to the current follower (CF) circuit, to make it capable of handling a cell current beyond the limits of CF.

Elektrochemische Messmethoden

Wichtige elektrochemische Messmethoden

- Lineare Potentialveränderung („Voltammetrie“):
 - kontinuierliche Veränderung $U_1 \rightarrow U_2$ mit $dU/dt = \text{konst.}$ („linear sweep“)
 - zyklische Veränderung $U_1 \leftrightarrow U_2$ mit $dU/dt = \text{konst.}$ („Zyklovoltammetrie (CV)“)
 - (pseudo-)kapazitive und faradysche Ströme
- Stromtransienten („Chronocoulometrie“):
 - sprunghafte Potentialänderung(en) und Messung von $j(t)$
 - zeitliche Zustandsänderungen von Strom / transferierter Ladung
- Messungen der Elektrodenkapazität:
 - CV + Modulation mit kleiner Wechselspannung
- Electrochemische Impedanzspektroskopie

Elektrochemische Impedanzspektroskopie



Angelegtes Potential:

$$U = U_1 + \Delta U \cdot \sin(f \cdot t)$$

Messe mit Lock-in Technik Betrag und Phase von j

→ Komplexer

Wechselstromwiderstand Z

